

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

УДК 676.2:012.24.038

В. Л. КОЛЕСНИКОВ

УПРАВЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНОЙ И ЗНАКОМ ЗАРЯДА ЧАСТИЦ УПРОЧНЯЮЩИХ ДОБАВОК ГИДРОДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА

В водных дисперсных системах синтетических каучуковых латексов избыточная поверхностная энергия на границе раздела каучук—вода обусловлена неуравновешенностью силовых полей граничных молекул. Это вызывает нежелательное слипание частиц дисперсной фазы в том случае, если агрегативная устойчивость таких адсорбционно-ненасыщенных систем не обеспечена добавкой поверхностно-активных веществ (ПАВ) и образованием на межфазной границе раздела двойного электрического слоя. Определение минимального количества эмульгатора, которое необходимо добавить в латекс при его производстве для обеспечения агрегативной устойчивости при транспортировке и на всех операциях, связанных с его переработкой, — важнейшая практическая и теоретическая проблема. Поэтому большое число работ [1—4] посвящено изучению электрокинетических свойств латексов в присутствии различных количеств ПАВ разнообразной природы. При этом установлено, что требуемая агрегативная устойчивость латексов обеспечивается при значениях степени адсорбционной насыщенности каучуковых глобул не менее 35—50%, что соответствует расходам эмульгаторов 3,0—5,5% от массы мономеров [3—4].

Из технологической практики хорошо известно, что устойчивость латексов, стабилизированных ионогенными эмульгаторами, резко снижается при подкислении. От значений pH среды зависит и электрофоретическая подвижность латексных частиц, которая быстро падает при снижении значений pH от 6,0 до 5,5, а при pH \approx 5 латекс коагулирует. Влияние катионов различной валентности на ϕ -потенциал синтетических латексов подчиняется известному правилу Шульце—Гарди [5—7].

Десорбция защитных веществ с поверхности каучуковых глобул в окружающую среду при разбавлении латексов приводит к уменьшению ζ -потенциала частиц дисперсной фазы [8], что вызывает их агрегирование и полную коагуляцию. При изменении pH среды и действии электролитов ζ -потенциал латексных частиц обычно достигает критического значения, и система полностью теряет агрегативную устойчивость. Однако, если выполнить некоторые условия, например, разбавить латекс и быстро ввести в него кислоту, то можно наблюдать перезарядку его глобул [9]. Перезарядка по этой схеме для использования в производстве бумаги и картона не может быть рекомендована из-за больших объемов жидкости, которую трудно быстро перемешать с электролитом.

Для проведения гетероадагуляции гидродисперсий в водно-волокнистой суспензии важное значение имеют сведения об электрокинетических потенциалах взаимодействующих поверхностей. Особое место занимает условие разноименности зарядов волокон и частиц дисперсной фазы. Возможность управления величиной и знаком потенциалов компонентов системы при латексной проклейке бумаги является ключевой проблемой всей технологии.

Цель работы — установление закономерностей изменения величины и знака заряда частиц упрочняющих добавок гидродисперсий полимеров в зависимости от вида и расхода коллоидно-химического регулятора (*Reg*) и перезаряжающего агента (*ПА*).

На рис. 1 и 2 представлены геометрические образы поверхностей отклика ζ -потенциала частиц каучуковых латексов ДВХБ—70 и Л—7 в зависимости от различных расходов ТНМ Шкопау W-OF, являющегося аналогом отечественного неионогенного ПАВ ОП—7, (абсцисса), и различных расходов перезаряжающих агентов (аппликата). В качестве перезаряжающего агента использовали традиционный коагулянт $Al_2(SO_4)_3$ (рис. 1) и катионный водорастворимый полиаминопиридиноэпихлоргидридный полиэлектролит (рис. 2), полученный по известной методике [10] при соотношении полиэтиленполиамин : эпихлоргидрин : пиридин = 1:1:1.

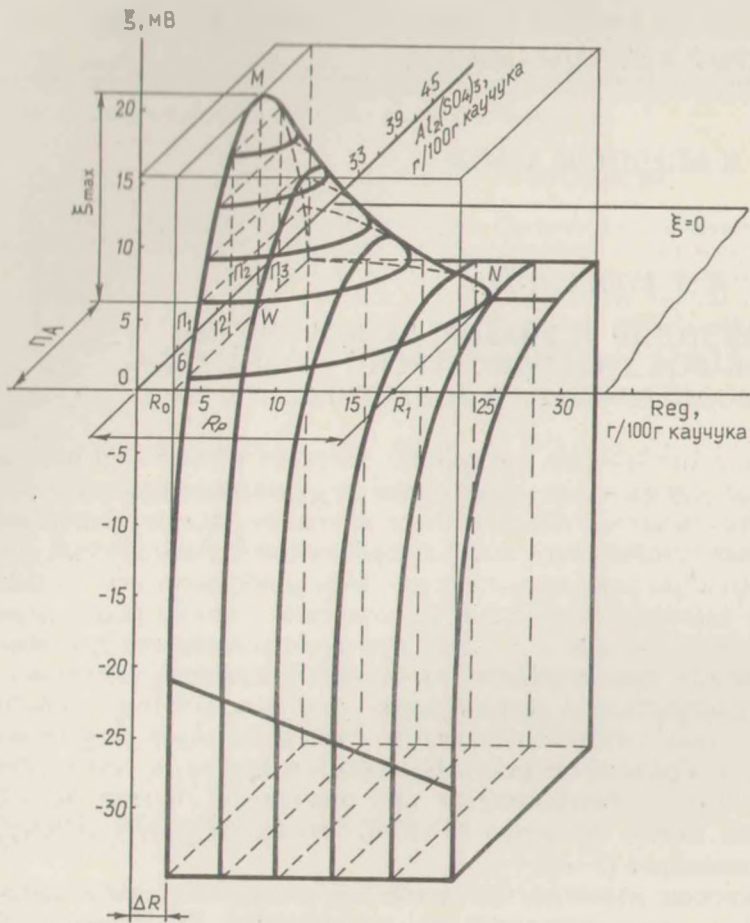


Рис. 1. Электрокинетический потенциал частиц латекса ДВХБ-70 в зависимости от расхода ТНМ Шкопау W-OF и $Al_2(SO_4)_3$

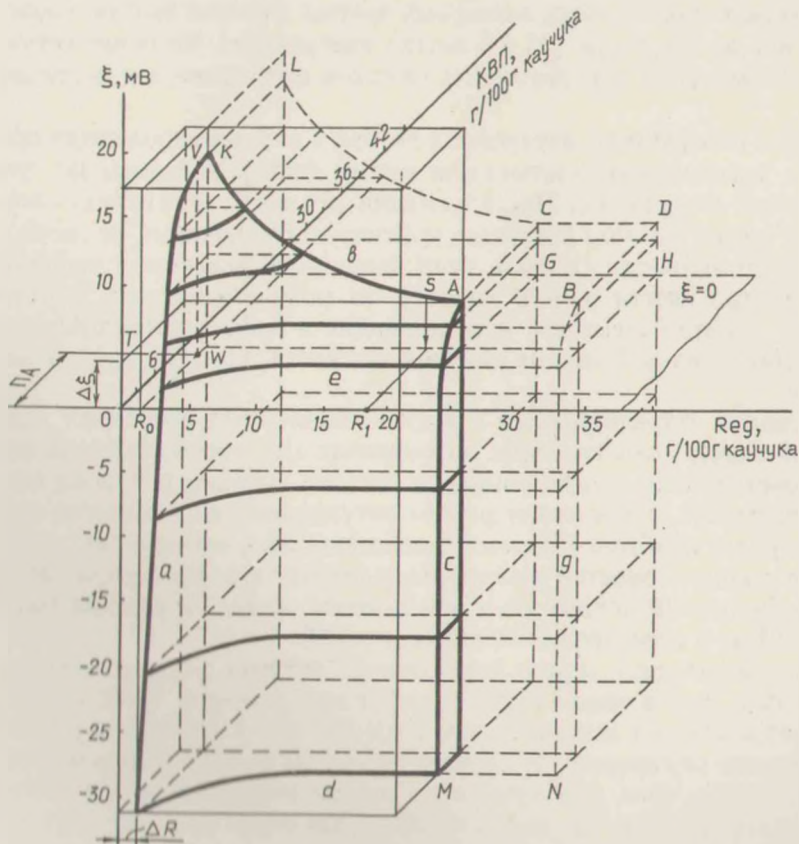


Рис. 2. Электрокинетический потенциал частиц латекса Л-7 в зависимости от расхода ТНМ Шкопау W-OF и катионного полиаминоэпихлоргидринного полиэлектролита

Электрофоретическую подвижность микрогетерогенных систем определяли методом макроэлектрофореза на усовершенствованном приборе Кена [11] при силе тока 3,5 мА и градиенте потенциала 4,5 В/см. Электрокинетический потенциал рассчитывали по формуле Гельмгольца-Смолуховского [12].

На обоих рисунках величина ΔR ребра основания плоского параллелепипеда, пристроенного слева по шкале *Reg* от 0 до R_0 , характеризует область агрегативной неустойчивости дисперсий при воздействии на них электролитов или полиэлектролитов. Неионогенные ПАВ, адсорбируясь на границе раздела фаз, вследствие химической инертности и дифильности обеспечивают коллоидную защиту микрогетерогенных систем, начиная от расходов *Reg*, численно равных R_0 . Поэтому появляется возможность проследить за процессом изменения электрофизических характеристик дисперсных частиц, измерить их электрофоретическую подвижность во всем интересующем диапазоне значений в среде перезаряжающего агента любой природы.

Общим для двух обсуждаемых рисунков является гладкость и непрерывность функции отклика и, что особенно важно, в обоих случаях поверхность пересекает плоскость нулевого потенциала, т. е. устанавливается факт перезарядки частиц гидродисперсий полимеров. Идентичный характер процессов отмечается также в снижении величины ζ -потенциала частиц дисперсной фазы при увеличении расхода поверхностно-активного вещества. Это может быть связано с постепенным заполнением свободных участков поверхности каучуковых глобул молекулами ПАВ при адсорбции их из дисперсионной среды и с уменьшением доли фиксированных там макромолекул полиэлектролитов или продуктов гидролиза сульфата алюминия, которые не разрушают образованную неионогенным ПАВ структуру.

Обращая на себя внимание различия в поведении систем, особенно недостижимость изoeлектрического состояния при использовании органического перезаряжающего агента. Если выделить область факторного пространства при больших расходах катионного водорастворимого полиэлектролита и неионогенного ПАВ (*Reg*) на рис. 2, то кривые *KA* (*b*) и *AM* (*c*) переносятся при экстраполяции параллельно самим себе и занимают положение соответственно *LC(f)* и *NB(g)*. В результате выделяется параллелепипед с основаниями *EFGH* и *ABCD*, высота которого соответствует предельной величине электрокинетического потенциала. Объяснения замеченной особенности следует, видимо, искать в различном механизме адсорбции перезаряжающих агентов на поверхности каучуковых глобул совместно с молекулами неионогенного ПАВ и заводского ионогенного стабилизатора. Сульфат алюминия разрушает эмульгатор товарного латекса, поэтому адсорбция молекул неионогенного ПАВ должна происходить на осадок. При полном насыщении фиксация положительно заряженных частиц оксисолей алюминия или его коллоидного гидроксида прекращается. Прибор в этом случае регистрирует изoeлектрическое состояние системы (геометрическое место точек на плоскости $\zeta = 0$ на рис. 2).

Макромолекулы полиэлектролита химически не взаимодействуют с защитным веществом, введенным в латекс при эмульсионной полимеризации на стадии его промышленного производства. Поэтому их адсорбция, по всей видимости, происходит поверх молекулярной структуры, образованной ПАВ на частицах дисперсной фазы, с последующим ее уплотнением и достройкой молекулами катионного водорастворимого полиэлектролита. При этом электроотрицательный заряд частиц сначала нейтрализуется, а затем изменяется по знаку за счет диссоциации ионогенных групп полиэлектролита.

Точки перегиба на изолиниях $R = \text{const}$ ($R_0 \leq R \leq R_1$) рис. 1 объясняются лабильностью строения амфотерного соединения, которым является $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, и различной перезаряжающей способностью образующихся продуктов его гидролиза при изменении рН среды. Существенное влияние оказывает рН среды также и при использовании в качестве перезаряжающих агентов катионных водорастворимых полиэлектролитов.

Указанный характер закономерностей является типичным при исследовании гидродисперсий другой природы в их разнообразных сочетаниях. При этом доминирующим фактором этого процесса следует признать степень адсорбционной насыщенности оболочек каучуковых частиц ПАВ в товарном латексе. Эти закономерности подтверждены при проведении исследований с такими синтетическими каучуковыми латексами, как СКС—75 ГП, СКД—1, ЛНТ, СКН—40/1ГП, ДММА, СКС—30 ШР, СКС—75К и БСК—65/3. В качестве катионных водорастворимых полиэлектролитов применяли полиэтиленимин, полиакриламид, алкамон. Для целенаправленного изменения степени адсорбционной насыщенности частиц дисперсной фазы использовали такие неионогенные ПАВ, как сопал, бумегал, ОП—7, ОП—10, ОС—20, поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза.

Установлено, что процесс перезарядки целесообразнее проводить при следующей последовательности введения компонентов в водно-волоконистую суспензию: сначала проклеивающую дисперсию, содержащую оптимальное количество неионогенного ПАВ, и после перемешивания — перезаряжающий агент (коагулянт). Это позволяет сначала равномерно распределить частицы дисперсной фазы по всему объему водно-волоконистой суспензии, а затем изменить потенциал и осуществить фиксацию частиц осадка каучука на поверхности волокон. При этом необходимо учитывать скорость перезарядки частиц дисперсной фазы латексов и поверхности волокон целлюлозы. В связи с этим следует обратить внимание на то, что фиксация осадка проклеивающих веществ на волокнах происходит быстро или медленно в зависимости от природы и расхода примененного коллоидно-химического регулятора (*Reg*).

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы и важные в практическом отношении рекомендации.

1. Введение в коллоидную систему необходимого и достаточного количества неионогенных ПАВ и высокомолекулярных веществ, типа ПВС или МЦ, позволяет осуществлять перезарядку частиц гидродисперсий полимеров продуктами гидролиза сульфата алюминия или катионными полиэлектролитами при любой концентрации латексов и скорости их введения без нарушения агрегативной устойчивости системы.

2. Изменяя в системе содержание ПАВ и перезаряжающих агентов, можно управлять потенциалом частиц гидродисперсий полимеров в достаточно широком для производственных условий диапазоне значений.

3. Ресурс управления ζ -потенциалом каучуковых частиц ограничивается по абсциссе от R_0 до R_1 , по аппликате от Π_0 до Π_2 для рис. 1 и значений, больших Π_1 , для рис. 2. Оптимальным управлением является точка с координатами $W(R_0, \Pi_1)$.

4. Перезаряжающая способность катионных водорастворимых полиэлектролитов, являющихся терморезактивными веществами, расширяет ресурс управления процессом латексной проклейки при производстве бумаги и картона с качественно новыми свойствами.

Summary

The dependence of electro-kinetic potential of water-fiber suspension which contains hydrodispersed synthetic rubber latexes as strengthening additives for board on the type and content of colloidal-chemical regulator and coagulant are investigated.

Литература

1. Глазман Ю. М., Кабыш Г. М. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. С. 27—33.
2. Харин С. Е. Дисперсность зелей и электрокинетический потенциал (Латексы и ПАВ). Воронеж: ВГУ, 1970. С. 100—103.
3. Гмошинский В. Г., Флиорент Г. И. Теоретические основы инженерного прогнозирования. М.: Наука, 1973.
4. Лебедев А. В. Коллоидная химия синтетических латексов. Л.: Химия, 1976.
5. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
6. Гродский А. С., Шабанова Н. А., Александрова Е. М. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41, № 3. С. 416—421.
7. Митрошкина Г. К., Панич Р. М., // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 6. С. 874—878.
8. Нейман Р. Э., Лебедева М. Е. Влияние концентрации латексов на кинетику их коагуляции (Латексы и ПАВ). Воронеж: ВГУ, 1970. С. 18—21.
9. Воюцкий С. С., Панич Р. М., Кальянова К. А. О Возможности перезарядки поверхности частиц каучуковых дисперсий, стабилизированных мылами // Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технологии, 1953. С. 30—34.
10. Торонцева А. М., Белгородская Е. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панича. М.: Химия, 1974.
12. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р. Э. Неймана. М.: Высшая школа, 1972.