

УДК 676.2.014.44

**С. А. Дашкевич<sup>1</sup>, С. А. Гордейко<sup>1</sup>, Н. В. Черная<sup>1</sup>, Ж. С. Шашок<sup>1</sup>, С. С. Никулин<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий**КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБОВ  
СТАБИЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ  
В РАЗРАБОТАННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ**

Изучены способы стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых видах модифицированных смоляных кислот (нейтральных и высокосмоляных), отличающихся от известных нейтральных аналогов ТМ (канифоль талловая модифицированная) и ЖМ (канифоль живичная модифицированная) тем, что вместо моноэтилцеллозолямалеината и малеинового ангидрида использовали новое соединение – моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных кислот фракции C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub>. Исследовано стабилизирующее действие веществ различной природы и установлена убывающая последовательность по эффективности их применения: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный. Содержание каждого вещества изменяли от 1 до 19 мас. %. Установлено, что природа и содержание стабилизирующего вещества оказывает влияние на агрегативную устойчивость, а также на гидрофобность и прочность бумаги и картона. Присутствие в структуре частиц дисперсной фазы стабилизирующего вещества (в особенности 16–19 мас. % казеината аммония или 1–3 мас. % ПАВ) способствовало повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий в 3–5 раз и улучшению физико-химических (на 15–20%) и гидрофобизирующих (на 20–30%) свойств канифольных продуктов. Их применение позволило сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из существующего режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это способствовало снижению (в 2 раза и более) содержания в бумажных массах канифольных эмульсий и электролита при одновременном повышении качества (гидрофобности и прочности) бумаги и картона на 4–16%.

**Ключевые слова:** смоляные кислоты, этерификация, моноэфир, модифицирование, нейтрализация, стабилизация.

**Для цитирования:** Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Черная Н. В., Шашок Ж. С., Никулин С. С. Качество бумаги и картона в зависимости от способов стабилизации частиц дисперсной фазы в разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктах // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 136–149. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-16.

**S. A. Dashkevich<sup>1</sup>, S. A. Gordeyko<sup>1</sup>, N. V. Chernaya<sup>1</sup>, Zh. S. Shashok<sup>1</sup>, S. S. Nikulin<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies**THE QUALITY OF PAPER AND CARDBOARD DEPENDS ON THE METHODS  
OF STABILIZATION OF DISPERSED PHASE PARTICLES IN THE DEVELOPED  
NEUTRAL AND HIGHLY RESIN MODIFIED ROSIN PRODUCTS**

Methods of stabilization of dispersed phase particles present in new types of modified resin acids (neutral and highly resin), which differ from the known neutral analogues of TM and LM, have been studied in that instead of monoethylcellulose maleinate and oleic anhydride, a new compound was used – monoester of maleic anhydride and higher fatty acids of the C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> fraction. The stabilizing effect of substances of various natures has been studied and a decreasing sequence has been established for the effectiveness of their use: ammonium caseinate > surfactant > latex dispersion > modified starch. The content of each substance was changed from 1 to 19 wt. %. It has been established that the nature and content of the stabilizing substance affects the aggregate stability, as well as the hydrophobicity and strength of paper and cardboard. The presence of a stabilizing substance in the particle structure of the dispersed phase (especially 16–19 wt. % ammonium caseinate or 1–3 wt. % surfactants) contributed to an increase in the aggregate stability of rosin emulsions by 3–5 times and improved the physico-chemical (by 15–20%) and hydrophobic (by 20–30%) properties of rosin products. Their use made it possible to shift the process of sizing fibrous suspensions (cellulose and waste paper) from the existing homocoagulation regime to a more effective heteroadagulation regime. This contributed to a decrease (by 2 times or more) in the

content of rosin emulsions and electrolyte in paper masses, while simultaneously improving the quality (hydrophobicity and strength) of paper and cardboard by 4–16%.

**Keywords:** resin acids, esterification, monoester, modification, neutralization, stabilization.

**For citation:** Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Nikulin S. S. The quality of paper and cardboard depends on the methods of stabilization of dispersed phase particles in the developed neutral and highly resin modified rosin products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 136–149 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-16.

**Введение.** Гидрофобность и прочность клеевых видов бумаги и картона зависят от многих технологических факторов [1], к числу которых относятся вид и физико-химические свойства используемых модифицированных канифольных продуктов, а также технология их применения в волокнистых суспензиях [2].

Модифицированные канифольные продукты (МКП) содержат 45–70% сухих веществ и относятся к пастообразным продуктам. Технология использования МКП основана на разбавлении их водой до содержания сухих веществ от 2 до 5%. Полученные канифольные эмульсии (КЭ) должны, во-первых, обладать высокой агрегативной устойчивостью и, во-вторых, сохранять свои гидрофобизирующие свойства на протяжении длительного времени (30 сут и более). Повышению агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы в дисперсных системах, в которых дисперсионной средой является вода, способствуют стабилизирующие вещества [3–6].

Известные пастообразные МКП, выпускаемые на лесохимических предприятиях за рубежом в виде ТМ (канифоль талловая модифицированная) и ЖМ (канифоль живичная модифицированная), получают введением в структуру смоляных кислот моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида соответственно [7, 8]. Однако приготовленные на их основе КЭ обладают пониженной агрегативной устойчивостью, о чем свидетельствует низкий срок хранения, который не превышает 1 сут. Протекающее самопроизвольное агрегирование частиц дисперсной фазы ухудшает гидрофобизирующие свойства КЭ. Следствием этого является вынужденное увеличение (на 20–40% и более) в волокнистых суспензиях не только содержания КЭ, но и электролита, участвующего в формировании проклеивающих комплексов. При этом соотношение КЭ : электролит возрастает от 1,0 : 3,0 до 1,0 : 3,5 и 1,0 : 5,5 в целлюлозных и макулатурных суспензиях соответственно. Поэтому изменение структуры частиц дисперсной фазы и их стабилизация должны, по нашему мнению, устранить вышеуказанные недостатки.

Кроме того, существенными недостатками традиционной технологии получения клеевых видов бумаги (картона) с использованием нейтральных МКП и полученных на их основе КЭ являются высокая кислотность проклеенной бумажной мас-

сы (кислая среда, когда pH 4,8–5,2) и протекание процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции. В этом случае крупнодисперсные (имеют размер 4500–6000 нм) разнотенциальные проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных – отрицательно заряженных; макулатурных – электронейтральных). Это снижает эффективность процесса проклейки [9] и усиливает уменьшение первоначальной прочности бумаги (картона) [10].

Существующими актуальными проблемами являются:

- низкая агрегативная устойчивость применяемых нейтральных КЭ, полученных на основе ТМ и ЖМ;
- повышенное соотношение КЭ : электролит;
- высокая кислотность проклеенной бумажной массы (pH 4,8–5,2);
- протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции.

К перспективному способу комплексного решения существующих актуальных проблем относится, на наш взгляд, способ, включающий следующие совокупности научно обоснованных технических решений:

1) изменение структуры частиц дисперсной фазы МКП и полученных на их основе КЭ за счет введения в структуру смоляных кислот нового модифицирующего вещества в виде моноэфиров малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> и использования стабилизирующих веществ, что должно обеспечить повышение агрегативной устойчивости КЭ и улучшение их гидрофобизирующих свойств;

2) минимизация содержания КЭ в бумажной массе за счет уменьшения размеров проклеивающих комплексов от 4500–6000 до 180–200 нм, что должно обеспечить снижение соотношения КЭ : электролит и, следовательно, уменьшить содержание этих веществ в волокнистых суспензиях;

3) управление процессом нейтрализации карбоксильных групп для получения не только нейтральных, но и высокосмоляных МКП, предназначенных для проклейки волокнистых суспензий в традиционной кислой среде (pH 4,8–5,2) и более перспективных средах – нейтральной (pH 6,5–7,2) и слабощелочной (pH 7,3–7,5);

4) смещение процесса проклейки традиционного режима гемокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, при котором обеспечивается сначала получение новых проклеивающих комплексов (мелкодисперсных и положительно заряженных), а затем равномерное распределение и прочная фиксация их монослоем на поверхности волокон (целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных)) [11].

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии процесса стабилизации частиц дисперсной фазы в МКП на агрегативную устойчивость КЭ и качество (гидрофобность и прочность) бумаги и картона обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка способов стабилизации частиц дисперсной фазы в новых видах нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов МКП и полученных на их основе канифольных эмульсий и изучение их влияния на гидрофобность и прочность образцов бумаги.

Предмет исследования – процесс стабилизации частиц дисперсной фазы при получении новых видов нейтральных и высокосмоляных МКП и КЭ, отличающихся от известных аналогов ТМ и ЖМ структурой модифицированных смоляных кислот, физико-химическими свойствами, агрегативной устойчивостью, гидрофобизирующим и упрочняющим действием на образцы бумаги и картона.

Объекты исследования – разработанные нейтральные и высокосмоляные МКП и КЭ, отличающиеся способами стабилизации частиц дисперсной фазы, и полученные с их использованием образцы бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах [12].

**Основная часть.** Предварительно проведенные исследования [13] позволили установить, что технология получения разработанных видов пастообразных МКП основана на последовательном осуществлении следующих стадий:

– стадия 1 – получение разработанных модифицирующих веществ [14] в виде моноэфиров (диэфиров) малеинового ангидрида (МА) и высших жирных спиртов (ВЖС) фракции  $C_{10}-C_{18}$ ; протекающая реакция этерификации позволила получить новые вещества, отличающиеся от известных аналогов (моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида) структурой и физико-химическими свойствами;

– стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли [15] путем введения в их структуру нового модифицирующего вещества вместо традиционно применяемых;

– стадия 3 – нейтрализация (полная или частичная) [16] карбоксильных групп  $-COOH$ , присутс-

твующих в модифицированных смоляных кислотах, с использованием раствора едкого натра  $NaOH$ :

а) полная нейтрализация позволила получить нейтральные МКП, содержащие натриевые формы смоляных кислот  $-COONa$  и предназначенные для проклейки волокнистых суспензий в кислой среде (рН 4,8–5,2);

б) частичная нейтрализация обеспечила получение высокосмоляных МКП, в структуре которых одновременно присутствуют группы  $-COOH$  и  $-COONa$ ; такие продукты целесообразно применять для проклейки волокнистых суспензий в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах;

– стадия 4 – стабилизация частиц дисперсной фазы, присутствующих в разработанных пастообразных МКП (нейтральных и высокосмоляных) и полученных на их основе КЭ.

Исходными компонентами для получения новых видов МКП на стадиях 1–3 являлись канифоль талловая (ГОСТ 14201–83 «Канифоль талловая. Технические условия»), высшие жирные спирты фракции  $C_{10}-C_{18}$  (ГОСТ 13937–86 «Спирты высшие жирные первичные фракций  $C_{10}-C_{18}$ ,  $C_{12}-C_{16}$ . Технические условия»), малеиновый ангидрид (ТУ 6-09-2608-77 «Маленовая кислота. Квалификации чистый для анализа») и едкий натр ч. д. а. (ГОСТ Р 55064–2012 «Натр едкий технический. Технические условия»).

Стабилизацию частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых видах нейтральных и высокосмоляных МКП и КЭ, осуществляли на стадии 4 с использованием крахмала модифицированного (ТУ ВУ 812000247.007-2013 «Продукт модифицированный крахмальный МК-1»), ПАВ (лаурилсульфат натрия  $LNaS$  (ГОСТ Р 50472–93 «Вещества поверхностно-активные. Алкансульфонаты технические. Определение алканмоносulfонатов методом прямого двухфазного титрования» (ISO 6121-88)), латексной дисперсии Sturofan 559F (BASF, Германия) и казеината аммония (ТО РБ 0028-198-01297). Содержание каждого вида стабилизирующего вещества (С, мас. %) в реакционной смеси изменяли от 1 до 16 мас. %.

Стадию 1 проводили при различных условиях процесса этерификации (табл. 1), когда мольное соотношение МА : ВЖС составляло 0,9 : 1,0 (образец 1), 1,0 : 1,0 (образец 2) и 1,1 : 1,0 (образец 3) при температуре 95, 105 и 120°C и продолжительности химического взаимодействия присутствующих компонентов 90, 110 и 130 мин соответственно. Полученные новые вещества отличались кислотными и эфирными числами, а также плотностью (50°C).

Образованию моноэфиров МА и ВЖС способствовала реакция этерификации, представленная на рис. 1.

Таблица 1

## Влияние условий процесса этерификации на свойства модифицирующих веществ

Номер образца моноэфира	Условия процесса этерификации			Свойства		
	Мольное соотношение МА : ВЖС	Температура, °С	Продолжительность, мин	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Плотность (50°С), г/см <sup>3</sup>
Образец 1	0,9 : 1,0	95	90	146,9	209,6	0,924
Образец 2	1,0 : 1,0	105	110	158,0	174,1	0,936
Образец 3	1,1 : 1,0	120	130	195,8	131,7	0,942

Установлено, что в структуре моноэфира присутствовал радикал ВЖС – R<sup>1</sup>.

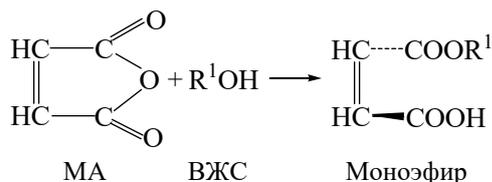


Рис. 1. Получение моноэфиров МА и ВЖС

Изменение условий протекающего процесса этерификации, когда синтезировали образцы 1 и 3, как видно из табл. 1, приводило к тому, что в реакционной смеси присутствовало небольшое количество диэфиров (рис. 2), когда мольное соотношение МА : ВЖС составляло 0,9 : 1,0 и 1,1 : 1,0 при температуре 95 и 120°С и продолжительности 95 и 120 мин соответственно.

Образованию диэфиров способствовало химическое взаимодействие небольшого количества молекул моноэфира МА и ВЖС с еще одной молекулой спирта R<sup>1</sup>ОН.

Уравнение протекающей реакции представлено на рис. 2.

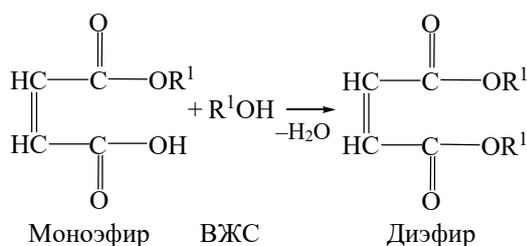


Рис. 2. Получение диэфиров МА и ВЖС

Установлено, что образованию моноэфиров МА и ВЖС (образец 2) способствовали:

- 1) мольное соотношение МА : ВЖС, равное 1,0 : 1,0;
- 2) температура 105°С;

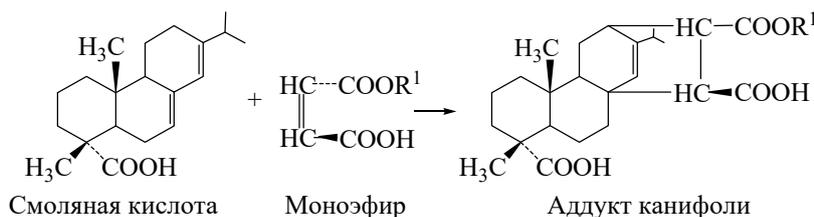


Рис. 3. Получение аддукта канифоли по реакции модифицирования смоляных кислот моноэфирами МА и ВЖС

3) продолжительность протекающей реакции этерификации, равная 110 мин.

В двух других случаях, когда получали образцы 1 и 3, в дисперсной системе присутствовало небольшое количество диэфиров МА и ВЖС.

Поэтому для проведения дальнейшего исследования выбран образец 2 (моноэфир МА и ВЖС). Этот продукт использовали для модифицирования смоляных кислот канифоли.

Стадии 2 и 3 проводили при изменении условий процесса модифицирования и нейтрализации соответственно.

В качестве модифицирующих веществ применяли моноэфиры МА и ВЖС (образцы 1–3). Их содержание (X<sub>1</sub>, %) в реакционной смеси составляло 15 и 20%. Процесс модифицирования проводили при температуре (X<sub>2</sub>, °С) 190 и 200°С, когда его продолжительность (X<sub>3</sub>, мин) составляла 60 и 90 мин. Степень нейтрализации смоляных кислот (X<sub>4</sub>) была частичной или полной.

Новые виды МКП отличались содержанием моноэфиров МА и ВЖС и, следовательно, физико-химическими свойствами, которые характеризовали двумя основными показателями:

- содержание сухих веществ (C<sub>сух</sub>, %);
- содержание свободных смоляных кислот (C<sub>своб</sub>, %).

Показатели C<sub>сух</sub> и C<sub>своб</sub> являются стандартными. Их определяют по известным методикам. Показатель C<sub>своб</sub> характеризует степень нейтрализации смоляных кислот (X<sub>4</sub>) и вид МКП.

В табл. 2 приведены физико-химические свойства для выбранных шести образцов новых видов МКП (высокосмоляных и нейтральных), отличающихся условиями получения на стадиях модифицирования (X<sub>1</sub>–X<sub>3</sub>) и нейтрализации (X<sub>4</sub>). Новые виды модифицированных смоляных кислот получали на стадии 2. Они представляли собой аддукты канифоли (рис. 3), содержащие в своей структуре моноэфиры МА и ВЖС.

Таблица 2

**Влияние моноэфиров МА и ВЖС и условий процессов модифицирования ( $X_1$ – $X_3$ ) и нейтрализации ( $X_4$ ) на вид и физико-химические свойства новых видов МКП**

Номер образца	Условия процессов модифицирования и нейтрализации			Новые виды МКП			
	Содержание моноэфира МА и ВЖС в реакционной смеси ( $X_1$ ), %	Температура ( $X_2$ ), °С	Продолжительность ( $X_3$ ), мин	Степень нейтрализации ( $X_4$ )	Вид	Свойства	
						$C_{\text{сух}}$ , %	$C_{\text{своб}}$ , %
МКП 1	15 (образец 1)	190	60	Частичная	Высокосмоляной	60,1	42,1
МКП 2				Полная	Нейтральный	50,3	13,5
МКП 3	20 (образец 2)	190	60	Частичная	Высокосмоляной	58,2	34,4
МКП 4				Полная	Нейтральный	52,5	12,5
МКП 5	15 (образец 3)	200	90	Частичная	Высокосмоляной	59,4	39,6
МКП 6				Полная	Нейтральный	53,6	10,7

Дальнейшая нейтрализация свободных смоляных кислот, осуществляемая на стадии 3, позволила получить новые виды нейтральных и высокосмоляных МКП.

Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в разработанных МКП, представлены на рис. 4.

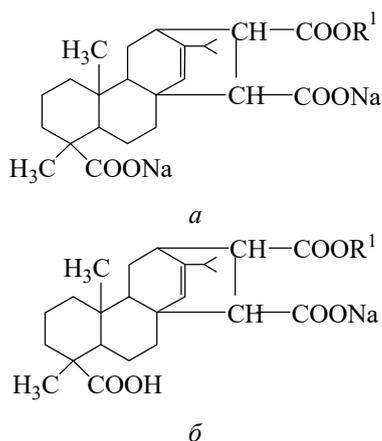


Рис. 4. Структуры новых видов модифицированных смоляных кислот, присутствующих в нейтральных (а) и высокосмоляных (б) МКП

Данные структуры отличаются от структуры известных нейтральных аналогов (рис. 5): ТМ и ЖМ. Установлено, что нейтрализация разработанных модифицированных смоляных кислот (стадия 3), содержащих в своей структуре моноэфиры МА и ВЖС, способствовала получению однородных мелкодисперсных частиц, имеющих средний диаметр 170–200 нм и невысокий отрицательный электрокинетический потенциал –25 мВ.

Сопоставительный анализ физико-химических свойств разработанных и известных МКП свидетельствовал о том, что эти продукты содержали частицы дисперсной фазы сопоставимых размеров (170–200 нм), а их структура и электрокинетический потенциал существенно отличались. Новые виды модифицированных смоля-

ных кислот, присутствующих в МКП, содержат в своей структуре моноэфир МА и ВЖС, в то время как известные аналоги ТМ и ЖМ – моноэтилцеллозольмалеинат и малеиновый ангидрид соответственно. Частицы дисперсной фазы имели электрокинетический потенциал ( $\xi$ , мВ), равный –25 мВ для МКП, –70 мВ для ТМ и –80 мВ для ЖМ [17].

Установлено, что снижение отрицательных значений электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы от –(70–80) до –25 мВ является одним из перспективных способов сокращения содержания в дисперсной системе электролита, дозируемого в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) для образования проклеивающих комплексов. Присутствующие в его растворе положительно заряженные формы гидроксо соединений алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  принимают участие в коллоидно-химических взаимодействиях с отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы КЭ, полученных на основе МКП. Эффективность их взаимодействия зависит от степени нейтрализации смоляных кислот [18].

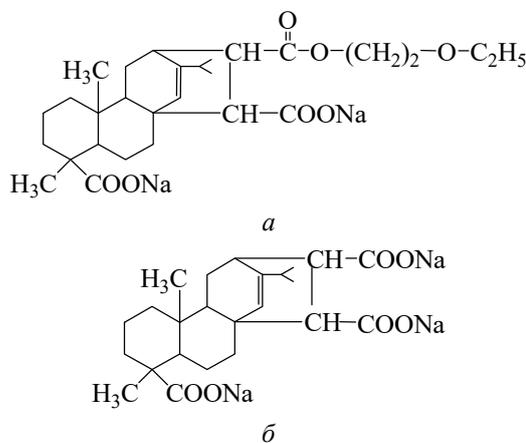


Рис. 5. Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в известных нейтральных аналогах ТМ (а) и ЖМ (б)

Получено, что при полной нейтрализации модифицированных смоляных кислот, присутствующих в МКП, образуется нейтральный пастообразный продукт, предназначенный для проклейки бумаги и картона в кислой среде (рН 4,8–5,2), а при частичной нейтрализации – высокосмоляной продукт для проклейки в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Однако канифольные эмульсии, полученные на основе разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных), как и известные аналоги (нейтральных ТМ и ЖМ), являлись агрегативно неустойчивыми. Это снижало эффективность их применения.

Следовательно, стадия стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ, является необходимой. Следует отметить, что при получении известных пастообразных аналогов ТМ и ЖМ стабилизирующие вещества не используют; поэтому срок хранения полученных на их основе КЭ не превышает 2–3 ч, что свидетельствует об отсутствии у них агрегативной устойчивости.

Стадию 4 осуществляли путем добавления к МКП (нейтральных и высокосмоляных) соединений различной природы, способных оказывать стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы. Их эффективность оценивали по изменению агрегативной устойчивости КЭ, что можно объяснить технологией их применения при производстве бумаги и картона.

Агрегативную устойчивость КЭ оценивали по способности частиц дисперсной фазы сохра-

нять первоначальную дисперсность в течение определенного времени (от 2–3 ч до 30 сут и более). Необходимо, чтобы она была высокой (30 сут и более). При определенных условиях она была средней (не менее 7 сут) или низкой (менее 1 сут). Отсутствие агрегативной устойчивости КЭ свидетельствовало о преждевременном агрегировании частиц дисперсной фазы в течение первых 2–3 ч с момента ее приготовления.

Особенностью применения известных (нейтральных продуктов марок ТМ и ЖМ) и разработанных (нейтральных и высокосмоляных) МКП при получении клееных видов бумаги и картона являлась необходимость предварительного разбавления пастообразных продуктов водой для получения на их основе канифольных эмульсий, содержащих сухие вещества в количестве от 2 до 5%. Приготовленные КЭ вводили в волокнистые суспензии при помощи стандартных дозирующих устройств. Поэтому агрегативная устойчивость КЭ и отсутствие преждевременного агрегирования присутствующих частиц дисперсной фазы оказывали влияние на гидрофобизирующие свойства МКП.

Для исследования выбраны 34 образца МКП, в том числе 17 образцов нейтральных (табл. 3) и 17 образцов высокосмоляных продуктов (табл. 4). Для стабилизации частиц дисперсной фазы использовали вещества различной природы: крахмал модифицированный (ТУ ВУ 812000247.007-2013), ПАВ (лаурилсульфат натрия LNaS (ГОСТ Р 50472–93 (ISO 6121-88)), латексную дисперсию Sturofan 559F (BASF, Германия) и казеинат аммония (ТО РБ 0028-198-01297).

Таблица 3

**Физико-химические свойства образцов нейтральных продуктов (МКП и КЭ) в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в дисперсных системах**

Номер образца	Стабилизирующие вещества		Физико-химические свойства				
			Нейтральные МКП			Нейтральные КЭ	
	Вид	С, мас. %	С <sub>сух</sub> , %	С <sub>своб</sub> , %	КЧ, мг КОН/г	рН	Агрегативная устойчивость
1	Крахмал модифицированный	1,0	48,7	8,7	20,1	9,4	Средняя
2		2,0	50,4	13,3	26,7	9,3	
3		3,0	52,1	13,8	28,4	9,1	Отсутствует
4		4,0	53,4	14,2	29,6	9,0	
5	ПАВ	1,0	51,4	14,3	22,2	9,2	Средняя
6		2,0	52,0	10,2	23,4	9,3	Высокая
7		3,0	56,7	13,5	29,5	9,4	
8		4,0	57,3	14,1	30,4	9,5	Средняя
9	Латексная дисперсия	1,0	58,7	15,4	18,6	9,4	Средняя
10		1,5	59,3	9,4	20,7	9,5	Высокая
11		2,0	60,6	12,6	25,3	9,6	Средняя
12		2,5	61,2	13,1	26,7	9,7	
13	Казеинат аммония	7,0	60,4	12,6	26,2	9,8	Средняя
14		10,0	63,4	13,4	27,5	9,7	Высокая
15		13,0	66,7	15,1	30,2	9,6	
16		16,0	70,3	16,2	31,3	9,4	Средняя
17	–	–	69,8	10,5	18,4	9,0	Отсутствует

Таблица 4

**Физико-химические свойства образцов высокосмоляных продуктов (МКП и КЭ)  
в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в дисперсных системах**

Номер образца	Стабилизирующие вещества		Физико-химические свойства				
			Высокосмоляные МКП			Высокосмоляные КЭ	
	Вид	C, мас. %	C <sub>сух</sub> , %	C <sub>своб</sub> , %	КЧ, мг КОН/г	pH	Агрегативная устойчивость
18	Крахмал модифицированный	1,0	47,4	34,2	153,8	8,5	Средняя
19		2,0	51,0	33,1	152,7	8,4	
20		3,0	51,8	26,2	149,4	8,3	Низкая
21		4,0	49,4	28,7	148,5	8,2	Отсутствует
22	ПАВ	1,0	48,6	34,7	151,0	8,5	Высокая
23		2,0	44,9	33,2	152,4	8,6	
24		3,0	55,4	28,5	148,3	8,7	
25		4,0	62,7	36,6	152,6	8,9	Средняя
26	Латексная дисперсия	1,0	63,8	30,0	145,8	8,1	Высокая
27		1,5	66,0	31,8	153,3	8,2	
28		2,0	64,2	29,5	150,7	8,3	Средняя
29		2,5	65,8	25,1	150,9	8,4	
30	Казеинат аммония	13,0	45,6	37,8	158,7	9,0	Средняя
31		16,0	49,6	38,0	156,0	9,1	Высокая
32		19,0	50,4	38,4	150,6	9,5	
33		22,0	54,3	39,8	148,6	9,6	Средняя
34	—	—	60,3	29,7	150,3	8,5	Отсутствует

Физико-химические свойства полученных нейтральных и высокосмоляных продуктов (МКП и КЭ) представлены в табл. 3 и 4 соответственно. МКП отличались способами стабилизации частиц дисперсной фазы, основанными на изменении вида стабилизирующего вещества и его содержания в последующих дисперсных системах (C, мас. %). Получено, что нейтральные и высокосмоляные продукты отличались содержанием сухих веществ (C<sub>сух</sub>, %) и свободных смоляных кислот (C<sub>своб</sub>, %), а также кислотным числом (КЧ, мг КОН/г). Для полученных 2%-ных КЭ определяли pH и агрегативную устойчивость.

Разработанные нейтральные МКП и полученные на их основе КЭ (образцы 6, 7, 10, 14 и 15), как видно из табл. 3, обладали высокой агрегативной устойчивостью. Они имели pH 9,3–9,7, что соответствовало диапазону pH нейтральных аналогов ТМ и ЖМ, у которых агрегативная устойчивость отсутствовала. Стабилизирующими веществами являлись ПАВ, латексная дисперсия и казеинат аммония. Их количество (C, %) зависит от физико-химических свойств и способности оказывать стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы нейтральных МКП и полученных на их основе КЭ. Средней агрегативной устойчивостью обладали стабилизированные нейтральные КЭ – образцы 1, 2, 5, 8, 9, 11–13 и 16. Агрегативная устойчивость отсутствовала у нейтральных образцов 3 и 4, содержащих крахмал модифицированный в количестве 3 и 4 мас. % соответственно. Отсутствие агрегативной устойчивости у образца 17 (не содержал стабилизирующего

вещества) свидетельствовало о необходимости стабилизации частиц дисперсной фазы.

Разработанные высокосмоляные МКП и полученные на их основе КЭ (образцы 22–24, 26, 27, 31 и 32), как видно из табл. 4, являлись агрегативно-устойчивыми и сохраняли свою первоначальную дисперсность на протяжении длительного времени (30 сут и более). Повышению агрегативной устойчивости способствовало присутствие в дисперсных системах необходимого количества конкретного вида стабилизирующего вещества – ПАВ, латексной дисперсии и казеината аммония. Использование крахмала модифицированного в образцах 18–20 приводило к снижению агрегативной устойчивости высокосмоляных КЭ от средней до низкой, а в образце 21 она отсутствовала. Получено, что у нестабилизированного высокосмоляного образца 34 агрегативная устойчивость отсутствовала, что подтверждало необходимость стабилизации частиц дисперсной фазы.

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных в табл. 3 и 4, свидетельствовал о важной роли стабилизирующего вещества. Практический интерес представляют КЭ, обладающие высокой агрегативной устойчивостью. Поэтому обращают на себя внимание следующие образцы МКП и полученные на их основе КЭ:

- 1) нейтральные: образцы 6 (присутствует ПАВ – 2 мас. %), 7 (ПАВ – 3 мас. %), 10 (латексная дисперсия – 1,5 мас. %), 14 (казеинат аммония – 10 мас. %) и 15 (казеинат аммония – 13 мас. %);
- 2) высокосмоляные: образцы 22 (присутствует ПАВ – 1 мас. %), 23 (ПАВ – 2 мас. %),

24 (ПАВ – 3 мас. %), 26 (латексная дисперсия – 1 мас. %), 27 (латексная дисперсия – 1,5 мас. %), 31 (казеинат аммония – 13 мас. %) и 32 (казеинат аммония – 19 мас. %).

Отсутствие агрегативной устойчивости у разработанных КЭ (нейтральной (образец 17) и высокосмоляной (образец 34)), как и у известных нейтральных аналогов ТМ и ЖМ, свидетельствовало о необходимости стабилизации частиц дисперсной фазы для предотвращения самопроизвольного их агрегирования.

Получено (табл. 4), что новые высокосмоляные КЭ имеют рН в диапазоне 8,1–9,5. Снижение рН от 9,3–9,7 до 8,1–9,5 за счет замены нейтральных аналогов ТМ и ЖМ на разработанные высокосмоляные являлось одним из способов уменьшения содержания электролита в дисперсной системе. Его применяли на завершающей стадии проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных). В его растворе присутствовали положительно заряженные формы гидроксосоединений алюминия  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ,  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ . Последние участвовали в образовании мелкодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов, способных адсорбироваться на поверхности волокон за счет электростатического взаимодействия.

Выбор вида стабилизирующего вещества и использование его в необходимом количестве должны, по нашему мнению, основываться на

эффективности применения нейтральных и высокосмоляных МКП и КЭ в технологии клееных видов бумаги и картона и уровне достигаемого качества (в особенности двух конкурирующих показателей – гидрофобности и прочности).

Следовательно, использование конкретного вида стабилизирующего вещества в необходимом количестве способствовало заметному улучшению агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы в разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ. Практический интерес представляют ПАВ, латексная дисперсия и казеинат аммония. Их содержание в нейтральных и высокосмоляных продуктах отличалось. Поэтому выбор способа стабилизации частиц дисперсной фазы зависит от вида полученного МКП (нейтрального или высокосмоляного), а также от технологии проклейки волокнистых суспензий – в кислой (рН 4,8–5,2), нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Эффективность применения разработанных МКП и полученных на их основе КЭ оценивали по показателям качества (впитываемость при одностороннем смачивании ( $B$ , г/м<sup>2</sup>) и разрывная длина (РД, м)) образцов бумаги и элементарных слоев картона (табл. 5 и 6). Их сравнивали с качеством (гидрофобностью и прочностью) образцов сравнения (табл. 7), содержащих проклеивающие комплексы, полученные с использованием известных аналогов ТМ и ЖМ в присутствии электролита.

Таблица 5

**Качество образцов бумаги, проклеенных в кислой среде (рН 4,8–5,2) с использованием полученных нейтральных КЭ, в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в новых видах МКП**

Номер образца бумаги	Стабилизирующие вещества		Качество образцов бумаги при изменении содержания в бумажных массах КЭ ( $R$ ), %			
	Вид	С, мас. %	$B$ , г/м <sup>2</sup>		РД, м	
			$R = 4\%$	$R = 2\%$	$R = 4\%$	$R = 2\%$
1	Крахмал модифицированный	1,0	25,7	28,5	4900	5060
2		2,0	28,0	28,9	4660	4750
3		3,0	29,3	30,4	4530	4610
4		4,0	30,3	35,8	4480	4640
5	ПАВ	1,0	24,3	29,2	4000	4740
6		2,0	26,7	36,5	5000	5800
7		3,0	23,5	40,0	5440	5690
8		4,0	25,2	41,3	6000	5780
9	Латексная дисперсия	1,0	24,0	29,5	5450	4980
10		1,5	22,6	24,8	4350	4960
11		2,0	27,8	29,7	4640	5720
12		2,5	22,6	30,0	5750	5870
13	Казеинат аммония	7,0	29,4	30,6	5200	5470
14		10,0	25,8	17,0	5640	5870
15		13,0	24,0	26,0	5860	6100
16		16,0	26,7	28,3	5500	5750
17	–	–	33,8	40,4	5090	4250

Таблица 6

**Качество образцов бумаги, проклеенных в нейтральных и слабощелочных средах (рН 6,5–7,5) с использованием полученных высокосмоляных КЭ, в зависимости от вида стабилизирующих веществ и их содержания в новых видах МКП**

Номер образца бумаги	Стабилизирующие вещества		Качество образцов бумаги при изменении содержания в бумажных массах КЭ (R), %			
	Вид	C, мас. %	B, г/м <sup>2</sup>		РД, м	
			R = 4%	R = 2%	R = 4%	R = 2%
18	Крахмал модифицированный	1,0	23,6	25,5	5100	5250
19		2,0	25,4	26,8	4880	4960
20		3,0	26,3	28,4	4760	4800
21		4,0	29,5	33,3	4680	4870
22	ПАВ	1,0	22,2	26,2	4200	4930
23		2,0	23,6	33,2	5200	6200
24		3,0	20,4	37,2	5690	6000
25		4,0	22,0	37,5	5150	5790
26	Латексная дисперсия	1,0	21,0	29,5	5690	5980
27		1,5	21,4	23,9	5540	5860
28		2,0	18,8	35,8	4840	5330
29		2,5	20,6	50,5	5010	4970
30	Казеинат аммония	13,0	27,4	30,6	5400	5670
31		16,0	21,8	17,0	5840	6270
32		19,0	22,0	26,0	6050	6200
33		22,0	26,7	28,3	5200	5450
34	–	–	32,8	36,8	5090	4250

Таблица 7

**Качество образцов бумаги, проклеенных в кислой среде (рН 4,8–5,2) по существующей технологии с использованием известных нейтральных аналогов ТМ и ЖМ**

Номер образца бумаги	Вид аналога	Содержание КЭ (R) в бумажных массах, %	Качество образцов бумаги	
			B, г/м <sup>2</sup>	РД, м
Проклеенные образцы бумаги				
1-А	ТМ	4	35,0	4600
2-А		2	40,0	5100
3-А	ЖМ	4	33,4	4550
4-А		2	36,6	5050
Непроклеенные (исходные) образцы бумаги				
5-Н	–	–	120,0	6100

Для получения 1%-ных волокнистых суспензий использовали первичные (целлюлозу по ГОСТ 14940–96 «Целлюлоза сульфатная белая из лиственной древесины (осиновая). Технические условия») и вторичные (макулатуру по ГОСТ 10700–97 «Макулатура бумажная и картонная. Технические условия») волокнистые полуфабрикаты. Волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) имели постоянную степень помола, которая составляла 40°ШР. Содержание КЭ в бумажных массах (R) уменьшали от 4 до 2% (в 2 раза). Соотношение КЭ : электролит составляло 1,0 : 2,2 и 1,0 : 1,5 для разработанных нейтральных и высокосмоляных КЭ, а при использовании нейтральных аналогов ТМ и ЖМ – 1,0 : 3,0 для целлюлозных суспензий и 1,0 : 4,5 для макулатурных суспензий.

Образцы бумаги и элементарных слоев картона, имеющих массоемкость 80 г/м<sup>2</sup>, изготов-

ливали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Их гидрофобность и прочность характеризовали такими общепринятыми показателями, как впитываемость при одностороннем смачивании (B, г/м<sup>2</sup>) и разрывная длина (РД, м), которые определяли по ГОСТ 12605–97 «Бумага и картон. Метод определения поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании (метод Кобба)» и ГОСТ ИСО 1924-1–96 «Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью» соответственно.

В табл. 5–7 приведены результаты исследования при использовании целлюлозных суспензий. Аналогичные исследования проведены с макулатурными суспензиями. Отличие состояло в числовых значениях B и РД образцов бумаги и элементарных слоев картона.

Значения  $B$  позволяли оценить степень гидрофобности образцов бумаги и элементарных слоев картона. Она может быть высокой ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ), средней ( $30 \leq B \leq 50 \text{ г/м}^2$ ), низкой ( $50 \leq B \leq 70 \text{ г/м}^2$ ) или отсутствовать ( $70 \leq B \leq 120 \text{ г/м}^2$ ). Степень гидрофобности характеризует, как правило, сортность бумаги и картона и для их производителей (бумажных и картонных предприятий) определяет категорию, область применения и стоимость готовой продукции. Поэтому бумагу и картон подразделяют на четыре основные категории:

- сильноклееные ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ );
- среднелееные ( $30 \leq B \leq 50 \text{ г/м}^2$ );
- слабоклееные ( $50 \leq B \leq 70 \text{ г/м}^2$ );
- неклееные ( $70 \leq B \leq 120 \text{ г/м}^2$ ).

Одним из основных критериев оценки эффективности использования конкретного вида канифоли модифицированного продукта в технологии бумаги и картона является, по нашему мнению, придание готовой продукции высокой степени гидрофобности при одновременном максимальном сохранении ее первоначальной прочности [19]. Это объясняется тем, что процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими.

Поэтому существующая технология клееных видов бумажной и картонной продукции требует применения дополнительных химических веществ, оказывающих упрочняющее действие на бумагу и картон. Это связано с потерей первоначальной прочности бумаги и картона из-за сокращения межволоконных связей в их структуре, поскольку на поверхности волокон находятся разновеликие разнопотенциальные крупнодисперсные проклеивающие комплексы, отдаляющие их друг от друга в сформированной структуре бумаги (картона).

Использование разработанных образцов нейтральных МКП в волокнистых суспензиях, проклеенных в кислой среде ( $\text{pH } 4,8\text{--}5,2$ ), как видно из табл. 5, позволило придать образцам бумаги высокую степень гидрофобности ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ) и максимально сохранить их первоначальную РД, которая составляла 6100 м (табл. 7). Этот положительный эффект проявлялся в образцах бумаги 6, 7, 14 и 15, для изготовления которых служили образцы новых видов нейтральных МКП и полученные на их основе с идентичными номерами (табл. 3) КЭ, обладающие высокой агрегативной устойчивостью.

Частицы дисперсной фазы в новых нейтральных продуктах стабилизированы ПАВом (образец 6 –  $C = 2 \text{ мас. \%}$ ; образец 7 –  $C = 3 \text{ мас. \%}$ ) или казеинатом аммония (образец 14 –  $C = 10 \text{ мас. \%}$ ; образец 15 –  $C = 13 \text{ мас. \%}$ ). Эти образцы КЭ обладали высокой агрегативной устойчивостью.

Образцы бумаги 6, 7, 14 и 15, содержащие КЭ в количестве  $R = 4\%$  (существующая технология) и  $R = 2\%$  (разработанная технология), являлись не только сильноклееными, но и имели высокую прочность. Это важное свойство клееных

видов бумаги и картона улучшается при снижении до определенного предела ( $R = 2\%$ ) содержания в бумажных массах проклеивающих комплексов, от дисперсности которых зависит характер распределения и прочность фиксации их на поверхности волокон. Положительный эффект усиливается при смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология с использованием ТМ и ЖМ) в более эффективный режим гетероадагуляции (разработанная технология с применением новых видов МКП).

Получено, что при  $R = 4\%$  разрывная длина образцов бумаги 6, 7, 14 и 15 составляла 5000, 5440, 5640 и 5860 м соответственно. Установлено, что при снижении  $R$  от 4 до 2% и, следовательно, электролита в 2 раза разрывная длина образцов бумаги 6, 7, 14 и 15 возрастала на 16% (от 5000 до 5800 м), 5% (от 5440 до 5690 м), 4% (от 5640 до 5870 м) и 4% (от 5860 до 6100 м) соответственно.

Установлено, что стабилизирующее действие исследованных соединений различной природы на частицы дисперсной фазы, присутствующих в разработанных нейтральных МКП, и полученных на их основе КЭ уменьшается в ряду: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Эффективность применения разработанных нейтральных МКП (образцы 6, 7, 14 и 15 (табл. 3)) и полученных с их использованием образцов бумаги 6, 7, 14 и 15 (табл. 5) повысилась по сравнению с известными нейтральными аналогами ТМ (образцы 1-А и 2-А) и ЖМ (образцы 3-А и 4-А). Об этом свидетельствуют достигнутые значения  $B \leq 30 \text{ г/м}^2$  и РД в пределах 5800–6100 м, в то время как использование аналогов ТМ и ЖМ позволило достичь  $B$  в пределах 35,0–40,0 и 33,4–36,6  $\text{г/м}^2$  соответственно и РД в диапазонах 4600–5100 и 4550–5050 м. При этом непроклеенные (исходные) образцы бумаги имели  $B = 120 \text{ г/м}^2$  и РД = 6100 м.

Применение разработанных образцов высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ в волокнистых суспензиях, проклеенных в нейтральной и щелочной средах ( $\text{pH } 6,5\text{--}7,5$ ), усиливало положительные эффекты, достигнутые при использовании нейтральных МКП в кислой среде ( $\text{pH } 4,8\text{--}5,2$ ). Об этом свидетельствовали результаты исследования, представленные в табл. 6 и демонстрирующие влияние способов стабилизации частиц дисперсной фазы на качество (гидрофобность и прочность) образцов бумаги при снижении содержания в бумажных массах КЭ от  $R = 4\%$  (существующая технология) до  $R = 2\%$  (разработанная технология) и переводе  $\text{pH}$  процесса проклейки из кислой среды в нейтральную и слабощелочную.

Полученные образцы бумаги обладали высокой гидрофобностью ( $B \leq 30 \text{ г/м}^2$ ) и улучшенной прочностью. Их РД максимально приближалась

к первоначальным значениям (6100 м) и возрастала, например, на 10–15% при использовании высокосмоляных образцов 31 и 32 по сравнению с прочностью образцов бумаги, проклеенных нейтральными образцами 14 и 15. Указанные виды КЭ стабилизированы казеинатом аммония в количестве  $C = 16–19$  мас. % и отличались степенью нейтрализации смоляных кислот: образцы 31 и 32 – высокосмоляные (частичная нейтрализация), образцы 14 и 15 – нейтральные (полная нейтрализация).

Установлено, что дальнейшее повышение качества образцов бумаги достигалось при замене не только известных аналогов ТМ и ЖМ, но и разработанных нейтральных МКП на высокосмоляные. Достигнутый положительный эффект можно объяснить не только увеличением электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов от +35 до +50 мВ, но и сохранением их первоначальных размеров, находящихся на уровне исходных частиц дисперсной фазы (170–200 нм). Такие мелкодисперсные положительно заряженные проклеивающие комплексы равномерно распределялись монослоем и прочно фиксировались на поверхности волокон (целлюлозных – отрицательно заряженных, макулатурных – электронейтральных). Последующая традиционная термообработка бумаги и картона при температуре 110–120°C обеспечивала сначала плавление и спекание проклеивающих комплексов, а затем формирование на поверхности волокон равномерной «тонкой» гидрофобной пленки. Гидрофобные волокна максимально приближались друг к другу, что не препятствовало формированию межволоконных связей и способствовало максимальному сохранению первоначальной прочности бумаги и картона.

Важную роль в повышении агрегативной устойчивости высокосмоляных продуктов играли стабилизирующие вещества. Показано, что эффективность стабилизирующего действия исследованных соединений различной природы на частицы дисперсной фазы, присутствующих в разработанных высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ, уменьшалась в ряду: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Высокосмоляная КЭ (образец 34 – без стабилизирующего вещества) подвергалась самопроизвольному агрегированию частиц дисперсной фазы, что свидетельствовало об отсутствии агрегативной устойчивости. Эти данные подтверждали необходимость применения в технологии получения модифицированных канифольных продуктов веществ, оказывающих стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы, присутствующих в высокосмоляных МКП и полученных на их основе КЭ. Протекающее самопроизвольное агрегирование частиц дисперсной фазы способ-

ствовало укрупнению проклеивающих комплексов до размеров 4500–6000 нм. Это, по нашему мнению, являлось одной из основных причин ухудшения гидрофобности ( $26,7 \leq B \leq 36,8$  г/м<sup>2</sup>) и снижения прочности (РД составляла 5090 м при  $R = 4\%$  и 4250 м при  $R = 2\%$ ).

Установлено, что введение в волокнистые суспензии высокосмоляных продуктов (образцов 18–33) в количестве  $R = 4\%$  (существующая технология) и  $R = 2\%$  (разработанная технология), стабилизированных казеинатом аммония в количестве  $C = 16–19$  мас. %, позволяло обеспечить бумаге и элементарным слоям картона высокую гидрофобность, характерную для сильноклееных видов продукции. Из табл. 6 видно, что впитываемость при одностороннем смачивании была минимальной (находилась в пределах  $17 \leq B \leq 26$  г/м<sup>2</sup>) даже при снижении содержания КЭ в волокнистых суспензиях в 2 раза (от 4 до 2%) и аналогичным образом электролита. При этом РД образцов бумаги достигала максимальных значений и находилась в диапазонах 5840–6050 м при  $R = 4\%$  и увеличивалась до 6270–6200 м при  $R = 2\%$ . Поэтому прочность клееных образцов бумаги максимально приближалась к первоначальной прочности (6100 м) при  $R = 4\%$  или незначительно превосходила ее при  $R = 2\%$ .

Таким образом, разработанный способ стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых видах модифицированных канифольных продуктов (нейтральных и высокосмоляных), основывался на применении веществ различной природы. В разработанных продуктах использовали новое модифицирующее вещество (моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции  $C_{10}–C_{18}$ ) вместо традиционно применяемых в известных нейтральных аналогах ТМ и ЖМ – моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида. Показано, что стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы оказывают казеинат аммония, ПАВ, латексная дисперсия и крахмал модифицированный. Их содержание в дисперсных системах увеличивали от 1 до 19 мас. %. Установлено, что природа и содержание стабилизирующего вещества оказывают влияние не только на агрегативную устойчивость частиц дисперсной фазы, дисперсность и электрокинетический потенциал проклеивающих комплексов и режим проклейки волокнистых суспензий, но и на гидрофобность и прочность бумаги и картона. Эффективность использования конкретного вида стабилизирующего вещества зависит от его содержания в дисперсной системе и качества бумаги и картона. По эффективности стабилизирующего действия на частицы дисперсной фазы установлена следующая упорядоченная убывающая последовательность: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал

модифицированный. Присутствие в структуре частиц дисперсной фазы конкретного вида стабилизирующего вещества (в особенности 16–19 мас. % казеината аммония или 1–3 мас. % ПАВ) способствовало значительному повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий и улучшению физико-химических (на 15–20%) и гидрофобизирующих (на 20–30%) свойств разработанных модифицированных канифольных продуктов (нейтральных и высокосмоляных) по сравнению с известными нейтральными аналогами ТМ и ЖМ.

Применение новых видов модифицированных канифольных продуктов позволило сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из существующего режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это способствовало снижению (в 2 раза и более) содержания в бумажных массах канифольных эмульсий и, следовательно, электролита при одновременном повышении качества (гидрофобности и прочности) бумаги и картона на 4–16%.

### Список литературы

1. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
2. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10. С. 363–366.
3. Флейшер В. Л., Черная Н. В. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение: монография. Минск: БГТУ, 2019. 305 с.
4. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
5. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
6. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
7. Журавлев П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. М.: Лесная пром-сть, 1988. 71 с.
8. Флейшер В. Л., Андрухова М. В., Богданович Н. И. Новые азотсодержащие производные смоляных кислот канифоли в технологии бумаги и картона // IV Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти профессора В. И. Комарова: материалы конф., Архангельск, 14–16 сент. 2017 г. Архангельск, 2017. С. 294–297.
9. Изучение стабильности гидрофобности и прочности опытно-промышленных партий бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. Минск, 2018. С. 160–166.
10. Андрухова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 1. С. 99–106.
11. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
12. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор) / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 36–54.
13. Изучение структуры и физико-химических свойств окисленных смоляных кислот в зависимости от условий процесса термоокисления канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 163–171.
14. Черная Н. В., Флейшер В. Л., Шашок Ж. С. Особенности коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильноосновных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2022. Т. 58, № 3. С. 302–316.
15. Особенности структуры и свойств проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными канифольными эмульсиями / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 79–93.
16. Флейшер В. Л., Черная Н. В. Модифицирование смоляных кислот канифоли для улучшения гидрофобизирующего действия на бумагу и картон // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2023. Т. 59, № 3. С. 257–264.
17. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.

18. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.

19. Иванов С. Н. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.

### References

1. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).

2. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).

3. Fleisher V. L., Chernaya N. V. *Modifitsirovannaya kanifol': polucheniye, svoystva i primeneniye: monografiya* [Modified rosin: preparation, properties and application: monograph]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 305 p. (In Russian).

4. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).

5. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).

6. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).

7. Zhuravlev P. I. *Kanifol', skipidar i produkty ikh pererabotki* [Rosin, turpentine and products of their processing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 71 p. (In Russian).

8. Fleisher V. L., Andrukhova M. V., Bogdanovich N. I. New nitrogen-containing rosin resin acid derivatives in paper and cardboard technology. *IV Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya, posvyashchennaya pamyati professora V. I. Komarova: materialy konferentsii* [IV International Scientific and Technical Conference, dedicated to the memory of Professor V. I. Komarov: conference materials]. Arkhangel'sk, 2017, pp. 294–297 (In Russian).

9. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Shishakov E. P., Andrukhova M. V., Misyurov O. A. The study of the stability of hydrophobicity and strength of experimental industrial batches of paper and cardboard. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Chemistry and chemical technology of processing of plant raw materials: proceedings of the International scientific and technical conference]. Minsk, 2018, pp. 160–166 (In Russian).

10. Anrukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (In Russian).

11. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).

12. Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2023, no. 1 (265), pp. 36–54 (In Russian).

13. Chernysheva T. V., Chernaya N. V., Gordeyko S. A., Karpova S. A., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of the structure and physico-chemical properties of oxidized resin acids depending on the conditions of the rosin thermal oxidation process. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2021, no. 1 (241), pp. 163–171 (In Russian).

14. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Shashok Zh. S. Features of the coagulating and peptizing effect of weakly and strongly basic cationic polyelectrolytes on rosin emulsions. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2022, vol. 58, no. 3, pp. 302–316 (In Russian).

15. Chernaya N. V., German N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A. Features of the structure and properties of sizing complexes during hydrophobization of paper and cardboard with neutral and high-resin rosin emulsions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2 (259), pp. 79–93 (In Russian).

16. Fleisher V. L., Chernaya N. V. Modification of resin acids of rosin to improve the hydrophobic effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Bulletin

of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2023, vol. 59, no. 3, pp. 257–264 (In Russian).

17. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of paper mass]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).

18. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. The distribution of various forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the scheme of the heteronuclear hydroxocomplex formation process. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).

19. Ivanov S. N. *Tekhnologiya tselyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 tomakh. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona* [Technology of pulp and paper production. In 3 vol. Vol. 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood slabs]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Дашкевич Светлана Аркадьевна** – магистрант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

**Гордейко Светлана Александровна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta\_gordeiko@mail.ru

**Черная Наталья Викторовна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

**Шашок Жанна Станиславовна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

**Никулин Сергей Саввович** – член-корреспондент РАЕ, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: Nikylin\_sergey48@mail.ru

### Information about the authors

**Dashkevich Svetlana Arkad'yevna** – Master's degree student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

**Gordeyko Svetlana Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta\_gordeiko@mail.ru

**Chernaya Natal'ya Viktorovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

**Nikulin Sergey Savvovich** – Corresponding Member of the RAE, DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Techno-sphere Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19, Revolyutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: Nikylin\_sergey48@mail.ru

Поступила 26.04.2024