

Н. В. Черная, доцент; В. Л. Колесников, профессор

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ КАНИФОЛЬНОЙ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА

The character of colloidal-chemical interactions of components while rosin sizing of paper and cardboard depends on structure of disperse phase of hydrodispersion of the modified rosin and the contents of aluminum hydroxocombinations $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ and $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ in microheterogeneous system.

Известно [1], что для придания бумаге и картону гидрофобных свойств в волокнистую суспензию последовательно дозируют гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК) и раствор электролита, содержащий гидроксосоединения алюминия (ГСА). При этом структура дисперсной фазы ГМК зависит от способов модификации смоляных кислот канифоли, степени их нейтрализации и условий стабилизации, а качественное и количественное распределение ГСА в растворе электролита зависит от его pH [2]. Поэтому коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между дисперсной фазой ГМК и ГСА, влияют на структуру образовавшихся коагулолов и степень их агрегирования.

Полученные осадки, как установлено нами [3, 4], являются разновеликими и крупнодисперсными. Это, по нашему мнению, является основной причиной того, что процесс канифольной проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции. Особенно заметно это проявляется при коллоидно-химических взаимодействиях дисперсной фазы ГМК с гидроксосоединениями алюминия $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$. Характер коагуляционного процесса зависит не только от содержания в микрогетерогенной системе электролита ($R_{эл}$), но и от качественного и количественного распределения в нем ГСА ($R_{ГСА}$). При этом на дисперсность образовавшихся осадков влияют как коллоидно-химические свойства ГМК, так и содержание в микрогетерогенной системе ГСА. В то же время степень агрегирования коагулолов зависит от их структуры и свойств.

Однако управление процессами коллоидно-химического взаимодействия компонентов при канифольной проклейке бумаги и картона позволяет обеспечить пептизацию осадков и, тем самым, перевести этот процесс из традиционного режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции.

Отсутствие в литературе информации о коллоидно-химических взаимодействиях, протекающих между дисперсной фазой ГМК и гидроксосоединениями алюминия $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, при канифольной проклейке бумаги и картона обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследований – изучение коллоидно-химических взаимодействий в микрогетероген-

ной системе «дисперсная фаза ГМК – гидроксосоединения алюминия» на основе установления зависимостей влияния $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ на структуру и свойства осадков и полученных после их дезагрегирования пептизированных частиц.

Для достижения поставленной цели нами исследовано влияние гидроксосоединений алюминия $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, взаимодействующих с дисперсной фазой различных ГМК, на структуру и свойства коагулолов, образовавшихся осадки, и пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования осадков.

Предварительно проведенные нами исследования [3, 4] свидетельствуют о том, что после добавления к ГМК гидроксосоединений алюминия происходят следующие процессы: а) в первой области быстрой коагуляции ГМК образуются разновеликие и крупнодисперсные осадки, способные пептизироваться; б) в области пептизации осадков образуются мелкодисперсные и положительно заряженные коагулолы в виде пептизированных частиц; в) во второй области быстрой коагуляции ГМК процесс агрегирования коагулолов возобновляется и вновь образуются разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться.

Установлено, что на скорость образования осадков и их пептизацию заметное влияние оказывает содержание в микрогетерогенной системе гидроксосоединений алюминия $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$.

В качестве объекта исследования выбрана микрогетерогенная система, содержащая постоянное количество дисперсной фазы ГМК ($R_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ г) и такое количество электролита ($R_{эл}$, г), которое сначала способствует протеканию коагуляционного процесса, а затем обеспечивает пептизацию образовавшихся осадков. Для управления этими процессами применяли растворы электролита, отличающиеся содержанием в них гидроксосоединений алюминия $Al(OH)_6^{3+}$ (R_1 , %), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (R_2 , %) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (R_3 , %). Объем микрогетерогенной системы во всех опытах был постоянным и составлял 40,000 г.

ГМК получали путем разведения водой до концентрации 0,02% следующих продуктов модификации талловой (а) и живичной (б) канифоли: а) клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97), гидродис-

персия Sacocell-309 (фирма KREMS CHEMIE, Австрия) и укрепленный клей марки ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95); б) укрепленный клей марки ЖМ (ТУ РБ 00280198-017-95). Исследуемые ГМК отличались структурой дисперсной фазы (табл. 1), так как для модификации смоляных кислот канифоли применяли различные модификаторы (R^I-R^{III}), изменяли степень их нейтрализации и условия стабилизации дисперсной фазы. Так, например, клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н содержала смоляные кислоты, модифицированные моноэфирами малеинового ангидрида с высшими алифатическими *n*-спиртами фракции $C_{12}-C_{18}$ (R^I); они частично (55%) нейтрализованы едким натром и содержали 45% свободных смоляных кислот; для стабилизации частиц дисперсной фазы в структуру этого проклеивающего материала дополнительно введен казеинат аммония $HONH_3-R^{IV}-COOH$ (где R^{IV} – радикал стабилизатора). Для получения гидродисперсии Sacocell-309 в качестве модификатора использовали триэтаноламин (R^{II}), а для укрепленных клеев марок ТМ и ЖМ – моноэтилцеллозольмалеинат (R^{III}) и малеиновый ангидрид соответственно. Для стабилизации частиц дисперсной фазы, содержащихся в 30%-ной гидродисперсии Sacocell-309, применяли казеинат аммония. Следует отметить, что гидродисперсии ТМВС-2Н и Sacocell-309 относятся к высокосмоляным ГМК, а гидродисперсии ТМ и ЖМ – к нейтральным ГМК.

Для электролитной коагуляции исследуемых ГМК и обеспечения пептизации осадков применяли 0,5%-ный раствор сульфата алюми-

ния (ГОСТ 12966-85) с pH 1,95, 3,50 и 4,30. Свежеприготовленный раствор электролита имел pH 3,50 и, как известно [2], содержал 90% $Al(OH)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$. Снижение pH его раствора до 1,95 осуществляли добавлением к нему 0,5 н раствора HCl, а повышение pH до 4,3 – добавлением 24%-ного раствора NH_4OH . Поэтому в растворе электролита с pH 1,95 содержалось 100% $Al(OH)_6^{3+}$, а в растворе электролита с pH 4,30 – 85% $Al(OH)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$.

Элементный состав коагулюмов, полученных в результате коллоидно-химического взаимодействия дисперсной фазы ГМК с гидроксо соединениями алюминия, определяли по методу электронно-зондового энергодисперсного рентгенофлюоресцентного анализа, проведенного на растровом электронном микроскопе (модель JSM-5610 LV). Величину ξ -потенциала коагулюмов и образовавшихся из них осадков определяли по методу макроэлектрофореза [5]. Условия получения осадков в первой и во второй областях быстрой коагуляции ГМК и обеспечения их пептизации установлены ранее [6].

В табл. 2 приведены результаты исследований по изучению влияния содержания в микрогетерогенной системе электролита ($R_{эл}$) с известным распределением в нем форм гидроксо соединений алюминия ($R_{ГСА}$) на элементный состав коагулюмов, образовавших осадки в первой и во второй областях быстрой коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н, а также пептизированных частиц, полученных после дезагрегирования осадков.

Таблица 1

Структура частиц дисперсной фазы в исходных ГМК

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Гидродисперсия ТМВС-2Н		
$HOOC-R \begin{cases} CH-COOR^I \\ \\ CH-COOH \end{cases}$	$s \left(OOC-R \begin{cases} CH-COOR^I \\ \\ CH-COO^- \end{cases} \right) \cdot t (HONH_3-R^{IV}-COO^-) \times$ $\times (2s + t - y) Na^+$	$y Na^+$
Гидродисперсия Sacocell-309		
$R^{II}OC-R \begin{cases} CH-COOH \\ \\ CH-COOH \end{cases}$	$b \left(R^{II}OC-R \begin{cases} CH-COO^- \\ \\ CH-COO^- \end{cases} \right) \cdot c (HONH_3-R^{IV}-COO^-) \times$ $\times (2b + c - d) Na^+$	$d Na^+$
Гидродисперсия ТМ		
$HOOC-R \begin{cases} CH-COR^{III} \\ \\ CH-COOH \end{cases}$	$b \left(OOC-R \begin{cases} CH-COR^{III} \\ \\ CH-COO^- \end{cases} \right) \cdot (2b - c) Na^+$	$c Na^+$
Гидродисперсия ЖМ		
$HOOC-R \begin{cases} CH-COOH \\ \\ CH-COOH \end{cases}$	$n \left(OOC-R \begin{cases} CH-COO^- \\ \\ CH-COO^- \end{cases} \right) \cdot (3n - y) Na^+$	$y Na^+$

Влияние гидроксо соединений алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ на элементный состав коагулюмов, образовавших осадки, и пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования осадков

Электролит					Элементный состав (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)					
рН	$R_{эл}$, г	$R_{ГСА}$, %			С	N	O	Na	Al	S
		R_1	R_2	R_3						
Коагулюмы, полученные в первой области быстрой коагуляции ГМК и образовавшие осадки										
1,95	$5,4 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	23,83 34,46	2,14 2,65	36,22 39,32	4,78 2,34	32,59 20,98	0,45 0,24
3,50	$5,4 \cdot 10^{-4}$	90	10	–	14,10 21,98	11,80 15,78	23,73 27,77	0,42 0,34	45,09 31,30	4,76 2,78
4,30	$5,4 \cdot 10^{-4}$	85	10	5	11,32 19,28	0,02 0,04	28,47 36,39	0,54 0,48	48,12 36,47	11,52 7,35
Пептизированные частицы, полученные в результате дезагрегирования осадков, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции ГМК										
1,95	$8,0 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	14,30 22,52	11,26 15,20	28,05 33,15	4,82 3,96	6,00 4,21	35,57 20,97
Коагулюмы, полученные во второй области быстрой коагуляции ГМК и образовавшие осадки										
1,95	$9,2 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	13,83 18,56	5,14 7,65	36,22 39,32	9,78 4,34	25,50 20,98	9,53 9,15
3,50	$12,4 \cdot 10^{-4}$	90	10	–	11,44 17,76	4,75 6,32	43,73 50,99	8,34 3,88	23,57 16,29	8,18 4,76
4,30	$14,5 \cdot 10^{-4}$	85	10	5	7,71 11,87	2,57 3,39	58,46 67,59	0,71 0,57	15,97 9,22	2,70 1,85

Аналогичные данные получены для микрогетерогенных систем, содержащих исследуемые ГМК (высокосмоляная гидродисперсия Sa-socell-309 и нейтральные гидродисперсии ТМ и ЖМ) и гидроксо соединения алюминия ($Al(OH)_6^{3+}$ (R_1 , %), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (R_2 , %) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (R_3 , %)); отличие состоит в том, при каких значениях $R_{эл}$ образуются осадки в первой области быстрой коагуляции ГМК, а затем происходит их пептизация. Однако осадки, образовавшиеся во второй области быстрой коагуляции ГМК, не пептизируются.

В первой области быстрой коагуляции ГМК образуются коагулюмы, элементный состав которых зависит от качественного и количественного распределения гидроксо соединений алюминия ($R_{ГСА} = R_1 + R_2 + R_3$) в растворе добавленного электролита ($R_{эл} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ г). Особенно заметно это отражается на содержании в структуре коагулюмов алюминия (Al) и серы (S). Получено, что в результате коллоидно-химического взаимодействия дисперсной фазы ГМК с гидроксо соединениями алюминия $Al(OH)_6^{3+}$ (R_1 , %), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (R_2 , %) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (R_3 , %) образуются коагулюмы, элементный состав которых изменяется при повышении рН раствора электролита от 1,95 до 4,30 следующим образом:

- содержание алюминия (Al) увеличивается от 32,59% мас. (20,98% атомных) до 48,12% мас. (36,17% атомных);

- содержание серы (S) увеличивается от 0,45% мас. (0,24% атомных) до 11,52% мас. (7,35% атомных);

- содержание натрия (Na) уменьшается от 4,78% мас. (2,34% атомных) до 0,54% мас. (0,48% атомных);

- содержание углерода (C) уменьшается от 23,83% мас. (34,46% атомных) до 11,32% мас. (19,28% атомных);

- содержание азота (N) сначала увеличивается при повышении рН раствора электролита от 1,95 до 3,50 от 2,14% мас. (2,65% атомных) до 11,80% мас. (15,78% атомных), а затем, когда рН раствора электролита возрастает до 4,30, наоборот, уменьшается до 0,02% мас. (0,04% атомных);

- содержание кислорода (O) при повышении рН раствора электролита от 1,95 до 3,50 сначала уменьшается от 36,22% мас. (39,32% атомных) до 23,73% мас. (27,77% атомных), а затем, когда рН раствора электролита возрастает до 4,30, наоборот, увеличивается до 28,47% мас. (36,39% атомных).

Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, представленные в табл. 2, позволили нам предположить структуры коагулюмов, полученных в результате коллоидно-химических взаимодействий дисперсной фазы исследуемых ГМК с гидроксо соединениями алюминия $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^2$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и

образовавших осадки в первой области быстрой коагуляции гидродисперсий ТМВС-2Н, Sacocell-309, ТМ и ЖМ. Эти данные представлены в табл. 3.

Пептизированные частицы, полученные в результате дезагрегирования осадков, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции ГМК, получены нами после дополнительного добавления в микрогетерогенную систему электролита ($R_{\text{доп}}$) с pH 1,95, содержащего 100% $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$. Для обеспечения пептизации осадков необходимо, чтобы $R_{\text{доп}}$ находилось в пределах от $8,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л или от $1,8 \cdot 10^{-4}$ до $2,6 \cdot 10^{-4}$ г. Заметное увеличение содержания в структуре коагулюма серы, достигающее 35,57% мас. (20,97% атомных), и достаточно высокое содержание кислорода, равное 28,05% мас. (33,15% атомных), свидетельствует о присутствии в адсорбционном и диффузном слоях коагулюмов ионов SO_4^{2-} .

Эти данные позволили предположить структуру пептизированных частиц (табл. 4), образовавшихся в микрогетерогенных системах «ГМК – гидроксосоединения алюминия» для высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н и Sacocell-309 и нейтральных гидродисперсий ТМ и ЖМ.

Во второй области быстрой коагуляции ГМК, когда в микрогетерогенной системе присутствует избыточное количество гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, процесс агрегирования коагулюмов возобновляется. Образовавшиеся осадки являются разновеликими и крупнодисперсными и не способны пептизироваться.

Структура полученных коагулюмов, как видно из табл. 5, существенно отличается не только от структуры пептизированных частиц, но и от коагулюмов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции ГМК.

Таблица 3

Структура коагулюмов, образовавшихся в результате коллоидно-химического взаимодействия дисперсной фазы ГМК с гидроксосоединениями алюминия в первой области быстрой коагуляции

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ТМВС-2Н – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$s \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot t (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times \\ \times (2s_{1,3} + t) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
Микрогетерогенная система «гидродисперсия Sacocell-309 – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^I (\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot c^I (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times \\ \times 2 q_{1,1} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
$\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{II} (\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot c^{II} (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times \\ \times f_{1,2} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+}$	–
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ТМ – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{III} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^I (\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{III} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot 2 b_{1,1} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{III} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{II} (\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{III} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot b_{1,2} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+}$	–
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ЖМ – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n^I (\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot 3 n_{1,1} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	–
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n^{II} (\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot (3/2) n_{1,2} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+}$	–
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n^{III} (\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases}) \cdot n_{1,3} \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	–

Структура пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования осадков

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ТМВС-2Н – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$s \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot t (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times ((2/3) s + (1/3) t + y_1) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3 y_1 - z) \text{SO}_4^{2-}$	$z \text{SO}_4^{2-}$
Микрогетерогенная система «гидродисперсия Sacocell-309 – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b \left(\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot c (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times ((2/3) b + (1/3) c + x_1) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3 x_1 - d) \text{SO}_4^{2-}$	$d \text{SO}_4^{2-}$
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ТМ – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{III} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{III} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot ((2/3) b + d) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \times$ $\times (3 d - f) \text{SO}_4^{2-}$	$f \text{SO}_4^{2-}$
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ЖМ – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot (n + g) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \times$ $\times (3 g - p) \text{SO}_4^{2-}$	$p \text{SO}_4^{2-}$

Таблица 5

Структура коагулюмов, образовавшихся в результате коллоидно-химического взаимодействия дисперсной фазы ГМК с гидроксосоединениями алюминия во второй области быстрой коагуляции

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ТМВС-2Н – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$s^I \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot t^I (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times (2 s_{2,1} + t^I + y_{2,1}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot (1/2) y_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$s^{II} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot t^{II} (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times (s_{2,2} + (1/2) t^{II} + y_{2,2}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+} \cdot y_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$s^{III} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot t^{III} (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times ((2/3) s_{2,3} + (1/3) t^{III} + y_{2,3}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2) y_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	-
Микрогетерогенная система «гидродисперсия Sacocell-309 – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^I \left(\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot c^I (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times (2 q_{2,1} + c^I + x_{2,1}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot (1/2) x_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{II} \left(\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot c^{II} (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times (q_{2,2} + (1/2) c^{II} + x_{2,2}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+} \cdot x_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{III} \left(\text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot c^{III} (\text{HONH}_3\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) \times$ $\times ((2/3) q_{2,3} + (1/3) c^{III} + x_{2,3}) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2) x_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	-

Состав ядра	Адсорбционный слой	Диффузный слой
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ТМ – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{\text{I}} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot \left((1/2) b_{2,1} + d_{2,1} \right) \times \\ \times \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot (1/2) d_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{\text{II}} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot (b_{2,2} + d_{2,2}) \times \\ \times \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \cdot d_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$b^{\text{III}} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot \left((2/3) b_{2,3} + d_{2,3} \right) \times \\ \times \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2) d_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	-
Микрогетерогенная система «гидродисперсия ЖМ – гидроксосоединения алюминия»		
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n^{\text{I}} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot (3 n_{2,1} + z_{2,1}) \times \\ \times \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot (1/2) z_{2,1} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n^{\text{II}} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot \left((3/2) n_{2,2} + z_{2,2} \right) \times \\ \times \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} \cdot z_{2,2} \text{SO}_4^{2-}$	-
$\text{HOOC-R} \begin{cases} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{cases}$	$n^{\text{III}} \left(\text{OOC-R} \begin{cases} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{cases} \right) \cdot (n_{2,3} + z_{2,3}) \times \\ \times \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdot (3/2) z_{2,3} \text{SO}_4^{2-}$	-

Получено, что в результате коллоидно-химического взаимодействия дисперсной фазы исследуемых ГМК с гидроксосоединениями алюминия образуются коагуломы, элементный состав которых изменяется при повышении рН раствора электролита от 1,95 до 4,30 следующим образом:

- содержание кислорода (О) увеличивается от 36,22% мас. (39,32% атомных) до 58,46% мас. (67,59% атомных);

- содержание натрия (Na) уменьшается от 9,78% мас. (4,34% атомных) до 0,71% мас. (0,57% атомных);

- содержание алюминия (Al) уменьшается от 25,50% мас. (20,98% атомных) до 15,97% мас. (9,22% атомных);

- содержание серы (S) уменьшается от 9,53% мас. (9,15% атомных) до 2,70% мас. (1,85% атомных);

- содержание углерода (С) уменьшается от 13,83% мас. (18,56% атомных) до 7,71% мас. (11,87% атомных);

- содержание азота (N) уменьшается от 5,14% мас. (7,65% атомных) до 2,57% мас. (3,39% атомных).

Следует отметить, что осадки, образовавшиеся во второй области быстрой коагуляции ГМК, сформированы из трех видов коагуломов, полученных в результате коллоидно-

химического взаимодействия дисперсной фазы исследуемых гидродисперсий (ТМВС-2Н, Sa-socell-309, ТМ и ЖМ) с гидроксосоединениями алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Размер осадков находится в пределах 2900–3800 нм. Результаты исследований свидетельствуют о том, что осадки являются не только крупнодисперсными, но и разновеликими. Поэтому, на наш взгляд, такие осадки не пептизируются.

Установлено, что скорость агрегирования коагуломов и, следовательно, размеры образовавшихся осадков, способных пептизироваться, зависят от содержания в микрогетерогенной системе гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Так, например, в результате электролитной коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н осадки имеют размер в пределах 2500–2900 нм и представляют собой коагуляты, сформированные из 14–16 коагуломов. Для обеспечения пептизации таких осадков необходимо дополнительно ввести в микрогетерогенную систему электролит в количестве $2,6 \cdot 10^{-4}$ г. При этом пептизирующее действие оказывают, по нашему мнению, преимущественно гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$. Их содержание в микрогетерогенной системе должно находиться в пределах от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $0,7 \cdot 10^{-4}$ г.

Аналогичные данные получены для гидродисперсий Sacocell-309, ТМ и ЖМ. Отличие состоит в том, что для образования осадков, способных пептизироваться, необходимо, чтобы микрогетерогенная система содержала требуемое количество электролита с заданным содержанием в нем гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Это оказывает существенное влияние не только на элементный состав, электрокинетический потенциал и скорость агрегирования коагулюмов, но и на способность образовавшихся осадков пептизироваться.

Установлено, что в результате коллоидно-химического взаимодействия дисперсной фазы гидродисперсий Sacocell-309, ТМ и ЖМ образуются коагулюмы, представляющие собой три-, ди- и монорезинаты алюминия. Все они участвуют в формировании осадков. Однако размеры осадков зависят от количества формирующих их коагулюмов (N). Величина N зависит от коллоидно-химических свойств ГМК и находится в пределах 13–16 для гидродисперсии Sacocell-309, 17–24 для гидродисперсии ТМ и 18–21 для гидродисперсии ЖМ.

Анализ результатов исследований, проведенных по методу макроэлектрофореза, свидетельствует о том, что осадки являются электронейтральными, в то время как пептизированные частицы имеют положительный электрокинетический потенциал. Их ξ -потенциал зависит от коллоидно-химических свойств ГМК (в особенности от структуры дисперсной фазы) и количества присутствующих в микрогетерогенной системе гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, обеспечивающих пептизацию осадков.

Установлено, что пептизированные частицы, полученные из осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции исследуемых ГМК, имеют ξ -потенциал в следующих пределах:

- от +6 до +8 мВ для гидродисперсии ТМВС-2Н;
- от +25 до +35 мВ для гидродисперсии Sacocell-309;
- от +27 до +40 мВ для гидродисперсии ТМ;
- от +30 до +38 мВ для гидродисперсии ЖМ.

Кроме того, пептизированные частицы являются мелкодисперсными, так как их размер (d_n) максимально приближается к размеру частиц дисперсной фазы (d_0) в исходной ГМК, т. е. выполняется условие $d_n = d_0$.

Установлено, что коагулюмы, образовавшиеся в первой и во второй областях быстрой коагуляции ГМК, агрегируются. Скорость коагуляции (W , $\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) уменьшается от макси-

мальных значений до минимальных при увеличении продолжительности (t) коагуляционного процесса от 0,5 до 60,0 мин. Так, например, для высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н установлено, что в первой области быстрой коагуляции $W = 0,8 \cdot 10^{-2}$ при $t = 0,5$ мин и $W = 0$ при $t = 60,0$ мин, а во второй области быстрой коагуляции $W = 1,4 \cdot 10^{-2}$ при $t = 0,5$ мин и $W = 1,0 \cdot 10^{-4}$ при $t = 60,0$ мин. Однако в отличие от коагулюмов, участвующих в формировании осадков, полученные пептизированные частицы являются агрегативно устойчивыми. Об этом свидетельствует тот факт, что $W = 0$ при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин.

Таким образом, изучены коллоидно-химические взаимодействия в микрогетерогенной системе «дисперсная фаза ГМК – гидроксосоединения алюминия». Установлено, что в первой области быстрой коагуляции ГМК образуются коагулюмы, после агрегирования которых формируются разновеликие и крупнодисперсные осадки; такие осадки пептизируются. Однако осадки, образовавшиеся во второй области быстрой коагуляции ГМК, не пептизируются. Исследовано влияние гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ на структуру коагулюмов, образовавшихся осадки в первой и второй областях быстрой коагуляции ГМК, и пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования осадков.

Литература

1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. – Мн.: БГТУ, 2003. – 345 с.
2. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
3. Черная Н. В., Эмелло Г. Г., Ламоткин А. И. Влияние форм гидроксосоединений алюминия на закономерности процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 55–59.
4. Черная Н. В., Эмелло Г. Г., Ламоткин А. И. Влияние основных солей алюминия на кинетику быстрой коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 106–112.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 213 с.