

трации фермента, от концентрации субстрата, а также и от времени выдерживания фермента с субстратом.

Комплексный фермент, полученный из *Bacillus subtilis*, демонстрирует высокую протеазную активность в нейтральной среде и при умеренных температурах. Данные свойства делают его перспективным для применения в биотехнологических процессах, таких как получение биологически активных пептидов и очистка сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anwar, A., & Saleemuddin, M. Alkaline Proteases: A Review. *Bioresource Technology*. 1998. – V.64 (3). – P.175–183.
2. Gupta, R., et al. Bacterial Alkaline Proteases: Molecular Approaches and Industrial Applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002. – V.59(1). – P. 15–32.
3. Lowry O., Rosenbryl N., Farr A. Protein measurement with the folin phenol reagent // *J. Biol. Chem.* 1954. – V.193. – P.265–275.

УДК 676.024.7:544.77

Н. В. Черная, д-р техн. наук, проф.; Т. В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц.; С. А. Дашкевич, магистрант;
М. Г. Кривоблоцкая, стажер мл. науч. сотр.;
О. А. Мисюров, соискатель
(БГТУ, г. Минск)

КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗРАБОТАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ИМПОРТНЫХ АНАЛОГОВ

В Республике Беларусь и за рубежом выпускают широкий ассортимент клееных видов бумаги и картона [1], отличающихся качеством и областью применения. Для их получения используют первичные (различные виды небеленой и беленой целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины) и вторичные (разнообразные марки макулатуры белой и сборной) волокнистые полуфабрикаты.

В настоящее время на целлюлозно-бумажных предприятиях Республики Беларусь широко используют импортные синтетические эмульсии (разнообразные товарные продукты (далее – эмульсии АКД), полученные на основе димеров алкилкетенов) и в меньшей степени канифольные продукты, представляющие собой модифицированные смоляные кислоты талловой и живичной канифолей. Модифицирующими веществами являются моноэтилцеллозольвмалеинат и

малеиновый ангидрид, что обеспечивает получение товарных продуктов марок ТМ и ЖМ соответственно. Канифольные эмульсии, полученные на основе товарных продуктов марок ТМ и ЖМ, применяют для проклейки волокнистых суспензий в кислой среде (рН 4,8–5,2), а эмульсии АКД – в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах. Процесс канифольной проклейки протекает в режиме гомокоагуляции [2–4], а эффективность применения эмульсии АКД зависит от характера протекающих химических реакций.

Разработанные модифицированные канифольные продукты (МКП) содержат в структуре смоляных кислот новое вещество в виде моноэфира малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C_{10} – C_{18} [5, 6]. Созданию новых видов нейтральных и высокосмоляных МКП способствовало исследование, проведенное по ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (подпрограмма «Лесохимия-2») (2021–2025 гг.) по заданию 4.1 (НИР 2/2) по ГБ 21-118 «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» в рамках НИР «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности».

Результатом проведенного исследования по ГБ 21-118 является создание новых видов нейтральных и высокосмоляных МКП [5, 6], предназначенных для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) не только в кислой среде (рН 4,8–5,2), но и нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о качестве клееных видов бумаги и картона при использовании разработанных модифицированных канифольных продуктов и импортных аналогов обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель работы – исследование влияния разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов и импортных аналогов ТМ, ЖМ и АКД на гидрофобность, прочность и влагопрочность образцов бумаги и картона.

Объектами исследования являлись образцы бумажных масс, отличающиеся составом за счет использования разработанных модифи-

цированных канифольных продуктов (МКП – нейтральных и высокосмоляных) и импортных аналогов (ТМ, ЖМ и АКД), и полученные с их использованием образцы бумаги и картона.

Предметом исследования являлся процесс проклейки бумажных масс, протекающий в двух противоположных режимах (гомокоагуляции и гетероадагуляции), при использовании разработанных проклеивающих веществ и импортных аналогов, отличающихся структурой частиц дисперсной фазы и физико-химическими свойствами и влияющих на качество бумаги и картона.

Качество образцов бумаги (картона) характеризовали комплексом показателей [1], среди которых основными являются гидрофобность, прочность и влагопрочность. Эти показатели являются конкурирующими. Поэтому для их достижения необходимо использовать функциональные и процессные химические вещества. К функциональным химическим веществам относились проклеивающие эмульсии (синтетические и канифольные). Процессным веществом являлся электролит. Упрочняющие и влагопрочные добавки не использовали.

Гидрофобность образцов бумаги и картона характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании ВОС, г/м², и степенью проклейки по штриховому методу СП, мм, а их прочность оценивали по значениям разрушающего усилия в сухом состоянии $P_{\text{сух}}$, Н, и разрывной длины РД, м. Влагопрочность исследуемых образцов бумаги и картона В, %, рассчитывали по формуле $V = (P_{\text{вл}}/P_{\text{сух}}) \cdot 100$, %, где $P_{\text{вл}}$ – разрушающее усилие во влажном состоянии, Н.

Образцы бумаги (элементарные слои картона) имели массу одного метра квадратного 80 г/м². Их изготавливали из 1 %-ных волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных), размолотых в лабораторном ролле до степени помола 40 °ШР. Исследуемые проклеивающие эмульсии имели одинаковую концентрацию ($C = 1$ %); их содержание в бумажных массах было одинаковым и составляло 1,0 % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Содержание электролита составляло 3,0 % от а. с. в. при использовании импортных аналогов ТМ и ЖМ, а при применении разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП – 2,0 и 1,5 % от а. с. в. соответственно. При использовании эмульсии АКД электролит не использовали.

Результаты исследования для проклеенных целлюлозных суспензий и полученных на их основе образцов бумаги (элементарных слоев картона) представлены в таблице.

Таблица – Влияние вида проклеивающего вещества на качество образцов бумаги (элементарных слоев картона)

Вид проклеивающего вещества	Качество образцов бумаги					
	ВОС, г/м ²	СП, мм	Р _{сух} , Н	РД, м	Р _{вл} , Н	В, %
Нейтральный МКП	23	2,2	81,6	6800	8,5	10,4
Высокосмоляной МКП	21	2,4	83,4	6950	10,3	12,3
ТМ (нейтральный)	35	1,8	62,4	5200	4,2	6,8
ЖМ (нейтральный)	30	2,0	60,0	5000	4,3	7,2
AKD (высокосмоляной)	25	2,2	79,2	6600	6,6	8,3

Из таблицы видно, что использование разработанных МКП (нейтрального и высокосмоляного) в целлюлозных суспензиях вместо импортных ТМ, ЖМ и АКД позволяет улучшить качество образцов бумаги и элементарных слоев картона следующим образом:

- гидрофобность повышается на 16–22 %, о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании ВОС от 25–35 до 21–23 г/м² (на 16–35 %) и одновременное повышение степени проклейки по штриховому методу СП от 1,8–2,2 до 2,2–2,4 мм (на 10–22 %);

- прочность увеличивается на 5–36 %, поскольку возрастает разрушающее усилие в сухом состоянии Р_{сух} от 60,0–79,2 до 81,6–83,4 Н (на 5–36 %) и повышается разрывная длина РД от 5000–6600 до 6800–6950 м (на 5–36 %);

- влагопрочность возрастает на 48–53 %, о чем свидетельствуют повышение разрушающего усилия во влажном состоянии Р_{вл} от 4,2–6,6 до 8,5–10,3 Н и, следовательно, увеличение В от 6,8–8,3 до 10,4–12,3 %.

Аналогичные данные получены при проклейке макулатурных суспензий; отличие состоит в улучшении качества образцов бумаги и картона на 20–35 % при замене вторичного волокнистого полуфабриката (макулатуры) на первичный (целлюлозу).

Результаты исследования, полученные нами при использовании импортных аналогов (канифольных продуктов марок ТМ, ЖМ и синтетической эмульсии АКД), не противоречат имеющимся литературным данным ведущих зарубежных ученых, а, наоборот, дополняют их следующим образом.

Во-первых, импортные канифольные продукты ТМ и ЖМ, полученные на основе талловой и живичной канифолей соответственно, относятся к группе нейтральных проклеивающих веществ, поскольку содержат натриевую форму карбоксильных групп –COONa. Применение ТМ и ЖМ в технологии бумаги и картона основано на дозировании

нии в волокнистые суспензии сначала конкретного вида приготовленной 2–5 %-ной канифольной эмульсии (КЭ), а затем – раствора электролита. При этом соотношение МКП : электролит составляет 1 : 3 и 1 : 4 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Проклеенная волокнистая суспензия имеет рН 4,8–5,2. Повышенное содержание МКП и электролита в бумажных массах приводит к увеличению себестоимости выпускаемой продукции, а высокая кислотность дисперсных систем сопровождается усилением коррозии используемого оборудования и трубопроводов. Процесс проклейки бумаги и картона завершается при температуре 110–120 °С, когда обеспечивается плавление и спекание проклеивающих комплексов и на поверхности волокон формируется гидрофобная пленка. Одним из основных недостатков применения импортных нейтральных ТМ и ЖМ является то, что процесс канифольной проклейки протекает в режиме гомокоагуляции [2–4]; поэтому гидрофобная пленка является неоднородной, что снижает эффективность такой канифольной проклейки.

Во-вторых, импортная синтетическая эмульсия АКД является эффективной при использовании целлюлозных волокон, имеющих отрицательный электрокинетический потенциал благодаря наличию «раскрытых» гидроксильных групп. Эффективность применения эмульсии АКД заметно снижается при использовании макулатурных волокон (они являются электронеутральными), поверхность которых, как правило, «заблокирована» ранее введенными химическими веществами. Поэтому эмульсия АКД оказывает избирательное действие на вид волокнистого полуфабриката. Одной из основных причин является необходимость обеспечения химического взаимодействия молекул эмульсии АКД с гидроксильными группами волокон. Такое взаимодействие усиливается при увеличении количества «раскрытых» гидроксильных групп и повышении температуры от 110–120 до 130–135 °С. Этот положительный эффект проявляется при использовании только целлюлозных волокон. Образовавшийся бета-кетозфир обладает гидрофобностью. Поэтому бумага и картон, структура которых сформирована из таких гидрофобных волокон, обладают определенной степенью проклейки. При этом снижение прочности и влагонепрочности бумаги и картона компенсируют, как правило, дополнительным использованием упрочняющих и влагопрочных добавок.

Следует отметить, что особенностью применения КЭ является необходимость образования положительно заряженных проклеивающих комплексов. Это достигается введением в дисперсную систему (содержит волокна, частицы дисперсной фазы КЭ и воду) необходимого количества раствора электролита (например, сульфата алюминия). Присутствующие в растворе электролита положительно заря-

женные формы гидроксосоединений алюминия ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) участвуют в коллоидно-химических взаимодействиях с отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы КЭ. Электролит является процессным химическим веществом. Он способствует формированию структуры проклеивающих комплексов [2–4], отличающихся дисперсностью и электрокинетическим потенциалом, а также характером распределения и прочностью их фиксации на поверхности волокон. Поэтому процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) протекает в двух противоположных режимах – гомокоагуляции или гетероадагуляции.

Разработанные МКП, полученные на основе талловой канифоли и содержащие смоляные кислоты, модифицированные новым соединением (моноэфирами малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{18}$), по сравнению с импортными аналогами (на канифольной основе (ТМ и ЖМ) и синтетическими на основе димеров алкилкетенов (АКД)) имеют следующие достоинства:

- являются универсальными, поскольку оказывают высокое гидрофобизирующее действие как на целлюлозные суспензии, так и на макулатурные;
- позволяют управлять значениями pH проклеенных суспензий;
- обеспечивают смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Таким образом, использование разработанных модифицированных канифольных продуктов позволяет улучшить качество бумаги и картона по сравнению с импортными аналогами ТМ, ЖМ и АКД. Об этом свидетельствуют повышение гидрофобности бумаги (картона) на 16–22 %, увеличение их прочности и влагопрочности на 5–36 и 48–53 % соответственно. Достоинствами МКП являются их универсальность и позволяют управлять значениями pH проклеенной бумажной массы, а также обеспечивают смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. Особенности структуры и свойства проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и

высокосмоляными канифольными эмульсиями / Черная Н. В. [и др.] // Труды БГТУ. 2022. № 2. С. 79–93.

3. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Черная Н. В. [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.

4. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах / Черная Н. В. [и др.] // Труды БГТУ. 2023. № 1. С. 36–64.

5. Влияние разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов на гидрофобность и прочность бумаги и картона / Черная Н. В. [и др.] // Технология органических веществ : материалы 88-ой науч.-технич. конф. ППС, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 января – 16 февраля 2024 г. [Электронный ресурс] БГТУ / отв. за издание И. В. Войтов; Минск : БГТУ, 2024. – С. 287–293.

6. Влияние разработанных новых видов модифицированных канифольных продуктов на свойства клееных видов бумаги и картона при проклейке волокнистых суспензий в кислой, нейтральной и слабощелочной средах / Черная Н. В. [и др.] // материалы 67-ой Междунар. науч. конф. Астраханского гос. технич. ун-та, Астрахань, 29–31 мая 2023 г. – Астрахань : АГТУ, 2023. С. 1127–1133.

УДК 676.024.7-048.25:676.2

Н. В. Черная, д-р техн. наук, проф., Т. В. Чернышева, ст. науч. сотр.
С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц., С. А. Дашкевич, магистрант,
М. Г. Кривоблоцкая, стажер мл. науч. сотр.,
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ВИДА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТА НА КАЧЕСТВО БУМАГИ

Исследование проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влаго-