

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-3-59-72

УДК 676.2.044:678.745.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ НОВОГО ВИДА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА БУМАГИ И КАРТОНА

Я. В. БОРКИНА[†]

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Цель работы — изучить физико-химические аспекты введения смоляных и малеопимаровой кислот в структуру аминосодержащих полиамидов путем ацилирования и разработать технологические принципы получения бифункционального вещества с улучшенным гидрофобизирующим действием на бумажные массы.

Отличительной особенностью бифункциональных веществ для бумаги и картона является наличие в их структуре смоляных кислот канифоли, вводимых путем их непосредственного добавления к мономерам (дикарбоновые кислоты, полиэтиленполиамины) или аминолита с последующей поликонденсацией при температуре 145–190 °С. Создание полноценного заменителя гидрофобизирующего и упрочняющего веществ представляет практический интерес и основано на реакциях ацилирования аминосодержащих полиамидов канифольно-малеиновыми аддуктами (КМА) и нейтрализации полученного продукта гидроксидом натрия. Ацилирование полиамидов КМА в расплаве протекает при температуре 150–160 °С в течение 3,0 ч. Степень ацилирования аминогрупп полиамидов и их физико-химические свойства зависят от строения полимеров и состава ацилирующих агентов. Частичная нейтрализация непрореагировавших смоляных и малеопимаровой кислот (температура 90–98 °С, продолжительность 1,5 ч) позволяет получить полностью растворимое в воде бифункциональное вещество на основе ацилированных полиамидов. Установленные физико-химические закономерности ацилирования полиамидов КМА позволили разработать технологические принципы создания на основе полученных продуктов бифункционального вещества с улучшенным гидрофобизирующим действием на бумажные массы (модифицированная полиамидная смола). Основными преимуществами разработанной модифицированной полиамидной смолы перед известными бифункциональными веществами являются амфотерный характер и повышенная степень ацилирования аминогрупп полимера смоляными и малеопимаровой кислотами (35,8%). Применение модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,25% от абсолютно сухого волокна при изготовлении макулатурных видов бумаги и картона в нейтральной среде позволяет улучшить их гидрофобные и физико-механические свойства на 80,9% и 19,5% соответственно.

[†]Автор для переписки. E-mail: borkina@belstu.by

Для цитирования:

Боркина Я. В. Физико-химические и технологические аспекты создания нового вида функционального вещества для улучшения качества бумаги и картона // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 3. С. 59–72. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-3-59-72>

[†]Author for correspondence. E-mail: borkina@belstu.by

For citation:

Borkina Ya. V. Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie aspekty sozdaniya novogo vida funktsional'nogo veshchestva dlya uluchsheniya kachestva bumagi i kartona [Physical and chemical and technological aspects of creation of functional substances to improve the quality of paper and cardboard]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 3, pp. 59–72. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-3-59-72>

Ключевые слова: ацилирование полиамидов, модифицированная канифоль, функциональные вещества, бумага, гидрофобность, прочность.

PHYSICAL AND CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF CREATION OF FUNCTIONAL SUBSTANCES TO IMPROVE THE QUALITY OF PAPER AND CARDBOARD

YA. V. BORKINA⁺

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

The purpose of the work is to study the physicochemical aspects of introducing resin and maleopimaric acids into the structure of amino-containing polyamides by acylation and to develop technological principles for obtaining a bifunctional substance with an improved hydrophobic effect on paper pulps.

The work is devoted to the study of physicochemical regularities of acylation of polyamides with rosin-maleic adducts and the development of an effective bifunctional substance based on the resulting products for improving the quality of paper and cardboard. A distinctive feature of bifunctional substances for paper and cardboard is the presence of rosin resin acids in their structure. Acylation of polyamides with rosin-maleic adducts under homogeneous conditions occurs at a temperature of 150–160 °C for 3.0 h. The degree of acylation of amino groups of polyamides and their physicochemical properties depend on the structure of polymers and the composition of acylating agents. Partial neutralization of unreacted resin and maleopimaric acids (temperature 90–98 °C, duration 1.5 h) makes it possible to obtain a completely water-soluble bifunctional substance based on acylated polyamides. The established physicochemical features of polyamide acylation with rosin-maleic adducts made it possible to develop technological principles for creating a bifunctional substance with an improved hydrophobic effect on paper pulps based on the obtained products. The creation of a full-fledged substitute for a hydrophobic and strengthening substance is based on the reactions of acylation of amino-containing polyamides with rosin-maleic adducts and neutralization of the obtained product with sodium hydroxide. The main advantages of the developed modified polyamide resin over known bifunctional substances are its amphoteric nature and an increased degree of acylation of the polymer amino groups with resin and maleopimaric acids (35.8%). The use of the modified polyamide resin in an amount of 0.25% of absolutely dry fiber in the manufacture of waste paper and cardboard in a neutral environment allows improving their hydrophobic and physico-mechanical properties by 80.9% and 19.5%, respectively.

Keywords: acylation of polyamides, modified rosin, functional substances, paper, hydrophobicity, strength.

Введение

В условиях широкого распространения вторичных волокнистых полуфабрикатов при изготовлении целлюлозосодержащих композиционных материалов значительной проблемой остается обеспечение качества продукции, отвечающего требованиям международных стандартов. Вследствие невысоких бумагообразующих свойств вторичных волокон бумаги и картон, изготовленные из них, характеризуются пониженными гидрофобными и физико-механическими свойствами.

Среди известных способов решения указанной проблемы наиболее действенным и экономически оправданным считается использование эффективных систем химических вспомогательных веществ [1], подбор которых зависит от вида продукции и определяется взаимовлиянием и расходами входящих в систему компонентов [2], основными из которых, как правило, являются гидрофобизирующее и упрочняющее вещества. Данное обстоятельство связано с тем, что современные упрочняющие вещества, обладая катионным зарядом, улучшают проклейку бу-

маги и картона за счет повышения удержания частиц гидрофобизирующих веществ в их структуре.

Анализ научной и технической литературы [3] показал, что отличительной особенностью современных упрочняющих веществ является полимерное строение, а их молекулярно-массовые характеристики, величина и плотность заряда определяют эффективность их действия и обуславливают возможность использования в качестве удерживающих, фиксирующих средств [2] и стабилизаторов проклеивающих веществ, в частности канифольных дисперсий. Вместе с тем характерным признаком эффективных проклеивающих веществ является свойство амфифильности [4], т. е. сочетание в их структуре гидрофильных и гидрофобных групп с 16-ю и более атомами углерода, обеспечивающих им адсорбционные свойства и гидрофобизирующую способность соответственно.

Вышесказанное, на наш взгляд, явилось предпосылками для создания бифункциональных веществ, т. е. химических вспомогательных веществ, проявляющих одновременно несколько функциональных действий.

В основе направления создания и применения бифункциональных веществ для улучшения свойств целлюлозосодержащих композиционных материалов лежит гипотеза о том, что сополимеры полиэтиленполиаминов, дикарбоновых кислот и смоляных кислот канифоли (или их производных) способны оказывать гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумажные массы [5, 6]. Важнейшее положение указанного направления состоит в замене бинарных систем химических вспомогательных веществ при изготовлении бумаги и картона одним бифункциональным веществом.

Основным способом получения бифункциональных веществ является поликонденсация полиэтиленполиаминов, дикарбоновых кислот, смоляных кислот канифоли или их производных в расплаве при температуре 145–195 °С и интенсивном перемешивании, осуществляемая в одну или несколько стадий. В качестве полиэтиленполиаминов могут использоваться триэтилентетрамин, диэтилентриамин; дикарбоновых кислот — фумаровая и адипиновая кислоты; среди производных смоляных кислот канифоли применение нашли акрило- и малеопимаровый аддукты.

Наибольший вклад в развитие указанного направления внесла работа [6], в которой рассмотрено влияние условий и способов введения смоляных кислот в структуру полиамидов на их функциональные свойства. Автором установлено, что наибольшей эффективностью действия отличаются бифункциональные вещества на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина, что полностью согласуется с данными ученых Института макромолекулярной химии «Petru Poni» (г. Бухарест, Румыния) [5].

Наряду с очевидными достоинствами известные бифункциональные вещества (сополимеры на основе акрилопимаровой кислоты, триэтилентриамина, адипиновой кислоты и эпихлоргидрина [5]; полиамидная смола ПроХим DUO [7]) обладают рядом недостатков: низкая степень удержания в структуре бумаги, недостаточная эффективность. Существуют связанные с их использованием при изготовлении целлюлозосодержащих композиционных материалов практические проблемы:

- повышенные расходы 3,0–6,0% от абсолютно сухого вещества (а.с.в.), по сравнению с традиционно используемыми химическими вспомогательными веществами;

- необходимость совместного использования с импортными химическими вспомогательными веществами, например, димерами алкилкетенов, для обеспечения требуемых показателей качества продукции.

В связи с этим существует необходимость в изучении физико-химических основ синтеза сополимеров полиэтиленполиаминов, дикарбоновых кислот и смоляных кислот канифоли и их производных, что позволит совершенствовать режимы их получения и повысить эффективность действия на бумажные массы.

Цель работы — изучить физико-химические

аспекты введения смоляных и малеопимаровой кислот в структуру аминоксодержащих полиамидов путем ацилирования и разработать технологические принципы получения бифункционального вещества с улучшенным гидрофобизирующим действием на бумажные массы.

Поставленную цель достигали решением следующих задач:

- изучить влияние строения полиамидов на процесс их ацилирования канифольно-малеиновым аддуктом (КМА), состав и свойства образующихся продуктов;

- исследовать влияние состава КМА на процесс ацилирования полиамидов, состав и свойства образующихся продуктов;

- на основании установленных теоретических принципов синтеза амфифильных веществ установить нормы технологических режимов получения бифункционального вещества с улучшенными проклеивающими свойствами;

- провести анализ технологий известных бифункциональных веществ для бумаги и картона и выявить основные преимущества разработанного бифункционального вещества;

- оценить эффективность функционального действия на бумажные массы разработанного бифункционального вещества.

Материалы и методы исследования

Ацилированию подвергали следующие реакционноспособные полиамиды линейного строения:

- аминоксодержащие полиамиды, полученные поликонденсацией эквимольных количеств адипиновой кислоты (ГОСТ 10558) и диэтилентриамина (CAS 111-40-0) в расплаве при температуре 160–180 °С и непрерывном перемешивании в течение 3,0 ч с удалением низкомолекулярного продукта реакции (воды) и характеризующиеся следующими физико-химическими свойствами: аминное число 332,4 мг КОН/г; содержание реакционноспособных групп (аминогрупп) 7,91 мас.% (первичные), 5,42 мас.% (вторичные), 1,23 мас.% (третичные); молекулярная масса 956 (среднечисловая), 1766 (среднемассовая); характеристическая вязкость 2,043 дл/г; полная растворимость в воде при 20 °С;

- полиамиды с блокированными карбоксильными группами, полученные поликонденсацией адипиновой кислоты, диэтилентриамина и моноэтаноламина (ТУ 2423-159-00203335-2004) в расплаве при эквимольном соотношении карбоксильных и первичных аминогрупп в системе, температуре 160–170 °С и непрерывном перемешивании в течение 4,0 ч с удалением воды и характеризующиеся следующими физико-химическими свойствами: аминное число 377,8 мг КОН/г; содержание аминогрупп 4,46 мас.% (первичные), 5,94 мас.% (вторичные), 1,96 мас.% (третичные); молекулярная масса 1919 (среднечисловая), 3452 (среднемассовая); характеристическая вязкость 1,968 дл/г; полная растворимость в воде при 20 °С.

В качестве ацилирующих агентов использовали:
– канифоль живичную (ГОСТ 19113) с кислотным числом 170,1 мг КОН/г и температурой размягчения 70,8 °С;

– КМА на основе талловой канифоли (ГОСТ 14201, кислотное число 167,1 мг КОН/г, температура размягчения 60,0 °С), полученные по реакции Дильса – Альдера с малеиновым ангидридом (ГОСТ 11153) в количестве 3,25 мас.%, 6,50 мас.%, 9,75 мас.% и 13,00 мас.% и различающиеся, соответственно, составом, со следующими физико-химическими свойствами: кислотное число 189,0 мг КОН/г, 204,3 мг КОН/г, 212,6 мг КОН/г, 232,1 мг КОН/г соответственно; температура размягчения 60,5 °С, 66,5 °С, 77,0 °С, 79,5 °С соответственно.

Выделение дегидроабетиновой кислоты из диспропорционированной живичной канифоли (ТУ ВУ 600012243.053-2009) осуществляли четырехкратной перекристаллизацией из этилового спирта (ГОСТ 5962). Аминовую соль дегидроабетиновой кислоты получали взаимодействием 0,13–0,21 см³ (0,001–0,002 моль) диэтилентриамина и 0,3–0,5 г (0,001–0,002 моль) кислоты в среде безводного N,N-диметилформамида (ГОСТ 20289) при комнатной температуре (18–20 °С). Реакция завершалась в течение 10–15 мин. Выпавшую аминую соль отфильтровывали от растворителя, дополнительно промывали от остаточных количеств исходных веществ.

Ацилирование полиамидов смоляными кислотами и КМА осуществляли в расплаве при эквимолярном соотношении карбоксильных и вторичных аминогрупп в системе, температуре 150–160 °С и непрерывном перемешивании. Полноту реагирования оценивали по изменению количества свободных (непрореагировавших) смоляных и малеопимаровой кислот, определенного методом титрования, и степени ацилирования аминогрупп полимера, которую определяли по увеличению массы полимера. Ацилирование полиамидов проводили до неизменности названных показателей в течение некоторого времени.

Качество продуктов ацилирования полиамидов оценивали по следующим показателям: кислотное число по ГОСТ 17823.1; аминное число методом титрования [8]; содержание первичных, вторичных и третичных аминогрупп методом титрования в неводной среде по ГОСТ Р 5757 (ИСО 9702); характеристическую вязкость метанольных растворов [9]; температуру размягчения по ГОСТ 23863. Структуру синтезированных продуктов изучали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на спектрометре «IN10 Nicolet» («ThermoScientific», США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом Ge и разрешением 8 см⁻¹ при 64-кратном сканировании в диапазоне частот 4000–675 см⁻¹.

Выделение малеопимаровой кислоты из КМА осуществляли по известной методике [10]. Взаимодействие эквимолярных количеств малеопимаровой кислоты и диэтилентриамина осуществляли в расплаве при температуре 150–180 °С и непрерывном

перемешивании в течение 3,0 ч. При смешении реагентов температура реакционной смеси самопроизвольно повышалась до 40–45 °С.

Взаимодействие эквимолярных количеств малеинового ангидрида и диэтилентриамина осуществляли в расплаве при температуре 150–180 °С и непрерывном перемешивании в течение 3,0 ч.

Для получения аминовой соли малеопимаровой кислоты к раствору 0,015–0,020 моль (1,63–2,17 см³) диэтилентриамина в безводном N,N-диметилформамиде (10,0–13,3 см³) при интенсивном перемешивании и комнатной температуре (18–20 °С) добавляли раствор 0,015–0,020 моль (6–8 г) кислоты в N,N-диметилформамиде (25 см³). Реакция завершалась в течение 10–15 мин. Выпавший осадок аминовой соли малеопимаровой кислоты отфильтровывали от растворителя и дополнительно промывали ацетоном от остаточных количеств исходных веществ. Выход соли составлял 99,4%.

Теплофизические исследования аминных солей осуществляли методом комплексного термического анализа, включающим термогравиметрический и дифференциальный термический анализы, метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования проводили в интервале температур 30–500 °С с использованием прибора «TGA/DSC1» («METTLER TOLEDO», США). Навеска исследуемого образца составляла 0,01 г, скорость нагрева 5 °С/мин.

Модифицированную полиамидную смолу получали частичной нейтрализацией продукта ацилирования полиамидов [11]. Процесс осуществляли в несколько стадий.

Стадия 1 — поликонденсация эквимолярных количеств адипиновой кислоты с диэтилентриамином в расплаве при температуре 160–180 °С и непрерывном перемешивании в течение 3,0 ч с получением аминосодержащих полиамидов линейного строения.

Стадия 2 — ацилирование аминосодержащих полиамидов КМА в расплаве при массовом соотношении полимер: ацилирующий агент, равном 1,00 : (0,36–1,60), и температуре 150–160 °С в течение 3,0 ч с получением продукта сложного состава.

Стадия 3 — частичная нейтрализация непрореагировавших на стадии 2 смоляных и малеопимаровой кислот гидроксидом натрия в виде 5,0%-ного водного раствора при массовом соотношении ацилирующий агент: гидроксид натрия (сухое вещество; ГОСТ 4328), равном 10,00 : (0,42–1,40), и температуре 90–98 °С в течение 1,5 ч до получения растворимого в воде продукта.

Функциональное действие разработанной модифицированной полиамидной смолы оценивали по изменению гидрофобных и физико-механических свойств образцов бумаги, изготовленных из бумажных масс, полученных следующим образом. В 1,0%-ные водно-волокнистые суспензии, приготовленные путем роспуска в дезинтеграторе марки «БМ-3» («Западприбор», Украина) и размола в лабораторном ролле марки «Валлей» («Западприбор», Украина)

макулатуры марки МС-5Б (ГОСТ 10700) до степени помола волокон, равной 40 ± 2 ШР, по ГОСТ 14363.4, вводили модифицированную полиамидную смолу в виде 1,0%-ного водного раствора с заданными расходами. После ее равномерного распределения в объеме бумажной массы добавляли электролит полиоксихлорид алюминия Аква-Аурат 18 («Аурат», Россия) до достижения кислых (5,0–6,5) и нейтральных (6,5–7,2) значений pH.

Изготовление образцов бумаги массоемкостью 80 г/м² осуществляли на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» («Ernst Naage», Германия) по ГОСТ 14363.4. Дополнительную термообработку образцов бумаги проводили на скоростной сушке «LABTECH SD24E» («Labtech Instruments», Канада) при температуре 125 °С. Полученные образцы бумаги подвергали кондиционированию до равновесной влажности по ГОСТ 13523. Гидрофобные свойства полученных образцов оценивали по впитываемости при одностороннем смачивании по ГОСТ 12605 (ISO 535) (продолжительность испытания 30 с), физико-механические — по разрывной длине (ГОСТ 13525.1), которую определяли с использованием универсальной испытательной машины вертикального типа «Testometric M 350-5 CT» («The Testometric Company», Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Известные бифункциональные вещества для улучшения качества бумаги и картона имеют линейное строение, неограниченно растворимы в воде, но не отличаются выраженными проклеивающими свойствами, что связано с низкой гидрофобностью макромолекул. Для повышения гидрофобности сополимеров проводят ацилирование полиамидов КМА, обладающими повышенной проклеивающей способностью и стойкостью к окислению по сравнению с немодифицированной канифолью.

В реакционных смесях аминоксодержащих полиамидов и КМА возможно множество химических реакций, что затрудняет изучение процесса. Следовательно, рациональным представлялось независимое рассмотрение возможных основных взаимодействий:

- ацилирования полиамидов смоляными кислотами;
- ацилирования полиамидов малеопимаровой кислотой.

Ацилирование аминоксодержащих полиамидов смоляными кислотами живичной канифоли

Общеизвестно, что образование амидов и имидов карбоновых кислот протекает через стадию образования соли, которая при определенных условиях (высокая температура, давление) дегидратируется с получением конечного продукта. Установлено, что дегидратация аминоксодержащей соли дегидроабетиновой кислоты с образованием соответствующего амида происходила в интервале температур от 142,5 °С до 162,5 °С, о чем свидетельствовало наличие эндотермического эффекта на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии с максимумом

при 150,65 °С. Исходя из этого, ацилирование полиамидов смоляными кислотами целесообразно осуществлять в расплаве при температуре 150–160 °С.

Ацилирование аминоксодержащего полиамида смоляными кислотами при эквимолярном соотношении карбоксильных и вторичных аминогрупп в системе в указанных условиях протекало в течение 3,0 ч, что согласуется с данными работы [6], в которой рассмотрено модифицирование полиамида на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамин смоляными кислотами в количестве 5 мол.%. При увеличении продолжительности процесс сопровождался побочными реакциями.

Продукт ацилирования аминоксодержащего полиамида смоляными кислотами отличался от исходного полимера: меньшими аминным числом (104,6 мг KOH/г) и содержанием первичных аминогрупп (2,05 мас.%), повышенной вязкостью метанольных растворов (3,123 дл/г). Снижение кислотного числа до 142,0 мг KOH/г и повышение температуры размягчения продукта до 76,0 °С свидетельствовали о вступлении смоляных кислот канифоли в реакцию с реакционноспособными группами полимера. Одновременно с тем существенное уменьшение количества первичных (на 74,1%) и отсутствие вторичных аминогрупп в составе полученного продукта при незначительном увеличении количества третичных аминогрупп (на 0,56 мас.%) указывали на протекание побочных реакций. В отличие от исходного полимера продукт его ацилирования растворялся в воде с образованием нестабильных мутных растворов.

Ацилирование полиамидов малеопимаровой кислотой

Использование малеопимаровой кислоты в качестве ацилирующего агента полиамидов нецелесообразно по причине ее высокой температуры плавления (212–213 °С), поэтому изучали превращения соединений, моделирующих функциональные группы полимера и низкомолекулярного агента, — диэтилентриамин и малеинового ангидрида.

Установлено, что продуктом реакции диэтилентриамин с малеиновым ангидридом в расплаве при их эквимолярном соотношении, температуре 150–180 °С и продолжительности 3,0 ч является амидокислота ациклического строения, растворимая в полярных органических растворителях и воде с образованием истинных растворов.

Присутствующие на ИК-спектре полосы поглощения при длинах волн 3266 см⁻¹, 3078 см⁻¹, 1620 см⁻¹, 1560 см⁻¹ и 1304 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям вторичной аминогруппы –NH–; «I–III-й амидным полосам» соответственно и вместе с тем могут быть отнесены к колебаниям двойной связи C=C (1619 см⁻¹) и карбоксильной группы (3266 см⁻¹, 3078 см⁻¹, 2929 см⁻¹ и 2840 см⁻¹), а отсутствие полос поглощения, характерных для валентных колебаний карбонильных групп малеинового ангидрида (1850 см⁻¹ и 1790 см⁻¹) и имиды малеопимаровой кислоты (1770 см⁻¹ и 1700 см⁻¹), сви-

детельствовало об ациклическом строении синтезированного продукта.

Ввиду того, что малеопимаровая кислота имеет две функциональные группы (ангидридную и карбоксильную), различающиеся реакционной способностью (двойная связь участвует только в реакциях окисления), научный интерес представляло установление строения ее продукта с диэтилентриамином, полученного при условиях ацилирования полиамидов: температура 150–180 °С, эквимолярное соотношение реагентов, продолжительность 3,0 ч.

Соль малеопимаровой кислоты и диэтилентриамин представляла собой кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в полярных протонных растворителях, не растворимое в воде, полярных апротонных и неполярных растворителях, с температурой плавления, равной 128,92 °С (согласно данным теплофизических исследований).

Установлено, что дегидратация соли с одновременной циклизацией, т. е. образование аминокимида малеопимаровой кислоты, происходили в интервале температур 140,00–190,68 °С, о чем свидетельствовало наличие экзотермического эффекта с максимумом при 155,72 °С на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (потеря массы исследуемого вещества составила 9,33%) и что подтверждалось увеличением интенсивности полос поглощения при длинах волн 1768 см⁻¹ и 1690 см⁻¹, характерных для валентных колебаний карбонильной группы С=О имидов малеопимаровой кислоты, уменьшением интенсивности полосы поглощения при 1530 см⁻¹, характерной для деформационных колебаний аминогруппы –NH– вторичных амидов (т. н. «II амидная полоса»), а также преобразованием широкой полосы поглощения валентных колебаний –NH₃⁺ при 2936 см⁻¹ в две узкие полосы поглощения при длинах волн 2932 см⁻¹ и 2853 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям карбоксильной группы –COOH, на ИК-спектре продукта, полученного

в результате выдерживания соли при 156,00 °С, по сравнению с ИК-спектром исходной соли.

Основным продуктом взаимодействия малеопимаровой кислоты с диэтилентриамином в расплаве при температуре 150–180 °С появлялся соответствующий аминокимид, растворимый в протонных полярных растворителях, на что указывало присутствие на ИК-спектре характеристических полос поглощения валентных колебаний –ОН и С=О карбоксильной группы (2922 см⁻¹ и 2855 см⁻¹ соответственно) и валентных колебаний карбонильной группы С=О имидов (1766 см⁻¹ и 1691 см⁻¹) и отсутствие полос поглощения при длинах волн 1850 см⁻¹ и 1790 см⁻¹, характерных для валентных колебаний С=О ангидридной группы исходной кислоты.

Полученные результаты позволили установить температурный режим ацилирования полиамидов КМА — 150–160 °С.

Ацилирование полиамидов КМА

Научный и практический интерес представляло рассмотрение основных особенностей ацилирования полиамидов КМА, поскольку моделирование этого процесса не учитывает взаимодействия всех присутствующих в системе функциональных групп. Основными химическими факторами, влияющими на гидрофобизацию полиамидов, являются строение полимера и состав КМА.

Влияние строения полиамидов на степень их ацилирования, состав и свойства образующихся продуктов

Ацилирование полиамидов КМА с кислотным числом 189,0 мг КОН/г сопровождалось выделением воды и завершалось в течение 3,0 ч, о чем свидетельствовало незначительное снижение количества ацилирующего агента в период от 2,5 ч до 3,0 ч проведения реакции (рис. 1, а): от 75,9–83,6 мас.% до 75,7–83,5 мас.%.

Показано (рис. 1), что ацилирование аминокосодержащих полиамидов КМА протекало с большей

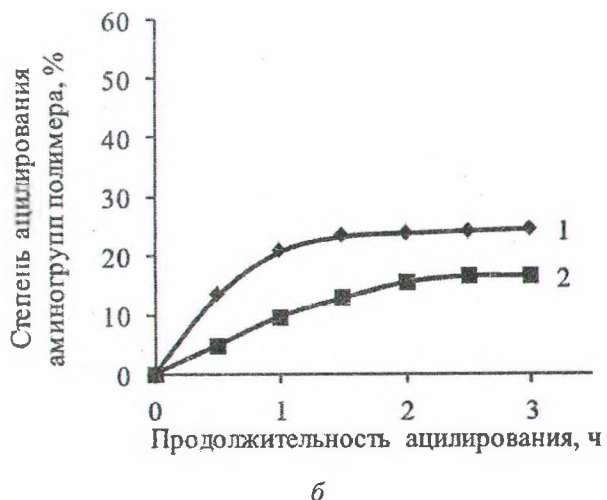
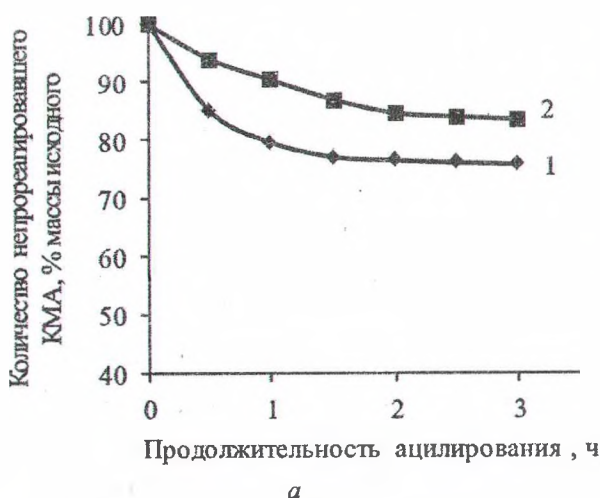


Рисунок 1 — Изменение количества непрореагировавшего КМА (а) и степени ацилирования аминокосодержащих полиамидов (кривая 1) и полиамидов с блокированными карбоксильными группами (кривая 2) в процессе их взаимодействия

Fig. 1 — Change in the amount of unreacted rosin-maleic adduct (a) and the degree of acylation of amino groups (b) of amino-containing polyamides (curve 1) and polyamides with blocked carboxyl groups (curve 2) during their interaction

скоростью, чем аналогичный процесс с блокированными карбоксильными группами. В результате получали продукт с более высокой степенью ацилирования аминокрупп полимера (24,4%).

Количество ацилированных полиамидов со степенями ацилирования аминокрупп малеопимаровой и смоляными кислотами, равными 0,6% и 23,8% соответственно, в составе продукта ацилирования аминоксодержащих полиамидов составило 58,75 мас.%. В составе продукта ацилирования полиамида с блокированными карбоксильными группами присутствовало 54,55 мас.% ацилированных полиамидов со степенями ацилирования аминокрупп малеопимаровой и смоляными кислотами, равными 5,8% и 10,6% соответственно.

Продукты ацилирования полиамидов представляли собой стекловидные прозрачные вещества темно-желтого цвета, растворимые при 20 °С в полярных протонных и частично в апротонных растворителях и воде.

Состав и физико-химические свойства (рис. 2) синтезированных продуктов напрямую зависели

от строения исходных полиамидов и степени ацилирования аминокрупп полимеров.

Так, продукт ацилирования аминоксодержащих полиамидов отличался от продукта ацилирования полиамидов с блокированными карбоксильными группами меньшими кислотным (рис. 2, а) и аминным числами (рис. 2, в) и температурой размягчения (рис. 2, б), что обусловлено более высокой степенью ацилирования аминокрупп полимера, и повышенной характеристической вязкостью метанольных растворов (рис. 2, г), что объясняется, на наш взгляд, протеканием конкурирующей реакции поликонденсации.

Влияние состава КМА на степень ацилирования полиамидов, состав и свойства образующихся продуктов

Количество малеинового ангидрида, использованного для модифицирования канифоли, и, следовательно, содержание малеопимаровой кислоты в канифольно-малеиновых аддуктах и их кислотные числа, т. е. состав КМА, оказывали влияние

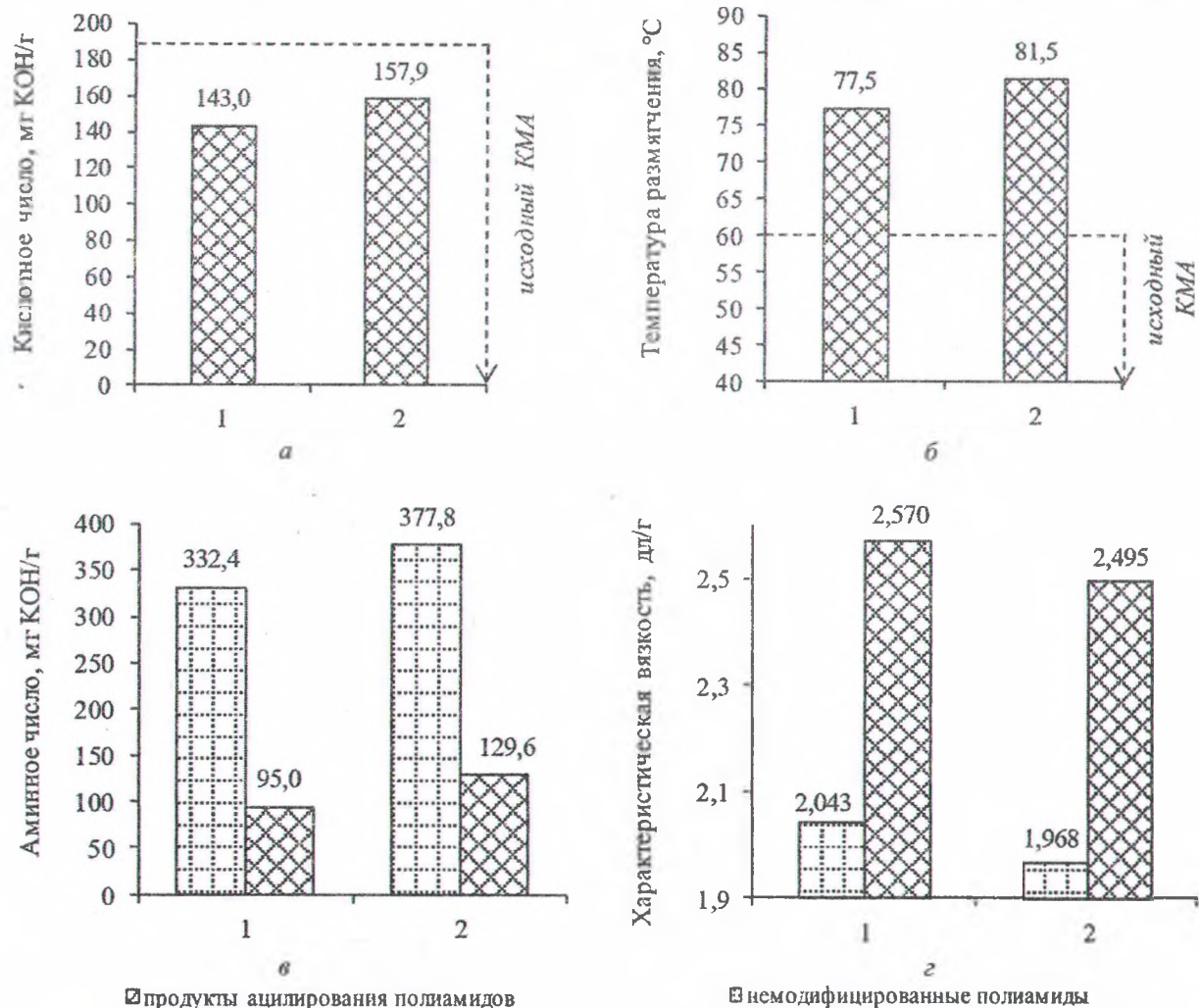


Рисунок 2 — Сравнение физико-химических свойств продуктов ацилирования аминоксодержащих полиамидов (1) и полиамидов с блокированными карбоксильными группами (2): а — кислотное число; б — температура размягчения; в — аминное число; г — характеристическая вязкость

Fig. 2 — Comparison of the physicochemical properties of the acylation products of amino-containing polyamides (1) and polyamides with blocked carboxyl groups (2): а — acid number; б — softening temperature; в — amine number; г — characteristic viscosity

на ацилирование полиамидов с блокированными карбоксильными группами (рис. 3, а). В результате протекания процесса количество непрореагировавших смоляных и малеопимаровой кислот уменьшилось до 42,61 мас.%, 48,00 мас.% и 61,68 мас.%.

Отмечено наличие обратной зависимости между составом КМА, непосредственно влияющим на их кислотные числа, и степенью ацилирования аминогрупп полиамидов. С увеличением количества малеинового ангидрида, использованного для модифицирования талловой канифоли, и повышением кислотных чисел КМА от 204,3 мг КОН/г до 212,6 мг КОН/г и 232,1 мг КОН/г степень ацилирования полиамидов смоляными и малеопимаровой кислотами снижается с 48,6% до 43,4% и до 29,7% и с 8,8% до 8,6% и до 8,6% соответственно. Это обусловлено, на наш взгляд, изменениями в качественном и количественном составе смоляных кислот канифоли в результате ее модифицирования и конфигурационными эффектами, сопровождавшими полимераналогичную реакцию.

Основным компонентом (56,3–78,2 мас.%) группового состава продуктов ацилирования полиамидов с блокированными карбоксильными группами КМА являлись модифицированные полимеры со степенью ацилирования аминогрупп, равной 38,3–57,4% (рис. 3, б). Кроме ацилированных полиамидов, в состав полученных продуктов входило 21,8–43,7 мас.% непрореагировавших КМА.

Полученные продукты характеризовались пониженными кислотным (рис. 4, а) и аминным (рис. 4, б) числами по сравнению с аналогичными показателями соответствующих ацилирующих агентов и немодифицированных полимеров.

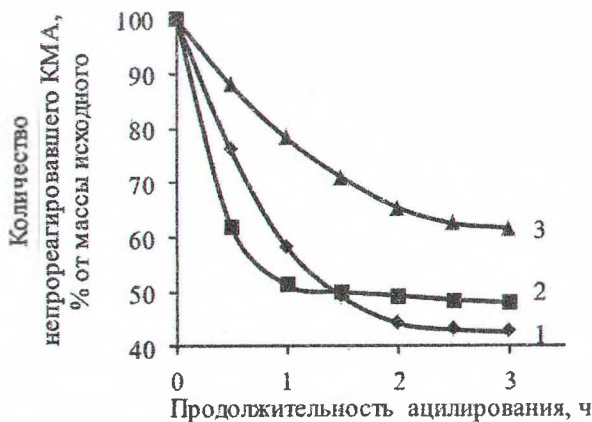
Показатели качества синтезированных продуктов сравнивали с аналогичными показателями модельных смесей исходных веществ, полученных их сплавлением. Вне зависимости от снижения степени ацилирования аминогрупп полиамидов с увеличением содержания малеопимаровой кислоты в составе

КМА и, соответственно, их кислотных чисел температура размягчения (рис. 4, в) и характеристическая вязкость метанольных растворов (рис. 4, г) продуктов ацилирования повышались до 83,8–88,5 °С и до 2,507–2,565 дл/г соответственно. Одновременно наблюдается обратная зависимость между составом, свойствами ацилирующих агентов и температурой размягчения, характеристической вязкостью модельных смесей. Это подтверждает, по нашему мнению, протекание химической реакции между полимером и ацилирующим агентом в вышеуказанных условиях (температура 150–160 °С, продолжительность 3,0 ч).

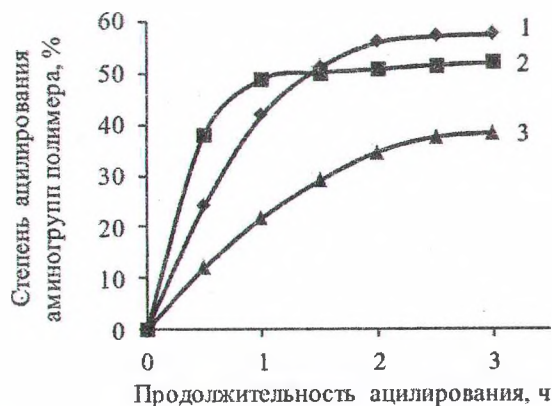
Спектроскопические исследования строения продуктов ацилирования полиамидов КМА

Наличие на ИК-спектрах продуктов ацилирования полиамидов с блокированными карбоксильными группами КМА характеристических полос валентных колебаний карбонильной группы в третичных амидах (1652 см^{-1}) и валентных колебаний карбонильных имидов (1689 см^{-1} и 1761 см^{-1}), а также отсутствие группы полос карбоксильных групп в области $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ указывали на участие в процессе ацилирования вторичных и первичных аминогрупп полимера и карбоксильных групп смоляных кислот и ангидридной группы малеопимаровой кислоты ацилирующего агента. Таким образом, совокупность полученных результатов позволила предположить, что ацилирование полиамидов смоляными и малеопимаровой кислотами КМА осуществляется как по вторичным, так и первичным (концевым) аминогруппам (рис. 5).

Учитывая достаточно высокую степень ацилирования аминогрупп полиамидов смоляными и малеопимаровой кислотами (38,3–57,4%) и литературные данные [4–6], синтезированные полиамиды могут использоваться в качестве бифункциональных веществ для улучшения гидрофобности и прочности бумаги и картона.



а



б

Рисунок 3 — Изменение количества КМА (а), различающихся составом и кислотными числами (кривая 1 — 204,3 мг КОН/г; кривая 2 — 212,6 мг КОН/г; кривая 3 — 232,1 мг КОН/г), и степени ацилирования аминогрупп (б) полиамидов с блокированными карбоксильными группами в процессе их ацилирования

Fig. 3 — Change in the amount of rosin-maleic adducts (а), differing in composition and acid numbers (curve 1 — 204.3 mg KOH/g; curve 2 — 212.6 mg KOH/g; curve 3 — 232.1 mg KOH/g), and the degree of acylation of amino groups (б) of polyamides with blocked carboxyl groups in the process of their acylation

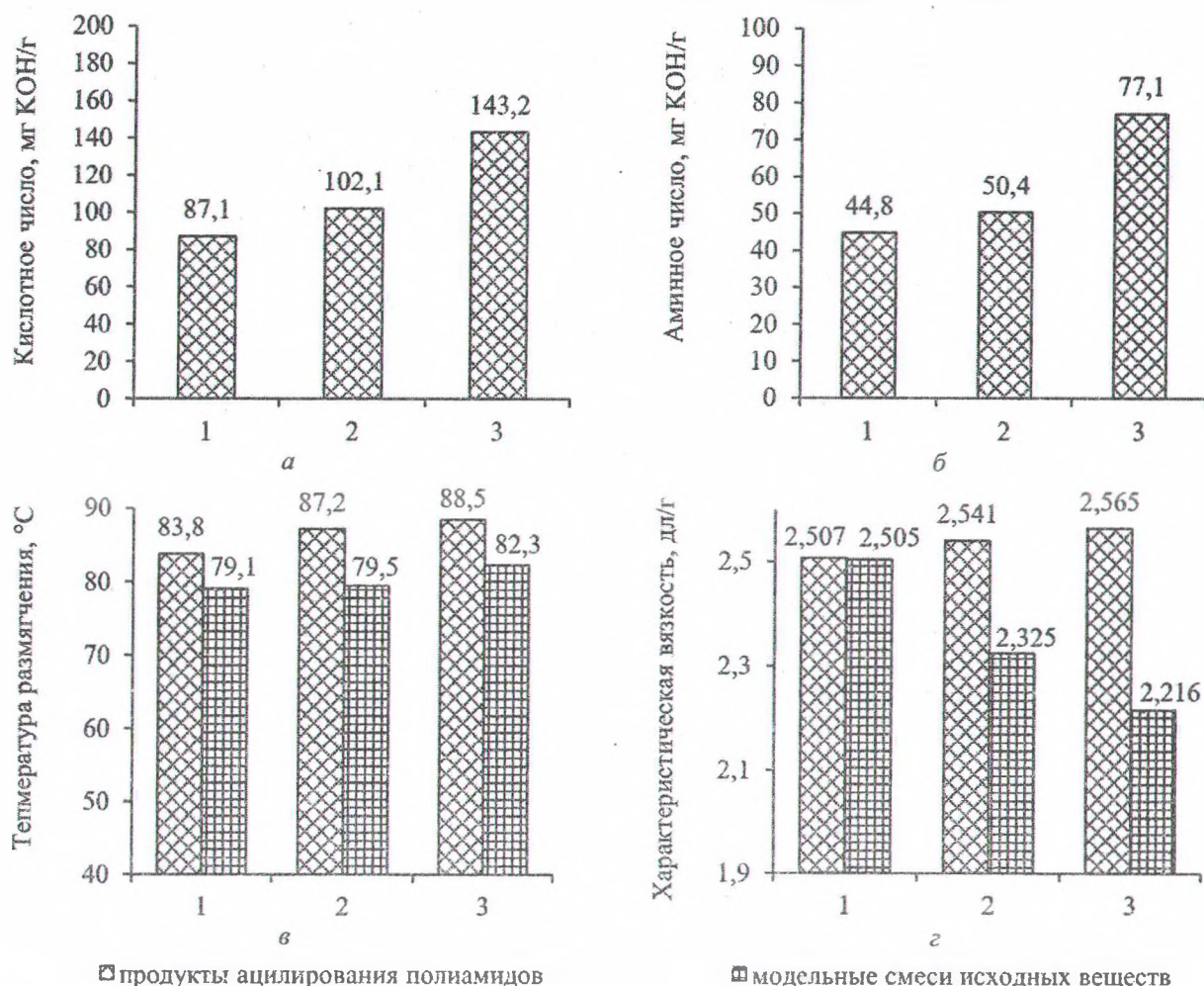


Рисунок 4 — Сравнение физико-химических свойств продуктов ацилирования полиамидов с блокированными карбоксильными группами КМА, различающимися составом и кислотными числами (1 — 204,3 мг КОН/г; 2 — 212,6 мг КОН/г; 3 — 232,1 мг КОН/г), с их модельными смесями: а — кислотное число; б — аминное число; в — температура размягчения; г — характеристическая вязкость

Fig. 4 — Comparison of the physical and chemical properties of the polyamide acylation products with blocked carboxyl groups of rosin-maleic adducts differing in composition and acid numbers (1 — 204.3 mg KOH/g; 2 — 212.6 mg KOH/g; 3 — 232.1 mg KOH/g) with their model mixtures: а — acid number; б — amine number; в — softening point; г — characteristic viscosity

Получение разработанной модифицированной полиамидной смолы с улучшенным гидрофобизирующим действием на бумажные массы в отличие от известной технологии [6] базируется на реакциях поликонденсации адипиновой кислоты и диэтилентриамина, ацилирования полимера КМА, нейтрализации непрореагировавших смоляных и малеопимаровой кислот. Установлено [10, 11], что физико-химические свойства и функциональное действие модифицированной полиамидной смолы непосредственно зависят от расходных параметров ее получения. Технологические принципы получения эффективного бифункционального вещества для улучшения гидрофобности и прочности бумаги и картона включают установленные нормы технологических режимов и способы управления химическими реакциями путем контроля их температуры и продолжительности и кислотного числа промежуточных и целевого продуктов (рис. 6).

Процесс поликонденсации (рис. 7) эквимольных количеств адипиновой кислоты и диэтилентриамина

(стадия 1) в расплаве при температуре 160–180 °С в течение 2,0–3,0 ч обеспечивает образование аминоксодержащих полиамидов линейного строения с кислотным числом, равным не менее 76,7 мг КОН/г. Повышение температуры реакции или увеличение продолжительности приводит к резкому возрастанию молекулярной массы полиамидов, уменьшению количества реакционноспособных групп (вторичных аминогрупп) в них и в совокупности снижению их растворимости в воде.

Ацилирование (рис. 8) аминоксодержащего полиамида (стадия 2) протекает в расплаве при температуре 150–160 °С и массовом соотношении полимер : ацилирующий агент, равном 1,00 : 0,72, в течение 3,0 ч с образованием продукта сложного состава с кислотным числом, равным не более 79,8 мг КОН/г. В качестве ацилирующего средства целесообразно использовать КМА, полученный конденсацией талловой канифоли с малеиновым ангидридом в количестве 3,25 мас.% при температуре 180–190 °С в течение 3,0 ч, с кислотным числом, равным

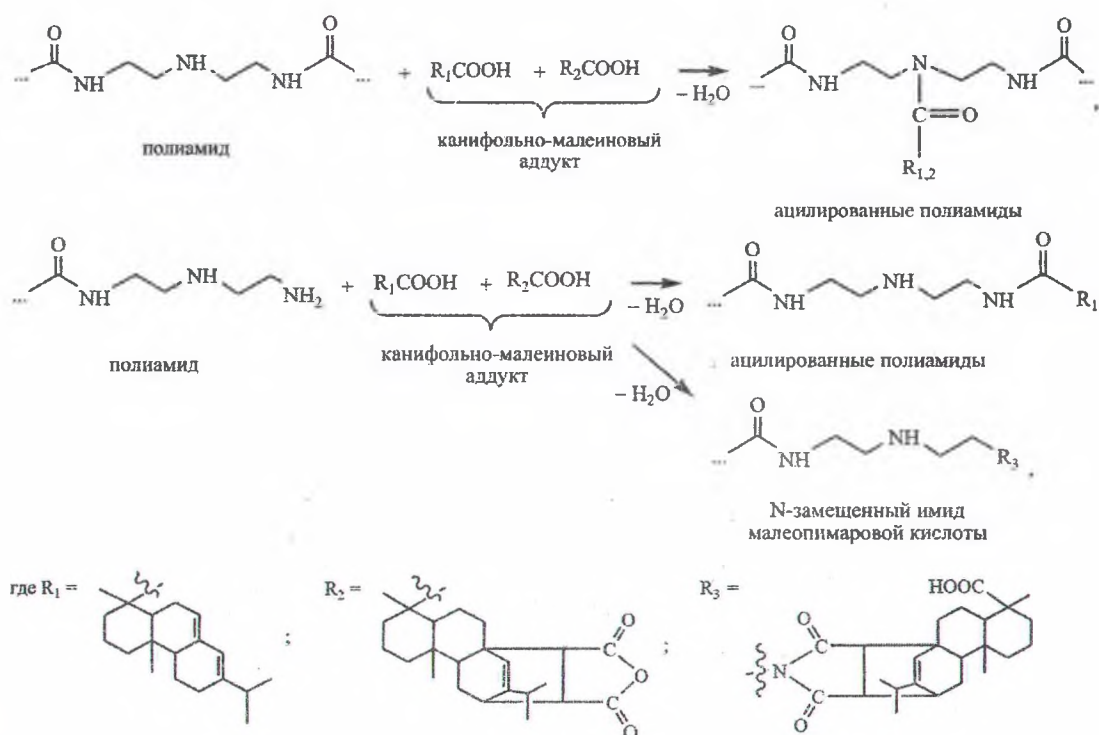


Рисунок 5 — Схема ацилирования аминоксодержащих полиамидов КМА

Fig. 5 — Scheme of acylation of amino-containing polyamides with rosin-maleic adducts

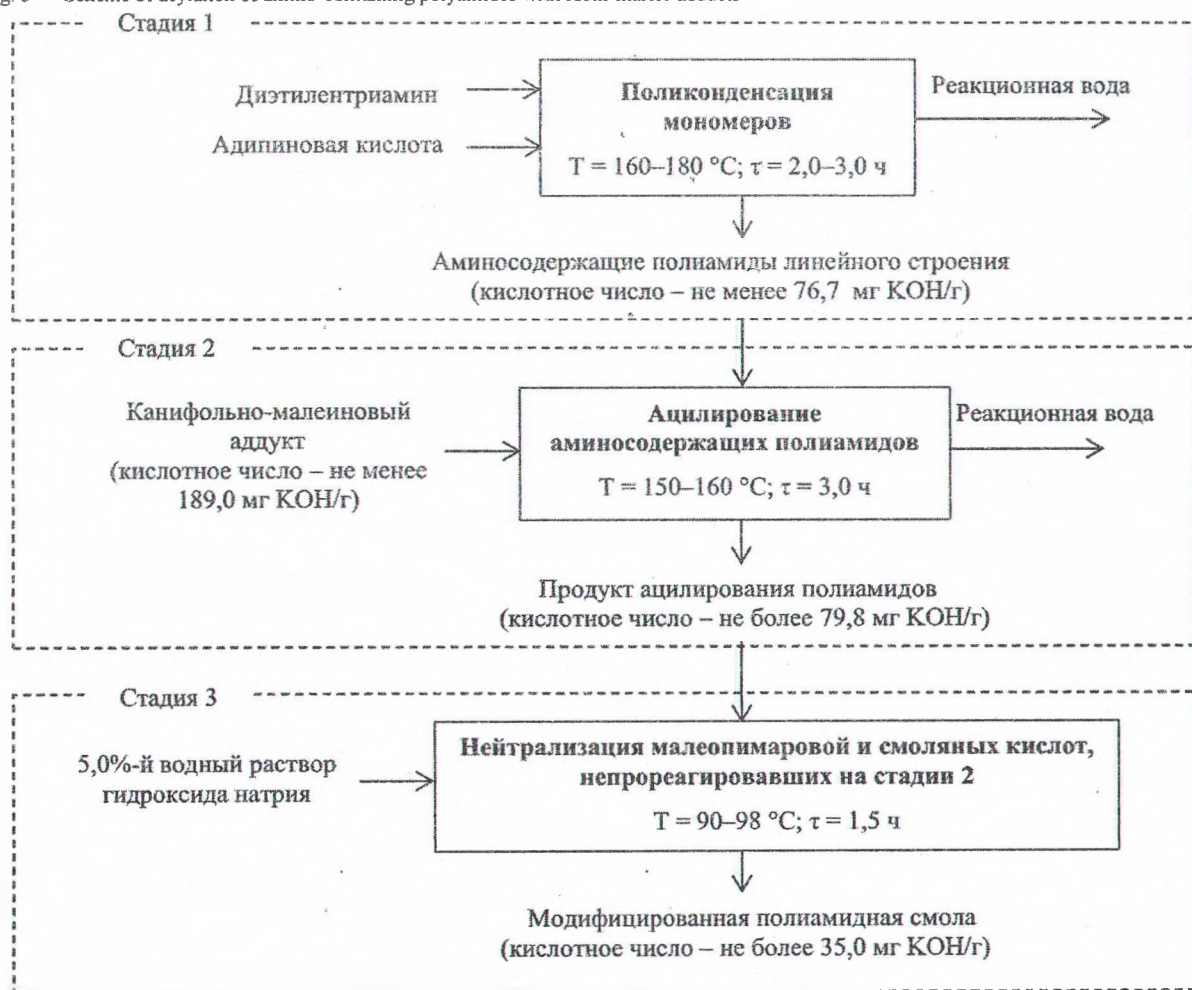


Рисунок 6 — Блок-схема и технологические режимы получения модифицированной полиамидной смолы

Fig. 6 — Block diagram and process modes for obtaining modified polyamide resin

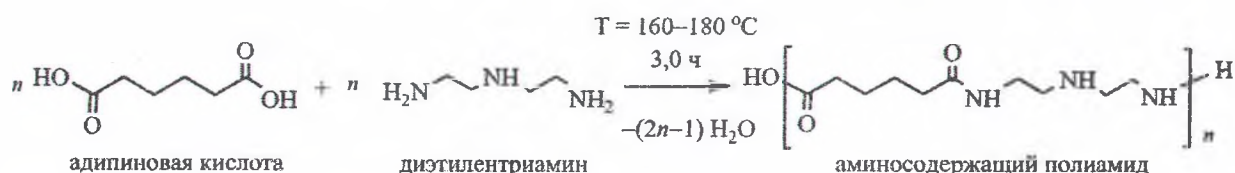


Рисунок 7 — Поликонденсация адипиновой кислоты и диэтилентриамина
Fig. 7 — Polycondensation of adipic acid and diethylentriamine

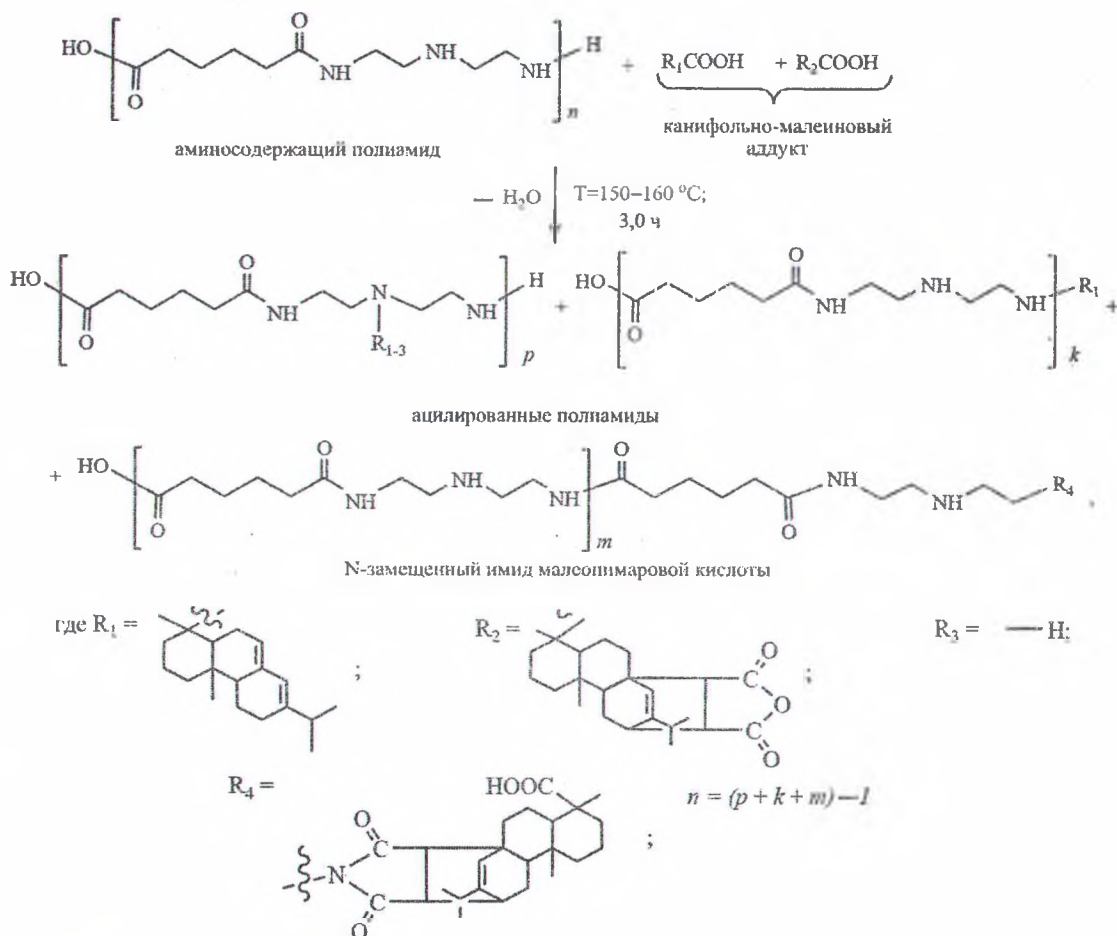


Рисунок 8 — Ацилирование аminosодержащего полиамида
Fig. 8 — Acylation of amino-containing polyamide

не менее 189,0 мг КОН/г. Это обусловлено тем, что увеличение количества модифицирующего агента (малеиновый ангидрид) приводит к последующему снижению устойчивости растворов модифицированной полиамидной смолы, что является нежелательным при ее использовании в технологии бумаги и картона.

Поскольку продукты ацилирования полиамидов обладают частичной растворимостью в воде, осуществляют нейтрализацию (стадия 3) непрореагировавших на стадии 2 малеопимаровой и смоляных кислот (рис. 9) гидроксидом натрия (в виде 5,0%-ного водного раствора) при температуре 90–98 °С и массовом соотношении продукт ацилирования полиамидов : щелочь (сухое вещество), равном 1,00 : 0,11, в течение 1,5 ч, что обеспечивает полу-

чение растворимого в воде продукта с кислотным числом, равным не более 30,0 мг КОН/г.

Вводить нейтрализующий агент целесообразно в предварительно охлажденную до 130–135 °С реакционную массу, контролируя при этом ее перемешивание. При проведении процесса нейтрализации непрореагировавшего КМА при температуре выше 98 °С происходит закипание воды, что затрудняет равномерное распределение нейтрализующего агента в объеме реакционной массы. Понижение температуры реакционной массы ниже 90 °С приводит к ее застыванию, поскольку температура размягчения продуктов ацилирования полиамидов составляет 81,5–88,5 °С (рис. 2, б, рис. 4, в). Применение нейтрализующего агента в виде раствора с концентрацией более 5,0% приводит к затруднениям

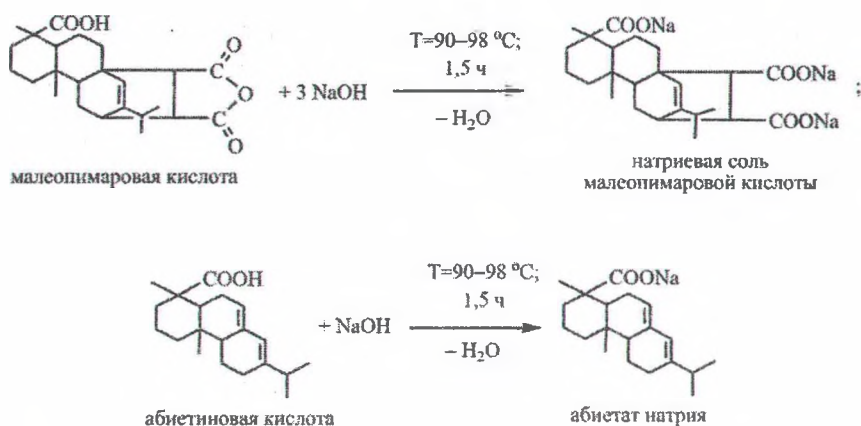


Рисунок 9 — Нейтрализация непрореагировавших малеопимаровой и смоляных кислот
Fig. 9 — Neutralization of unreacted maleopimaric and resin acids

при перемешивании реакционной массы, что связано с параллельными процессами набухания и растворения полимера.

Установленные физико-химические основы и технологические особенности процесса ацилирования полиамидов позволили усовершенствовать технологию полиамидной смолы и разработать более эффективный продукт. Принципиальными отличиями технологии модифицированной полиамидной смолы от технологии ее прототипа являются способ введения смоляных кислот в структуру полиамида (ацилирование), предварительное модифицирование канифоли малеиновым ангидридом и включение дополнительной стадии нейтрализации непрореагировавших смоляных и малеопимаровой кислот.

Модифицированная полиамидная смола — композиционный продукт. Групповой состав представлен 69,75 мас.% модифицированных полиамидов, 26,90 мас.% свободных смоляных кислот и 3,35 мас.% резинатов и малеопимарата натрия. Под понятием «модифицированные полиамиды» объединены ацилированные и имидизированные полиамиды различного строения с разной степенью ацилирования аминогрупп. Основными преимуществами модифицированной полиамидной смолы по сравнению с полиамидной смолой ПроХим DUO являются:

- амфотерный характер за счет присутствия в строении ацилированных полиамидов положительно (амино- и амидогруппы) и отрицательно (карбоксильные группы) заряженных групп, что обуславливает возможность взаимодействия со всеми компонентами бумажной массы;

- амфифильные свойства, обусловленные сочетанием в макромолекулах гидрофильной (амино- и амидогруппы, карбоксильные группы полиамида) и гидрофобной (фенантреновый скелет смоляных и малеопимаровой кислот) частей, благодаря чему смола как бифункциональное вещество способна адсорбироваться на целлюлозных волокнах и проявлять высокую эффективность гидрофобизирующего действия на бумажные массы;

- образование устойчивых коллоидных растворов с размером частиц дисперсной фазы (свободные смоляные кислоты), равным 48,40 нм, при растворении в воде, достигаемое, на наш взгляд, за счет стабилизирующего действия полиамидов, в т. ч. модифицированных, как амфотерных поверхностно-активных веществ;

- улучшенное гидрофобизирующее действие на бумажные массы за счет повышения степени ацилирования аминогрупп полимера (35,8%) и присутствия в составе продукта смоляных и малеопимаровой кислот, резинатов и малеопимарата натрия;

- отсутствие необходимости дополнительного применения импортных проклеивающих веществ (димеры алкилкетенов) для обеспечения требуемой степени гидрофобности бумаги и картона;

- эффективность гидрофобизирующего и упрочняющего действий в широком интервале pH бумажных масс (5,8–7,2).

Среди особенностей применения модифицированной полиамидной смолы в бумажных массах:

- расход для придания одновременно гидрофобности и прочности макулатурным видам бумаги и картона составляет 0,25% от а.с.в. (рис. 10);

- необходимость использования для эффективной работы электролитов, вводимых в бумажные массы после смолы.

Показано (рис. 10, а), что впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги, изготовленных с использованием модифицированной полиамидной смолы, на 18,3–84,9% выше чем у образцов бумаги, изготовленных с использованием полиамидной смолы ПроХим DUO. Упрочняющее действие, оказываемое модифицированной полиамидной смолой на бумажные массы (рис. 10, б), сопоставимо с аналогичным действием полиамидной смолы ПроХим DUO.

Использование модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,25% от а.с.в. при изготовлении образцов бумаги из макулатуры позволило улучшить их гидрофобные и физико-механические свойства на 80,9% и 19,5% соответственно.

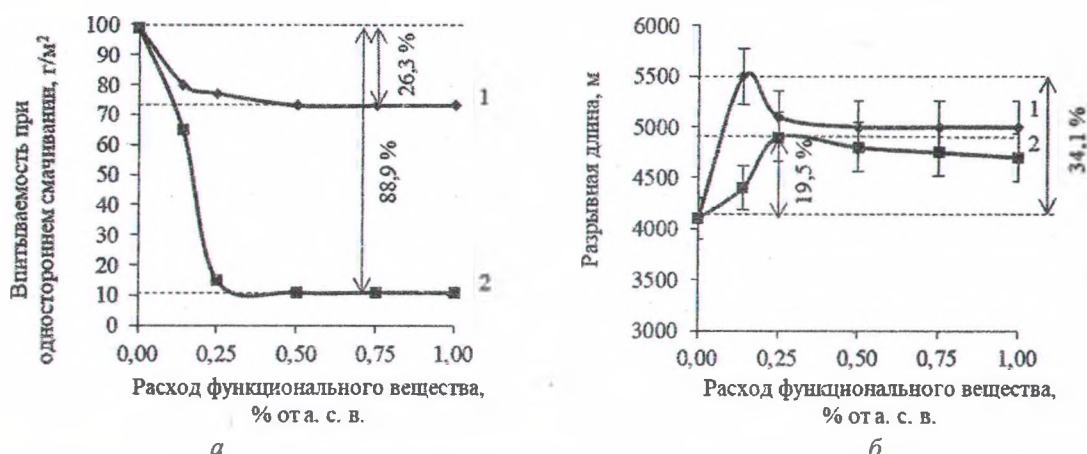


Рисунок 10 — Зависимости впитываемости при одностороннем смачивании (а) и разрывной длины (б) образцов бумаги от расходов полиамидной смолы ПроХим DUO (кривая 1) и модифицированной полиамидной смолы (кривая 2)
Fig. 10 — Dependences of absorption with one-sided wetting (a) and breaking length (б) of paper samples on the consumption of polyamide resin in ProChem DUO (curve 1) and modified polyamide resin (curve 2)

Выводы

В основе процесса получения эффективных бифункциональных веществ для бумаги и картона лежит реакция ацилирования полиамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамин смолыными и малеопимаровой кислотами КМА при температуре 150–160 °С в течение 3,0 ч. Совокупность химических реакций приводит к получению продуктов сложного состава (54,6–78,2 мас.% модифицированных полиамидов со степенью ацилирования аминогрупп, равной 16,6–57,4%, и 21,8–45,5 мас.% непрореагировавших смолыных и малеопимаровой кислот), частично растворимых в воде при 20 °С. Степень ацилирования аминогрупп полиамидов и физико-химические свойства (температура размягчения, характеристическая вязкость в метаноле) образующихся продуктов определяются строением и составом исходных веществ. Продукты ацилирования полиамидов характеризуются повышенными температурой размягчения и характеристической вязкостью по сравнению с исходными веществами.

Дополнительное введение стадии нейтрализации непрореагировавших смолыных и малеопимаровой кислот (температура 90–98 °С, продолжительность 1,5 ч) обеспечивает получение растворимой в воде модифицированной полиамидной смолы. Характерными особенностями разработанного функционального вещества являются амфотерность, амфифильность, образование устойчивых коллоидных растворов, повышенная степень ацилирования аминогрупп полиамидов смолыными и малеопимаровой кислотами (35,8%), что в совокупности обуславливает улучшение его гидрофобизирующего действия и эффективность при изготовлении бумаги и картона как в кислой, так и в нейтральной и слабощелочной средах. В отличие от прототипа (полиамидная смола ПроХим DUO) модифицированная полиамидная смола не требует дополнительного применения импортных проклеивающих веществ (димеры алкилкетенов). Однако для эффективной ее работы необхо-

димо использовать электролиты, в частности полиоксихлорид алюминия. Введение модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,25% от а.с.в. в макулатурные суспензии позволяет повысить гидрофобность и прочность изготовленных из них образцов бумаги на 80,9% и 19,5% соответственно.

Обозначения

КМА — канифольно-малеиновыми аддукт; % от а.с.в. — % от абсолютно сухого волокна.

Литература

- Мишурина О. А., Муллина Э. Р., Глазкова Я. В., Кузжугалдина З. Б., Турлина Я. В., Варнавский Д. А., Расторгуев А. Е. Химическое моделирование гидрофобных свойств поверхности упаковочного картона // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 11-2. С. 200–204.
- Тарасов С. М. Химические вспомогательные средства в производстве целлюлозных композиционных материалов : учеб.-методич. пособие. М. : МГУЛ, 2016. 36 с.
- Francolini I., Galantini L., Rea F., Di Cosimo P. Polymeric Wet-Strength Agents in the Paper Industry: An Overview of Mechanisms and Current Challenges // International Journal of Molecular Sciences, 2023, vol. 24, is. 11. doi: 10.3390/ijms24119268
- Азаров В. И., Ковернинский И. Н., Ламоткин А. И., Кермания Х. Улучшение качества композиционных материалов на основе целлюлозы. Канифольная проклейка в массе как эффективный способ улучшения качества композиционных материалов на основе целлюлозы // Лесной вестник. 1999. № 1. С. 133–135.
- Bicu I., Mustață F. Water soluble polymers from Diels-Alders adduct of abietic acid as paper additives // Macromolecular Materials and Engineering, 2000, vol. 280–281, is. 1, pp. 47–53. doi: 10.1002/1439-2054(20000801)280:1<47::AID-MAME-47>3.0.CO;2-#
- Андрюхова М. В. Упрочнение и гидрофобизация бумаги и картона полиамидной смолой на основе аминокислот смолыных кислот канифоли : дис. канд. техн. наук : 05.21.03. Минск, 2020. 193 с.
- Патент 21140 РБ, МПК C08G 69/28. Способ получения полиамидной смолы / Флейшер В. Л., Черная Н. В., Шишаков Е. П., Макарова Д. С., Андрюхова М. В., Гордейко С. А.; заявитель БГТУ. N 20140420; заявл. 30.07.2014; опубл. 30.04.2016, Бюл. № 3. 9 с.

8. Карякина М. И., Майорова Н. В., Минаева Р. Ф. Лакокра-
сочные материалы. Технические требования и контроль ка-
чества : (справочное пособие). М. : Химия, 1979. 280 с.
9. Шишонюк М. В. Высокомолекулярные соединения : учеб.
пособие. Минск : Вышэйшая школа, 2012. 535 с.
10. Schuller W. H., Lawrence R. V. Some New Derivatives of
Maleopimaric Acid // *Journal of Chemical and Engineering*,
1967, vol. 12, is. 2, pp. 267-269. doi: 10.1021/jc60033a030
11. Флейшер В. Л., Боркина Я. В. Канифольная композиция с
гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бума-
гу // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотех-
нологии, геоэкология. 2020. № 1 (229). С. 131–137.
12. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Влияние количества малеопима-
ровой кислоты на функциональные свойства полиамидной смо-
лы для бумаги // Современная целлюлозно-бумажная промыш-
ленность. Актуальные задачи и перспективные решения :
Материалы III Международной научно-технической конферен-
ции молодых учёных и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург,
8 ноября 2021 г. : Т. 1 / ред.: О. В. Федорова, А. Г. Кузнецов.
Санкт-Петербург, 2022. С. 44–48.
13. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Влияние состава полиамид-
ных смол на гидрофобные свойства бумаги // Технологии и
оборудование химической, биотехнологической и пищевой
промышленности : материалы XV Всероссийской научно-
практической конференции студентов, аспирантов и моло-
дых ученых с международным участием, Бийск, 18–20 мая
2022 г. / ред.: А. Н. Блазнов, В. В. Будаева, И. Н. Павлов.
Бийск, 2022. С. 81–84.
5. Bicu I., Mustăț F. Water soluble polymers from Diels-Alders
adduct of abietic acid as paper additives. *Macromolecular Mate-
rials and Engineering*, 2000, vol. 280-281, is. 1, pp. 47–53.
doi: 10.1002/1439-2054(20000801)280:1<47::AID-MAME47>-
3.0.CO;2-#
6. Andryukhova M. V. Uprochnenie i gidrofobizatsiya bumagi i
kartona poliamidnoy smoloy na osnove aminoamidov smolyan-
ykh kislot kanifoli. Diss. kand. tekhn. nauk [Strengthening and
hydrophobization of paper and cardboard with polyamide resin
based on aminoamides of resin acids of rosin. PhD eng. sci.
diss.]. Minsk, 2020. 193 p.
7. Fleysher V. L., Chernaya N. V., Shishakov E. P., Makarova D. S.,
Andryukhova M. V., Gordeyko S. A. Sposob polucheniya poli-
amidnoy smoly [Method for producing polyamide resin]. Patent BY,
no. 21140, 2016.
8. Karyakina M. I., Mayorova N. V., Minaeva R. F. *Lakokraso-
chnye materialy. Tekhnicheskie trebovaniya i kontrol' kachestva*
[Paints and Varnishes. Technical Requirements and Quality Con-
trol]. Moscow : Khimiya Publ., 1979. 280 p.
9. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular
compounds]. Minsk : Vyshyeyshaya shkola Publ., 2012. 535 p.
10. Schuller W. H., Lawrence R. V. Some New Derivatives of
Maleopimaric Acid. *Journal of Chemical and Engineering*, 1967,
vol. 12, is. 2, pp. 267-269. doi: 10.1021/jc60033a030
11. Fleysher V. L., Borkina Ya. V. Kanifol'naya kompozitsiya s
gidrofobiziruyushchim i uprochnyayushchim deystviem na bum-
agu [Rosin composition with hydrophobic and strengthening ef-
fect on paper]. *Trudy BGTU. Ser. 2. Khimicheskie tekhnologii,
biotekhnologii, geoekologiya* [Proceedings of BSTU. Series 2,
Chemical technologies, biotechnology, geoecology], 2020,
no. 1 (229), pp. 131–137.
12. Borkina Ya. V., Fleysher V. L. Vliyanie kolichestva malleopima-
rovoy kisloty na funktsional'nye svoystva poliamidnoy smoly
dlya bumagi [Effect of Maleopimaric Acid Amount on Function-
al Properties of Polyamide Resin for Paper]. *Materialy III
Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh
uchenykh i spetsialistov TsBP «Sovremennaya tsellyulozno-
bumazhnaya promyshlennost'. Aktual'nye zadachi i perspektivnye
resheniya»* [Proceedings of the III International scientific and
technical conference of young scientists and specialists of the
pulp and paper industry "Modern pulp and paper industry. Cur-
rent tasks and promising solutions"]. Saint-Petersburg, 2022,
vol. 1, pp. 44–48.
13. Borkina Ya. V., Fleysher V. L. Vliyanie sostava poliamidnykh
smol na gidrofobnye svoystva bumagi [The influence of polyam-
ide resin composition on the hydrophobic properties of paper].
*Materialy XV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii
studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym
uchastiem «Tekhnologii i oborudovanie khimicheskoy, bio-
tekhnologicheskoy i pishchevoy promyshlennosti»* [Proceedings
of the XV All-Russian scientific and practical conference of stu-
dents, postgraduates and young scientists with international par-
ticipation "Technologies and equipment for chemical, biotechno-
logical and food industries"]. Biisk, 2022, pp. 81–84.

References

1. Mishurina O. A., Mullina E. R., Glazkova Ya. V., Kuzhugaldin-
nova Z. B., Turlina Ya. V., Varnavskiy D. A., Rastorguev A. E.
Khimicheskoe modelirovanie gidrofobnykh svoystv poverkhnos-
ti upakovochного kartona [Chemical modeling of hydrophobic
properties of the surface of packaging cardboard]. *Sovremennye
naukomkie tekhnologii*, 2018, no. 11-2, pp. 200–204.
2. Tarasov S. M. *Khimicheskie vspomogatel'nye sredstva v pro-
izvodstve tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov* [Chemical
Auxiliaries in the Production of Cellulose Composite Materials].
Moscow : MGUL Publ., 2016. 36 p.
3. Francolini I., Galantini L., Rea F., Di Cosimo C., Di Cosimo P.
Polymeric Wet-Strength Agents in the Paper Industry: An
Overview of Mechanisms and Current Challenges. *Interna-
tional Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, is. 11.
doi: 10.3390/ijms24119268
4. Azarov V. I., Koverninskiy I. N., Lamotkin A. I., Kermanyan Kh.
Uluchshenie kachestva kompozitsionnykh materialov na osnove tsel-
lyulozy. Kanifol'naya prokleyka v masse kak effektivnyy sposob
uluchsheniya kachestva kompozitsionnykh materialov na osnove
tsellyulozy [Improving the quality of cellulose-based composite ma-
terials. Rosin sizing in the mass as an effective method for improving
the quality of cellulose-based composite materials]. *Lesnoy vestnik*
[Forest Herald], 1999, no. 1, pp. 133–135.

Поступила в редакцию 04.06.2025