

УДК 676.2:502.174

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н.В. ЧЕРНАЯ, Н.В. ЖОЛНЕРОВИЧ, И.В. НИКОЛАЙЧИК⁺

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

Доказана необходимость применения сильноосновных и слабоосновных катионных полиэлектролитов при получении клееных видов бумаги и картона. Ресурсосберегающий эффект по экономии проклеивающего вещества (3–4 кг/т) и электролита (6–8 кг/т) обеспечивается за счет повышения степени удержания компонентов бумажной массы в структуре бумажного полотна. Показано, что катионные полиэлектролиты участвуют не только в процессах флокуляции и структурообразования, но и в процессе коагуляции. Продолжительность взаимодействия катионных полиэлектролитов с компонентами бумажной массы зависит от их химической природы. В присутствии катионных полиэлектролитов повышается дисперсность положительно заряженных проклеивающих комплексов вследствие снижения степени агрегирования коагулюмов в 4–5 раз и увеличивается прочность их фиксации на отрицательно заряженных активных центрах (гидроксильных группах) целлюлозных волокон в результате повышения их электрокинетического потенциала от +30 до +50 мВ. Повышение прочности бумаги и картона на 10–12% достигается благодаря участию катионных полиэлектролитов как в образовании дополнительных связей между волокнами, так и в процессе пептизации. Процесс проклейки смещается из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Ключевые слова: бумага, картон, дисперсная система, проклеивающие комплексы, волокно, коагуляция, пептизация, степень удержания.

Введение

Для придания бумаге и картону требуемой степени гидрофобности применяют проклеивающие вещества — природные (в виде высокосмоляных и нейтральных гидродисперсий модифицированной канифоли (ГМК)) и синтетические (в виде димеров алкилкетенов, стеаратхромхлоридов, хлористоводородных солей четырехзамещенных аммониевых оснований и др.).

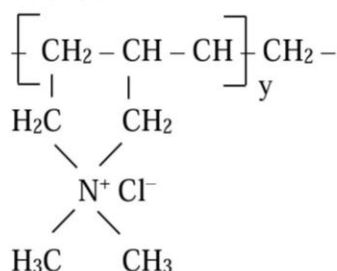
Гидрофобность бумаге и картону придают проклеивающие комплексы, образовавшиеся в результате коллоидно-химического взаимодействия частиц дисперсной фазы ГМК с электролитом (сульфатом алюминия). Однако процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими. Для компенсации потери прочности бумажных материалов широко применяют полимерные соединения [1–10], среди которых следует отметить влагопрочные смолы (карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные и продукты их модификации) [1, 2], крахмалы [3–7], а также катионные полиэлектролиты [8–10].

Широкое применение на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности находят сильно- и слабоосновные катионные полиэлектролиты (поликатиониты). Важными представителями сильноосновных катионных полиэлектролитов являются сополимеры акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА) [11], полидиметилдиаллилламмоний хлорид (ПДМДААХ) [12], четвертичные соли поливинилпиридинов [13], аминоэтиловых эфиров акриламида (АК) и метакриламида (МАК) [14] и т. д. К слабоосновным относятся полиэлектролиты [15, 16], содержащие в полимерной цепи первичные, вторичные или третичные атомы азота, способные протонироваться в водных растворах. Их заряд определяется константой диссоциации ионогенных групп и сильно зависит от pH дисперсионной среды. К таким соединениям относятся различные виды полиамидполиаминэпихлоргидриновых смол (ППЭС) [17, 18], поливиниламинов, полиэтиленаминов и поливинилпиридинов [19].

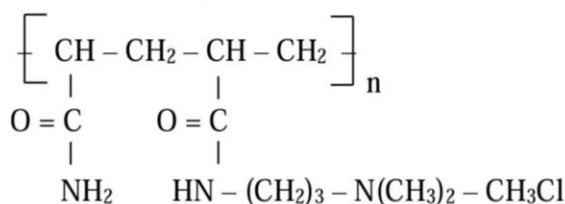
⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: irihanna@mail.ru

Эффективность действия катионных полиэлектролитов зависит от множества факторов. При этом роль катионных полиэлектролитов сводится, как правило, к их участию в процессах микро- и макрофлокуляции [10], протекающих на стадии подготовки бумажной массы, а также в процессах связеобразования между волокнами при формировании бумажного полотна, обусловленных проявлением нейтрализационного и мостичного механизмов [16]. Однако кроме традиционных процессов флокуляции и структурообразования полиэлектролиты, по нашему мнению, во-первых, дополнительно участвуют в процессе коагуляции ГМК и, во-вторых, влияют на свойства проклеивающих комплексов – степень агрегирования коагулюмов, дисперсность, электрокинетический потенциал и степень удержания в структуре бумажного полотна, а, следовательно, способствуют повышению их удержания в структуре бумажного полотна. В этой связи разработка режима получения высокодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов на основе изучения особенностей коагуляции ГМК в присутствии катионных полиэлектролитов (сильноосновных и слабоосновных) и электролита $Al_2(SO_4)_3$ представляет научный и практический интерес с целью разработки ресурсосберегающей технологии экономии сырья и химикатов в производстве высококачественных видов бумаги и картона.

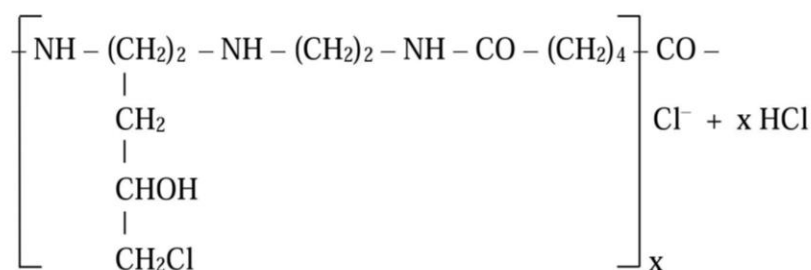
ПДМДААХ



СА МХ ДМАПА



ППЭС



При проведении исследований использовали растворы полиэлектролитов с концентрацией 0,02%. В качестве электролита применяли 5%-ный раствор сульфата алюминия (рН 3,50) с содержанием 90% $Al(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и 10% $Al(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ [22, 23].

Методы и приборы. Кинетику коагуляции ГМК в присутствии исследуемых катионных полиэлектролитов и сульфата алюминия изучали турби-

Объекты исследования, материалы, используемые методы и приборы

Объектами исследования являлись дисперсные системы, содержащие ГМК, электролит $Al_2(SO_4)_3$ и катионные полиэлектролиты (сильноосновные и слабоосновные), отличающиеся молекулярной массой и химической природой.

Материалы. В качестве проклеивающего вещества использовали образцы промышленной партии высокосмоляной 50%-ной клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97), содержащей 55% нейтрализованных и 45% свободных смоляных кислот. Для модификации смоляных кислот талловой канифоли при получении ТМВС-2Н использовали моноэфир малеинового ангидрида и высших алифатических n-спиртов фракции $C_{12}-C_{18}$. Для стабилизации частиц дисперсной фазы в ТМВС-2Н применяли казеинат аммония, содержание которого составляло 17%. Частицы дисперсной фазы ГМК имели диаметр 180 нм и электрокинетический потенциал $-25,4$ мВ [20, 21].

В качестве катионных полиэлектролитов использовали СА МХ ДМАПА (Praestol 630BC, ТУ 2216-001-40910172-98), ПДМДААХ (ВПК-402, ТУ 2227-184-00203312-98) и ППЭС (Водамин-115, ТУ РБ 300041455.021-2001) следующего строения:

диметрическим методом с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2. Фиксировали изменение оптической плотности D (длина волны $\lambda = 540$ нм, ширина кюветы $L = 1,0 \cdot 10^{-2}$ м) в зависимости от содержания катионных полиэлектролитов и электролита R при изменении времени наблюдения t от 1 до 80 мин. Содержание катионных полиэлектролитов и электролита варьировали от 0,005 до

5,000 мас. частей/масс. частей дисперсной фазы ГМК, что позволяло получать проклеивающие комплексы, отличающиеся степенью агрегирования коагулолом m и электрокинетическим потенциалом. Значения мутности дисперсных систем (τ , см⁻¹) рассчитывали по формуле $\tau = 2,3 \cdot D / L$ [20].

Процесс быстрой коагуляции ГМК изучали по методике, основанной на теории Смолуховского [24, 25]. Согласно теории случайных столкновений в начальный момент времени, когда $t = 0$, в дисперсной системе присутствуют первичные частицы и отсутствуют частицы высших порядков; относительное содержание первичных частиц N составляет 100%, при этом все они представляют собой частицы первого порядка N_1 . При увеличении t происходит взаимное слипание этих частиц в результате сближения их центров на некоторое критическое расстояние, что приводит к снижению величины N за счет образования частиц более высоких порядков. Вероятность столкновения частиц определяется, во-первых, первоначальной концентрацией ГМК и коэффициентом диффузии, определяющим скорость броуновского движения, и, во-вторых, свойствами катионных полиэлектролитов и электролита, а также содержанием их в дисперсной системе R . При увеличении продолжительности коагуляционного процесса за счет слипания 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.

Скорость агрегирования частиц в установленный момент времени t_i характеризовали содержанием в дисперсной системе частиц первого N_1 и более высоких (N_2 , N_3 , ..., N_m) порядков. Поскольку, согласно теории Смолуховского [25], кинетику быстрой коагуляции характеризует время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$, при котором содержание частиц в дисперсной системе уменьшается вдвое по сравнению с их первоначальным содержанием, то в каждый момент времени t_i при быстрой коагуляции ГМК в системе присутствуют частицы различных порядков. Их суммарное содержание составляет N_i и уменьшается при увеличении продолжительности процесса t . На значения N_i влияют свойства ионов-коагуляторов. Методика, основанная на теории Смолуховского [25], позволила определить процентное содержание частиц различного порядка (N_m , %, где $m = 1, 2, \dots, k$) в заданный момент времени t_i . Величину N_m рассчитывали по формуле

$$N_m = (t / t_{1/2})^{m-1} / (1 + t / t_{1/2})^{m-1}, \quad (1)$$

где m – порядок частицы (степень агрегирования коагулолом);

t — время наблюдения за дисперсной системой от начала коагуляционного процесса, мин;

$t_{1/2}$ — время «половинной» коагуляции (время, при котором содержание частиц (коагулолом) уменьша-

ется вдвое по сравнению с их первоначальным содержанием), мин.

Для определения $t_{1/2}$ и установления зависимости $t / t_{1/2} = f(t)$ измеряли оптическую плотность D исходной 0,02%-ной ГМК при различных длинах волн λ . Это позволило установить зависимость $\lg D = \lg K - \alpha \lg \lambda$. Затем графическим методом определили, что $\lg K = -0,25$ и $\alpha = 1,89$. После этого по калибровочной кривой $\alpha = f(d)$ находили средний диаметр частиц дисперсной фазы (d_i , нм) в исходной ГМК. При постоянной длине волны ($\lambda = 440$ нм) изучали на протяжении 80 мин в заданные моменты времени t_i изменение D_i . Расчеты согласно [25], позволили установить для исследуемой дисперсной системы следующее соотношение между оптической плотностью D_i и средним диаметром частиц d_i

$$d_i = 228,0 + 33,2 \lg D_i. \quad (2)$$

На основании (2) рассчитывали значения d_i в установленный момент времени t_i . Затем по полученным значениям d_i при быстрой коагуляции ГМК рассчитывали относительное содержание «частиц» (N_i , %) и величину $t / t_{1/2}$ в момент времени (t_i , мин) по уравнениям [25]:

$$N_i = (d_0^3 / d_i^3) / 100, \quad (3)$$

$$t / t_{1/2} = 100 / N_i - 1. \quad (4)$$

По уравнениям (3) и (4) определяли время t_6 , при котором образуется максимальное содержание агломератов $N_{m, \max}$, начиная от частиц второго $N_{2, \max}$ и заканчивая частицами одиннадцатого $N_{11, \max}$ и более высоких порядков $N_{12, \max}, \dots, N_{18, \max}$.

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе были изучены особенности коагуляции ГМК в присутствии катионных полиэлектролитов (сильноосновных СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ и слабоосновного ППЭС) и электролита (сульфата алюминия), что позволило разработать технологический режим получения проклеивающих комплексов с повышенной дисперсностью и положительным электрокинетическим потенциалом до +50 мВ с образованием мостичных связей между частицами через адсорбированные макрокатионы полимеров.

Сопоставительный анализ зависимостей, представленных на рис. 1 при $t = 1$ мин (а) и $t = 5$ мин (б), свидетельствует о том, что в дисперсных системах «ГМК – катионный полиэлектролит» (кривые 1–3) и «ГМК – электролит» (кривая 4) в исследованной области концентрации $0,05 \leq R \leq 0,50$ протекает коагуляционный процесс, причем более интенсивно в присутствии исследуемых полиэлектролитов (кривые 1–3), чем при добавлении сульфата алюминия (кривая 4). Максимальные значения τ в точках экстремума имеют различные численные значения, что, вероятно, зависит от размеров и формы образующихся агрегатов (коагулятов).

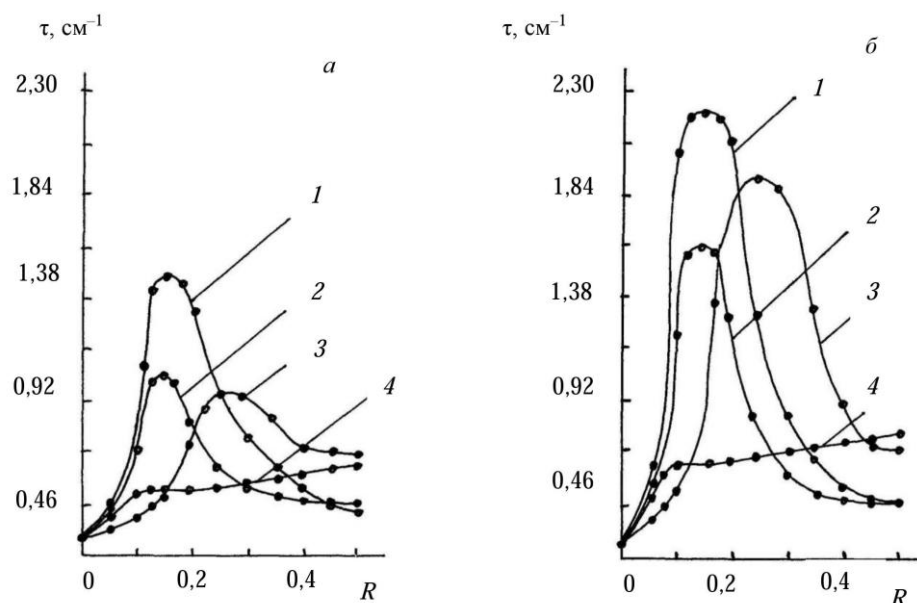


Рисунок 1 — Изменение мутности дисперсных систем (τ , см^{-1}) в зависимости от содержания в них ПДМДААХ (кривая 1), СА МХ ДМАПА (кривая 2), ППЭС (кривая 3) и сульфата алюминия (кривая 4) при времени наблюдения t , мин: а – 1; б – 5

Эффективность коагулирующего действия исследуемых полиэлектролитов можно оценить, выделив области таких значений R , при которых величина τ возрастает в два и более раза по сравнению с первоначальным значением. Эти области для катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС составили соответственно 0,08–0,34, 0,09–0,26 и 0,14–0,42 мас. частей/мас. частей дисперсной фазы ГМК.

На основании полученных результатов (рис. 1) были рассчитаны значения $W_n = (d\tau / dt)_{t=1}$, по которым оценивали начальную скорость коагуляции [20]. Зависимости $W_n = f(R)$ для исследуемых полиэлектролитов (кривые 1–3) и сульфата алюминия (кривая 4) представлены на рис. 2.

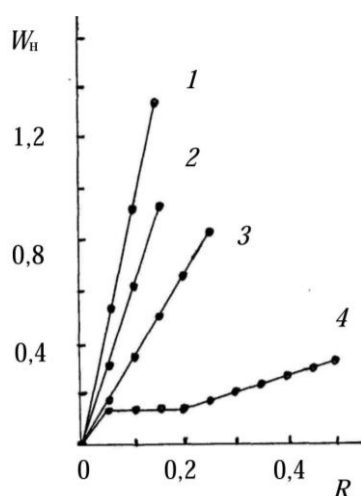


Рисунок 2 — Скорость коагуляции ГМК (W_n , $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) в зависимости от содержания в дисперсной системе ПДМДААХ (кривая 1), СА МХ ДМАПА (кривая 2), ППЭС (кривая 3) и сульфата алюминия (кривая 4)

Установлено, что начальная скорость коагуляции W_n , $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, зависит от природы используемого коагулятора. Максимальное значение W_n , равное $1,34 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ достигается при добавлении к ГМК катионного полиэлектролита ПДМДААХ в количестве, равном $R = 0,17$. Добавление к ГМК полиэлектролитов СА МХ ДМАПА ($R = 0,15$) или ППЭС ($R = 0,25$) позволяет повысить W_n до $0,94$ и $0,83 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Установленная зависимость коагуляции ГМК катионными полиэлектролитами ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС свидетельствует о том, что в исследованной области их концентраций в дисперсной системе, когда $0,05 \leq R \leq 0,40$, по коагулирующей способности они превосходят сульфат алюминия. Совокупность проведенных экспериментальных исследований позволила предположить, что наиболее вероятной причиной дестабилизации ГМК катионными полиэлектролитами является не только снижение заряда частиц дисперсной фазы ГМК (нейтрализационный механизм), но и образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макрокатионы полимеров. Коагулирующее действие катионных полиэлектролитов проявляется при невысоком их содержании в дисперсной системе, когда $0,05 \leq R \leq 0,50$, и в узкой области их концентраций. Дальнейшее повышение содержания в дисперсной системе катионных полиэлектролитов, когда $0,40 < R < 0,50$, приводит к ее стабилизации.

На втором этапе работы при определении порогов медленной и быстрой коагуляции ГМК установлена оптимальная продолжительность взаимодействия исследуемых катионных полиэлектролитов с компонентами бумажной массы с целью снижения степени агрегирования коагулюмов (замедления процесса коагуляции) и повышения дисперсности

проклеивающих комплексов.

Для определения порогов медленной (C_m , моль/л) и быстрой (C_b , моль/л) коагуляции ГМК изучали влияние содержания полиэлектролитов СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС в дисперсной системе на изменение ее оптической плотности D , которую определяли турбидиметрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2. Результаты исследований, представленные в табл. 1, позволили определить такое содержание полиэлектролитов, которое обеспечивает быструю коагуляцию ГМК; это значение считается, согласно теории Воюцкого [26], оптимальным ($R_{\text{опт}}$).

Изучение процесса быстрой коагуляции ГМК в присутствии полиэлектролитов СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС осуществляли следующим образом. Сначала находили «время половинной коагуляции» $t_{1/2}$, мин, при оптимальном содержании $R_{\text{опт}}$ в дисперсной системе СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС; для этого после установления зависимости $t/t_{1/2} = f(t)$, представленной на рис. 4, определяли $t_{1/2}$. Затем изучали изменение относительного содержания «частиц» различного порядка ($N_2, N_3, \dots, N_{11}, \dots, N_{18}$) во времени при коагуляции ГМК в присутствии полиэлектролитов СА МХ ДМАПА (рис. 3), ПДМДААХ (рис. 4) и ППЭС (рис. 5).

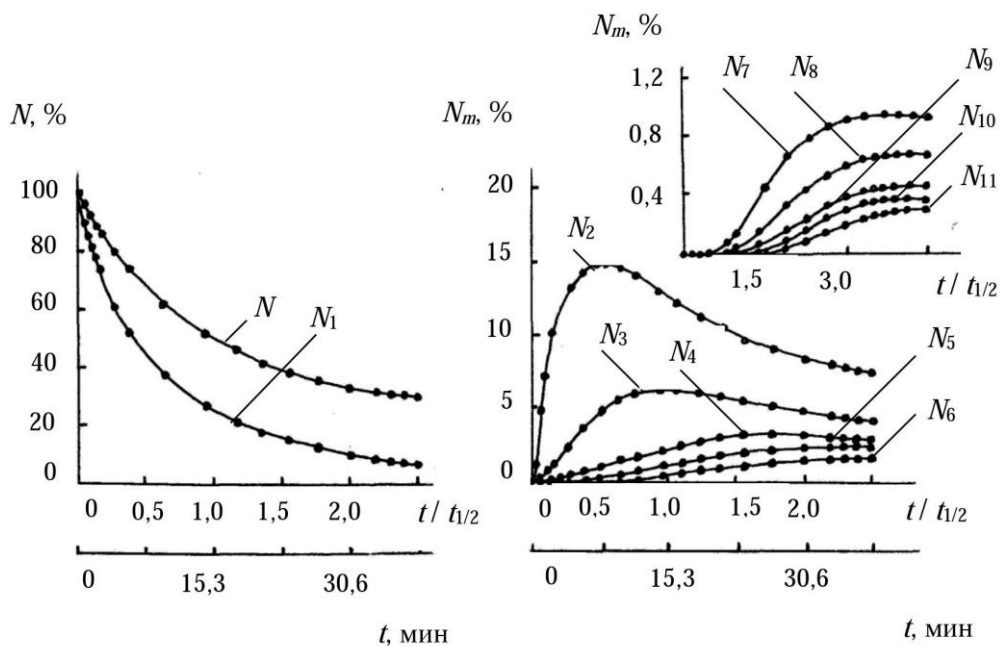


Рисунок 3 — Изменение относительного содержания частиц различного порядка $N, N_1, N_2, \dots, N_{11}$ во времени t при быстрой коагуляции ГМК сильноосновным катионным полиэлектролитом СА МХ ДМАПА

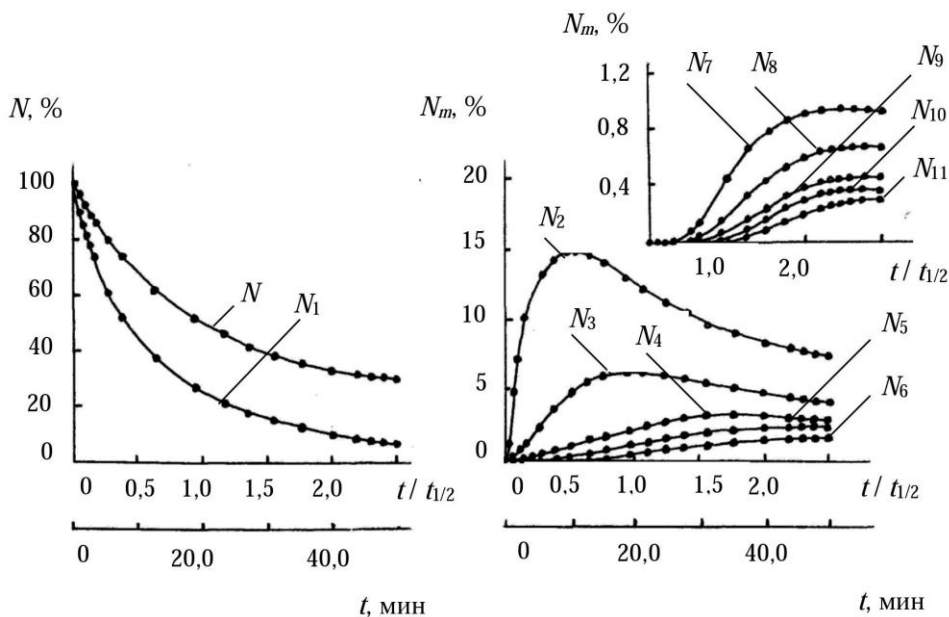


Рисунок 4 — Изменение относительного содержания частиц различного порядка $N, N_1, N_2, \dots, N_{11}$ во времени t при быстрой коагуляции ГМК сильноосновным катионным полиэлектролитом ПДМДААХ

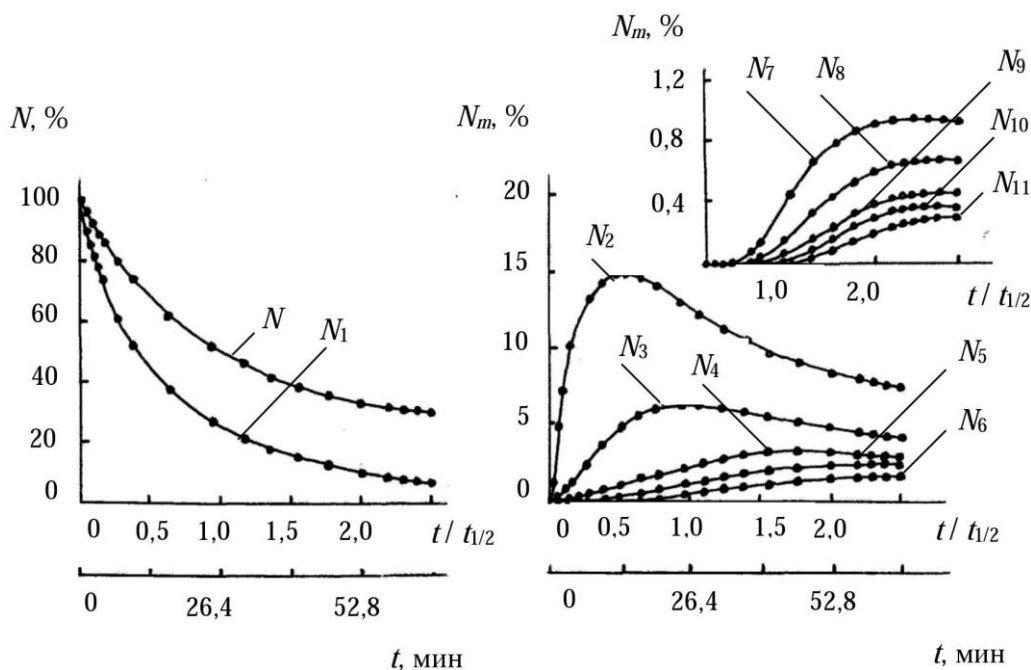


Рисунок 5 —Изменение относительного содержания частиц различного порядка $N, N_1, N_2, \dots, N_{11}$ во времени t при быстрой коагуляции ГМК слабоосновным катионным полиэлектролитом ППЭС

Из рис. 3 видно, что увеличение t при быстрой коагуляции ГМК в присутствии СА МХ ДМАПА способствует образованию укрупненных агломератов. Так, например, при $t = 1,0$ мин уменьшается содержание частиц первого порядка N_1 от 100 до 88,18 за счет увеличения содержания частиц второго ($N_2 = 5,38\%$), третьего ($N_3 = 0,33\%$) и четвертого ($N_4 = 0,02\%$) порядков. При дальнейшем увеличении t до 15,3 мин содержание частиц первого порядка в дисперсной системе уменьшается вдвое, а при $t > 15,3$ мин значительно возрастает содержание частиц более высоких порядков, начиная от «частиц» пятого N_5 и заканчивая частицами одиннадцатого N_{11} и более высоких порядков.

Из рис. 4 видно, что при быстрой коагуляции ГМК в присутствии ПДМДААХ содержание первичных частиц в дисперсной системе при $t = 20,0$ мин уменьшается вдвое. При увеличении t до 50 мин и более продолжается процесс агрегирования. Следствием этого является образование агломератов, представляющих собой «частицы» более высоких порядков (N_2, N_3, \dots, N_{17}). Получено, что при $t > 50$ мин содержание частиц первого порядка N_1 уменьшается до 8,16% за счет того, что в дисперсной системе образуются «частицы» более высоких порядков (N_2, N_3, \dots, N_{17}). Данная дисперсная система содержит коагуляты в следующем количестве: $N_2 = 5,83\%$, $N_3 = 4,17\%$, $N_4 = 2,95\%$, $N_5 = 2,17\%$, $N_6 = 1,53\%$, $N_7 = 1,04\%$, $N_8 = 0,77\%$, $N_9 = 0,56\%$, $N_{10} = 0,40\%$, $N_{11} = 0,17\%$, ..., $N_{17} = 0,01\%$.

Из рис. 5 следует, что наличие в дисперсной системе ППЭС способствует протеканию процесса быстрой коагуляции ГМК. В результате укрупнения частиц их содержание в дисперсной системе уменьшается вдвое при $t = 32,0$ мин. Последующее увели-

чение продолжительности процесса коагуляции до 60 мин и более приводит к заметному укрупнению частиц, в результате чего образуются «частицы» более высоких порядков, начиная от «частиц» пятого N_5 и заканчивая «частицами» одиннадцатого N_{11} и более высоких порядков.

Сопоставительный анализ зависимостей, представленных на рис. 3–5, свидетельствует о том, что исследуемые катионные полиэлектролиты СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС оказывают коагулирующее действие на ГМК. Отличие заключается, как видно из табл. 1, в кинетике быстрой коагуляции и во времени t_6 , при котором в конкретной дисперсной системе образуются укрупненные агломераты в максимальном количестве $N_{m, \max}$, начиная от частиц второго порядка $N_{2, \max}$ и заканчивая частицами восемнадцатого $N_{18, \max}$ порядка, когда в дисперсной системе присутствует полиэлектролит СА МХ ДМАПА, или семнадцатого $N_{17, \max}$ (ПДМДААХ) и шестнадцатого $N_{16, \max}$ (ППЭС) порядков.

На примере исследуемых дисперсных систем, отличающихся видом присутствующего катионного полиэлектролита, нами впервые предложен новый методологический подход по управлению коагуляционным процессом ГМК с целью снижения степени агрегирования коагулюмов m и повышению дисперсности проклеивающих комплексов, когда в дисперсной системе присутствует катионный полиэлектролит.

Полученные данные (табл. 1) позволяют определить оптимальную продолжительность взаимодействия исследуемых катионных полиэлектролитов с компонентами бумажной массы с целью замедления процесса коагуляции ГМК и снижения степени агрегирования коагулюмов.

Таблица 1 — Влияние полиэлектролитов СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС на степень агрегирования коагулолов m , t_6 и $N_{m, \max}$ при быстрой коагуляции ГМК

Степень агрегирования коагулолов	СА МХ ДМАПА ($MM = 10^6$ у. е.)		ПДМДААХ ($MM = 4 \cdot 10^4$ у. е.)		ППЭС ($MM = 10^4$ у. е.)	
	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %
$m = 2$	8,5	14,68	9,0	14,76	12,0	14,77
$m = 3$	12,0	6,06	20,0	6,25	30,0	6,20
$m = 4$	20,0	3,42	30,0	3,46	40,2	3,48
$m = 5$	30,0	2,21	40,1	2,19	50,1	2,22
$m = 6$	30,1	1,45	46,2	1,53	52,9	1,45
$m = 7$	40,0	1,10	47,1	1,04	56,8	1,02
$m = 8$	50,0	0,85	48,0	0,80	58,1	0,65
$m = 9$	50,5	0,65	49,6	0,60	60,7	0,45
$m = 10$	50,6	0,49	51,2	0,48	62,0	0,30
$m = 11$	50,8	0,35	60,0	0,35	63,4	0,28
$m = 12$	52,7	0,24	62,1	0,26	65,0	0,21
$m = 13$	54,8	0,18	63,8	0,16	66,1	0,11
$m = 14$	56,8	0,12	64,8	0,08	67,1	0,05
$m = 15$	57,8	0,08	66,0	0,06	68,0	0,03
$m = 16$	59,1	0,03	68,0	0,03	70,0	0,01
$m = 17$	59,5	0,01	69,5	0,01	75,0	0
$m = 18$	60,0	0	70,0	0	80,0	0

Примечание: t_6 – время, необходимое для агрегирования коагулолов и формирования коагулятов с заданной степенью агрегирования m , мин; $N_{m, \max}$ – количество коагулятов, присутствующих в дисперсной системе в максимальном количестве при t_6 , %.

Сопоставительный анализ результатов исследования (табл. 1) свидетельствует о важной роли такого показателя, как степень агрегирования коагулолов m (выражение (1)). Этот показатель используется многими исследователями на протяжении последних 25 лет при изучении разнообразных дисперсных систем. Однако в технологии бумаги и картона до настоящего времени на этот показатель ученые не обращали должного внимания; поэтому исследования в этом направлении не проводились. Об этом свидетельствует отсутствие научных публикаций на протяжении всего периода существования целлюлозно-бумажной промышленности. Поэтому разработка инновационных технологий получения бумаги и картона основывалась, как правило, на статистическом анализе многочисленных данных, полученных для разнообразных видов бумаги и картона, изготовленных из различных бумажных масс. При этом установленная взаимосвязь «Состав дисперсной системы — качество бумаги (картона)» основывалась, как правило, на традиционных методологических подходах, когда повышение или снижение конкретного показателя качества объясняли содержанием в дисперсной системе конкретного функционального химического вещества — проклеивающего, коагулирующего, флокулирующего, структурообразующего, связующего и т. д.

Из табл. 1 видно, что независимо от m численные значения t_6 повышаются при снижении молекулярной массы катионного полиэлектролита, присутствующего в дисперсной системе, в то время численные значения $N_{m, \max}$ изменяются незначительно. Получено, что в дисперсных системах «ГМК — СА МХ ДМАПА» (I), «ГМК — ПДМДААХ» (II) и

«ГМК — ППЭС» (III) коагуляты, сформированные из двух коагулолов ($m = 2$), образуются при $t_6 = 8,5$ мин (I), $t_6 = 9,0$ мин (II) и $t_6 = 12,0$ мин (III); при этом $N_{m, \max}$ (в частности, $N_{2, \max}$) составляет 14,68% (I), 14,76% (II) и 14,77% (III). Для коагулятов, сформированных из трех коагулолов ($m = 3$), характерно дальнейшее увеличение t_6 до 12,0 мин (I), 20,0 мин (II) и 30,0 мин (III); при этом $N_{m, \max}$ (в частности, $N_{3, \max}$) составляет 6,06% (I), 6,25% (II) и 6,20% (III). Для коагулятов, сформированных из четырех коагулолов ($m = 4$), характерно дальнейшее увеличение t_6 до 20,0 мин (I), 30,0 мин (II) и 40,2 мин (III); при этом $N_{m, \max}$ (в частности, $N_{4, \max}$) составляет 3,42% (I), 3,46% (II) и 3,48% (III). Коагуляционный процесс завершается при $t_6 = 59,5$ мин (I), $t_6 = 69,5$ мин (II) и $t_6 = 70,0$ мин (III); при этом в дисперсных системах «ГМК — СА МХ ДМАПА» (I) и «ГМК — ПДМДААХ» (II) присутствуют коагуляты, сформированные из 17 коагулолов ($m = 17$), в количестве $N_{17, \max} = 0,01\%$, а в дисперсной системе «ГМК — ППЭС» (III) находятся коагуляты ($N_{16, \max} = 0,01\%$), в агрегировании которых приняли участие 16 коагулолов ($m = 16$). Об отсутствии в дисперсных системах коагуляционного процесса, когда $N_{m, \max} = 0$, свидетельствуют следующие данные: для «ГМК — СА МХ ДМАПА» (I) $t_6 = 60,0$ мин ($m = 18$), для «ГМК — ПДМДААХ» (II) $t_6 = 70,0$ мин ($m = 18$) и для «ГМК — ППЭС» (III) $N_{17, \max} = 0$ при $t_6 = 80,0$ мин ($m = 17$).

С технологической точки зрения эти данные являются очень важными, поскольку они позволяют определить допустимое время контакта макромолекул катионного полиэлектролита с частицами дисперсной фазы ГМК для того, чтобы, с одной

стороны, замедлить коагуляционный процесс и, с другой стороны, обеспечить целенаправленное участие этих макромолекул в других важных процессах — флокуляции и/или структурообразовании. Установлено, что допустимая продолжительность контакта макромолекул исследуемых катионных полиэлектролитов с частицами дисперсной фазы ГМК не должна превышать, мин: 8,5 для СА МХ ДМАПА, 9,0 для ПДМДААХ и 12,0 для ППЭС. Следовательно, снижение молекулярной массы катионного полиэлектролита от 10^6 до 10^4 у. е. позволяет «затормозить» скорость коагуляционного процесса в 1,4 раза за счет увеличения времени, затрачиваемого на агрегирование коагулюмов, от 8,5 до 12,0 мин. Это имеет важное практическое значение при выборе места введения применяемого катионного полиэлектролита в основной технологический поток при производстве бумаги и картона.

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует, что в присутствии катионных полиэлектролитов повышается дисперсность положительно заряженных проклеивающих комплексов за счет снижения степени агрегирования коагулюмов в 4–5 раз, что способствует увеличению прочности их фиксации на отрицательно заряженных активных центрах (гидроксильных группах) волокон, чему также способствует повышение их электрокинетического потенциала от +30 до +50 мВ. Присутствие катионных полиэлектролитов в дисперсных системах ГМК приводит к смещению протекающего процесса проклейки из традиционного режима коагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц [21].

При проклейке бумажной массы в традиционном режиме гомокоагуляции образовавшиеся проклеивающие комплексы являются разновеликими и крупнодисперсными. Они формируются из 12–25 электронейтральных коагулюмов в присутствии положительно заряженных форм гидроксо соединений алюминия, введенными в дисперсную систему с раствором электролита, и представляют собой электронейтральные коагуляты (укрупненные агломераты). Их размер изменяется от 1800 до 6500 нм. Такие неоднородные коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на отрицательно заряженных активных центрах (гидроксильных группах) волокон. Поэтому 35–40% проклеивающих комплексов не удерживается в структуре бумаги и теряется с регистровой водой на стадии обезвоживания бумажной массы. Следствием этого является, во-первых, удержание в структуре полотна только 60–65% проклеивающих комплексов, во-вторых, размеры частиц проклеивающих комплексов вследствие стерического фактора препятствуют образованию межволоконных связей.

При проклейке бумажной массы в более эффективном режиме гетероадагуляции в присутствии электролита образуются мелкодисперсные

проклеивающие комплексы в виде положительно заряженных пептизированных частиц, имеющих электрокинетический потенциал в пределах от +30 до +35 мВ. Их размер максимально приближается к размеру частиц дисперсной фазы, присутствующих в исходных ГМК, и не превышает 250 нм. Такие частицы получают путем пептизации коагулятов [21], образовавшихся не в традиционной во второй области электролитной коагуляции ГМК, а в первой (впервые обнаруженной нами [21]) области коагуляции ГМК. Такие коагуляты формируются из 2–7 электронейтральных коагулюмов и имеют размер не более 4500 нм. Они способны пептизироваться в присутствии катионного полиэлектролита. Поэтому добавление в дисперсную систему катионного полиэлектролита приводит к пептизации (деагрегированию) коагулятов с образованием проклеивающих комплексов в виде пептизированных частиц, электрокинетический потенциал которых находится в диапазоне от +35 до +50 мВ, а размер не превышает 250 нм. Поэтому замена электролита, проявляющего пептизирующее действие на коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции ГМК, на катионный полиэлектролит, расход которого в 5–7 раз меньше расхода электролита, улучшает проклеивающие свойства пептизированных частиц. Следствием этого является повышение степени удержания проклеивающих комплексов (пептизированных частиц) в структуре бумаги и картона на 3–4 кг/т и, следовательно, практическая возможность сокращения расхода электролита на 6–8 кг/т.

Выводы

1. Катионные полиэлектролиты (слабо- и сильноосновные), традиционно применяемые в технологии бумаги и картона для осуществления процессов флокуляции и структурообразования, способны дополнительно оказывать пептизирующее действие на проклеивающие комплексы. Пептизирующиеся коагуляты образуются после завершения коагуляционного процесса в первой области электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли и формируются из электронейтральных коагулюмов, степень агрегирования которых не превышает 7. Пептизированные частицы являются мелкодисперсными (размер не превышает 250 нм) и положительно заряженными. Их электрокинетический потенциал повышается от +30 до +50 мВ за счет замены традиционных пептизирующих гексаакваалюминиевых ионов на более эффективные – диссоциированные макромолекулы слабоосновных катионных полиэлектролитов (например, ППЭС).

2. Катионные полиэлектролиты (слабоосновной ППЭС и сильноосновные ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА), введенные в дисперсные системы, содержащие пептизирующиеся коагуляты, участвуют в процессах пептизации, флокуляции и структурообразования. Допустимая продолжительность «контакта» макромолекул исследуемых кати-

онных полиэлектролитов с частицами дисперсной фазы ГМК не должна превышать 8,5 мин для СА МХ ДМАПА, 9,0 мин для ПДМДААХ и 12,0 мин для ППЭС, в то время как по существующей технологии продолжительность «контакта» превышает 15,0 мин.

3. По разработанной технологии применения катионных полиэлектролитов их необходимо вводить в дисперсную систему после гидродисперсии модифицированной канифоли и электролита по схеме «ГМК – электролит – катионный полиэлектролит», т. е. после завершения коагуляционного процесса в первой области коагуляции, когда сформированы коагуляты, способные к пептизации. Катионный полиэлектролит обеспечивает пептизацию коагулятов, в результате чего образуются новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц, способные равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Это свидетельствует о смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

4. Замена традиционных проклеивающих комплексов, представляющих собой крупнодисперсные электронейтральные коагуляты, на новые, полученные в присутствии катионных полиэлектролитов (ППЭС, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА) и представляющие собой мелкодисперсные положительно заряженные пептизированные частицы, позволяет повысить степень удержания их в структуре бумаги и картона от 70 до 93–97%. Следствием этого является сокращение на 23–27% безвозвратных потерь проклеивающих комплексов с регистровой водой, удаляемой из бумажной массы на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины на стадии формования бумажного полотна.

5. Ресурсосберегающий эффект обеспечивается за счет участия полиэлектролитов в процессах пептизации, флокуляции и структурообразования, что позволяет не только повысить гидрофобность бумаги и картона на 20–25% за счет смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный (новый) режим гетероадагуляции пептизированных частиц, но и увеличить их прочность на 10–12% за счет образования дополнительных межволоконных связей.

Обозначения

ГМК — гидродисперсий модифицированной канифоли; СА МХ ДМАПА — сополимеры акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида; ПДМДААХ — полидиметилдиаллилсамоний хлорид; АК — аминоэтиловых эфиров акриламида; МАК — метакриламида; ППЭС — полиамидполиаминэпихлоргидриновых смол; ТМВС-2Н — клеевая канифольная композиция; D — оптическая плотность; λ — длина волны; L — ширина

кюветы; R — содержания катионных полиэлектролитов и электролита; t — время наблюдения за дисперсной системой от начала коагуляционного процесса; τ — значения мутности дисперсных систем; N — относительное содержание частиц; N_m — относительное содержание частиц m -порядка; m — порядок частицы (степень агрегирования коагулюмов); N_i — суммарное содержание частиц; t_i — i -ый момент времени; $t_{1/2}$ — время «половинной» коагуляции; d_i — средний диаметр частиц дисперсной фазы; α — степень осветления; $N_{m, \max}$ — максимальное содержание агломератов «частиц» m -го порядка; W_n — начальная скорость коагуляции; C_m — концентрация порогов медленной коагуляции; C_b — концентрация порогов быстрой коагуляции; $R_{\text{опт}}$ — оптимальное содержания катионных полиэлектролитов и электролита; t_b — время, необходимое для агрегирования коагулюмов

Литература

1. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. – СПб.: Политехника, 2013. – 151 с.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. – СПб.: Политехника, 2005. – 423 с.
3. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – СПб.: Политехника, 2006. – 499 с.
4. Викстрем У. Модифицирование крахмала и использование катионного крахмала в бумажной промышленности // Тез. докл. науч.-практич. конф., 23–24 апреля 2008 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 11–12.
5. Рябчиков В.И. Новые методы повышения качества продукции с помощью анионных модифицированных крахмалов компании «AVEBE» // Тез. докл. науч.-практич. конф., 23–24 апреля 2008 г. – СПб.: СПб., 2008. – С. 13–17.
6. Гартман К. Применение крахмала в мокрой части бумагоделательных машин // Тез. докл. науч.-практич. конф., 21 сентября 2012 г. – СПб.: Гипробум, 2012. – С. 15–38.
7. Дегтярев В.Ю., Малошенко П.Е. Крахмалы российского производства: год на рынке целлюлозно-бумажной промышленности // Тез. докл. науч.-практич. конф., 23–24 апреля 2008 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 23–27.
8. Ковернинский И.Н., Крылатов А.Ю., Почкина А.Б. Современные методы удержания в бумажно-картонном производстве // Тез. докл. науч.-практич. конф., 15–17 мая 2002 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2002. – С. 81–83.
9. Стебунова Т.А., Аким Э.Л., Андрианов Д.Н. Изучение процессов удержания различных видов мела // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. – № 3–4. – С. 24–27.
10. Тимофеев А.А. Функциональные химикаты компании «Райсио Кемикалс» // Тез. докл. науч.-практич. конф., 23–24 апреля 2008 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 27–29.
11. Черная Н.В., Эмелло Г.Г., Ламоткин А.И. Перспективы производства гидрофобных видов бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов // Тез. докл. междунар. научно-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов». – Мн.: БГТУ, 9–10 ноября 2000 г. – С. 327–329.
12. Horn, H.-P. Polymeric Amines and Ammonium Salts / Ed. J. Goethals. – N.Y.: Pergamon Press, 1980. – P. 333–335.
13. Carпов A., Luca C., Drugan S. Macromolecular science // Chemistry, 1985. – V. A22. – № 5/7. – P. 907–929.
14. Кабанов В.Н., Топчиев Д.Н. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – 224 с.

15. Бектурова Б.А., Бакурова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 248 с.
16. Лапин В.В. О быстром взаимодействии в системе волокнистая дисперсия – разбавленный раствор катионного полиэлектролита // Исследования в области химии бумаги: Сб.тр. ЦНИИБ. – М., 1976. – № 12. – С. 55–63.
17. Катионная терморезистивная смола для повышения влагопрочности бумаги: пат. 3869342 США, D 21 N 3/58, C 08 G 41/04; заявл. 07.06.73; опубл. 04.03.75.
18. Водные растворы полиимидоаминэпихлоргидриновых смол: заявка 3822490 ФРГ, МКИС С 08 L 77/00; заявл. 2.07.88; опубл. 4.01.90.
19. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технология СКИФ для бумаги – М.: МГУЛ, 2010. – 91 с.
20. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – М.: Химия, 1986. – 186 с.
21. Черная Н.В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии, 2015. – Т. 1. – № 1. – С. 76–90.
22. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
23. Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексобразования // Координационная химия, 1995. – Т. 21. – № 1. – С. 66–71.
24. Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. – Мн.: Высшая школа, 1981. – 304 с.
25. Цюрупа Н.Н. Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1963. – 163 с.
26. Воюцкий С.С., Панич Р.М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. – М.: Химия, 1974. – 137 с.

N.V. Chernaya, N.V. Zholnerovich, I.V. Nikolaichik

Resource-saving technology for production high-quality types of paper and cardboard using cationic polyelectrolytes

The necessity of using of strongly basic and weakly basic cationic polyelectrolytes to produce hydrophobic paper and cardboard types is proved. The resource-saving effect on sizing agent (3–4 kg/t) and electrolyte (6–8 kg/t) is achieved by the increasing of the retention degree of pulp components into the paper structure. It was shown that cationic polyelectrolytes are involved to processes of flocculation and structure formation as well as coagulation. The interaction duration between cationic polyelectrolyte and pulp components depends on their chemical nature. The dispersion of positively charged sizing complexes is increased due to decreasing of the aggregation degree of coagulums by 4–5 times with cationic polyelectrolytes. The fixation strength of sizing complexes on negatively charged active fibers centers (hydroxyl groups) improves as a result of the increasing of their electrokinetic potential from +30 to +50 mV. The improving of paper and paperboard strength by 10–12% is achieved due to the involving of cat-ionic polyelectrolytes to the formation of additional bonds between fibers and as well as peptization process of sizing complexes. The sizing process is shifted from the traditional mode of homocoagulation to more efficient mode of heteroadagulation of peptized particles.

Keywords: paper, cardboard, dispersed system, sizing complexes, fiber, coagulation, peptization, retention degree.

Поступила в редакцию 03.02.2017

© Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, 2017