

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 676.024.741.04

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-302-316>

Поступила в редакцию 06.04.2022

Received 06.04.2022

Н. В. Черная, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ОСОБЕННОСТИ КОАГУЛИРУЮЩЕГО И ПЕПТИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
СЛАБО- И СИЛЬНООСНОВНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА КАНИФОЛЬНЫЕ ЭМУЛЬСИИ**

Аннотация. Впервые показано, что катионные полиэлектролиты (слабоосновной (полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (ППЭС)) и сильноосновные (полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) и сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА)), широко используемые в технологии бумаги и картона в качестве флокулянтов (существующая технология), дополнительно участвуют в процессах коагуляции и пептизации (предлагаемая технология). Установлено, что коагулирующая способность полиэлектролитов уменьшается в ряду СА МХ ДМАПА > ПДМДААХ > ППЭС, а пептизирующая способность, наоборот, увеличивается. Пептизирующиеся коагуляты, размер и ξ -потенциал которых не превышает 5200 нм и +15 мВ соответственно, образуются в присутствии ППЭС, когда его содержание в дисперсной системе не превышает 0,15 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы канифольной эмульсии (КЭ). Пептизирующиеся коагуляты образуются в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции КЭ (предлагаемая технология), когда соотношение КЭ : электролит находится в диапазоне от 1 : 0,3 до 1 : 0,6, в то время как при повышенном содержании электролита в дисперсной системе (существующая технология), находящемся в диапазоне 1 : 2,4 до 1 : 3,0, коагуляционный процесс протекает во второй области (образовавшиеся коагуляты являются электронеутральными и крупнодисперсными (размер превышает 5200 нм) и не способны пептизироваться). Процесс пептизации протекает в дисперсной системе «КЭ (1,0 мас. ч.) – ППЭС (0,04 мас. ч.) – электролит (0,6 мас. ч.)». Присутствие ППЭС способствует повышению ξ -потенциала пептизированных частиц от +35 до +50 мВ. В отличие от коагулятов такие частицы обеспечивают смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Следствием этого является повышение гидрофобности и прочности бумаги (картона) на 29–36 и 28–38 % соответственно, а также улучшение печатных свойств мелованной продукции на 12–15 %.

Ключевые слова: коагуляция, пептизация, гетероадагуляция, гомокоагуляция, бумага, картон, гидрофобность, прочность, печатные свойства

Для цитирования. Черная, Н. В. Особенности коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильноосновных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии / Н. В. Черная, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 302–316. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-302-316>

N. V. Chornaya, O. A. Misurov, S. A. Dashkevich*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***FEATURES OF THE COAGULATING AND PEPTIZING ACTION OF WEAKLY BASIC
AND STRONGLY BASIC CATIONIC POLYELECTROLYTES ON ROSIN EMULSIONS**

Abstract. It has been shown for the first time that cationic polyelectrolytes (weakly basic (polyamide-polyamine-epichlorohydrin resin (PPER)) and strongly basic (polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) and copolymer of acrylamide with methylene chloride dimethylaminopropylacrylamide (CA MC DMAPA)), widely used in paper and cardboard technology as flocculants (existing technology), additionally participate in the processes of coagulation and peptization (proposed technology). It has been established that the coagulating ability of polyelectrolytes decreases in the series CA MC DMAPA > PDMDAAC > PPER, while the peptizing ability, on the contrary, increases. Peptizable coagulants with the size and ξ -potential that do not exceed 5200 nm and +15 mV, respectively, are formed in the presence of PPER, when its content in the dispersed system does not exceed 0.15 parts by weight / parts by weight of the dispersed phase of the rosin emulsion (RE). The first region of electrolytic coagulation RE (proposed technology) corresponds to the ratio of RE : electrolyte in the range from 1 : 0.3 to 1 : 0.6, while with an increased content of electrolyte in the dispersed system (existing technology), which is in the range of 1 : 2.4 to 1 : 3.0, the coagulation process proceeds in the second region (the resulting coagulants are electrically neutral and coarse (size exceeds 5200 nm) and are not able to peptize). The peptization process proceeds in the dispersed system “RE (1.0 wt. parts) – PPER (0.04 wt. parts) – electrolyte (0.6 wt. parts)”. The presence of PPER promotes an increase in the ξ -potential of peptized particles from +35 to +50 mV. Unlike coagulants, such particles provide a shift in the sizing process from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroadagulation. This results in an increase in the hydrophobicity and strength of paper (cardboard) by 29–36 and 28–38 %, respectively, as well as in an improvement in the printing properties of coated products by 12–15 %.

Keywords: coagulation, peptization, heteroadagulation, homocoagulation, paper, cardboard, hydrophobicity, strength, printing properties

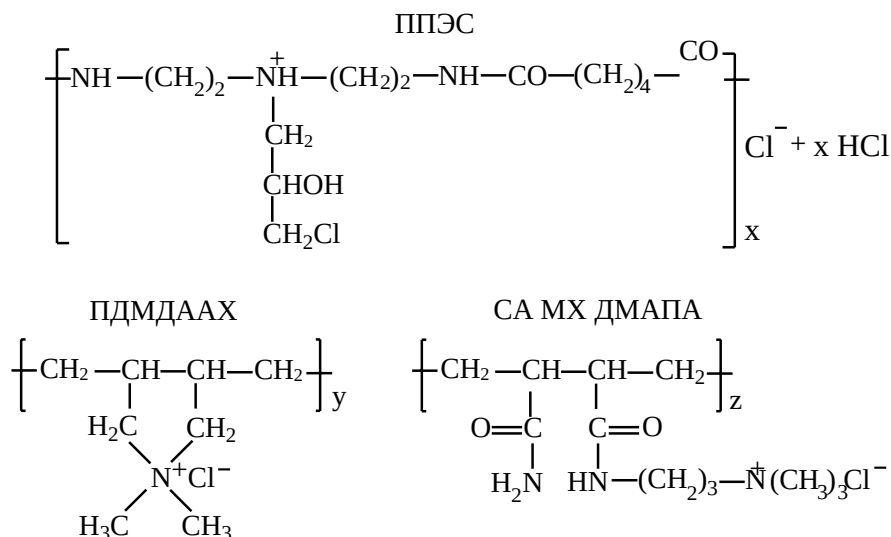
For citation. Chornaya N. V., Misuyurov O. A., Dashkevich S. A. Features of the coagulating and peptizing action of weakly basic and strongly basic cationic polyelectrolytes on rosin emulsions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 302–316 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-302-316>

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажного производства характеризуется постоянным наращиванием объемов выпускаемых высококачественных видов бумаги и картона. Повышенным потребительским спросом пользуются клееные (обладают улучшенной гидрофобностью и высокой прочностью) и мелованные (имеют высокие печатные свойства) виды продукции, отличающиеся свойствами и областью применения. Бумага и картон приобретают необходимую гидрофобность за счет присутствия в их структуре проклеивающих комплексов, а печатные свойства – благодаря нанесенному на их поверхность мелованного покрытия. В обоих случаях достигаемые положительные эффекты существенно зависят от состава бумажных масс и полученных из них клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Клеевые виды бумаги и картона изготавливают из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов [1]. К полученным волокнистым суспензиям последовательно добавляют канифольную эмульсию (нейтральную или высокосмоляную), электролит (содержит гидросоединения алюминия) и катионный полиэлектролит (слабоосновной или сильноосновной).

По существующей технологии, когда используют канифольную эмульсию (далее – КЭ) и электролит, формируются проклеивающие комплексы, представляющие собой крупнодисперсные электронейтральные коагуляты [2]. Однако электролитная коагуляция приводит к тому, что процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции [3]. В этом случае коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон. Коагуляты, находящиеся на поверхности волокон, препятствуют сближению волокон. Они снижают эффективность процесса связеобразования в структуре бумаги (картона) и уменьшают их прочность [4].

Поскольку процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими [5–12], то для компенсации потери первоначальной прочности у клеевых видов бумаги (картона) применяют различные полимерные соединения [13–16], оказывающие упрочняющее действие на их структуру. К перспективным соединениям относятся катионные полиэлектролиты (слабоосновные и сильноосновные) [17, 18]. Дополнительно они участвуют в процессе флокуляции [19, 20], что способствует повышению степени удержания мелких волокон (мельштоффа) в структуре бумаги и картона [21–25]. Среди большого разнообразия широко применяемых катионных полиэлектролитов обращают на себя внимание полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (далее – ППЭС), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (далее – ПДМДААХ) и сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (далее – СА МХ ДМАПА). Они отличаются степенью полимеризации, физико-химическими свойствами и структурой:



Полиэлектролит ППЭС является слабоосновным, а ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА – сильно-основными.

Однако до настоящего времени не рассматривалась возможность участия катионных полиэлектролитов в процессах коагуляции КЭ и пептизации (деагрегирования) коагулятов. Поэтому нерешенной научной проблемой при использовании КЭ (нейтральных и высокосмоляных) в присутствии катионных полиэлектролитов является проблема смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Сущность этого режима, как установлено нами [26], для дисперсных систем, не содержащих катионный полиэлектролит, заключается в том, что роль проклеивающих комплексов выполняют не крупнодисперсные электронейтральные коагуляты (существующая технология), а мелкодисперсные положительно заряженные пептизированные частицы (разработанная технология). Последние способны равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Следствием этого является, во-первых, повышение эффективности использования КЭ, о чем свидетельствует повышение гидрофобности и прочности клееных видов бумаги и картона и, во-вторых, улучшение печатных свойств мелованной продукции.

Отсутствие информации о влиянии катионных полиэлектролитов на процессы коагуляции КЭ и пептизации обуславливает необходимость проведения исследования в этом направлении с научной и практической точек зрения.

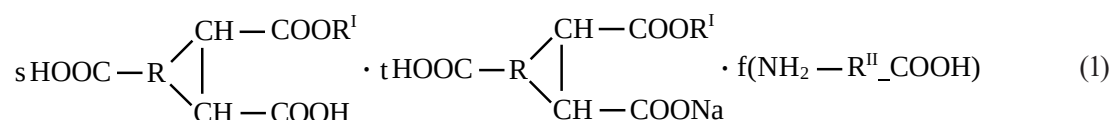
Предметом исследования являлся процесс образования проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц), протекающий в дисперсных системах «КЭ–катионный полиэлектролит», «КЭ–электролит» и «КЭ–катионный полиэлектролит–электролит».

Цель исследования – изучение коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильно-основных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) и свойства проклеивающих комплексов.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи: изучена кинетика коагуляции КЭ в присутствии катионных полиэлектролитов (слабоосновного ППЭС и сильно-основных ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА); проведена сравнительная оценка их коагулирующего действия на КЭ; определены степень агрегирования коагулюмов и исследована способность коагулятов к пептизации; установлены закономерности влияния ППЭС на ξ -потенциал проклеивающих комплексов; разработан состав дисперсной системы, содержащей КЭ, катионный полиэлектролит и электролит, обеспечивающий увеличение ξ -потенциала пептизированных частиц от +35 до +50 мВ и способствующий одновременному повышению гидрофобности и прочности клееных видов бумаги и картона и улучшению их печатных свойств.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись дисперсные системы «КЭ–катионный полиэлектролит», «КЭ–электролит» и «КЭ–катионный полиэлектролит–электролит», отличающиеся составом и видом сформировавшихся проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц) и полученные с их использованием образцы клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Исследуемые КЭ (нейтральная ТМ и высокосмоляная ТМВС-2Н) содержали частицы дисперсной фазы, сформированные из свободных (С) и нейтрализованных (Н) модифицированных смоляных кислот талловой канифоли. КЭ имели концентрацию 0,02 %. Их получали разбавлением водой пастообразных канифольных продуктов марок ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95) и ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97). В качестве модифицирующих веществ использовали моноэтилцеллюлозовмалеинат (для ТМ) и моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции C₁₂–C₁₈ (для ТМВС-2Н). Частицы дисперсной фазы ТМВС-2Н дополнительно стабилизированы казеинатом аммония. Структурные формулы исследуемых КЭ отличались видом модифицирующего вещества R^I и степенью нейтрализации карбоксильных групп (С = 5 % и Н = 95 % для ТМ и С = 60 % и Н = 40 % для ТМВС-2Н). Структурная формула модифицированных смоляных кислот, например ТМВС-2Н [2], имеет вид:



где R – радикал смоляной кислоты $-C_{19}H_{29}$; R^I – радикал моноэфира малеинового ангидрида и высших алифатических n -спиртов фракции $C_{12}-C_{18}$; R^{II} – радикал казеината аммония $-C_5H_9$.

Частицы дисперсной фазы ТМ и ТМВС-2Н имели средний диаметр (d_0) 180 и 190 нм и отрицательный ξ -потенциал (ξ_0), который составлял -30 и -25 мВ соответственно. Они представляли собой мицеллы [2] следующего строения:



где R^{III} – радикал модифицированной смоляной кислоты; $[R^{III}(\text{COOH})_2]_s tR^{III}(\text{COO}^-)_2 f(\text{NH}_2-R^{II}-\text{COO}^-)$ – состав ядра; $(t/2 + f - d)\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в адсорбционном слое; $d\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в диффузном слое.

Катионные полиэлектролиты ППЭС (продукт Водамин-115 по ТУ РБ 300041455.021-2001), ПДМДААХ (продукт ВПК-402 по ТУ 2227-184-00203312-98) и СА МХ ДМАПА (продукт Праестол-630 ВС по ТУ 2216-001-40910172) имели молекулярную массу $1,1 \cdot 10^4$, $4,3 \cdot 10^5$ и $6,8 \cdot 10^6$ у. е. соответственно. Приготовленные растворы были одинаковой концентрации, которая составляла 0,001 %.

Раствор электролита получали разбавлением водой сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85) до концентрации 0,5 %. При pH 4,3 в нем присутствовали гидроксоосоединения алюминия [27] в виде $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (85 %), 10 % $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (10 %) и 5 % $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (5 %).

Величину ξ -потенциала частиц дисперсной фазы исходных КЭ и полученных на их основе проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц) находили на анализаторе заряда частиц CAS (Германия). Дисперсность проклеивающих комплексов определяли на растровом электронном микроскопе JSM-5610 LV (JEOL Ltd, Япония). Турбидиметрические исследования проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2 по стандартной методике [28]. Кинетику коагуляции КЭ изучали по изменению оптической плотности D . Время наблюдения t увеличивали от 1 до 110 мин. Сначала рассчитывали значения мутности для исследуемых дисперсных систем по формуле $\tau = 2,3 \cdot D/L$ [28], а затем начальную скорость коагуляции W_n и пороги коагуляции (медленной γ_m и быстрой γ_6).

Для исследуемых дисперсных систем по стандартной методике, основанной на теории М. Смолюховского [29], определяли скорость агрегирования коагулюмов в установленный момент времени t_i , содержание частиц первого N_1 и более высоких (N_2, N_3, \dots, N_{19}) порядков, время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$, процентное содержание «частиц» различного порядка N_m , %, где $m = 1, 2, \dots, k$ в заданный момент времени t_i , а также время t_6 , при котором образуется максимальное количество коагулятов $N_{m, \max}$, начиная от «частиц» второго $N_{2, \max}$ и заканчивая «частицами» девятнадцатого $N_{19, \max}$ порядков.

Клееные образцы бумаги и элементарных слоев картона (ЭСК) имели массовую 80 г/м². Для их получения использовали целлюлозу сульфатную беленую хвойную (ГОСТ 9571-89) и макулатуру белую марки МС-1 (ГОСТ 107000-89). Сначала волокнистые полуфабрикаты распускали в присутствии воды и размалывали до степени помола 40 ± 2 °ШР на аппарате ЛКР-1, моделирующем работу гидроразбивателя (стадия роспуска) и дисковой мельницы (стадия размол). В приготовленные волокнистые суспензии последовательно вводили химические вещества: КЭ, катионный полиэлектролит и электролит. Из полученных бумажных масс изготавливали образцы бумаги и ЭСК на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия). Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре полученных образцов определяли по методу экстрагирования в этиловом спирте [30]. Качество клееных образцов бумаги и ЭСК характеризовали гидрофобностью (впитываемостью при одностороннем смачивании (ГОСТ 12606-82Е)) и прочностью (разрывной длиной (ISO 1924/24, SCAN P67 и TAPPI T494)).

Мелованные образцы бумаги и ЭСК получали на моделирующей установке (Германия) путем одностороннего мелования (10 г/м²) поверхности исходных образцов. Рецептура меловальной пасты отличалась от стандартной [31] видом присутствующих связующих, в качестве которых использовали впервые синтезированный нами модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер (4 мас. ч.) [32] (разработанная технология) вместо комплекса природных соединений (6 мас. ч.) [31], включающего окисленный крахмал (3 мас. ч.), натрийкарбоксиметилцеллюлозу (2 мас. ч.) и казеин-

новый клей (1 мас. ч.). Для полученных образцов бумаги и ЭСК определяли массовую по ISO 536-1995, толщину по ISO 534-2005, белизну по ISO 2470-1999, гладкость по ISO 8791-4-1992 и стойкость поверхности к выщипыванию по ISO 3783-1980.

Результаты исследования и их обсуждение. Исследования проводили в три этапа. На первом этапе изучали влияние катионных полиэлектролитов (сильноосновных ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА и слабоосновного ППЭС) на процессы коагуляции КЭ и способность образовавшихся коагулятов агрегироваться в пептизирующиеся коагуляты, что позволило обнаружить преимущества ППЭС по сравнению с ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА. На втором этапе установлены закономерности влияния ППЭС и электролита на ξ -потенциал проклеивающих комплексов (коагулятов, коагулятов (пептизирующихся и непептизирующихся) и пептизированных частиц), что позволило определить технологический режим применения ППЭС для получения пептизированных частиц с повышенным положительным ξ -потенциалом. На третьем этапе изготавливали клееные и мелованные образцы бумаги и ЭСК, содержащие коагуляты (существующая технология) и пептизированные частицы (разработанная технология), и сравнивали их гидрофобность, прочность и печатные свойства.

Первый этап. Установлено (рис. 1), что характер коагуляционного процесса, протекающего в дисперсных системах «КЭ–катионный полиэлектролит», зависит от вида присутствующего полиэлектролита (ПДМДААХ (а), СА МХ ДМАПА (b) и ППЭС (c)) и его содержания R , мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Из рис. 1 видно, что закономерности $\tau = f(R)$, представленные для высокомолярной КЭ при времени наблюдения t , равном 1 мин (кривая 1), 2 (кривая 2), 3 (кривая 3), 4 (кривая 4) и 5 мин (кривая 5), имеют экстремальный характер при $0,05 \leq R \leq 0,80$. В исследованных диапазонах изменения R наблюдается одна область коагуляции КЭ, о чем свидетельствует наличие максимальных значений τ , см⁻¹: 2,443 (a), 1,600 (b) и 1,860 (c). При этом в дисперсной системе присутствует катионный полиэлектролит в количестве, R , мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ: 0,20 (a), 0,15 (b) и 0,30 (c). Аналогичные закономерности установлены нами для нейтральной КЭ; отличие состояло в величине максимальных значений τ , которые возрастали до 2,572 (a), 1,720 (b) и 1,980 (c).

Получено (рис. 1), что при использовании сильноосновных катионных полиэлектролитов ПДМДААХ (a) и СА МХ ДМАПА (b) даже в минимальных количествах ($R = 0,01$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ) протекает коагуляционный процесс, о чем свидетельствует повышение значений τ . Однако при использовании слабоосновного полиэлектролита ППЭС (c) в количестве $R \leq 0,15$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ значения τ не изменяются, что свидетельствует об отсутствии коагуляционного процесса. Эти данные позволяют рассматривать возможность использования ППЭС в формировании пептизирующихся коагулятов.

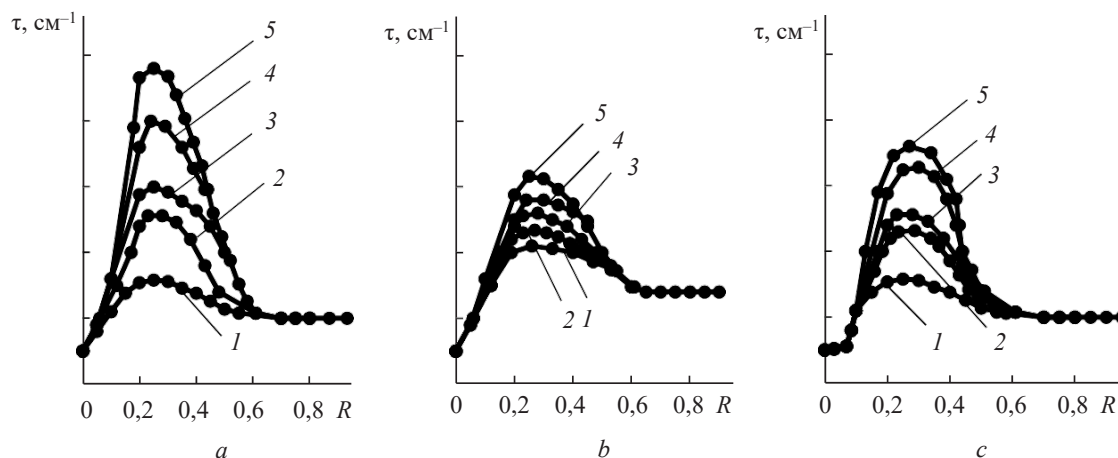


Рис. 1. Зависимости $\tau = f(R)$ в дисперсных системах КЭ–ПДМДААХ (a), КЭ–СА МХ ДМАПА (b) и КЭ–ППЭС (c) при увеличении t от 1 до 5 мин: 1 – 1 мин, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 5 мин

Fig. 1. Dependences of $\tau = f(R)$ in disperse systems RE–PDMDAAC (a), RE–CA MC DAPA (b) and RE–PPER (c) with an increase in t from 1 to 5 min: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 5 min

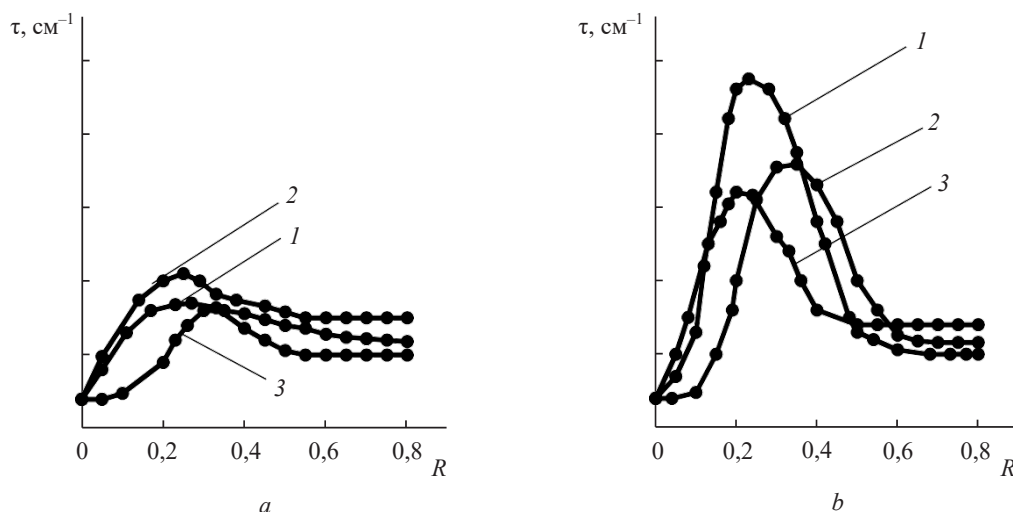


Рис. 2. Зависимость $\tau = f(R)$ в дисперсных системах КЭ–ПДМДААХ (кривая 1), КЭ–СА МХ ДМАПА (кривая 2) и КЭ–ППЭС (кривая 3) при $t = 1$ мин (а) и $t = 5$ мин (б)

Fig. 2. Dependence $\tau = f(R)$ in disperse systems RE–PDMDAAC (curve 1), RE–CA MC DAPA (curve 2) and RE–PPER (curve 3) at $t = 1$ min (a) and $t = 5$ min (b)

Установлено, что при увеличении t от 1 до 5 мин значения τ в точках экстремума возрастают от 0,945 до 2,467 cm^{-1} для ПДМДААХ (а), от 1,000 до 1,688 cm^{-1} для СА МХ ДМАПА (б) и от 0,976 до 1,814 cm^{-1} для ППЭС (с). Эти изменения характеризуют особенности протекания коагуляционного процесса в зависимости от вида катионного полиэлектролита. Дальнейшее увеличение содержания в дисперсных системах полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС до $R = 0,80$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ приводит к уменьшению τ до 0,555, 0,644 и 0,568 cm^{-1} соответственно, что можно объяснить протеканием седиментационного процесса.

Отличительные особенности коагулирующего действия исследуемых катионных полиэлектролитов на высокосмоляную КЭ демонстрируют зависимости $\tau = f(R)$ (рис. 2), полученные при времени наблюдения $t = 1$ мин (а) и $t = 5$ мин (б).

Из рис. 2 видно, что максимальные значения τ в точках экстремума имеют различные численные значения, что, по нашему мнению, зависит от размеров и формы образовавшихся коагулятов. Коагулирующее действие катионных полиэлектролитов проявляется в нейтрализации отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы КЭ (нейтрализационный механизм) и образовании между ними мостичных связей через адсорбированные макрокатионы полимеров (мостичный механизм). Чем больше размеры макромолекулы используемого катионного полиэлектролита и степень его разветвленности, тем в большей степени проявляется мостичный механизм. Поэтому в процессе коагуляции КЭ под действием катионного полиэлектролита сразу же образуются коагуляты, содержащие один или несколько макроионов полиэлектролита и несколько частиц КЭ. Такие коагуляты взаимодействуют друг с другом с образованием более крупных агломератов. Последние седиментируют под действием гравитационных сил с образованием осадков. Последующее добавление в дисперсную систему избыточного количества катионного полиэлектролита не приводит к пептизации осадка, поэтому на графиках $\tau = f(R)$ (рис. 2) наблюдается одна область коагуляции.

По результатам полученных данных была построена зависимость $\tau = f(t)$ и рассчитаны значения начальной скорости коагуляции $W_n = f(R)t = 1$ (рис. 3) при $t = 1$ мин, по которым оценивали начальную скорость коагуляции КЭ в присутствии ПДМДААХ (кривая 1), СА МХ ДМАПА (кривая 2) и ППЭС (кривая 3).

Из рис. 3 видно, что максимальные значения начальной скорости коагуляции W_n , равные 1,40 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, достигаются при использовании ПДМДААХ ($R = 0,20$). Применение СА МХ ДМАПА ($R = 0,15$) или ППЭС ($R = 0,30$) уменьшают W_n до 0,94 и 0,83 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ соответственно.

Возможной причиной дестабилизации частиц дисперсной фазы КЭ катионными полиэлектролитами является, по нашему мнению, не только снижение заряда частиц (нейтрализационный

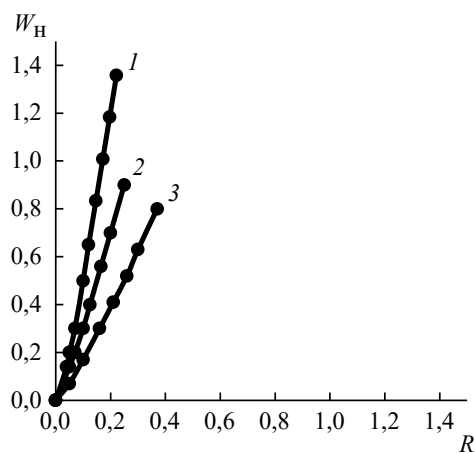


Рис. 3. Зависимость $W_n = f(R)t = 1$ при коагуляции КЭ полиэлектролитами ПДМДААХ (кривая 1), СА МХ ДМАПА (кривая 2) и ППЭС (кривая 3)

Fig. 3. Dependence of $W_n = f(R)t = 1$ for RE coagulation by polyelectrolytes PDMДААХ (curve 1), СА МХ ДМАПА (curve 2) and PPER (curve 3)

$R_{к, i}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Установлено [3], что быстрая коагуляция КЭ происходит при следующем содержании в дисперсной системе полиэлектролита, $R_{к, i}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ: $R_{к, 1} = 0,15$ для СА МХ ДМАПА, $R_{к, 2} = 0,20$ для ПДМДААХ и $R_{к, 3} = 0,30$ для ППЭС. Для электролита (сульфата алюминия) $R_{к, 4} = 1,43$. Эти данные свидетельствуют о том, что коагулирующая способность полиэлектролитов выше, чем у электролита. Коагулирующая способность уменьшается в ряду СА МХ ДМАПА > ПДМДААХ > ППЭС.

Таблица 1. Влияние катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС на пороги медленной γ_m (числитель) и быстрой γ_b (знаменатель) коагуляции КЭ

Table 1. Influence of cationic polyelectrolytes PDMДААХ, СА МХ ДМАПА and PPER to the thresholds of slow γ_m (numerator) and fast γ_b (denominator) EC coagulation

Вид катионного полиэлектролита	Значения γ_m и γ_b при времени наблюдения t				
	1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин
ПДМДААХ	$\frac{3,4 \cdot 10^{-5}}{10,2 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{3,0 \cdot 10^{-5}}{7,3 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{2,9 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{2,7 \cdot 10^{-5}}{3,7 \cdot 10^{-5}}$
СА МХ ДМАПА	$\frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{11,6 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{3,4 \cdot 10^{-5}}{10,4 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{8,2 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{3,0 \cdot 10^{-5}}{6,5 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-5}}$
ППЭС	$\frac{6,7 \cdot 10^{-5}}{17,0 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{15,4 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{5,8 \cdot 10^{-5}}{12,8 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{9,5 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{5,2 \cdot 10^{-5}}{8,2 \cdot 10^{-5}}$

Однако при использовании ППЭС коагуляционный процесс начинает протекать только в том случае, когда его содержание в дисперсной системе не превышает 0,15 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Это позволяет, как будет показано ниже, сначала добавлять ППЭС к КЭ, а затем не только ускорять процесс электролитной коагуляции с образованием пептизирующихся коагулятов, но расширять область существования пептизированных частиц. Из зависимостей $t/t_{1/2} = f(t)$ (рис. 4) определяли время «половинной» коагуляции КЭ $t_{1/2}$, мин в присутствии СА МХ ДМАПА (кривая 1), ПДМДААХ (кривая 2) и ППЭС (кривая 3).

Установлено, что при повышении молекулярной массы ММ полиэлектролита время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$ уменьшается и составляет 38,0 с для ППЭС (ММ = $1,1 \cdot 10^4$ у. е.), 20,0 с для ПДМДААХ (ММ = $4,3 \cdot 10^5$ у. е.) и 15,3 с для СА МХ ДМАПА (ММ = $6,8 \cdot 10^6$ у. е.). Для электролита $t_{1/2} = 38,5$ с. Получено, что коагулирующая способность ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА

механизм), но и образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макрокатионы полимеров (мостичный механизм).

Коагулирующее действие катионных полиэлектролитов проявляется при невысоком их содержании в дисперсной системе ($0,05 \leq R \leq 0,50$) и в узкой области их концентраций. Наиболее эффективным коагулянтом является ПДМДААХ. Полиэлектролит ППЭС в отличие от ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА оказывает на КЭ невысокое коагулирующее действие. Об этом свидетельствуют данные по порогам медленной γ_m , моль/л (числитель) и быстрой γ_b , моль/л (знаменатель) коагуляции КЭ, полученные при увеличении времени наблюдения t от 1 до 5 мин и представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что пороги медленной и быстрой коагуляции зависят от вида катионного полиэлектролита. Минимальное коагулирующее действие на КЭ оказывает ППЭС, а максимальное – СА МХ ДМАПА. Установлено, что эффективность коагуляционного процесса в дисперсных системах «КЭ–катионный полиэлектролит» и «КЭ–электролит» зависит от вида коагулятора и его расхода

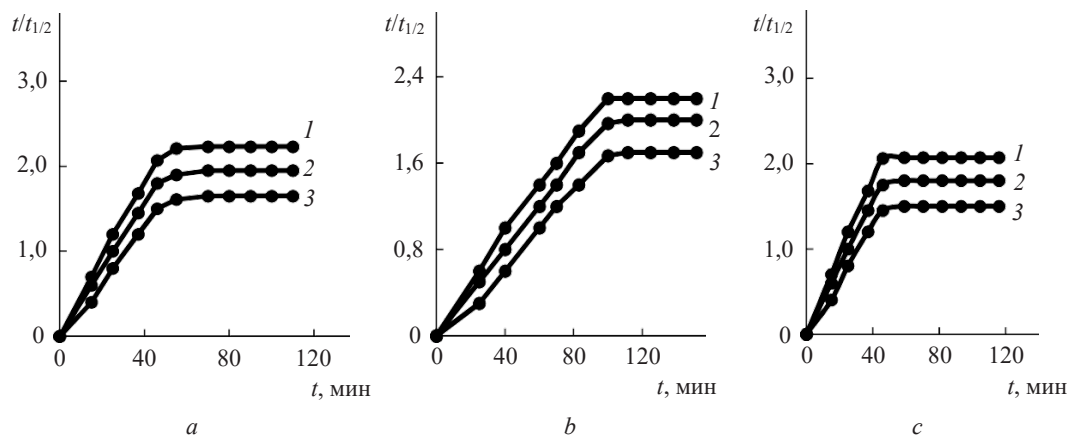


Рис. 4. Зависимость $t/t_{1/2} = f(t)$ при быстрой коагуляции ВДМК полиэлектролитами СА МХ ДМАПА (кривая 1), ПДМДААХ (кривая 2) и ППЭС (кривая 3) при $R_{\kappa,i}$ (a), $R_{1,i} < R_{\kappa,i}$ (b) и $R_{2,i} > R_{\kappa,i}$ (c)

Fig. 4. Dependence of $t/t_{1/2} = f(t)$ at fast coagulation in HDMR by polyelectrolytes SA MC DAPA (curve 1), PDMDAAC (curve 2) and PPER (curve 3) at $R_{\kappa,i}$ (a), $R_{1,i} < R_{\kappa,i}$ (b) and $R_{2,i} > R_{\kappa,i}$ (c)

в 1,5–1,7 раза выше, чем у ППЭС, поэтому в их присутствии образуются непептизирующиеся коагуляты.

Коагулирующая способность исследуемых полиэлектролитов, как видно из табл. 2, влияет на степень агрегирования коагулюмов m , что оказывает существенное влияние на размеры сформировавшихся из них коагулятов. Отличие заключается в кинетике быстрой коагуляции КЭ и во времени t_6 , при котором в исследуемой дисперсной системе «КЭ–катионный полиэлектролит» образуются коагуляты в максимальном количестве $N_{m, \max}$ %, начиная от «частиц» второго $N_{2, \max}$ ($m = 2$) и заканчивая «частицами» девятнадцатого $N_{19, \max}$ ($m = 19$) порядков.

При увеличении продолжительности коагуляционного процесса происходит агрегирование первичных частиц N_1 в результате сближения их центров на некоторое критическое расстояние. Вероятность столкновения первичных частиц N_1 определяется, во-первых, первоначальной концентрацией КЭ и коэффициентом диффузии, определяющим скорость броуновского движения, и, во-вторых, свойствами катионных полиэлектролитов и содержанием их в дисперсной системе. При увеличении продолжительности коагуляционного процесса за счет агрегирования частиц первого порядка N_1 образуются «частицы» второго порядка N_2 , которые в комбинации с частицами первого порядка приводят к появлению «частиц» третьего порядка N_3 , а дальнейшее столкновение «частиц» N_1 , N_2 и N_3 приводит к образованию «частиц» четвертого N_4 , пятого N_5 и более высоких порядков.

Таблица 2. Влияние полиэлектролитов СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС на m , t_6 и $N_{m, \max}$

Table 2. Effect of SA MC DAPA, PDMDAAC, and PPER polyelectrolytes on m , t_6 and $N_{m, \max}$

Степень агрегирования коагулюмов	СА МХ ДМАПА		ПДМДААХ		ППЭС	
	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %
$m = 2$	8,54	14,68	9,00	14,76	12,01	14,77
$m = 3$	12,00	6,06	20,00	6,25	30,00	6,20
...
$m = 11$	50,80	0,35	60,00	0,35	83,36	0,01
$m = 12$	52,65	0,24	62,10	0,26	100,00	—
$m = 13$	54,76	0,18	63,76	0,16	—	—
$m = 14$	56,83	0,12	64,75	0,08	—	—
$m = 15$	57,80	0,08	66,00	0,06	—	—
$m = 16$	59,10	0,03	68,00	0,03	—	—
$m = 17$	59,45	0,02	69,50	0,01	—	—
$m = 18$	60,00	0,01	80,00	—	—	—
$m = 19$	70,00	—	—	—	—	—

Из табл. 2 видно, что при быстрой коагуляции КЭ в присутствии СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС степень агрегирования коагулюмов составляет $m = 18$, $m = 17$ и $m = 11$ соответственно. Формирование коагулятов завершается, когда t_6 составляет 60,00, 69,50 и 83,36 мин соответственно. Коагуляты, образовавшиеся в присутствии СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ, являются разновеликими и крупнодисперсными и не пептизируются, в то время как ППЭС снижает степень агрегирования коагулюмов и повышает способность образовавшихся коагулятов к пептизации.

Впервые обнаружено, что числовые значения $t_{1/2}$ для ППЭС и электролита являются практически одинаковыми и составляют 38,0 и 38,5 с соответственно. Это позволяет рассматривать возможность использования ППЭС в формировании пептизирующихся коагулятов.

Следовательно, полиэлектролит ППЭС в отличие от СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ позволяет снизить скорость коагуляционного процесса в 1,5–1,7 раза и уменьшить степень агрегирования коагулюмов $N_{m,max}$ от 17–18 до 11, что способствует повышению способности сформировавшихся коагулятов к пептизации.

Второй этап. Для определения условий образования пептизирующихся коагулятов и последующего получения из них пептизированных частиц установлены закономерности (рис. 5), демонстрирующие изменения ξ -потенциала проклеивающих комплексов, образовавшихся в традиционных (*a* и *b*) и новых (*c* и *d*) дисперсных системах. Они получены путем добавления к КЭ (1 мас. ч.) расчетных количеств электролита ($R_{эл}$) и ППЭС ($R_{ППЭС}$), мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ.

Изучены четыре вида дисперсных систем: «КЭ–электролит» (*a*) при $0,01 \leq R_{эл} \leq 2,8$; «КЭ–ППЭС» (*b*) при $0,01 \leq R_{ППЭС} \leq 1,4$; «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,04$)–электролит» (*c*) при $0,01 \leq R_{эл} \leq 2,8$; «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,50$)–электролит» (*d*) при $0,01 \leq R_{эл} \leq 0,7$.

Впервые установленная для КЭ область критических значений ξ -потенциала, которая, как видно из рис. 5, находится в диапазоне $-15 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ, свидетельствует об образовании коагулятов.

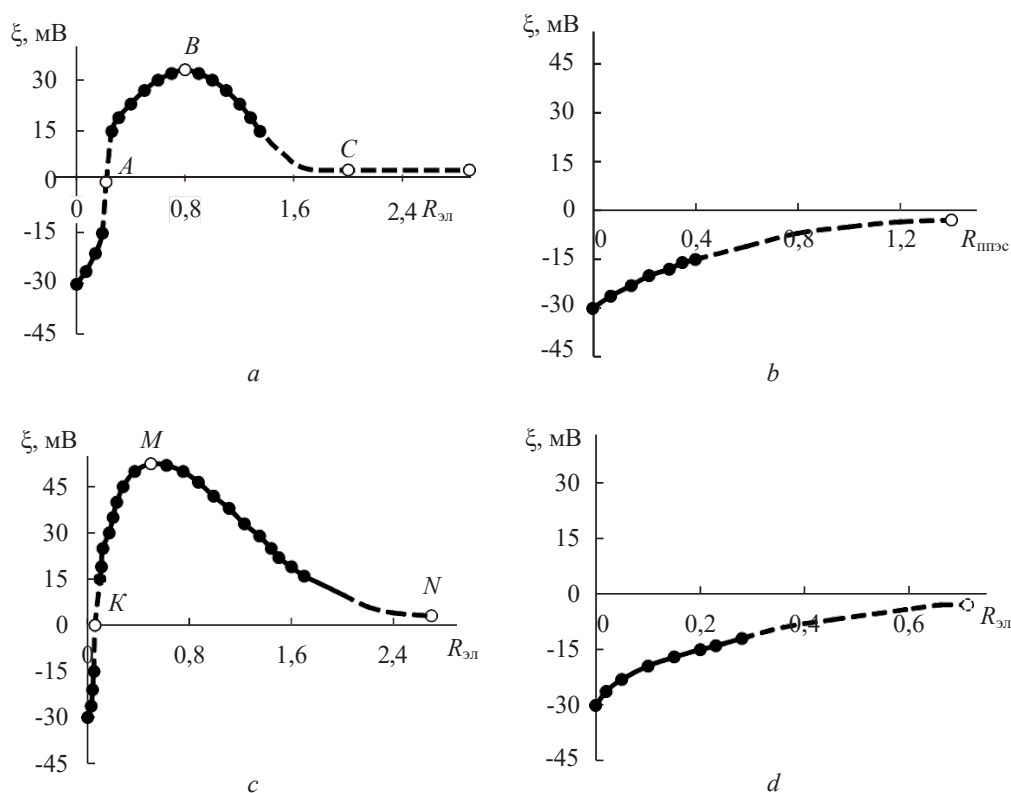


Рис. 5. Зависимости $\xi = f(R_{эл})$ (*a*, *c* и *d*) и $\xi = f(R_{ППЭС})$ (*b*) для дисперсных систем КЭ–электролит (*a*), КЭ–ППЭС (*b*), КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,04$)–электролит (*c*) и КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,50$)–электролит (*d*)

Fig. 5. Dependences of $\xi = f(R_{эл})$ (*a*, *c* and *d*) and $\xi = f(R_{ППЭС})$ (*b*) for the dispersed systems RE–electrolyte (*a*), RE–PPER (*b*), RE–PPER ($R_{PPER} = 0,04$)–electrolyte (*c*) and RE–PPER ($R_{PPER} = 0,50$)–electrolyte (*d*)

Существование этой области согласуется с классической теорией Ю. Г. Фролова [33] и объясняет формирование коагулятов двух видов:

1) пептизирующихся (разработанная технология) – они образуются в присутствии небольшого количества электролита (точки *A* и *K* на рис. 5, *a* и *c* соответственно) и находятся во взвешенном состоянии;

2) непептизирующихся (существующая технология) – они образуются в присутствии избыточных количеств электролита (точки *C* и *N* на рис. 5, *a* и *c* соответственно) и/или катионного полиэлектролита (рис. 5, *b* и *d*); они образуют крупнодисперсные осадки, склонные к седиментации; для коагулятов не представлялось возможным определить ξ -потенциал из-за их седиментации; поэтому на рис. 5 «участки» закономерностей представлены пунктирными линиями.

Традиционными дисперсными системами являлись «КЭ–электролит» (*a*) и «КЭ–ППЭС» (*b*). Максимальные значения содержания электролита ($R_{эл} = 2,8$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ) и ППЭС ($R_{ППЭС} = 1,4$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ), как представлено на рис. 5, соответствовали существующей технологии проклейки бумажных масс в режиме гомокоагуляции, при котором образовавшиеся крупнодисперсные электронейтральные коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон.

Однако для дисперсной системы «КЭ–электролит» (рис. 5, *a*) нами обнаружено существование двух новых областей: 1) область электролитной коагуляции КЭ, когда $0,1 \leq R_{эл} \leq 0,3$, и формирования пептизирующихся коагулятов (точка *A*); 2) область пептизации коагулятов, когда $0,4 \leq R_{эл} \leq 0,8$, с образованием положительно заряженных пептизированных частиц ($\xi_{п}$ повышается от +15 до +35 мВ); в точке *B*, когда $R_{эл} = 0,8$, эти частицы имеют высокий положительный ξ -потенциал ($\xi_{п} = +35$ мВ) и минимальный размер ($d_{п} \approx d_0$).

Пептизирующее действие на коагуляты оказывают гексааквалюминиевые ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, введенные в дисперсную систему с раствором электролита. Однако последующее добавление в такую дисперсную систему электролита, когда $R_{эл} > 0,8$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ, сопровождается нарушением устойчивости пептизированных частиц, что приводит к образованию коагулятов. Точка *C* демонстрирует завершение процесса агрегирования. Образовавшиеся в области критических значений ξ -потенциала ($0 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ) разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, подвергающиеся седиментации и образующие осадки, не пептизируются. Соотношение КЭ : электролит, превышающее 1 : 2,0 и достигающее 1 : 2,8 и более, соответствует существующей технологии проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции. Это свидетельствует, по нашему мнению, об избыточном содержании электролита в дисперсной системе, поскольку при соотношении КЭ : электролит = 1 : 0,8 роль проклеивающих комплексов могут выполнять не коагуляты (существующая технология), а пептизированные частицы (разработанная технология).

В дисперсной системе «КЭ–ППЭС» (рис. 5, *b*), полученной по существующей технологии, полиэлектролит ППЭС участвует в формировании сначала коагулюмов, а затем – непептизирующихся коагулятов. При содержании его в дисперсной системе в количестве $0,05 \leq R_{ППЭС} \leq 0,40$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ коагулюмы являются отрицательно заряженными (имеют ξ -потенциал в диапазоне от –30 до –15 мВ). Дальнейшее повышение $R_{ППЭС}$ от 0,4 до 1,4 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ способствует агрегированию коагулюмов и образованию непептизирующихся коагулятов, имеющих ξ -потенциал в области критических значений ($-15 \leq \xi \leq 0$ мВ).

Новой дисперсной системой является «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,04$)–электролит» (рис. 5, *c*). Заслуживают внимания области I–III и отмеченные точки *K*, *M* и *N*:

в области I ($0,01 \leq R_{эл} \leq 0,10$) сначала образуются коагулюмы (ξ -потенциал не превышает –15 мВ), а затем они агрегируются в коагуляты (ξ -потенциал находится в области критических значений и составляет $-15 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ); в точке *K* коагуляты являются электронейтральными ($\xi_{кр} = 0$) и способны пептизироваться;

в области II ($0,1 \leq R_{эл} \leq 1,8$) происходит сначала пептизация коагулятов при $0,1 \leq R_{эл} \leq 0,3$, а затем при $0,3 < R_{эл} \leq 0,6$ образуются пептизированные частицы ($+45 \leq \xi_{п} \leq +50$ мВ); дальнейшее увеличение содержания электролита ($0,6 \leq R_{эл} \leq 1,8$) приводит к дестабилизации этих частиц,

в результате чего их ξ -потенциал уменьшается с +50 до +15 мВ; в точке M ($R_{эл} = 0,8$ мас. ч./мас. ч. дисперсной КЭ) пептизированные частицы имеют $\xi_{п} = +50$ мВ;

в области III ($1,8 < R_{эл} \leq 2,8$) коагуляционный процесс возобновляется при $R_{эл} = 1,8$ и завершается при $R_{эл} = 2,8$ (точка N); это количество электролита является избыточным (существующая технология).

Обращают на себя внимание обнаруженные дополнительные положительные эффекты в дисперсной системе «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,04$)–электролит» по сравнению с ранее разработанной нами [26] дисперсной системой «КЭ–электролит»: повышается способность коагулятов к пептизации и уменьшается расход электролита в 1,5 раза для последующего получения из них пептизированных частиц; ξ -потенциал пептизированных частиц повышается от +35 до +50 мВ; допустимый диапазон изменения содержания электролита $R_{эл}$ становится шире за счет смещения его в сторону снижения в 3 раза (от 0,3 до 0,1 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ); расширяется область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц в 1,4–1,6 раза.

В дисперсной системе «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,50$)–электролит» (рис. 5, з) протекает только коагуляционный процесс с образованием непептизирующихся коагулятов. В области I ($0 \leq R_{эл} \leq 0,27$) образуются коагулюмы, значения ξ -потенциала которых повышаются от –30 до –15 мВ и приближаются к области критических значений ($\xi_{кр} = -15$ мВ). В области II ($0,27 < R_{эл} \leq 0,70$) наблюдается дальнейшее повышение ξ -потенциала коагулюмов от –15 мВ до $\xi_{кр} = 0$, в результате чего образуются электронейтральные коагуляты, не способные пептизироваться.

Следовательно, дополнительное присутствие слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС в разработанной дисперсной системе «КЭ (1,0 мас. ч.)–ППЭС (0,04 мас. ч.)–электролит (0,6 мас. ч.)» позволяет получать пептизированные частицы, ξ -потенциал которых возрастает от +35 до +50 мВ. Ионами-пептизаторами являются гексааквалюминиевые ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, введенные в дисперсную систему с раствором электролита, а присутствующий полиэлектролит ППЭС способствует повышению электрокинетического потенциала пептизированных частиц.

Третий этап. Полученные образцы бумаги и элементарных слоев картона (ЭСК) отличались условиями проклейки целлюлозных и макулатурных суспензий. В качестве проклеивающих комплексов использовали коагуляты (существующая технология – процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции; состав дисперсной системы соответствует точке C на рис. 5, а) и пептизированные частицы (разработанная технология – процесс проклейки осуществляется в режиме гетероадагуляции; состав дисперсной системы соответствует точкам B (без ППЭС) и M (с использованием ППЭС), отмеченным на рис. 5, а и с соответственно). В качестве варианта сравнения использовали волокнистые суспензии, не содержащие проклеивающие комплексы. Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и ЭСК, а также качество полученных образцов представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что замена коагулятов (существующая технология) на пептизированные частицы (разработанная технология), полученные с дополнительным использованием ППЭС в количестве 0,04 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ, позволяет улучшить на 29–36 % впитываемость при одностороннем смачивании и увеличить на 28–38 % прочность образцов бумаги и ЭСК, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов.

Таблица 3. Качество образцов бумаги и ЭСК, изготовленных из целлюлозы/макулатуры, в зависимости от вида проклеивающих комплексов

Table 3. The quality of the paper and ESC samples produced from cellulose/waste paper, depending on the type of sizing complexes

Вид проклеивающих комплексов	Степень удержания проклеивающих комплексов, %	Качество образцов бумаги и ЭСК	
		впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	разрывная длина, м
Коагуляты	55/48	25/28	4150/2100
Пептизированные частицы: без использования ППЭС	90/87	17/22	5200/2810
с использованием ППЭС	94/92	16/20	5300/2900

При этом степень удержания пептизированных частиц достигает 92–94 %, в то время как для коагулятов она не превышает 48–55 %. Использование ППЭС способствует увеличению степени удержания пептизированных частиц в структуре бумаги и ЭСК на 4–5 %, что можно объяснить улучшением электростатического взаимодействия этих частиц с активными центрами (отрицательно заряженными гидроксильными группами) волокон за счет повышения их ξ -потенциала от +35 до +50 мВ. Полученные положительные эффекты можно объяснить смещением процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомотоагуляции в разработанный более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Получено, что последующее мелование клееных образцов бумаги и ЭСК, полученных в присутствии ППЭС и содержащих новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (разработанная технология), способствует улучшению печатных свойств мелованной продукции на 12–15 % по сравнению с серийно выпускаемой продукцией (существующая технология).

Выводы. Катионные полиэлектролиты (сильноосновные СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ и слабоосновной ППЭС), традиционно используемые в качестве флокулянтов для удержания мелких волокон в структуре бумаги и картона, дополнительно оказывают на канифольные эмульсии (КЭ) коагулирующее действие. Однако ППЭС в отличие от СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ позволяет снизить скорость коагуляционного процесса в 1,5–1,7 раза и уменьшить степень агрегирования коагулюмов от 17–18 до 11, что способствует повышению способности сформировавшихся коагулятов к пептизации.

Установлено, что при содержании в дисперсной системе полиэлектролита ППЭС в количестве, не превышающем 0,15 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ, коагуляционный процесс отсутствует, что позволяет использовать его для формирования пептизирующихся коагулятов. Получение из них пептизированных частиц обеспечивается в присутствии электролита, содержание которого составляет 0,6 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Ионами-пептизаторами являются гексааквалюминиевые ионы $Al(H_2O)^{3+}$, введенные в дисперсную систему с раствором электролита.

Применение новой дисперсной системы «КЭ–ППЭС–электролит» вместо ранее разработанной нами системы «КЭ–электролит» позволяет повысить ξ -потенциал пептизированных частиц от +35 до +50 мВ. Для получения мелкодисперсных пептизированных частиц с повышенным ξ -потенциалом дисперсная система должна содержать, мас. ч.: КЭ – 1,00, ППЭС – 0,04 и электролит – 0,60.

Использование пептизированных частиц (разработанная технология), полученных с использованием слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС, вместо коагулятов (существующая технология) позволяет сместить процесс канифольной проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это сопровождается достижением трех положительных практических эффектов, проявляющихся при получении клееных и мелованных видов бумаги и картона. Во-первых, улучшается гидрофобность бумаги и картона на 29–36 %, что свидетельствует о повышении эффективности процесса канифольной проклейки. Во-вторых, увеличивается их прочность на 28–38 %, что позволяет исключить из состава проклеенных бумажных масс необходимость дополнительного применения дорогостоящих импортных упрочняющих веществ для компенсации потери первоначальной прочности клееных видов бумаги и картона. В-третьих, улучшаются печатные свойства мелованной продукции на 12–15 %, что расширяет область применения и повышает ее конкурентоспособность.

Список использованных источников

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. – СПб.: Политехника, 2006. – Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – 499 с.
2. Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 с.
3. Chernaya, N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles / N. V. Chernaya,

V. L. Fleisher, N. V. Zholnerovich // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – Vol. 2, N 2. – P. 87–101. <https://doi.org/10.15593/2409-5125/2017.02.08>

4. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – СПб.: СПбГТУРП, 2013. – 151 с.

5. Кожевников, С. Ю. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой / С. Ю. Кожевников, С. Л. Андреева // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 177–182.

6. Теоретические основы технологии повышения прочности картона из макулатуры полимерами / С. Л. Андреева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 179–181.

7. Специализированные виды катионного крахмала для бумажного производства / В. В. Лапин [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2000. – № 11–12. – С. 23–25.

8. Осипов, П. В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 3. – С. 74–77.

9. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 187–190.

10. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.

11. Блинусова, О. И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О. И. Блинусова, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.

12. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. – 2016. – № 10. – С. 363–366.

13. Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2013. – № 3. – С. 165–168.

14. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 134–136.

15. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 130–133.

16. Лирова, Б. И. Анализ полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / Б. И. Лирова, Е. В. Русинова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 187 с.

17. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.

18. Лапин, В. В. Исследование влияния молекулярного веса катионных полимеров на фильтрацию целлюлозных волокнистых суспензий / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, Ю. А. Эльтенков // Изв. ВУЗов. Лесной журн. – 1974. – № 3. – С. 124–126.

19. Берлин, А. А. Математическое моделирование флокуляции суспензий полиэлектролитами / А. А. Берлин, В. Н. Кисленко, И. М. Соломенцева // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 592–597.

20. Kallmes, O. Monitoring flocculation on the paper machine / O. Kallmes, P. Kallmes, B. Bishop // TAPPI. – 1994. – Vol. 77, N 7. – P. 194–198.

21. Лапин, В. В. О быстром взаимодействии в системе волокнистая дисперсия – разбавленный раствор катионного полиэлектролита / В. В. Лапин // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М., 1976. – № 12. – С. 55–63.

22. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов / В. В. Тесленко [и др.] // Бумажная промышленность. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

23. Пузырев, С. А. Применение катионных флокулянтов в производстве бумаги / С. А. Пузырев, О. В. Воробьев, Е. В. Седова // Новые технические виды бумаги и картона: сб. науч. тр. – Л., 1987. – С. 22–27.

24. Тесленко, В. В. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов в производстве бумаги / В. В. Тесленко, Д. А. Данилова, А. В. Федюкин // Бумажная промышленность. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

25. Linolstrom, T. The effect of filler particle size on the dry-strengthening effect of cationic starch wet- and adulation / T. Linolstrom, T. Flonen // Nord. Pulp and Paper Res. J. – 1987. – Vol. 2, N 4. – P. 142–151. <https://doi.org/10.3183/npprj-1987-02-04-p142-145>

26. Черная, Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Н. В. Черная // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 76–90. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2015-1-1-76-90>

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

28. Фролов, Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 186 с.

29. Цюрупа, Н. Н. Практикум по коллоидной химии / Н. Н. Цюрупа. – М.: Высш. шк., 1963. – 163 с.

30. Примаков, С. Ф. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков, В. П. Миловзоров, М. С. Кухникова. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 168 с.

31. Бондарев, А. И. Производство бумаги и картона с покрытием / А. И. Бондарев. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 192 с.

32. Карпова, С. В. Изучение свойств мелованной бумаги при замене природного связующего на новое синтетическое / С. В. Карпова, Н. В. Черная // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 187–191.

33. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

References

1. *Technology of pulp and paper production. Vol. II. Production of paper and cardboard. Part 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood boards.* St. Petersburg, Polytechnic Publ., 2006. 499 p. (in Russian).
2. Chernaya N. V. *Theory and technology of glued types of paper and cardboard (monograph).* Minsk, Belarusian State Technological University Publ., 2009. 394 p. (in Russian).
3. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-agglutination of peptized particles. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied Ecology. Urban development*, 2017, no. 2, pp. 87–101. <https://doi.org/10.15593/2409-5125/2017.02.08>.
4. Khovanskiy V. V., Dubovyi V. K., Kayzer P. M. *The use of chemical auxiliaries in the production of paper and paperboard: a tutorial.* Saint-Petersburg, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers Publ., 2013. 153 p. (in Russian).
5. Kozhevnikov S. Ju., Andreeva S. L. *Paper strengthening with cation-anionic polyacrylamide resin. Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2011, no. 2, pp. 177–182 (in Russian).
6. Andreeva S. L., Kozhevnikov S. Ju., Dul'kin D. A., Dubovyi V. K. Theoretical foundations of technology for increasing the strength of cardboard from recycled polymers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material*, 2011, no. 1, pp. 179–181 (in Russian).
7. Lapin V. V. Specialized types of cationic starch for paper production. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton [Cellulose. Paper. Cardboard]*, 2000, no. 11–12, pp. 23–25 (in Russian).
8. Osipov P. V. Synergistic effects between synthetic polymers and cationic starch in waste paper compositions. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton [Cellulose. Paper. Cardboard]*, 2011, no. 3, pp. 74–77 (in Russian).
9. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material*, 2012, no. 1, pp. 187–190 (in Russian).
10. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Sizing paper and cardboard in acidic and neutral environments.* Minsk, Belarusian State Technological University, 2003. 345 p. (in Russian).
11. Blinushova O. I., Dul'kin D. A., Kozhevnikov S. Yu. Development of the theory of the mechanism of test-liner sizing by alkyl ketene dimers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material*, 2008, no. 1, pp. 131–138 (in Russian).
12. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of the composite cellulose materials from recycled materials. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 10, pp. 363–366 (in Russian).
13. Gordeiko S. A., Zholnerovich N. V., Chernaya N. V., Fleisher V. L., Drapesa A. F., Andrukhova M. V., Makarova D. S. Increasing the strength of packaging paper using nitrogen-containing compounds. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology]*, 2013, no. 3, pp. 165–168 (in Russian).
14. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas' A. V. Synthesis of new polymers based on resin acid amides for strengthening recycled paper types. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology]*, 2014, no. 4, pp. 134–136 (in Russian).
15. Gordejko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L., Makarova D. S. Peculiarities of application in paper technology of polycondensation products of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology]*, 2014, no. 4, pp. 130–133 (in Russian).
16. Lirova B. I., Rusinova E. V. Analysis of polymer composite materials. Ekaterinburg, Ural University Publ., 2008. 187 p. (in Russian).
17. Zapol'skiy A. K., Baran A. A. *Coagulants and flocculants.* Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 204 p. (in Russian).
18. Lapin V. V., Shtreis E. F., El'tenkov Yu. A. Study of the influence of the molecular weight of cationic polymers on the filtration of cellulosic fibrous suspensions. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal = Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal)*, 1974, no. 3, pp. 124–126 (in Russian).
19. Berlin A. A., Kisenko V. N., Solomentseva I. M. Mathematical modeling of flocculation of suspensions by polyelectrolytes. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal*, 1998, vol. 60, no. 5, pp. 592–597 (in Russian).
20. Kallmes O., Kallmes P., Bishop B. Monitoring flocculation on the paper machine. *Tappi Journal*, 1994, vol. 77, no. 7, pp. 194–198.
21. Lapin, V. V. On the fast interaction in the system fibrous dispersion – dilute solution of cationic polyelectrolyte. *Issledovaniya v oblasti khimii bumagi: sb. tr. TsNIIB [Paper Chemistry Research. Proc. of the CRIP]*. Moscow, 1976, no. 12, pp. 55–63 (in Russian).

22. Teslenko V. V., Danilova D. A., Fedyukin A. V., Nekhaichuk O. G. Some features of the use of synthetic flocculants. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1989, no. 9, pp. 13–14 (in Russian).
23. Puzyrev S. A., Vorob'ev O. V., Sedova E. V. Application of cationic flocculants in paper production. *Novye tekhnicheskie vidy bumagi i kartona. Sb. nauch. tr.* [New technical paper and board types. Collection of scientific papers. Leningrad, 1987, pp. 22–27. (in Russian).
24. Teslenko V. V., Danilova D. A., Fedyukin A. V. Some features of the use of synthetic flocculants in paper production. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1989, no. 9, pp. 13–14 (in Russian).
25. Linolstrom T., Flonen T. The effect of filler particle size on the olry-strengthening effect of cationic starch wet- and adulation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1987, vol. 2, no. 4, pp. 142–151. <https://doi.org/10.3183/npprj-1987-02-04-p142-145>
26. Chernaya N. V. Conceptual Development of the Theory and Technology of Sizing Paper and Cardboard With Hydro-dispersions of Modified Rosin in the Mode of Heteroadagulation of Peptized Particles. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer Materials and Technologies*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2015-1-1-76-90>
27. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Distribution of different forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the process scheme of heteronuclearhydroxocomplex formation. *Koordinatsionnaya khimiya = Russian journal of Coordination Chemistry*, 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (in Russian).
28. Frolov Yu. G., Grodsky A. S. *Laboratory work and tasks in colloid chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 186 p. (in Russian).
29. Tsyurupa N. N. *Workshop on colloid chemistry*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1963. 163 p. (in Russian).
30. Primakov S. F., Milovzorov V. P., Kuhnukova M. S. *Laboratory workshop on pulp and paper production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1980. 168 p. (in Russian).
31. Bondarev A. I. *Production of coated paper and cardboard*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1985. 192 p. (in Russian).
32. Karpova S. V., Chernaya N. V. *Studying the properties of coated paper when replacing a natural binder with a new synthetic one. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya. Materialy dokladov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Chemistry and chemical technology of processing of plant raw materials. Materials of the reports of the Intern. scientific and technical conf.]. Minsk, 2018, pp. 187–191 (in Russian).
33. Frolov Yu. G. *Course of colloid chemistry (Surface phenomena and disperse systems)*. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 400 p. (in Russian).

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Дашкевич Светлана Аркадиевна – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.dawkevi4@gmail.com

Information about the authors

Chornaya Nataliya V. – D. Sc (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Misyurov Oleg A. – Ph. D. student. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana A. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.dawkevi4@gmail.com