

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 678.075.2:676.017.4
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>

Поступила в редакцию 08.07.2024
Received 08.07.2024

Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ
И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА СВОЙСТВА БУМАГИ И КАРТОНА**

Аннотация. Статья посвящена изучению особенностей коагуляции модифицированной полиамидной смолы для бумаги и картона в присутствии полиоксихлорида алюминия. Установлено, что исследуемая смола, компонентный состав которой представлен модифицированными полиаминоамидами, свободными смоляными кислотами, резинатами натрия и малеопимаратом натрия, обладает устойчивостью к солям жесткости воды, однако присутствующие в ее составе резинаты натрия подвержены гидролизу. Процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы под действием полиоксихлорида алюминия является многостадийным и завершается полным осаждением клеевых частиц при pH системы, равном 7,05, что соответствует расходу электролита 0,051 г Al_2O_3 /г смолы. Состав клеевого осадка, образующегося в таких условиях, следующий: алюмосмоляные комплексы (резинаты алюминия и продукты взаимодействия ионов алюминия с модифицированными полиаминоамидами) – 88,50 мас.%; свободные смоляные кислоты – 11,47 мас.%. Дальнейшее введение электролита в дисперсную систему приводит к протонированию аминогрупп модифицированных полиаминоамидов и алюмосмоляных комплексов, что обеспечивает клеевым частицам положительный заряд. Благодаря своему составу и вследствие протекающих процессов коагуляции модифицированная полиамидная смола оказывает гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумажные массы в широком интервале pH (5,8–7,5). Последовательное введение в макулатурные суспензии смолы в количестве 0,25 % от абсолютно сухого волокна и полиоксихлорида алюминия до достижения указанных значений pH бумажных масс позволяет улучшить гидрофобные и физико-механические свойства бумаги на 70,2–87,2 и 19,5–23,2 % соответственно.

Ключевые слова: модифицированная полиамидная смола, электролитная коагуляция, клеевые частицы, бумага, гидрофобность, прочность

Для цитирования. Боркина, Я. В. Особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и влияние ее на свойства бумаги и картона / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 326–339. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>

Ya. V. Borkina, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**FEATURES OF ELECTROLYTE COAGULATION OF MODIFIED POLYAMIDE RESIN
AND ITS EFFECT ON THE PROPERTIES OF PAPER AND CARDBOARD**

Abstract. The article is devoted to the study of the features of coagulation of a modified polyamide resin for paper and cardboard in the presence of aluminum polyoxochloride. It has been established that the resin under study, the component composition of which is represented by modified polyaminoamides, free resin acid, sodium resins and maleopimarate, is resistant to water hardness salts, however, the sodium resins present in its composition are subject to hydrolysis. The process of coagulation of the modified polyamide resin under the influence of aluminum polyoxochloride is multi-stage and ends with the complete deposition of adhesive particles at a system pH of 7.05, which corresponds to an electrolyte consumption of 0.051 g Al_2O_3 /g of resin. The composition of the adhesive deposit formed under such conditions is as follows: aluminum-resin complexes (aluminum resins and products of the interaction of aluminum ions with modified polyaminoamides) – 88.50 % wt.; free resin acids – 11.47 % wt. Further introduction of the electrolyte into the dispersed system leads to the protonation of the amino groups of modified polyaminoamides and aluminum-resin complexes, which provides with

a positive charge. Due to its composition and the ongoing coagulation processes, the modified polyamide resin has a water-repellent and strengthening effect on paper pulps in a wide pH range (5.8–7.5). Sequential introduction of resin into waste paper suspensions in an amount of 0.25 % of absolutely dry fiber and aluminum polyoxochloride until the paper pulps are achieved makes it possible to improve the hydrophobic and physical-mechanical properties of paper by 70.2–87.2 and 19.5–23.2 %, respectively.

Keywords: modified polyamide resin, electrolytic coagulation, glue particles, paper, hydrophobicity, strength

For citation. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Features of electrolyte coagulation of modified polyamide resin and its effect on the properties of paper and cardboard. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 326–339 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>

Введение. Современные представления о канифольной проклейке бумаги и картона базируются на процессах электролитной коагуляции и адгезии образующихся клеевых частиц на волокнах целлюлозы, протекание которых зависит от вида и физико-химических свойств канифольного проклеивающего материала, вида коагулянта, качества производственной воды и способа производства бумаги и картона [1]. Состав, свойства и характер распределения клеевых осадков на целлюлозных волокнах во многом определяют результат процесса гидрофобизации бумаги и картона. Оптимальным режимом их проклейки является режим гетероадагуляции, при котором мелкодисперсные частицы клеевого осадка равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности волокон, за счет чего обеспечиваются полное удержание клеевого осадка в структуре бумаги и высокая степень ее гидрофобности при уменьшении расходов клея и электролита [2, 3].

Проведение процесса проклейки бумаги и картона в кислой среде характеризуется повышенным расходом клея и электролита, используемыми в соотношении 1,0 : (1,0–5,0). Добавление электролитов (раствор сульфата алюминия с рН 2,95–3,70) к растворам проклеивающих веществ на основе омыленной канифоли сопровождается уменьшением величины рН их растворов и протеканием реакции между ионами алюминия и ионами резинатов, что приводит к коагулированию частиц клея в интервале рН, равном 4,0–4,8. Образующиеся в таких условиях клеевые осадки являются крупнодисперсными и разновеликими, что препятствует их равномерному распределению и прочному закреплению на волокнах целлюлозы [2, 4].

Установлено [5], что в состав проклеивающих частиц, образующихся при коагуляции клеев на основе омыленной канифоли (например, ТМ, ТМВС-2) в присутствии сульфата алюминия, входят свободные смоляные кислоты, а также моно- (рис. 1, *a*) и дирезинаты (рис. 1, *b*) алюминия, малеопимарат алюминия (рис. 1, *c*), соотношение которых зависит в первую очередь от состава клея (количества свободных (неомыленных) смоляных кислот), расхода электролита и величины рН массы. Причем оптимальным считается содержание свободных смоляных кислот в составе проклеивающих осадков 55–65 %, поскольку такие клеевые осадки отличаются достаточными степенью дисперсности и температурой размягчения, что в совокупности обеспечивает высокую степень проклейки бумаги и картона [6]. Степень удержания клеевых частиц в структуре бумаги составляет не более 60 %.

При использовании высокосмоляных клеев для гидрофобизации бумаги и картона возможно снижение расхода электролита и перевод проклейки в нейтральную среду, поскольку их осаждение на волокнах целлюлозы происходит в интервале рН, равном 6,3–7,0 [2, 4]. Особенностью механизма их действия является отсутствие химической реакции с электролитом в водно-волокнистой суспензии, т. е. осаждение частиц дисперсии на волокнах целлюлозы происходит в результате протекания электростатических взаимодействий: ионы алюминия придают нулевой потенциал системе (канифольной дисперсии), разрушается сольватная оболочка смоляных кислот, вследствие чего последние выпадают в осадок [4, 7].

Компонентный состав клеевых частиц высокосмоляных клеев (например, ТМВС-2Н) представлен свободными смоляными кислотами, моно- (см. рис. 1, *a*) и дирезинатами (см. рис. 1, *b*) алюминия, малеопимаратом моноэфира высших спиртов гидроксоалюминия (см. рис. 1, *d*). Степень удержания проклеивающих частиц вышеназванных клеев в структуре бумаги не превышает 86 % [8].

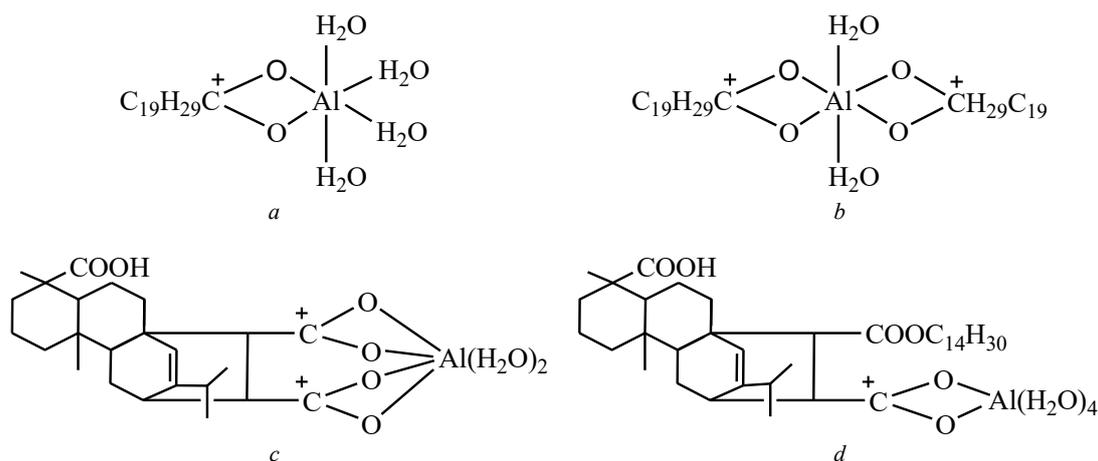


Рис. 1. Структура компонентов проклеивающих осадков традиционно применяемых клеев ТМ, ТМВС-2, ТМВС-2Н:
a – монорезинат алюминия; *b* – дирезинат алюминия; *c* – малеопимарат алюминия;
d – малеопимарат моноэфира высших спиртов гидроксоалюминия

Fig. 1. Structure of components of sizing deposits of traditionally used adhesives ТМ, ТМВС-2, ТМВС-2Н:
a – aluminum mono-resinate; *b* – aluminum di-resinate; *c* – aluminum maleopimarate;
d – hydroxoaluminum higher alcohol monoester maleopimarate

Для повышения степени удержания проклеивающих материалов в структуре бумаги используют синтетические упрочняющие вещества (полиакриламид, полиэтиленимин, полиамины, полиамидамин-эпихлоргидриновые смолы и т. д.), обладающие катионным зарядом. В присутствии положительно заряженных полимеров клеевые частицы «перезаряжаются» и осаждаются на отрицательно заряженных целлюлозных волокнах [4, 9, 10]. В связи с этим разработана полиамидная смола [11] на основе диэтилентриамин, адипиновой кислоты и смоляных кислот канифоли, оказывающая упрочняющее и частично гидрофобизирующее действие на бумажные массы за счет сочетания в структуре положительно заряженных амино- и амидогрупп и фенантренового скелета смоляных кислот. С целью улучшения проклеивающих свойств полиамидной смолы нами предложено [12] использовать для модифицирования полиаминоамидов маленизированной канифоль. Синтезированная модифицированная полиамидная смола способна заменить импортные канифольную дисперсию и катионный крахмал при изготовлении бумаги и картона из макулатуры без ухудшения их качества [13].

Из литературных источников [14–16] известно, что алюминийсодержащие электролиты могут вступать во взаимодействие с анионно заряженными полимерами, обеспечивая тем самым их адсорбцию, закрепление на целлюлозных волокнах, а также повышение физико-механических свойств бумаги и картона. Однако в научной литературе отсутствуют данные об электролитной коагуляции полиамидных смол, проявляющих бифункциональные свойства, поэтому изучение особенностей указанного процесса и его влияния на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги и картона является актуальным, а также представляет научный и практический интерес.

Предварительно проведенные исследования [17] показали, что сульфат алюминия и полиоксихлорид алюминия при добавлении к растворам модифицированной полиамидной смолы вызывают ее коагуляцию и осаждение. Причем большей эффективностью отличается полиоксихлорид алюминия, поскольку повышает значения рН, при которых происходит полная коагуляция смолы по сравнению с сульфатом алюминия. Исходя из этого сформулированы цель и задачи исследования.

Цель работы – установить особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и оценить ее влияние на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги (элементарных слоев картона).

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

установлен компонентный состав модифицированной полиамидной смолы и изучены его изменения при ее разбавлении;

изучен процесс коагулирования модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия и соляной кислоты;

определены условия (расход электролита, значение pH раствора смолы) коагуляции модифицированной полиамидной смолы под действием полиоксихлорида алюминия;

установлен состав (количество свободных смоляных кислот и алюмосмоляных комплексов) клеевого осадка, образующегося в результате коагулирования модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия;

установлена зависимость гидрофобных и физико-механических свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона) от значений pH бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу и различающихся расходами электролита.

Методы исследований. Модифицированную полиамидную смолу получали взаимодействием полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина с малеинизированной канифолью с последующей нейтрализацией полученного продукта при массовом соотношении полимер : низкомолекулярный агент : нейтрализующий агент, равном 1,00 : 0,72 : 0,02 соответственно [12].

Массовую долю сухих веществ в растворе модифицированной полиамидной смолы определяли методом высушивания до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С. pH-метр HANNA PH212 использовали для измерения pH раствора модифицированной полиамидной смолы при температуре 20 °С.

Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) частиц дисперсной фазы модифицированной полиамидной смолы (1,0%-й водный раствор) определяли методом электрофоретического светового рассеяния с использованием анализатора дзета-потенциала ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, США).

Устойчивость модифицированной полиамидной смолы к воздействию солей жесткости оценивали по изменению размеров ее частиц при разведении в жесткой воде до содержания сухих веществ 2,0 %. Размер частиц смолы определяли турбидиметрическим методом [18] с использованием спектрофотометра РВ 2201А (Solar, Республика Беларусь), приняв допущение, что частицы имеют сферическую форму.

Компонентный состав (количество свободных смоляных кислот, резинатов натрия, модифицированных полиаминоамидов, алюмосмоляных комплексов, в том числе резинатов алюминия) модифицированной полиамидной смолы, ее 2,0%-го раствора и клеевого осадка изучали методом последовательной экстракции растворителями в соответствии с разработанной нами схемой, представленной на рис. 2.

Навеску смолы около 1,0 г (в пересчете на сухое вещество) подвергали экстракции кипящим ацетоном (ГОСТ 2603-79) в течение 1,0–1,5 ч. Остаток смолы, нерастворимый в ацетоне (резинаты натрия и модифицированные полиаминоамиды), отфильтровывали. Экстракцию ацетоном повторяли при тех же условиях. Фильтраты объединяли, ацетон отгоняли до возможно малого объема. Остаток (свободные смоляные и малеопимаровая кислоты) высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С.

Остаток модифицированной полиамидной смолы после экстрагирования ацетоном растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор обрабатывали 2 н. раствором соляной кислоты. Выделившиеся смоляные кислоты экстрагировали диэтиловым эфиром (ТУ 2600-001-43852015-10) в делительной воронке. Нижний слой (водный раствор модифицированных полиаминоамидов) отделяли от эфирного и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки объединяли и промывали дистиллированной водой от остатков соляной кислоты до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Диэтиловый эфир отгоняли, остаток (смоляные кислоты, выделившиеся при разложении резинатов натрия) высушивали до постоянной массы.

Принципиальным отличием методики определения состава дисперсной фазы 2,0%-го раствора модифицированной полиамидной смолы являлось то, что для определения количества свободных смоляных и малеопимаровой кислот в качестве растворителя использовали диэтило-

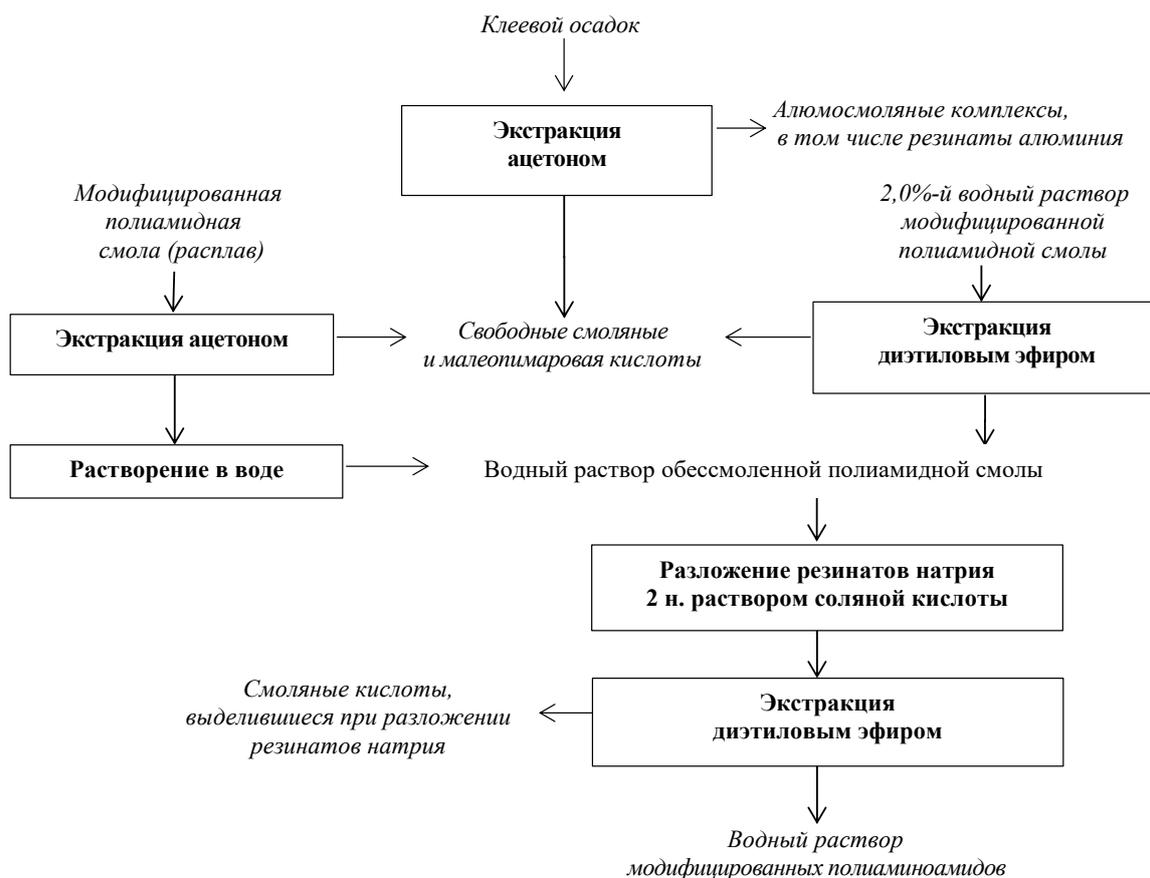


Рис. 2. Схема последовательной экстракции компонентов модифицированной полиамидной смолы, ее 2,0%-го водного раствора и клеевого осадка

Fig. 2. Scheme of sequential extraction of modified polyamide resin components, its 2.0 % solution and adhesive residue

вый эфир, поскольку ацетон неограниченно смешивается с водой. Экстрагирование свободных смоляных и малеопимаровой кислот диэтиловым эфиром проводили в делительной воронке. Водный слой отделяли и дважды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки объединяли, растворитель отгоняли, остаток высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Массовые доли свободных смоляных и малеопимаровой кислот, резинатов натрия и модифицированных полиаминоамидов в модифицированной полиамидной смоле и ее 2,0%-м водном растворе вычисляли по отношению массы экстрагированных веществ к массе абсолютно сухой смолы.

При изучении процесса коагуляции модифицированной полиамидной смолы использовали метод потенциометрического титрования [19] с применением рН-метра HANNA PH212 (Hanna Instruments, Германия) и комбинированного электрода HI 1131 В. 2,0%-й раствор смолы титровали 2,0%-м (далее – в пересчете на г Al_2O_3) раствором полиоксихлорида алюминия («Аква-Аурат 18») и 0,035 М раствором соляной кислоты.

Выбор полиоксихлорида алюминия в качестве коагулянта полиамидных смол обусловлен возможностью его комплексного использования для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде и очистки промышленных сточных вод. В водных растворах как соединения алюминия способен к гидролизу со сдвигом рН среды в кислую область (рис. 3).

Титрование соляной кислотой осуществляли для выявления диапазонов рН среды, при которых происходят нейтрализация омыленной части модифицированной полиамидной смолы и взаимодействие ионов водорода с модифицированными полиаминоамидами.

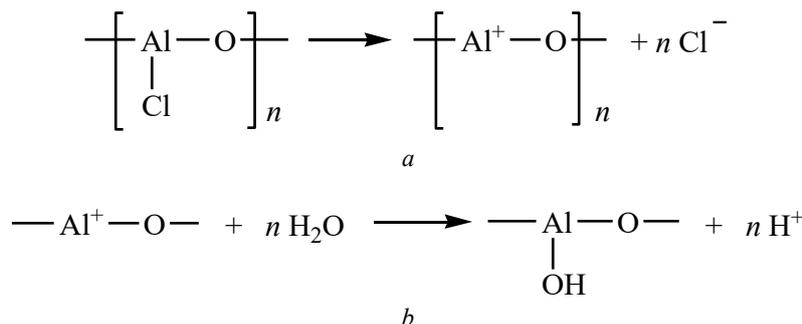


Рис. 3. Химические свойства водных растворов полиоксихлорида алюминия [16]:
a – диссоциация полиоксихлорида алюминия в водной среде; *b* – гидролиз в нейтральной среде

Fig. 3. Chemical properties of aqueous solutions of aluminum polyoxychloride [16]:
a – dissociation of aluminum polyoxychloride in an aqueous environment;
b – hydrolysis in neutral environment

Результаты титрования представлены в виде интегральной (зависимость рН раствора смолы от количества электролита на 1 г смолы) и дифференциальной (зависимость отношения изменения величины рН (ΔpH) к изменению объема электролита (ΔV) от количества электролита на 1 г смолы) кривых.

Процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы считали завершённым, когда масса осадка, образующегося в результате взаимодействия смолы с полиоксихлоридом алюминия, соответствовала массе смолы, взятой для анализа.

Отличием методики определения состава клеевых частиц модифицированной полиамидной смолы от анализа состава смолы является отсутствие стадий выделения резинатов натрия и модифицированных полиаминоамидов.

Массовые доли алюмосмоляных комплексов (в том числе резинатов алюминия), свободных смоляных и малеопимаровой кислот, резинатов натрия и модифицированных полиаминоамидов в клеевом осадке и модифицированной полиамидной смоле вычисляли по отношению массы экстрагированных веществ к массе абсолютно сухой смолы.

Метод ИК-спектроскопии использовали для изучения структуры модифицированной полиамидной смолы и ее коагулята. ИК-спектры регистрировали на ИК-микроскопе IN10 Nicolet (USA, ThermoScientific) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом Ge и разрешением 8 см^{-1} при 64-кратном сканировании в диапазоне частот $4\,000\text{--}675 \text{ см}^{-1}$.

В качестве волокнистого полуфабриката при изготовлении образцов бумаги (элементарных слоев картона) использовали макулатуру марки МС-5Б (ГОСТ 10700-97), которую подвергали роспуску в дезинтеграторе БМ-3. Распущенную массу размалывали в лабораторном ролле до получения 1,0%-й волокнистой суспензии со степенью помола волокон $40 \text{ }^\circ\text{ШР}$, которую определяли на приборе СР-2 типа Шоппер–Риглера по ГОСТ 14363.4-79.

Модифицированную полиамидную смолу в виде 1,0%-го водного раствора вводили в волокнистую суспензию в количестве 0,25 % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Регулирование значений рН бумажных масс осуществляли введением полиоксихлорида алюминия («Аква-Аурат 18») концентрацией 1,76 г/л (в ед. Al_2O_3), одновременно выполнявшего роль коагулянта смолы. Для измерения рН бумажных масс использовали рН-метр HANNA PH212 с комбинированным электродом HI 1131 В.

Изготовление образцов бумаги массоемкостью 80 г/м^2 осуществляли на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия) по ГОСТ 14363.4-89. Дополнительную термообработку образцов бумаги проводили на скоростной сушке LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада) при температуре $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полученные образцы бумаги (элементарные слои картона) подвергали кондиционированию до равновесной влажности по ГОСТ 13523-78. Гидрофобные свойства полученных образцов оценивали по впитываемости при одностороннем смачивании, которую определяли по методу

Кобба (ГОСТ 12605-97 (ISO 535-91), продолжительность испытания – 30 с), физико-механические – по разрывной длине (ГОСТ 13525.1-79) и влагопрочности при кратковременном намокании (ГОСТ 13525.7-68), которые определяли с использованием универсальной испытательной машины вертикального типа Testometric M 350-5 СТ (The Testometric Company Ltd., Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Полиамидная смола, модифицированная малеинизированной канифолью (модифицированная полиамидная смола), – частично нейтрализованный продукт модифицирования полиаминоамидов малеинизированной канифолью, состав дисперсной фазы которого представлен 69,75 мас.% модифицированных полиаминоамидов (рис. 4, *a, b*); 26,90 мас.% свободных смоляных кислот (рис. 4, *c*) и 3,35 мас.% резинатов натрия (рис. 4, *d*) и натриевой соли малеопимаровой кислоты (рис. 4, *e*). При растворении в воде образует коллоидные растворы.

Водные растворы модифицированной полиамидной смолы (содержание сухих веществ 12,0–14,5 %) характеризуются щелочными значениями pH (8,0–9,0 при 20 °C), обусловленными присутствием в ее составе резинатов натрия, подвергающихся диссоциации и гидролизу в водной среде, причем натриевая соль малеопимаровой кислоты отличается устойчивостью к гидролизу [4, 6, 20, 21]:

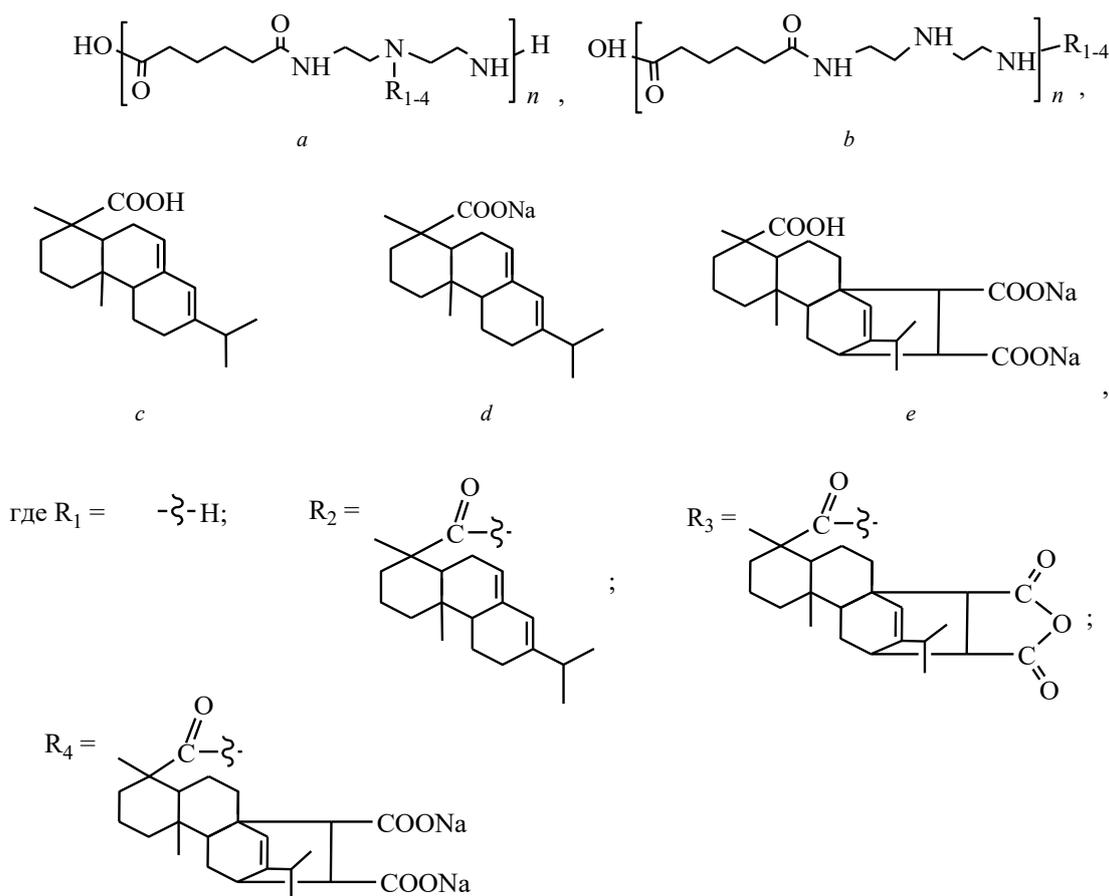
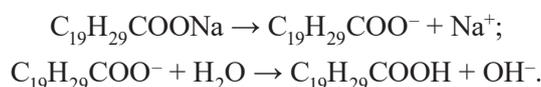
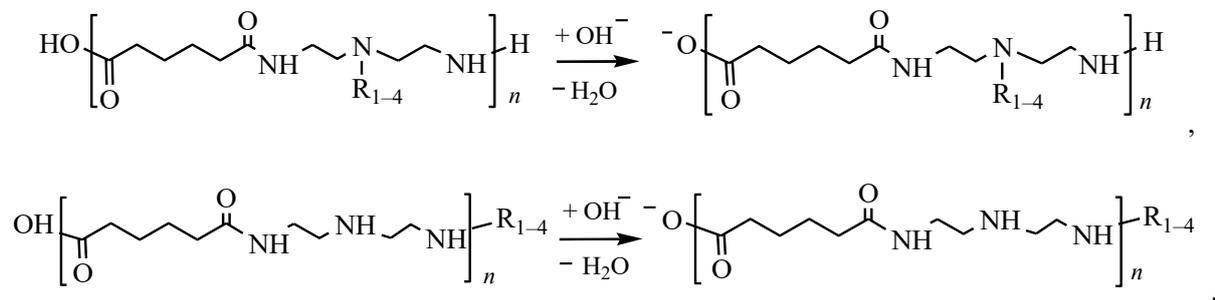


Рис. 4. Структура основных компонентов полиамидной смолы, модифицированной малеинизированной канифолью: *a, b* – модифицированные полиаминоамиды; *c* – смоляная кислота; *d* – резинат натрия; *e* – натриевая соль малеопимаровой кислоты

Fig. 4. Structure of the main components of polyamide resin modified with maleated rosin: *a, b* – modified polyaminoamides; *c* – resin acid; *d* – sodium resinate; *e* – maleopimaric acid sodium salt

Устанавіўшаяся шэлачная сярэда стварае ўмовы для дысоцыяцыі канцевых карбоксільных груп полімера, што, нягледзячы на ​​прэсутствае ў яго структуры аміно- і амідгруп, абумоўлівае суммарны адмоўны ξ -па滕енціал усяй сістэмы ($-51,89$ мВ):



дзе R_1 – атам вадорада; R_2 – астатак смольнай кіслоты; R_3 – астатак малеопімаровай кіслоты; R_4 – астатак малеопімарата натрыя.

В рэзультате разбавлення мадыфіцыраванай поліаміднай смолы да зместа сухіх рэчываў 2,0 % колькасць свабодных смольных кіслот у яе складзе ўзвелічыла прапарцыянальна ўменьшэнню колькасці рэзінатаў натрыя – на 3,05 мас.%, т. е. мадыфіцыраваная поліамідная смола ў выглядзе 2,0%-га ваднага раствора змяшчала: 30,40 мас.% (у перасчете на сухое рэчыва) свабодных смольных кіслот (см. рыс. 4, *c*); 0,30 мас.% рэзінатаў натрыя (у том лічце малеопімарат натрыя; см. рыс. 4, *d, e*); 69,30 мас.% мадыфіцыраваных поліаміноамідаў (см. рыс. 4, *a, b*).

В разбавленым растворе поліаміднай смолы, мадыфіцыраванай малеінізаванай каніфолью, ў раўнаважнай сістэме, па нашаму мненню, знаходзяцца: свабодныя смольныя кіслоты, аніёны смольных кіслот, гідроксіл іёны, іёны натрыя, рэзінаты натрыя і мадыфіцыраваныя поліаміноаміды (у том лічце ў дысоцыіраваным выглядзе).

Мадыфіцыраваная поліамідная смола як праклеіваючае рэчыва на каніфольнай аснове мае павышэнную ўстойлівасць к солям жэсткасці, што падтвэрджалась незначытным змяненнем размераў частыц ісходнай смолы пры храненні яе 2,0%-х раствораў, атрычаных растварэннем ў вадзе, характэрнаючайся разлчым зместам солей жэсткасці, ў тэчэнне 10 сутак (табл.).

Ізмененне размераў частыц мадыфіцыраванай поліаміднай смолы пры храненні
Change in the particle size of modified polyamide resin during storage

Прадольжытэльнасць хранення раствораў смолы, сут	Размер частыц смолы (нм) пры яе растварэнні ў вадзе жэсткасцю				
	0 °Ж	1,75 °Ж	3,50 °Ж	5,25 °Ж	7,00 °Ж
0	48,40	50,05	55,08	55,25	57,99
2	48,98	60,70	66,57	68,94	70,00
4	51,02	59,64	66,41	67,78	70,45
6	52,08	59,78	66,32	69,91	71,76 (паўяўленне асадка)
8	51,10	60,51	66,87	81,97 (паўяўленне асадка)	70,71
10	53,49	82,98 (паўяўленне асадка)	68,47	79,46	82,81

Тытраванне 2,0%-га раствора мадыфіцыраванай поліаміднай смолы солянай кіслотай (рыс. 5, *a*) суправаджалась зніжэннем значэнняў рН яе раствора. На дыферэнцыяльнай крывой тытравання фіксавалась тры скачкі ў дыяпазонах рН ад 9,59 да 9,31; ад 8,56 да 8,06 і ад 6,75 да 4,07 з максімумамі пры 9,35; 8,36 і 5,00 соотвественно.

Быстро ісчэзаючае помутненне сістэмы, наблідаемае пры дабаўленні раствора солянай кіслоты к раствору мадыфіцыраванай поліаміднай смолы да значэнняў рН, раўных 9,31 (см. рыс. 5, *a*), абумоўлена пратэкаем двух паслядаватэльных рэакцый: 1 – прэабразаванне аніёнаў рэзіна-

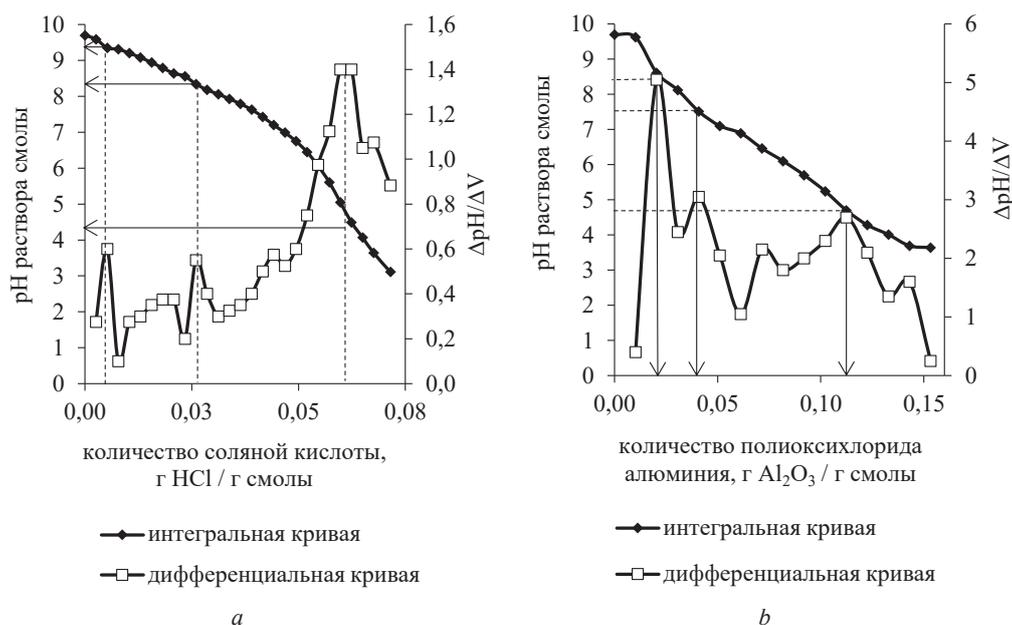


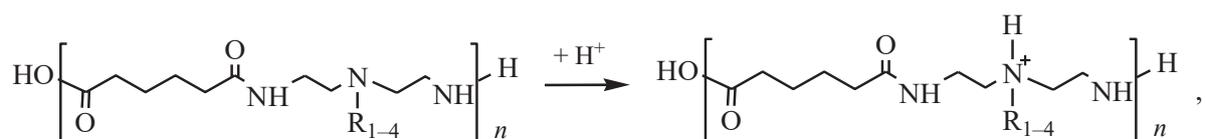
Рис. 5. Изменение рН раствора модифицированной полиамидной смолы в присутствии соляной кислоты (а) и полиоксихлорида алюминия (b)

Fig. 5. Change in pH of the modified polyamide resin solution in the presence of hydrochloric acid (a) and aluminum polyoxochloride (b)

тов в свободные смоляные кислоты; 2 – нейтрализация образующихся смоляных кислот ионами натрия, присутствующими в системе [4, 22].

Дальнейшее добавление раствора соляной кислоты к раствору модифицированной полиамидной смолы сопровождалось образованием нерастворимого в воде осадка, причем в интервале рН раствора от 8,56 до 8,06 отмечалось укрупнение и осаждение частиц образующегося осадка, т. е. коагулирование смолы.

Широкий скачок на дифференциальной кривой титрования, соответствующий интервалу значений рН от 6,75 до 4,07 (см. рис. 5, а), связан, по нашему мнению, с протонированием аминогрупп полиаминоамидов:



где R_1 – атом водорода; R_2 – остаток смоляной кислоты; R_3 – остаток малеопимаровой кислоты; R_4 – остаток малеопимарата натрия.

При добавлении 2,0%-го раствора полиоксихлорида алюминия к 2,0%-му раствору смолы происходило нарушение равновесия в системе, сопровождаемое снижением рН раствора смолы (рис. 5, b), в результате чего, на наш взгляд, последовательно протекали следующие коллоидно-химические процессы с образованием твердого нерастворимого в воде клеевого осадка модифицированной полиамидной смолы.

Процесс 1. рН системы = 9,62–8,12 (максимум на дифференциальной кривой при рН 8,61 соответствует расходу электролита 0,020 г Al_2O_3 /г смолы) и рН системы = 8,12–6,89 (максимум на дифференциальной кривой при рН 7,51 соответствует расходу электролита 0,041 г Al_2O_3 /г смолы) – взаимодействие ионов алюминия с анионами резинатов и отрицательно заряженными молекулами модифицированных полиаминоамидов с образованием резинатов алюминия, сложных структур и ассоциатов соответственно и предшествующая ему диссоциация резинатов натрия и карбоксильных групп полимера. В состав частиц суспензии, образующейся при рН системы 8,12,

входят алюмосмоляные комплексы в количестве 66,50 мас.% и 33,50 мас.% свободных смоляных кислот. Под алюмосмоляными комплексами в этом случае следует понимать совокупность присутствующих в клеевом осадке резинатов алюминия и продуктов взаимодействия ионов алюминия с отрицательно заряженными модифицированными полиаминоамидами, а также их ассоциатов. Экспериментально установлено, что процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия полностью завершился при pH 7,05, что соответствовало расходу электролита 0,051 г Al_2O_3 /г смолы. Состав образующегося клеевого осадка следующий: алюмосмоляные комплексы – 88,50 мас.%; свободные смоляные кислоты – 11,47 мас.%.

Процесс 2. pH системы = 6,10–4,01 (максимум дифференциальной кривой при pH 4,70 соответствует расходу электролита 0,112 г Al_2O_3 /г смолы) – протонирование аминогрупп модифицированных полиаминоамидов и комплексов, образующихся в результате их реакции с полиоксихлоридом алюминия, вследствие чего частицы дисперсной фазы приобрели положительный заряд. В состав коагулята модифицированной полиамидной смолы входят: алюмосмоляные комплексы – 90,53 мас.%; свободные смоляные кислоты – 9,47 мас.%.

Выявление функциональных групп в структуре модифицированной полиамидной смолы и ее клеевого осадка осуществляли методом ИК-спектроскопии (рис. 6).

На ИК-спектре (см. рис. 6, кривая 1) полиамидной смолы, модифицированной малеинизированной канифолью, наблюдались характеристические полосы поглощения валентных колебаний C=O третичных амидов ($1\ 635\ cm^{-1}$), валентных колебаний карбоксильной группы –COOH ($2\ 917$ и $2\ 855\ cm^{-1}$), валентных колебаний вторичной аминогруппы –NH– ($3\ 243\ cm^{-1}$), деформационных колебаний –NH– и колебаний C–N (составные частоты) вторичных амидов ($1\ 545\ cm^{-1}$). При этом отсутствие полос поглощения, характерных для валентных колебаний C=O ангидридной ($1\ 850$ и $1\ 790\ cm^{-1}$) и имидной ($1\ 770$ и $1\ 700\ cm^{-1}$) групп малеопимаровой кислоты, указывало на ее вступление во взаимодействие с гидроксидом натрия, в результате чего происходило раскрытие ангидридного цикла [4].

На ИК-спектре образующегося продукта (см. рис. 6, кривая 2) наблюдались появление широкой полосы поглощения с максимумом при длине волны $3\ 295\ cm^{-1}$, свидетельствующее об образовании алюмосмоляных комплексов [23], и увеличение интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний карбоксильных групп –COOH ($2\ 925$ и $2\ 868\ cm^{-1}$).

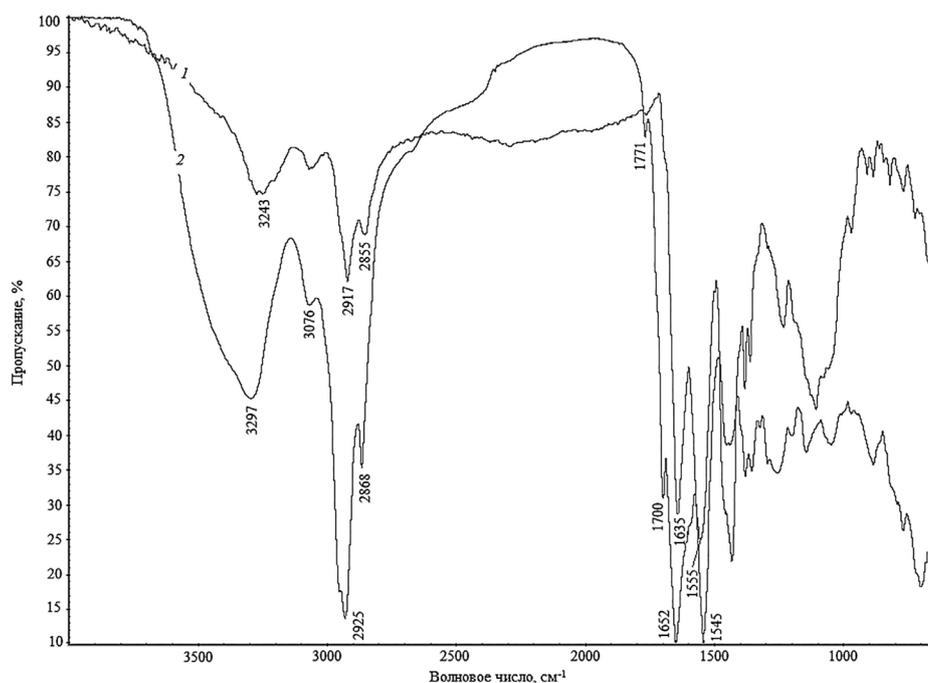


Рис. 6. ИК-спектры Na- (кривая 1) и Al- (кривая 2) форм модифицированной полиамидной смолы

Fig. 6. IR-spectra of Na- (curve 1) and Al- (curve 2) forms of modified polyamide resin

Следует отметить, что установление структуры алюмосоляных комплексов, образующихся в результате реакции между полиоксихлоридом алюминия и модифицированной полиамидной смолой, затруднено по причине сложности состава последней.

Известно [24], что значения рН бумажной массы до и после введения гидрофобизирующего вещества и после введения электролита различаются. Практический интерес представляло исследование влияния количества электролита и, соответственно, рН бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу, на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги. Предварительно проведенные исследования [25] показали целесообразность использования модифицированной полиамидной смолы при изготовлении образцов бумаги в количестве 0,25 % от а. с. в.

На рис. 7 представлены зависимости гидрофобных и физико-механических свойств бумаги от значений рН бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу в количестве 0,25 % от а. с. в. и различающихся количеством введенного полиоксихлорида алюминия. Отмеченные на рис. 7 точки *A*, *B* и *C* характеризовали впитываемость при одностороннем смачивании (99 г/м²), разрывную длину (4 100 м) и влапопрочность (3,95 %) образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из макулатуры без использования химических вспомогательных веществ, соответственно.

Отмечено, что модифицированная полиамидная смола оказывала гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумажные массы в широком интервале рН – от 7,8 до 5,0, о чем свидетельствовали снижение впитываемости при одностороннем смачивании (см. рис. 7, кривая 1) образцов бумаги (элементарных слоев картона) от 99 до 12–57 г/м² (на 42,4–87,9 %), увеличение их разрывной длины (см. рис. 7, кривая 2) и влапопрочности (см. рис. 7, кривая 3) от 4 100 до 4 350–5 050 м (на 6,1–23,2 %) и от 4,0 до 7,8–23,0 (в 1,9–5,7 раз) соответственно по сравнению с образцами бумаги, изготовленными без использования химических вспомогательных веществ.

Установлено, что предпочтительными значениями рН бумажных масс при использовании модифицированной полиамидной смолы являлись 5,8–7,2, на что указывала наибольшая эффективность гидрофобизирующего и упрочняющего действия смолы. При увеличении значения рН бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу, выше 7,2 впитываемость при одностороннем смачивании (см. рис. 7, кривая 1) изготовленных из них образцов бумаги (элементарных слоев картона) повышалась от 28 до 47–57 г/м² (т. е. гидрофобность образцов бумаги снижалась на 16,0–26,6 %), а их разрывная длина (см. рис. 7, кривая 2) и влапопрочность (см. рис. 7, кривая 3) понижались от 4 950 до 4 350–4 650 м (на 7,3–14,6 %) и от 15,1 до 7,8–9,2 % (в 1,6–1,9 раза), что, на наш взгляд, связано с недостаточной степенью коагуляции модифицированной полиамидной смолы, обусловленной протеканием конкурирующей реакцией солей жесткости воды с ионами алюминия. При уменьшении значения рН бумажных масс, содер-

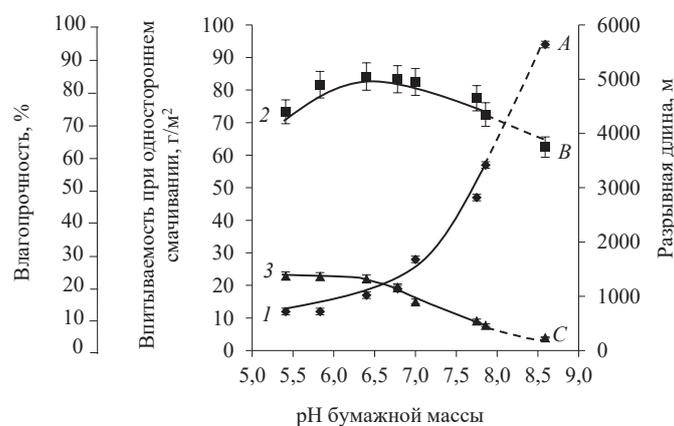


Рис. 7. Впитываемость при одностороннем смачивании (кривая 1), разрывная длина (кривая 2) и влапопрочность (кривая 3) образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из бумажных масс, различающихся значением рН и содержанием электролита

Fig. 7. Absorbency at one-sided wetting (curve 1), breaking length (curve 2) and wet strength (curve 3) of paper samples (elementary layers of cardboard) obtained from paper pulp differing in pH value and electrolyte content

жащих модифицированную полиамидную смолу, ниже 5,8 разрывная длина (см. рис. 7, кривая 2) образцов бумаги (элементарных слоев картона) снижалась от 4 900 до 4 400 м (т. е. прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) снизилась на 10,2 %), что, по нашему мнению, объясняется укрупнением частиц клеевого осадка, препятствующим образованию водородных связей между волокнами. Одновременно с тем гидрофобность (см. рис. 7, кривая 1) образцов бумаги (элементарных слоев картона) не изменилась, а влагопрочность (см. рис. 7, кривая 3) незначительно повысилась от 22,8 до 23,0 % (на 0,9 %), что обусловлено образованием в результате реакции между модифицированной полиамидной смолой и полиоксихлоридом алюминия сложных пространственных структур, способствующих улучшению свойств бумаги и картона [16], причем положительный заряд клеевых осадков обеспечивает их полное удержание в структуре бумажного листа.

Установленные зависимости (см. рис. 7) показали, что гидрофобизирующее действие модифицированной полиамидной смолы в отличие от классических канифольных клеев не зависит от количества свободных смоляных кислот в составе проклеивающего осадка, что, на наш взгляд, подтверждает гидрофобизирующую способность модифицированных полиаминоамидов, являющихся основным компонентом смолы.

Заключение. Таким образом, основным компонентом модифицированной полиамидной смолы являются N-замещенные полиаминоамиды, массовая доля которых составляет 69,75 %. При разбавлении смолы водой присутствующие в ее составе резинаты натрия подвергаются гидролизу, в результате чего количество свободных смоляных кислот увеличивается от 26,90 (в смоле в виде расплава) до 30,40 мас.% (в 2,0%-м растворе смолы), а количество резинатов натрия соответственно уменьшается от 3,35 до 0,30 мас.%. Независимо от этого модифицированная полиамидная смола отличается агрегативной и седиментационной устойчивостью к действию солей жесткости, присутствующих в воде.

Процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия является сложным ввиду ее многокомпонентности и протекания множества химических реакций:

- диссоциация и гидролиз резинатов натрия;
- диссоциация карбоксильных групп модифицированных полиаминоамидов;
- взаимодействие ионов алюминия и анионов резинатов с образованием резинатов алюминия;
- взаимодействие ионов алюминия с отрицательно заряженными модифицированными полиаминоамидами с образованием сложных сетчатых структур;
- протонирование аминогрупп модифицированных полиаминоамидов;
- протонирование аминогрупп продуктов взаимодействия модифицированных полиаминоамидов с ионами алюминия.

В процессе электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы условно можно выделить две основные стадии, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на дифференциальной кривой потенциометрического титрования в интервалах рН системы, равных 9,62–8,12 и 8,12–6,89, связанных с протеканием основных процессов: взаимодействие резинатов натрия и отрицательно заряженных полиаминоамидов с положительно заряженными ионами алюминия с образованием резинатов алюминия и сложных комплексов соответственно. Причем полная коагуляция и осаждение образующихся клеевых частиц происходят при рН системы, равном 7,05. Широкий скачок на дифференциальной кривой титрования в интервале рН, равном 6,10–4,01, обусловлен протонированием аминогрупп алюмосмоляных комплексов, в результате чего клеевые частицы приобретают положительный заряд.

Модифицированная полиамидная смола оказывает гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумагу за счет основного компонента – модифицированных полиаминоамидов, являющихся амфифильными соединениями. Гидрофобная часть молекулы – остаток смоляной и/или малеопимаровой кислот, на наш взгляд, обуславливает проклеивающую способность, а гидрофильная часть молекулы – полиаминоамиды на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина – упрочняющие свойства. Так, присутствие в составе клеевых частиц положительно заряженных амино- и амидогрупп улучшает адсорбцию на волокнах целлюлозы и, следовательно,

обеспечивает полное удержание модифицированной полиамидной смолы в структуре бумажного листа. Присутствие в составе модифицированной полиамидной смолы положительно и отрицательно заряженных функциональных групп объясняет ее эффективность действия в широком интервале рН бумажных масс (5,8–7,2).

Установлено, что последовательное введение в макулатурные суспензии модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,25 % от а. с. в. и полиоксихлорида алюминия до достижения значений рН бумажных масс, равных 5,8–7,2, обеспечивает улучшение гидрофобных и физико-механических свойств бумаги (элементарных слоев картона) на 71,7–87,9 и 19,5–23,2 % соответственно.

Список использованных источников

1. Технологические процессы и оборудование ЦБП: учеб. пособие / В. К. Дубовый [и др.]. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – Ч. 1. – 91 с.
2. Черная, Н. В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 435 с.
3. Черная, Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизованных частиц / Н. В. Черная // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 76–90.
4. Энгельгардт, Г. Проклейка бумаги / Г. Энгельгардт, К. Гранич, К. Риттер; пер. с нем. – М.: Лес. пром-сть, 1975. – 224 с.
5. Губарев, А. А. Проклейка бумаги и картона в нейтральной среде с использованием сернистого алюминия: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.21.03 / А. А. Губарев; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2000. – 23 с.
6. Башкирцева, З. М. Гидролиз смолянокислого натрия в процессе проклейки бумаги / З. М. Башкирцева, А. П. Петров // Бумаж. пром-сть. – 1974. – № 10. – С. 19–20.
7. Hubbe, M. A. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects / M. A. Hubbe // BioResours. – 2006. – Т. 1, № 2. – P. 106–145. <https://doi.org/10.15376/biores.2.1.106-145>
8. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной среде / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
9. Амидоэпихлоргидриновые смолы. Методы получения и их свойства / Р. Н. Загидуллин [и др.] // Хим. пром-сть. – 2011. – Т. 88, № 5. – С. 257–266.
10. Осипов, П. В. Вспомогательные химические продукты для канифольной проклейки в псевдонейтральной и нейтральной среде / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картона. – 2004. – № 9. – С. 66–70.
11. Андрихова, М. В. Упрочнение и гидрофобизация бумаги и картона полиамидной смолой на основе аминоксидов смоляных кислот канифоли: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / М. В. Андрихова. – Минск, 2020. – 193 с.
12. Флейшер, В. Л. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу / В. Л. Флейшер, Я. В. Боркина // Тр. БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 1 (229). – С. 131–137.
13. Боркина, Я. В. Улучшение физико-механических свойств бумаги и картона с использованием модифицированной полиамидной смолы / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VII Международ. науч.-техн. конф. им. проф. В. И. Комарова / редкол.: Н. В. Щербак, Ю. В. Севастьянова, Е. А. Топтунов; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2023. – С. 88–93.
14. McKeel, S. A. Impact of Aluminum Chemistry and Order of Addition on Anionic Polyacrylamide Dry Strength Resins [Electronic Resource]: Paper Engineering Senior Theses / S. A. McKeel. – Kalamazoo, 1983. – 54 p. – Mode of access: <https://scholarworks.wmich.edu/engineer-senior-theses/318>. – Date of access: 07.06.2022.
15. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // Междунар. журн. приклад. и фундам. исслед. – 2016. – № 10. – С. 363–366.
16. Тарасов, С. М. Полиоксихлорид алюминия в технологии целлюлозных композиционных материалов: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.21.05 / С. М. Тарасов; Моск. гос. ун-т леса. – М., 2004. – 28 с.
17. Боркина, Я. В. Изучение процесса коагуляции полиамидной смолы в присутствии солей алюминия / Я. В. Боркина // Наука – шаг в будущее: XV студен. науч.-практ. конф. фак. технологии орган. веществ, Минск, (1–2 дек. 2021 г.): тез. докл. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 45.
18. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов [и др.] – М.: Химия, 1986. – 216 с.
19. Влияние рН и концентрации ионов алюминия на различные виды канифольного клея / А. А. Губарев [и др.] // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Вып. VI. Химия и хим. технология. – Минск, 1998. – С. 90–98.
20. Горські, Г. М. Тэхналогія паперы і кардону: вучэб. дапам. па аднайменнай дысцыпліне для студэнтаў спецыянальсі 1-48 01 05 «Хімічная тэхналогія перапрацоўкі драўніны» спецыялізацыі 1-48 01 05 04 «Тэхналогія вытворчасці целюлозы, паперы і кардону» / Г. М. Горскі. – Мінск: БДТУ, 2003. – 245 с.
21. Башкирцева, З. М. Влияние состава смоляных кислот на проклейку бумаги / З. М. Башкирцева, А. П. Петров // Бумаж. пром-сть. – 1974. – № 2. – С. 8–10.
22. Губарев, А. А. Резинаты алюминия: образование и устойчивость / А. А. Губарев, М. Н. Копылович, Г. М. Горский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 99–102.
23. ИК-спектроскопическое исследование канифоли и клеевых осадков на ее основе / В. А. Локуцкий [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1980. – Т. 53, № 6. – С. 1418–1421.
24. Черная, Н. В. Технология бумаги и картона: метод. указания / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2006. – 60 с.
25. Боркина, Я. В. Влияние количества малеопимаровой кислоты на функциональные свойства полиамидной смолы для бумаги / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: материалы III Международ. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов ЦБП (Санкт-Петербург, 8 нояб. 2021 г.) / ред. О. В. Федорова, А. Г. Кузнецов; Выш. шк. техн. и энерг. ФГБОУ ВО «Санкт-Петербург. гос. ун-т пром. технолгий и дизайна». – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – Т. 1. – С. 44–48.

References

1. Dubovyi V. K., Smolin A. S., Smirnova E. G., Keizer P. M. *Technological processes and equipment of pulp and paper processing plants*. Sankt-Peterburg, Higher School of Technology and Energy (HSTE), 2022. 91 p. (in Russian).
2. Chernaya N. V., Kolesnikov V. L., Zholnerovich N. V. *Paper and cardboard production technology*. Minsk, BSTU, 2013. 435 p. (in Russian).
3. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer Materials and Technologies*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90. (in Russian).
4. Engel'gardt G., Granich K., Ritter K. *Paper sizing*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975. 224 p. (in Russian).
5. Gubarev A. A. *Sizing paper and cardboard in a neutral environment using aluminum sulfate*. Minsk, 2000. 23 p. (in Russian).
6. Bashkirtseva Z. M., Petrov A. P. Hidrolysis of sodium resin in the paper sizing process. *Bumazhnaya promyshlennost' = Paper industry*, 1974, no. 10, pp. 19–20 (in Russian).
7. Hubbe M. A. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*, 2006, vol. 1, no. 2, pp. 106–145. <https://doi.org/10.15376/biores.2.1.106-145>
8. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Sizing of paper and cardboard in acidic and neutral environments*. Minsk, BSTU, 2003. 345 p. (in Russian).
9. Zagidullin R. N., Dmitrieva T. G., Zagidillina L. N., Yamaleev R. F., Zagidullin S. N. Amidoepichlorohydrin resins. Methods of preparation and their properties. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2011, vol. 88, no. 5, pp. 257–266 (in Russian).
10. Osipov P. V. Auxiliary chemical products for rosin sizing in pseudoneutral and neutral environments. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton = Cellulose. Paper. Cardboard*, 2004, no. 9, pp. 66–70 (in Russian).
11. Andryukhova M. V. *Strengthening and hydrophobization of paper and cardboard with polyamide resin based on rosin acid amides*. Minsk, 2020. 193 p. (in Russian).
12. Fleisher V. L., Borkina Ya. V. Rosin composition with hydrophobic and hardening effect on the paper. *Trudy BGTU. Seriya 2. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoecologiya = Proceedings of BSTU. Series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2020, no. 1 (229), pp. 131–137 (in Russian).
13. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Improvement of the physical and mechanical properties of paper and cardboard using a modified polyamide resin. *Problemy mekhaniki tsellulozno-bumazhnykh materialov. Materialy VII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii imeni professora V. I. Komarova* [The issues in mechanics of pulp-and-paper materials. Proceeding 7th international conference in memory of professor Valery Komarov]. Arkhangelsk, Northern (Arctic) Federal University, 2023, pp. 88–93 (in Russian).
14. McKeel S. A. *Impact of Aluminum Chemistry and Order of Addition on Anionic Polyacrylamide Dry Strength Resins: Paper Engineering Senior Theses*. Kalamazoo, 1983. 54 p. Available at: <https://scholarworks.wmich.edu/engineer-senior-theses/318> (accessed 07 July 2022).
15. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and strengthening of 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).
16. Tarasov S. M. *Aluminum polyoxochloride in cellulose composite materials technology*. Moscow, 2004. 28 p. (in Russian).
17. Borkina Ya. V. Study of the coagulation process of polyamide resin in the presence of aluminum salts. *Nauka – shag v budushchee. Tezisy dokladov XV studencheskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii fakul'teta tekhnologii organicheskikh veshchestv* [Science – a step into the future. Abstracts of the XV student scientific and practical conference of the Faculty of Technology of Organic Substances]. Minsk, BSTU, 2021, pp. 45 (in Russian).
18. Frolov Yu. G., Grodskii A. S., Nazarov V. V., Morgunov A. F., Kim V. E., Zhigunova L. K., Rastegin Yu. I. *Laboratory work and tasks in colloid chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (in Russian).
19. Gubarev A. A., Kopylovich M. N., Gorskiy G. M., Baev A. K. The influence of pH and concentration of aluminum ions on various types of rosin glue. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Vyp. VI. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Works of the Belarusian State Technological University. Iss. VI: Chemistry and chemical technology*. Minsk, 1998, pp. 90–98 (in Russian).
20. Gorskiy G. M. *Paper and cardboard technology*. Minsk, BSTU, 2003. 245 p. (in Belarusian).
21. Bashkirtseva Z.M., Petrov A.P. Influence of rosin acid composition on paper sizing. *Bumazhnaya promyshlennost' = Paper industry*, 1974, no. 2, pp. 8–10 (in Russian).
22. Gubarev A. A., Kopylovich M. N., Gorskiy G. M. Aluminum resins: formation and stability. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2000, no. 4, pp. 99–102 (in Russian).
23. Lokutsievskii V. A., Isaev B. I., Krylatov Yu. A., Talmud S. L. IR-spectroscopic study of rosin and adhesive deposits based on it. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 1980, vol. 53, no. 6, pp. 1418–1421 (in Russian).
24. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Paper and cardboard technology: guidelines*. Minsk, BSTU, 2006. 60 p. (in Russian).
25. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. The effect of the amount of maleopimaric acid on the functional properties of polyamide resin for paper. *Sovremennaya tsellyulozno-bumazhnaya promyshlennost'. Aktual'nye zadachi i perspektivnye: materialy III Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchennykh i spetsialistov TsBP. T. I* [Modern Pulp and Paper Industry. Current Challenges and Promising Solutions. Proceedings of the 3rd International State-of-the-Art Conference of Young Researchers and Pulp & Paper Industry Specialists. Vol. 1]. Sankt-Peterburg, Higher School of Technology and Energy (HSTE), 2022, pp. 44–48 (in Russian).

Информация об авторах

Боркина Яна Валерьевна – младший научный сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borkina@belstu.by

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@belstu.by

Information about the authors

Borkina Yana V. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borkina@belstu.by

Fleisher Viachaslau L. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Vice-Rector for Research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@belstu.by