

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.; Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.; С.А. Дашкевич, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Технология получения разработанных нами новых видов модифицированной канифоли и изготовление на ее основе канифольных эмульсий основано на последовательном осуществлении четырех стадий:

стадия 1 – синтез нового модифицирующего вещества в виде моноэфира высшего жирного спирта фракций C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14} и малеинового ангидрида;

стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли полученным моноэфиром с увеличением числа карбоксильных групп от одной до двух-трех при одновременном введении в их структуру дополнительных функциональных эфирных групп;

стадия 3 – полная или частичная нейтрализация карбоксильных групп, присутствующих в структуре модифицированных смоляных кислот канифоли;

стадия 4 – стабилизация частиц дисперсной фазы канифольных эмульсий, полученных на основе модифицированных смоляных кислот.

В отличие от известных аналогов разработанное нами новое гидрофобизирующее вещество содержит моноэфир высшего жирного спирта фракций C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14} и малеинового ангидрида.

Канифольные эмульсии получают разбавлением водой пастообразных канифольных продуктов, содержащих сухие вещества в количестве $70 \pm 3\%$. Они имеют концентрацию 2–5%. Их гидрофобизирующие свойства существенно зависят от дисперсности присутствующих частиц смоляных кислот и, следовательно, от характера распределения и прочности фиксации на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Снижение размеров частиц способствует смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Канифольные эмульсии представляют собой дисперсные системы, дисперсной фазой которых являются частицы смоляных кислот (модифицированных или немодифицированных), а дисперсионной средой – вода.

Характерной особенностью канифольных эмульсий (дисперсных систем) является то, что они подвергаются коагуляции под воздействием многих факторов (температура, свет, механическое воздей-

ствие, повышение концентрации частиц дисперсной фазы, дополнительное присутствие вспомогательных химических веществ (в особенности электролитов) и др.). Коагуляция – это агрегирование (объединение) частиц дисперсной фазы и разрушение дисперсной системы, при которой происходит разделение ее на две фазы – агрегированные частицы дисперсной фазы, образующие, как правило, осадок, и дисперсная среда.

Способность дисперсной системы противостоять объединению частиц дисперсной фазы называется агрегативной устойчивостью.

Повышение агрегативной устойчивости дисперсных систем основано на стабилизации частиц дисперсной фазы. Для этого используют специальные вещества (стабилизаторы). В качестве стабилизаторов широко используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (неионные – белки, углеводы и пектин; ионные – полиэлектролиты, казеин, желатин и др.). К перспективным соединениям относится, по нашему мнению, крахмал (картофельный, кукурузный и др.) и продукты его модифицирования. Особый научный и практический интерес представляют отечественные продукты, применения которых позволяет решить актуальную проблему – импортозамещение.

При использовании стабилизаторов необходимо учитывать их физико-химические свойства, среди которых наиболее значимыми являются их природа (природные или синтетические) и структура, а также условия стабилизации.

Отсутствие в научной и технической литературе информации об агрегативной устойчивости и гидрофобизирующих свойствах канифольных эмульсий, отличающихся от известных аналогов присутствием в структуре смоляных кислот нового модифицирующего вещества (моноэфира высшего жирного спирта фракций C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14} и малеинового ангидрида), с использованием крахмалосодержащих продуктов не позволяет оценить эффективность их применения в технологии бумаги и картона.

Цель исследования – изучение влияния катионных модифицированных крахмалов на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий и их гидрофобизирующие свойства.

В качестве стабилизирующих веществ выбран отечественный модифицированный крахмал (производитель – ООО «Ютанол») марки МК-1 (ТУ ВУ 812000247.007 – 2013), представленный двумя промышленными образцами (№ 07-21 и № 10-21). Они отличались физико-химическими свойствами (таблица 1). Образцом сравнения являлся катионный модифицированный крахмал импортного производства Hi-Cat 323A («Roguette», Франция), широко применяемый в Республике Беларусь, странах СНГ и за рубежом.

Таблица 1 – Физико-химические свойства модифицированных крахмалов отечественного (№ 07-21 и № 10-2) и импортного (Hi-Cat 323A) производства

Наименование показателя	Значение показателя для крахмалов		
	№ 07-21	№ 10-21	Hi-Cat 323A
Внешний вид	Порошок белого цвета		
Массовая доля влаги, %, не более	13,55	12,89	13,70
Массовая доля связанного азота, %, не менее	0,36	0,40	0,35
Степень замещения моль/ моль, не менее	0,042	0,049	–
Показатель концентрации ионов водорода в эмульсии с массовой долей продукта 10%, ед. рН, не более	8,00	5,89	6,0

Агрегативную устойчивость канифольных эмульсий оценивали визуальным путем изучения их стабильности в цилиндрах объемом 100 см³. Наблюдение осуществляли в течение 3 и 5 сут до появления границы раздела фаз или появления осадка.

Канифольные эмульсии (КЭ) получали разбавлением водой пастообразных синтезированных продуктов, полученных после стадий модифицирования и нейтрализации. Их концентрация была постоянной и составляла $C = 1\%$. Выбор этой концентрации обусловлен возможной повышенной степенью разбавления пастообразных канифольных клеев в производственных условиях.

Стабилизирующие вещества имели одинаковую концентрацию, которая составляла 1%. Содержание их в дисперсной системе составляло 7,5 и 15,0 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии, что соответствовало расходу 6 и 12 кг стабилизатора на изготовление 1 тонны бумаги (картона).

В качестве образца сравнения использовали КЭ ($C = 1\%$), содержащую нестабилизированные частицы дисперсной фазы. Результаты исследования представлены на рисунке.

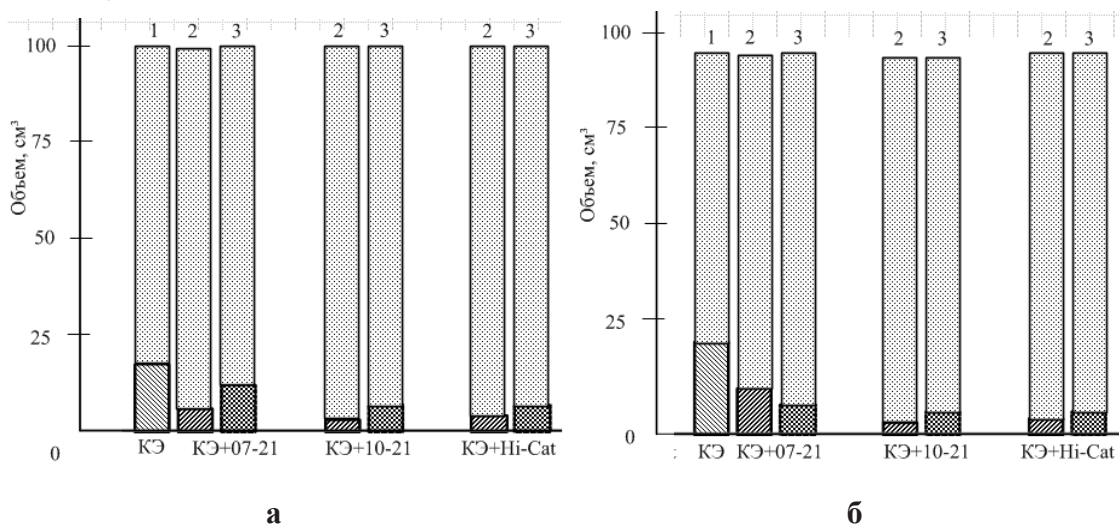
Из рисунка видно, что введенные стабилизаторы повышают агрегативную устойчивость КЭ, но не стабилизируют ее полностью. Появление границы раздела фаз свидетельствует о снижении агрегативной устойчивости системы, приводящей к образованию осадка.

Получено, что объем осадка в образце сравнения (КЭ без стабилизатора) достигал 20% от общего объема исследуемой КЭ.

Результаты исследования свидетельствуют о необходимости применения стабилизатора для повышения агрегативной устойчивости КЭ.

Повышенными стабилизирующими свойствами обладает отечественный крахмал № 10-21. Объем осадка, образовавшегося в течение 3 сут, являлся наименьшим и составлял около 3–4% от общего объема

исследуемой КЭ.



а – продолжительность наблюдения 3 сут; б – продолжительность наблюдения 5 сут

1 – КЭ без стабилизатора; 2 – КЭ со стабилизатором 7,5 мас. ч.;
3 – КЭ со стабилизатором 15,0 мас. ч.

Рисунок – Агрегативная устойчивость канифольных эмульсий в зависимости от дозировки стабилизатора и продолжительности наблюдения

Установлено, что стабилизирующая эффективность отечественного крахмала № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии незначительно превышает эффективность импортного крахмала Hi-Cat.

Стабилизирующее действие одифицированных крахмалов на частицы дисперсной фазы КЭ можно объяснить присутствием в их структуре эфирных и аминных групп. Эфирные группы придают крахмалу гидрофобизирующую способность. Аминные группы сообщают макромолекулам крахмала положительный заряд, что усиливает электростатическое взаимодействие стабилизированных частиц дисперсной фазы КЭ с активными отрицательно заряженными (гидроксильными группами) целлюлозных волокон.

Массовая доля связанного азота (0,40%) и, следовательно, степень замещения (0,049 моль/моль) у крахмала № 10-21 больше, чем у крахмала № 07-10, что придает ему больший положительный заряд. Это, по нашему мнению, усиливает положительный эффект стабилизирующего действия на частицы дисперсной фазы КЭ. Установлено, что влияние конкуренции стабилизатора в 2 раза приводит к снижению агрегативной устойчивости, что свидетельствует о необходимости поиска оптимальной концентрации вводимого стабилизатора.

Увеличение времени наблюдения за исследуемыми дисперсными

ми системами от 3 до 5 сут сопровождается появлением и усилением отрицательного (нежелательного) эффекта – снижением агрегативной устойчивости КЭ.

Для изучения гидрофобизирующих свойств КЭ (стабилизированных и нестабилизированных) их вводили в целлюлозные суспензии в количестве 3% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Исследуемые КЭ отличались концентрацией стабилизатора, которая составляла 7,5 и 15,0 мас. ч. на 100 мас. ч. КЭ, что соответствовало расходу 6 и 12 кг стабилизатора на изготовление 1 тонны бумаги (картона).

Частицы дисперсной фазы КЭ являлись отрицательно заряженными имели электрокинетический потенциал от – 25 до –28 мВ. Для получения в проклеенной бумажной массе положительно заряженных проклеивающих комплексов осуществляли коллоидно-химическое взаимодействие отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы КЭ с положительно заряженными гидроксосоединениями алюминия, введенными в целлюлозную суспензию с раствором электролита (сульфата алюминия) до получения рН 5,2–5,5.

Из проклеенной бумажной массы изготавливали образцы бумаги (80 г/м²) по стандартной методике на моделирующем оборудовании – листоотливном аппарате «Rapid-Kitten» (изготовитель «Ernst-Haage», Германия). Гидрофобность образцов бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97).

Результаты испытаний представлены в таблице 2. Исследуемые КЭ отличались видом стабилизатора и его концентрацией.

Таблица 2 – Влияние состава исследуемых образцов КЭ и условий их применения на гидрофобность бумаги

Наименование параметра	Значение параметра						
	вариант сравнения	при использовании стабилизаторов					
		отечественных			импортного		
<i>Состав исследуемых образцов КЭ и условия их применения</i>							
Вид стабилизатора	–	№ 07-21		№ 10-21		Hi-Cat	
Концентрация стабилизатора, мас. ч. на 100 мас. ч. КЭ	–	7,5	15,0	7,5	15,0	7,5	15,0
Расход КЭ, % от а. с. в.		3					
<i>Гидрофобность бумаги</i>							
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	99,4	97,8	100,2	89,5	91,6	89,3	97,9

Из таблицы 2 видно, что присутствие стабилизирующего вещества в структуре КЭ улучшает ее гидрофобизирующие свойства. Об этом свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании. Эти данные позволяют сделать важный вывод о том, что

разработанная КЭ, содержащая новое модифицирующее вещество (в виде моноэфира высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ или $C_{12}-C_{14}$ и малеинового ангидрида), обладает повышенными гидрофобизирующими свойствами. Ее применение в технологии бумаги и картона является оправданным с практической точки зрения, поскольку готовую продукцию можно отнести к категории высококачественных.

Получено, что присутствие в бумажной массе разработанной КЭ способствует повышению гидрофобности образцов бумаги на 9–14%.

Установлено, что отечественный модифицированный крахмал № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии не уступает лучшему импортному аналогу Hi-Cat, а, незначительно превосходит его стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы КЭ, благодаря чему улучшается гидрофобность образцов бумаги на 9–14%.

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

- эффективность стабилизирующего действия на канифольные эмульсии отечественного модифицированного крахмала (№ 10-21) не уступает стабилизирующему действию импортного крахмала Hi-Cat; поэтому применение исследованного отечественного продукта вместо лучшего импортного аналога является, по нашему мнению, оправданным с практической точки зрения, поскольку появляется возможность решения актуальной в настоящее время проблемы импортозамещения.

- использование в технологии бумаги и картона разработанного нами канифольного продукта, отличающегося от лучших импортных аналогов присутствием в структуре смоляных кислот нового модифицирующего вещества (моноэфира высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ или $C_{12}-C_{14}$ и малеинового ангидрида), обеспечивает смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции;

- стабилизация частиц дисперсной фазы смоляных кислот с использованием модифицированного крахмала МК-1 (образец № 10-21) отечественного производства в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии способствует повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий на 30–40% и улучшению их гидрофобизирующих свойств на 9–14%