

Научная статья
УДК 676.2.017.63:665.947.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.020

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА ПО РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИМ ТЕХНОЛОГИЯМ

**Светлана Аркадьевна Дашкевич¹, Светлана Александровна Гордейко²,
Наталья Александровна Герман³**

^{1–3}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹s.dawkevi4@gmail.com

²sveta_gordeiko@mail.ru

³natalka_wow@mail.ru

Аннотация

Разработанные модифицированные канифольные продукты (МКП), в отличие от аналогов ТМ и ЖМ, в структуре смоляных кислот содержат новое модифицирующее вещество (моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов) вместо моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида и обладают улучшенными (в 1,7–2,1 раза) гидрофобизирующими свойствами. Технология применения новых МКП обеспечивает снижение их расходов от 4 до 2 % и электролита в 2,5–3,5 раза за счёт смещения процесса проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Ключевые слова:

этерификация, модифицирование, нейтрализация, стабилизация, проклеивающие комплексы, гомотоагуляция, гетероадагуляция, бумага, картон, гидрофобность, прочность

Финансирование:

государственное задание по теме НИР ГБ 21-118 (задание 4.1 по ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», подпрограмма «Лесохимия-2»).

Для цитирования:

Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Герман Н. А. Получение новых модифицированных канифольных продуктов и применение их для гидрофобизации бумаги и картона по ресурсосберегающим технологиям // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 130–136. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.020.

Original article

THE PRODUCTION OF NEW MODIFIED ROSIN PRODUCTS AND THEIR APPLICATION FOR THE HYDROPHOBIZATION OF PAPER AND CARDBOARD ON RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES

Svetlana A. Dashkevich¹, Svetlana A. Gordeiko², Natalia A. German³

^{1–3}Educational institution "Belarusian State Technological University", Minsk, Republic of Belarus

¹s.dawkevi4@gmail.com

²sveta_gordeiko@mail.ru

³natalka_wow@mail

Abstract

The developed modified rosin products (MCP), unlike analogues of TM and LM, contain a new modifying substance in the structure of resin acids (monoesters of maleic anhydride and higher fatty alcohols) instead of monoethylcellose maleinate and maleic anhydride and have improved (by 1.7–2.1 times) hydrophobic properties. The technology of using new MCPs ensures a reduction in their costs from 4 to 2% and electrolyte by 2.5–3.5 times due to the shift of the sizing process from the traditional homocoagulation mode to a more efficient heteroadagulation mode.

Keywords:

esterification, modification, neutralization, stabilization, sizing complexes, homocoagulation, heteroadagulation, paper, cardboard, hydrophobicity, strength

Funding:

the state task on the topic of research GB 21-118 (task 4.1 on the State Scientific Research Institute "Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry", subprogram "Forest Chemistry-2").

For citation:

Dashkevich S. A., Gordeiko S. A., German N. A. The production of new modified rosin products and their application for the hydrophobization of paper and cardboard on resource-saving technologies // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 15, No. 1. P. 130–136. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.020.

Введение

Модифицированные канифольные продукты (МКП), в отличие от синтетических, являются универсальными проклеивающими материалами [1–3], поскольку способны оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, изготовленные не только из первичных волокнистых полуфабрикатов (различных видов целлюлозы), но и из вторичных (разнообразных марок макулатуры). Основным недостатком синтетических материалов [4], полученных на основе димеров алкилкетенов и представляющих собой эмульсии АКД различного состава (имеют торговые марки Flousize-200, Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150 HP и др.), является их избирательность (проявляют эффективность только в целлюлозных суспензиях).

Однако применение известных нейтральных МКП в технологии гидрофобизации бумаги и картона в кислой среде (рН 4,8–5,2) основано на протекании процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции. Это приводит не только к вынужденному повышению расходов МКП и электролита в 1,5–3,0 раза, но и к необходимости дополнительного применения упрочняющих веществ.

Предварительно проведенные нами исследования [1–3, 5] показали, что перспективным способом гидрофобизации бумаги и картона с использованием МКП по ресурсосберегающей технологии является способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в новый режим гетероадагуляции. Это можно обеспечить путём изменения структуры модифицированных смоляных кислот канифоли, с помощью снижения размеров проклеивающих комплексов от 4500–6000 до 180–200 нм и повышения их электрокинетического потенциала от +(5–10) до +(35–50) мВ. В этом случае достигается равномерность распределения мелкодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов на поверхности волокон (целлюлозных — отрицательно заряженных; макулатурных — электронеутральных), уменьшается толщина гидрофобной плёнки и обеспечивается ее «непрерывность», улучшается гидрофобность бумаги и картона и максимально сохраняется их первоначальная прочность.

Целью данной работы являлось разработка технологии получения новых видов МКП (нейтральных и высокосмоляных) и изучение их влияния на гидрофобность и прочность образцов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Результаты исследований

Получение новых видов МКП (нейтральных и высокосмоляных) основано на последовательном осуществлении процессов этерификации, модифицирования, нейтрализации и стабилизации.

Этерификация (процесс 1) обеспечивает получение новых видов модифицирующих веществ в виде моно- и диэфиров малеинового ангидрида (МА) (ТУ 6-09-26-88) и высших жирных спиртов (ВЖС) (X_1) фракций C_{10} – C_{18} и C_{12} – C_{14} (ГОСТ 13937-86) с общей рациональной формулой R^1OH . Соотношение МА:ВЖС (X_2 , мас. %) изменяли от 0,9:1,0 до 1,0:2,0, температуру (X_3 , °C) увеличивали от 95 до 160 °C и продолжительность (X_4 , мин) повышали от 90 до 140 мин. Моно- и диэфиры отличались физико-химическими свойствами (табл. 1), которые характеризовали кислотным (КЧ, мг КОН/г) и эфирным (ЭЧ, мг КОН/г) числами и плотностью (Π , г/см³).

Из табл. 1 видно, что получению моноэфиров и диэфиров способствуют факторы X_1 – X_4 .

Модифицирование (процесс 2). Смоляные кислоты талловой канифоли (ГОСТ 14201-83), имеющие структурную формулу $C_{19}H_{29}COOH$, модифицировали моно- и диэфирами. Структура и свойства полученных продуктов зависят от вида модифицирующего вещества и его содержания в реакционной смеси (X_5 , мас. %), температуры (X_6 , °C) и продолжительности реакции (X_7 , мин). Процесс модифицирования проводили при повышении X_5 от 6 до 25 мас. %, X_6 — от 180 до 205 °C и X_7 — от 60 до 120 мин. В табл. 2 представлены свойства лучших образцов МКП. Полученные аддукты содержали две-три карбоксильные группы, в то время как аналоги ТМ и ЖМ — одну.

Таблица 1

Влияние условий процесса этерификации (X_1 – X_4)
на вид новых модифицирующих веществ и их физико-химические свойства

Номер образца	Условия процесса этерификации				Модифицирующие вещества			
	X_1	X_2	X_3	X_4	Вид	Физико-химические свойства		
						КЧ	ЭЧ	П
Образец 1	C_{10} – C_{18}	0,9:1,0	95	90	Моно-эфир	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
Образец 4	C_{12} – C_{14}	0,9:1,0	100	100		150,6	206,3	0,965
Образец 5		1,0:1,0	120	120		172,0	160,4	0,972
Образец 6		1,1:1,0	130	140		203,7	129,2	0,985
Образец 7	C_{10} – C_{18}	1,0:1,5	120	90	Диэфир	88,3	163,4	0,886
Образец 8		1,0:1,7	130	110		80,6	152,7	0,892
Образец 9		1,0:2,0	140	130		75,1	143,3	0,900
Образец 10	C_{12} – C_{14}	1,0:1,5	120	100		78,6	204,2	0,888
Образец 11		1,0:1,7	140	120		70,5	190,6	0,904
Образец 12		1,0:2,0	160	140		65,4	186,9	0,910

Таблица 2

Влияние моно- и диэфиров МА и ВЖС и условий процессов модифицирования (X_5 – X_7)
и нейтрализации (X_8) на вид и физико-химические свойства новых МКП

Номер образца МКП	Условия процесса модифицирования (X_5 – X_7)				Нейтрализация	Новые МКП		
	Вид модифицирующего вещества	X_5	X_6	X_7	X_8	Вид	Физико-химические свойства	
							$C_{\text{сух}}$	$C_{\text{своб}}$
МКП 1	Моноэфир (образец 1)	15	190	60	Частичная	Высокосмоляной	60,1	42,1
МКП 2					Полная	Нейтральный	50,3	13,5
МКП 3	Моноэфир (образец 2)	20	190	60	Частичная	Высокосмоляной	58,2	34,4
МКП 4					Полная	Нейтральный	52,5	12,5
МКП 5	Моноэфир (образец 5)	15	200	90	Частичная	Высокосмоляной	59,4	39,6
МКП 6					Полная	Нейтральный	53,6	10,7
МКП 7	Диэфир (образец 9)	15	190	60	Частичная	Высокосмоляной	48,9	38,6
МКП 8					Полная	Нейтральный	46,7	12,7
МКП 9	Диэфир (образец 12)	20	200	90	Частичная	Высокосмоляной	50,0	40,9
МКП 10					Полная	Нейтральный	49,3	14,3

Нейтрализация (процесс 3) карбоксильных групп модифицированных смоляных кислот едким натром (ГОСТ Р55064-2012) осуществлялась для полного или частичного перевода –COOH в натриевую форму –COONa. Для этого изменяли содержание едкого натра (X_8 , мас. %) в реакционной смеси. Это позволило получить новые МКП (нейтральные и высокосмоляные) (см. табл. 2), отличающиеся содержанием сухих веществ ($C_{\text{сух}}$, %) и свободных смоляных кислот ($C_{\text{своб}}$, %).

Установлено, что новые виды нейтральных (образцы 2, 4, 6, 8 и 10) и высокосмоляных МКП (образцы 1, 3, 5, 7 и 9) представляли собой пастообразные продукты ($46,7 \leq C_{\text{сух}} \leq 60,1$ %). Аналогичным агрегатным состоянием обладают известные нейтральные аналоги ТМ и ЖМ. Применение новых продуктов для гидрофобизации бумаги и картона являлось идентичным известным аналогам: сначала их смешивали с водой и получали канифольные эмульсии (КЭ), содержащие сухие вещества в количестве 2–5 %, а затем дозировали КЭ в волокнистые суспензии в необходимом количестве. На завершающей стадии применения КЭ осуществлялось образование проклеивающих комплексов путём введения в дисперсные системы требуемых количеств электролита.

Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в разработанных МКП (нейтральных (а) и высокосмоляных (б)), представлены на рис. 1. Они отличаются от структуры известных нейтральных аналогов (рис. 2): ТМ (а) и ЖМ (б).

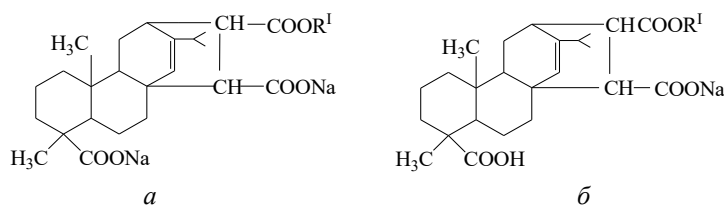


Рис. 1. Структуры новых видов модифицированных смоляных кислот, присутствующих в нейтральных (а) и высокосмоляных (б) МКП

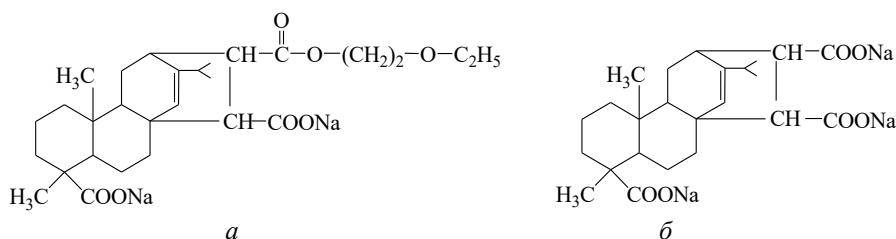


Рис. 2. Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в известных нейтральных аналогах ТМ (а) и ЖМ (б)

Из табл. 2 видно, что при полной нейтрализации модифицированных смоляных кислот, присутствующих в новых видах МКП, содержание свободных смоляных кислот не превышало 14,3 % ($C_{\text{своб}} \leq 14,3$ %), а при частичной — $34,4 \leq C_{\text{своб}} \leq 42,1$ %. Разработанный процесс нейтрализации придаёт разработанным МКП универсальность за счёт расширения возможности их применения для проклейки волокнистых суспензий. Нейтральные МКП предназначены для проклейки в кислой (рН 4,8–5,2), высокосмоляные — в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Стабилизация (процесс 4) частиц дисперсной фазы позволила повысить агрегативную устойчивость 2–5 %-х высокосмоляных канифольных эмульсий КЭ (табл. 3) и, по сравнению с нейтральными аналогами ТМ и ЖМ, улучшить их гидрофобизирующее действие на бумагу и картон (рис. 3). Аналогичные данные получены для образцов нейтральных МКП и приготовленных на их основе КЭ; отличие состояло в физико-химических свойствах и условиях гидрофобизации бумаги и картона. В качестве стабилизирующих веществ использовали крахмалы: нативный (ГОСТ Р 53876-2010) и модифицированный (ТУ ВУ 812000247.007-2013), казеинат аммония (ТО РБ 00280198-01297), лаурилсульфат натрия (ГОСТ Р 50472-93) и латексную дисперсию Sturofan 5590F (BASF, Германия). Содержание этих веществ в дисперсных системах изменяли от 0,5 до 20,0 мас. %.

В табл. 3 представлены сведения об условиях получения и физико-химических свойствах лучших образцов МКП и КЭ. Аналогичные исследования проведены при получении разработанных нейтральных МКП и КЭ.

Таблица 3

Физико-химические свойства образцов разработанных высокосмоляных МКП и КЭ
в зависимости от природы стабилизирующего вещества и его концентрации (C , мас. %)

Номер образца МКП	Стабилизирующее вещество		Физико-химические свойства				
			Высокосмоляные МКП			Высокосмоляные КЭ	
	Природа	C , мас. %	$C_{\text{сух}}$, %	$C_{\text{своб}}$, %	КЧ, мг КОН/г	pH	Агрегативная устойчивость
13a	ПАВ	1,0	48,6	34,7	151,0	8,5	Высокая
13		2,0	44,9	33,2	152,4	8,3	
4		3,0	55,4	28,5	148,3	8,7	
16		4,0	62,7	36,6	152,6	8,9	Средняя
11	Латексная дисперсия	1,0	63,8	30,0	145,8	8,1	Высокая
15		1,5	66,0	31,8	153,3	8,2	
12		2,0	64,2	29,5	150,7	8,2	Средняя
5		2,5	65,8	25,1	150,9	8,4	
14	Казеинат аммония	16,0	49,6	38,0	156,0	9,1	Высокая
10		19,0	50,4	38,4	150,6	9,5	
12a	—	—	60,3	29,7	150,3	8,5	Отсутствует

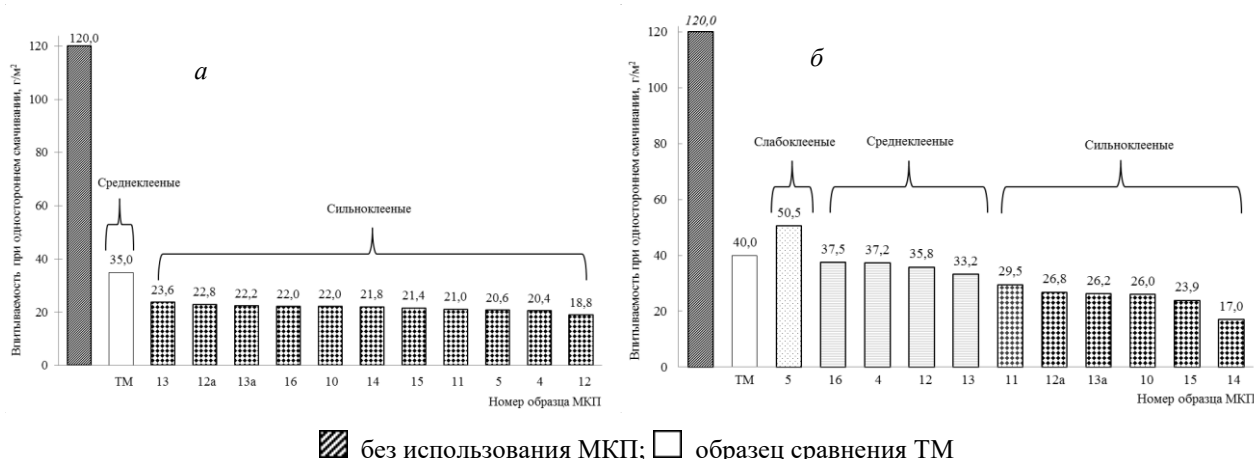


Рис. 3. Впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги и элементарных слоёв картона при использовании аналога ТМ и образцов новых МКП в количестве 4 и 2 % (а и б соответственно)

Из табл. 3 видно, что вид стабилизирующего вещества и содержание его в дисперсной системе влияет на свойства новых видов МКП и полученных на их основе высокосмоляных КЭ. Установлено, что использование стабилизирующих веществ способствует дополнительному введению в структуру модифицированных смоляных кислот аминных, амидных и эфирных групп. Это улучшает гидрофобизирующие свойства разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных). Установлено, что моноэфиры по своей эффективности превосходят диэфиры.

Применение разработанных МКП по ресурсосберегающим технологиям основано на снижении содержания расходов МКП от 4 до 2 % (см. рис. 3), а следовательно, и электролита в 2,5–3,5 раза.

Установлено, что использование разработанных МКП позволило уменьшить впитываемость при одностороннем смачивании (ВПИТ), по сравнению с аналогами ТМ и ЖМ, от 35,0–40,0

до 17,0–29,5 г/м² (в 1,7–2,1 раза) и за счёт этого повысить сортность бумаги и картона благодаря переводу их из категории среднелепных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50$ г/м²) в категорию сильнотепных ($\text{ВПИТ} \leq 30$ г/м²).

Главным достоинством применения новых видов МКП (нейтральных и высокосмоляных) для гидрофобизации бумаги и картона, если сравнивать с аналогами ТМ и ЖМ (нейтральных), является смещение процесса проклейки и традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Подтверждением этого положительного эффекта являлось не только улучшение гидрофобности бумаги и картона в 1,7–2,1 раза (см. рис. 3), но и повышение их прочности (рис. 4), о чём свидетельствует увеличение разрывной длины в 1,3–1,4 раза.

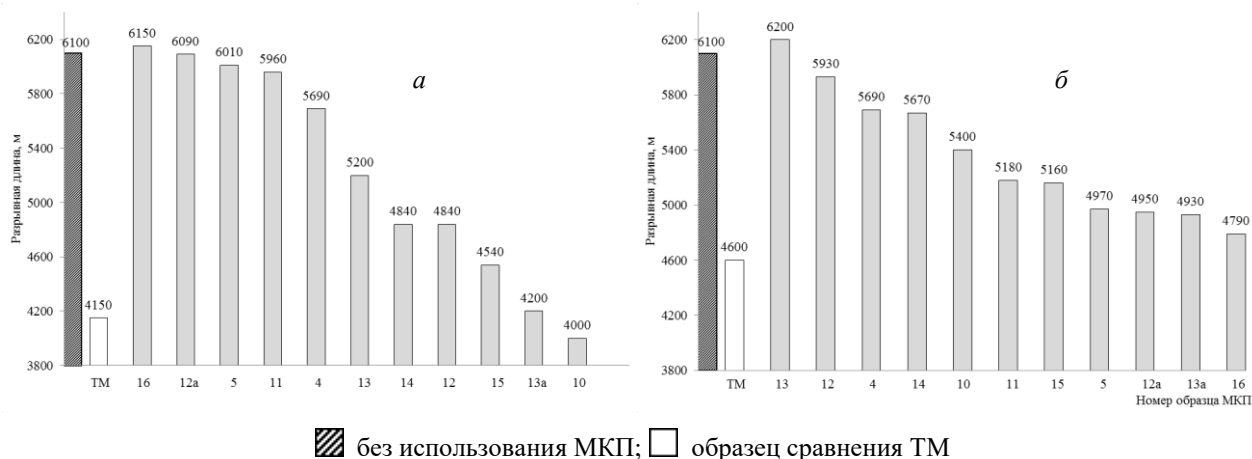


Рис. 4. Разрывная длина образцов бумаги и элементарных слоёв картона при использовании аналога ТМ и образцов новых видов МКП в количестве 4 и 2 % (а и б соответственно)

Подтверждено, что замена традиционно применяемых ТМ и ЖМ на новые виды МКП в технологии клееных видов бумаги и картона способствовала повышению разрывной длины от 4150–4600 до 5200–6200 м (в 1,3–1,4 раза) и максимальному сохранению их первоначальной прочности (6100 м). Это позволило исключить дополнительное использование упрочняющих веществ.

Установлено, что положительные эффекты по улучшению гидрофобности и прочности достигались при использовании не только первичных волокнистых полуфабрикатов (рис. 3 и 4) — для целлюлозы (ГОСТ 14940-96, ГОСТ 11208-82, ГОСТ 28172-89 и др.), но и для вторичных — макулатуры (ГОСТ 10700-97).

Таким образом, получение новых видов нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов основано на последовательном осуществлении процессов этерификации, модифицирования, нейтрализации и стабилизации. Замена известных модифицирующих веществ (моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида) на новые (моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций C₁₀–C₁₈ или C₁₂–C₁₄) способствовала улучшению (в 1,7–2,1 раза) гидрофобизирующих свойств МКП по сравнению с известными аналогами ТМ и ЖМ. Это позволило уменьшить расходы МКП от 4 до 2 %, а следовательно, и электролита в 2,5–3,5 раза за счёт смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Прочность клееных видов бумаги и картона при этом повышалась в 1,3–1,4 раза по сравнению с существующей технологией гидрофобизации бумаги и картона, что дополнительно позволило исключить использование упрочняющих веществ.

Список источников

1. Исследование гидрофобизирующего действия разработанных канифольных эмульсий на бумагу и картон / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Сер. 2. 2023. № 1 (265). С. 55–61.
2. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор) / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Сер. 2. 2023. № 1 (265). С. 36–64.
3. 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.
4. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: ГТУРП, 2013. 151 с.
5. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard // Лесной журнал. 2019. № 5. С. 188–193.

References

1. Chernaya N. V., German N. A., Chernysheva T. V., Misjurov O. A., Dashkevich S. A. Issledovanie gidrofobizirujushhego dejstviya razrabotannyh kanifol'nyh jemul'sij na bumagu i karton [Study of the hydrophobizing action of the developed rosin emulsions on paper and cardboard]. *Trudy BGTU. Himicheskie tehnologii, biotehnologii, geojekologija* [Proceedings of BSTU. Chemical technologies, biotechnologies, geocology], 2023, No. 1, pp. 55–61. (In Russ.).
2. Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashhkevich S. A., Misjurov O. A. Povyshenie jeffektivnosti proklejki voloknistyh suspenzij v nejtral'noj i slaboshhelochnoj sredah (obzor) [Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review)]. *Trudy BGTU. Himicheskie tehnologii, biotehnologii, geojekologija* [Proceedings of BSTU. Chemical technologies, biotechnologies, geocology], 2023, No. 1, pp. 36–64. (In Russ.).
3. Chernaya N. V. Konceptual'noe razvitie teorii i tehnologii proklejki bumagi i kartona gidrodispersijami modifitsirovannoj kanifoli v rezhime geteroadaguljatsii peptizirovannyh chastic [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 tekhnologiya* [Polymer materials and technologies], 2015, Vol. 1, No. 1, pp. 76–90. (In Russ.).
4. Khovansky V. V., Dubovij V. K., Keizer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. Saint Petersburg, GTURP Publ., 2013, 151 p.
5. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard. *Lesnoy zhurnal* [Forestry Journal], 2019, No. 5, pp. 188–193.

Информация об авторах

С. А. Дашкевич — магистрант;

С. А. Гордейко — кандидат технических наук, доцент;

Н. А. Герман — кандидат технических наук, старший преподаватель.

Information about the authors

S. A. Dashkevich — Master's Degree Student;

S. A. Gordeiko — PhD (Engineering), Associate Professor;

N. A. Herman — PhD (Engineering), Senior Lecturer.

Статья поступила в редакцию 19.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 19.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.