

В. Л. КОЛЕСНИКОВ, П. Ф. МЫЗНИКОВА, Е. М. ТОВСТОШКУРОВ

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКОВЫЕ ЛАТЕКСЫ ПРИ ИХ КОАГУЛЯЦИИ

В настоящее время проклейка бумажной массы производится в основном канифольным клеем.

Синтетические полимерные материалы, выпускаемые химической промышленностью СССР, почти не применяются в качестве проклеивающих веществ, хотя использование их открывает большие перспективы. Эти материалы придают бумажной продукции новые свойства. Например, проклейка волокнистой суспензии смесью каучуковых латексов и водорастворимых катионных термореактивных смол может сообщить листовому материалу эластичность каучукового вещества и влагопрочность поликонденсата.

По принятой ныне методике, процесс коагуляции латекса сернокислым глиноземом в водно-волокнистой системе большей частью приводит к гомокоагуляции латекса, что объясняется несовместимостью промышленных латексов и глинозема, который переводит стабилизатор каучуковых глобул в нерастворимое состояние. Желательной формой коагуляции при проклейке бумаги и картона является гетероадагуляция, при которой обеспечивается равномерное распределение частиц каучука по поверхности целлюлозных волокон.

Как избежать гомокоагуляции латекса и осуществить гетероадагуляцию его в волокнистой массе? Для этого необходимо перезарядить глобулы и удержать латекс от коагуляции в момент изменения заряда.

Эту проблему помогает решить применение в качестве «регуляторов проклейки» неионных поверхностно-активных веществ [1, 2]. Неионные поверхностно-активные вещества (НПАВ) не взаимодействуют с глиноземом и другими электролитами и полиэлектролитами, поэтому введение НПАВ в латекс не приводит к коагуляции его при любых значениях рН и в солевых растворах тех концентраций, которые имеют место при проклейке.

Перезаряжающие агенты адсорбируются на свободных участках поверхности каучуковых глобул, изменяя знак заряда частиц.

Частицы такой латексной смеси при добавлении ее в бумажную массу осаждаются на волокнах без агрегирования. В отличие от глинозема, который не принимает участия в образовании прочности бумажного листа, водорастворимые катионные полиэлектролиты выполняют при проклейке бумажной массы одновременно две функции — перезаряжающего и сшивающего агентов, образуя мостичные связи между каучуком и целлюлозой.

Катионные водорастворимые полиэлектролиты (КВП) — высокомолекулярные соединения, содержащие функциональные группы, способные к ионизации в полярных растворителях [3, 4].

Полиэлектролиты имеют катионный характер, если на полимерной цепи располагаются ионы с положительным зарядом, а отрицательно заряженные противоионы находятся в окружающей среде. Катионность КВП зависит от числа и типа активных групп, концентрации полимера, молекулярного веса и рН среды. Катионные водорастворимые полиэлектролиты, полученные путем конденсации исходных веществ, являются терморезистивными смолами и отвердевают при температурах 120°—140° С.

Часть решения главной проблемы процесса проклейки обеспечения гетероадагуляции дисперсий — это изучение защитного действия НПАВ на латексы от коагуляции их электролитами и катионными водорастворимыми смолами, что и является целью настоящей работы.

1. Экспериментальная часть

Защитное действие НПАВ исследовалось для латексов: ДВХБ-70 (сухой остаток 26,9%, $\sigma = 55$ дн/см, рН=9,5); СКС-30 ШР (сухой остаток 29,4%, $\sigma = 67,5$ дн/см, рН=9,75); СКС-65 ГП (сухой остаток 30,5%, $\sigma = 70,0$ дн/см, рН=8,67); СКД-1 (сухой остаток 24,0%, $\sigma = 60,5$ дн/см, рН=7,63); наирит Л-7 (сухой остаток 48,0%, $\sigma = 73,8$ дн/см, рН=9,1).

В качестве неионных поверхностно-активных веществ применялись фракции ОП-10 с различной длиной полиэтиленгликолевого остатка, полученные разделением технического продукта в Куйбышевском институте Гипростокнефть (характеристика дана в таблице 1), а также смазочиватели: сопал ($t_{\text{помутн}} = 38^\circ \text{С}$) и шкопау W=OF=100 ($t_{\text{помутн}} = 86^\circ \text{С}$) производства фирмы Шкопау (ГДР).

Таблица 1

Характеристика неионных поверхностно-активных веществ

Фракция ОП-10	Мол. вес реагента	Мол. вес алкилфенола	Содержание окиси этилена, вес. %	Число молей окиси этилена, пошедших на реакцию с алкилфенолом	Число углеродных атомов в алкилфеноле	Температура помутнения, °С
I	840	260	69,8	13,2	12,2	83
II	928	255	72,5	15,3	12,1	97
III	1097	243	77,8	19,4	11,0	} не мутнеют при кипячении
IV	1501	243	83,8	28,6	11,0	
V	2992	243	92,5	68,0	11,0	

Коагулирующие агенты:

1. Алюмо-калиевые квасцы (ОСТ 18869—40).

2. Катионные водорастворимые полиэлектролиты:

а) полиэтиленимин (ПЭИ) получен полимеризацией этиленимина по методике Рейзина и Тупурейне [5] (рН=9,65);

б) КВП-I — полиамино-эпихлоргидринный полиэлектролит с молярным соотношением полиэтиленполиамин: эпихлоргидрин = 1 : 2 (рН = 6,92);

в) КВП-II то же, с молярным соотношением полиэтиленполиамин: эпихлоргидрин = 1 : 1 (рН = 7,85);

г) КВП-III — полиамино-пиридино-эпихлоргидринный катионный полиэлектролит с молярным соотношением полиэтиленполиамин : пиридин : эпихлоргидрин = 1 : 1 : 1 (рН = 7,46).

Латексы для работы разбавлялись дистиллированной водой до концентрации 10 вес. %.

В фарфоровую чашку с 2 мл латекса вводились переменные количества НПРАВ ($C=1\%$), 5 мин (τ_1) смесь тщательно перемешивалась, затем сюда же добавлялись одинаковые для одной серии опытов количества растворов коагулирующих агентов ($C=1\%$), после введения которых перемешивание продолжалось еще 20 мин (τ_2). Образовавшийся осадок собирался на сетке № 100, промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивался под инфракрасной лампой ($\tau = 10$ мин, $l=50$ мм) и взвешивался.

О защитном действии НПРАВ судили по скорости снижения веса образовавшегося коагулюма в процентах от полимера в латексе в зависимости от различных факторов.

2. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

При отсутствии в промышленном латексе неионных поверхностно-активных веществ происходит его полная коагуляция по классическому механизму добавлением достаточного количества сернокислого глинозема. Латекс также полностью коагулирует, если вместо глинозема в него вводятся растворы катионных полиэлектролитов, поэтому на кривых с абсциссой 0 на рис. 1 вес образовавшегося коагулюма составляет 100% от веса полимера, содержащегося в объеме латекса, взятом для коагуляции. Следовательно, катионные водорастворимые полиэлектролиты (КВП) наряду с сернокислым глиноземом $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ можно рассматривать как коагулирующие агенты синтетических каучуковых латексов. Защитное действие НПРАВ от коагуляции латексов электролитами мы изучали в зависимости от ряда факторов, влияние которых описывается ниже.

2. 1. *Количество НПРАВ, добавляемых в латекс.* Действие этого фактора рассматривается на примере сопала-неионного поверхностно-активного вещества производства фирмы Шкопау (ГДР). Так как данная работа имеет технологическое направление, расходы НПРАВ даются не в миллимолях на грамм полимера, а в весовых процентах от каучука в латексе.

Из рис. 1 следует, что при увеличении НПРАВ в латексе кривые веса коагулюма идут вниз; при определенном для разных по природе коагулирующих агентов количестве коагуляция латекса прекращается и он вновь становится агрегативно устойчивым. Расходы НПРАВ, численно равны отрезкам Oa , Ob , Oc , Od и Oe , выраженным в единицах шкалы абсцисс, являются искомыми величинами и характеризуют защитное действие сопала на латекс Л-7 от коагуляции его глиноземом, полиэтиленимином, КВП₁, КВП₂, КВП₃ в условиях опыта (расход коагулянтов 3% от каучука, $\tau_1 = 5$ мин., $\tau_2 = 20$ мин.).

Параллельность участков кривых $O'a'$, $O'b'$, $O'c'$, $O'd'$, $O'e'$ оси абсцисс по ординате 100 можно объяснить накоплением на поверхности каучуковых частиц молекул НПРАВ, при котором последние еще не могут образовать защитной структуры и повлиять тем самым на процесс коагуляции латекса. В точках a' , b' , c' , d' , e' начинается образование такой структуры из молекул НПРАВ, и поэтому наблюдается уменьшение веса осадка каучука.

На рис. 2 увеличение количества НПАВ вызывает смещение максимумов на кривых влево, в сторону уменьшения расходов КВП, что говорит о сенсibiliзирующем действии малых добавок НПАВ. Явление сенсibiliзации было установлено Е. М. Александровой и Л. А. Шиц [6], и наши данные подтверждают выводы этих авторов, сделанные ими при изучении других систем.

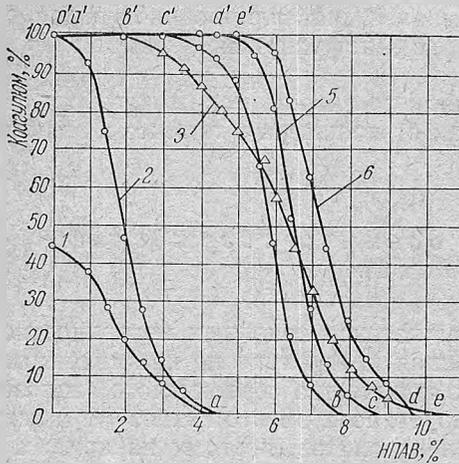


Рис. 1. Защитное действие НПАВ (сопал) на каучуковый латекс Л-7 при коагуляции его агентами различной природы:

1 — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3% от каучука);
 2 — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4% от каучука);
 3 — ПЭИ (3% от каучука); 4 — КВП-III (3% от каучука); 5 — КВП-II (3% от каучука);
 6 — КВП-I (3% от каучука).

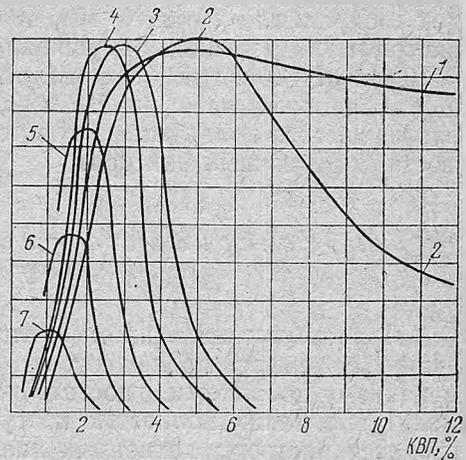


Рис. 2. Защитное действие НПАВ (сопал) на каучуковый латекс Л-7 при коагуляции его КВП-I:

1 — 0% НПАВ; 2 — 2% НПАВ; 3 — 4% НПАВ; 4 — 6% НПАВ; 5 — 8% НПАВ; 6 — 12% НПАВ; 7 — 15% НПАВ.

Кроме сенсibiliзации латекса малыми добавками НПАВ, смещение максимумов также могут происходить за счет образования комплексов НПАВ и КВП, обладающих различными защитными свойствами.

Для достижения агрегативной устойчивости латекса в системах латекс — НПАВ — КВП увеличение компоненты КВП позволяет уменьшить расход НПАВ. Это, во-первых, доказывает стабилизирующую способность КВП и, во-вторых, дает возможность утверждать, что как НПАВ, так и КВП располагаются в адсорбционных оболочках каучуковых глобул, не вытесняют друг друга при этом и образуют единую защитную структуру.

2. 2. Природа НПАВ. Зависимость защитного действия на латекс ДВХБ-70 от коагуляции его глиноземом для неионных поверхностно-активных веществ с различным строением молекул показана на рис. 3. Фракции ОП-10, полученные разделением технического продукта, отличаются друг от друга длиной этиленоксидной цепи. По числу звеньев окиси этилена указанные вещества можно назвать ОП-13, ОП-15, ОП-19, ОП-29, ОП-68.

Приведенные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что вещества с меньшей длиной гидрофильной части молекул обладают более сильным защитным действием. Такое расположение кривых объясняется не только стерическим фактором, но и тем, что в единице веса у веществ с короткими молекулами суммарное количество последних всегда больше, чем

при таком же весе у веществ с более длинным полиэтиленгликолевым остатком при одинаковом гидрофобном радикале. Следовательно, при равной весовой дозировке для покрытия равных по величине поверхностей НПАВ с более короткими гидрофильными цепочками потребуется меньшее по весу количество.

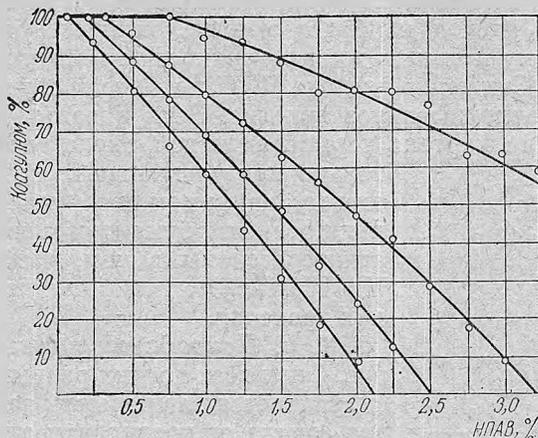


Рис. 3. Защитное действие НПАВ различной природы на каучуковый латекс ДВХБ-70 при коагуляции его:

1 — ОП-13; 2 — ОП-15; 3 — ОП-19; 4 — ОП-68.

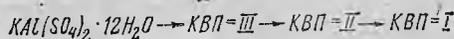
Таким образом, для применения НПАВ в качестве регуляторов проклейки наиболее эффективны водорастворимые оксиэтилированные алкилфенолы с минимальной длиной этиленоксидной цепи. Применение их целесообразно также и с экономической точки зрения.

Если расход НПАВ выразить не в весовых процентах, а в миллимолях, то в исследованном интервале концентраций все кривые рис. 3 сольются в одну. Это говорит о том, что для защиты латекса от коагуляции глиноземом необходимо одно и то же число молекул НПАВ вне зависимости от их природы, или, другими словами, разные по природе НПАВ занимают на глобуле каучука в латексе одну и ту же поверхность.

2. 3. *Количество коагулирующих агентов.* На рис. 2 приводится динамика изменения веса коагулюма латекса Л-7 от переменных количеств КВП-1 при разном содержании в латексе НПАВ. Все кривые имеют по одному ярко выраженному максимуму, положение которого определяет область гомотокоагуляции латекса в этих условиях.

Малые количества КВП вызывают уменьшение абсолютной величины ξ -потенциала частиц каучука в латексе, вследствие чего возрастает агрегация и часть твердой фазы выделяется из дисперсии. Этим объясняется подъем кривых до максимумов; снижение веса каучука, выделяющегося из латекса, при больших расходах КВП обусловлено защитным действием самого КВП.

2. 4. *Природа коагулирующих агентов.* Сравнительная эффективность коагулирующего действия различных по природе агентов наглядно определяется по рис. 1. Указанные вещества по возрастающей способности к коагуляции латекса Л-7 можно расположить в ряд:



Полиэтиленимин занимает промежуточное положение, и кривая защитного действия 3 располагается более полого, чем все остальные. Вероятно, его молекулы на поверхности каучуковых глобул образуют более рыхлые адсорбционные структуры.

Можно предположить, что сильные коагулянты, например КВП-I, будут придавать частицам каучука наибольший положительный заряд, но оптимальный расход их будет меньше, чем в случае применения КВП-III, и поэтому меньшая доля поверхности останется свободной для адсорбции КВП. Снижение расхода КВП не во всех случаях может рассматриваться как положительное явление. Ведь в дальнейшем, при проклейке бумаги или картона термореактивной смоле отводится роль не

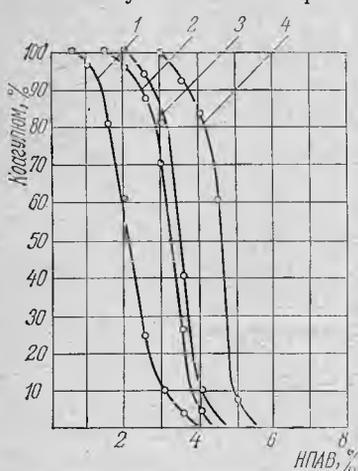


Рис. 4. Защитное действие НПАВ (сопал) на каучуковые латексы различной природы при коагуляции их $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ (10% от каучука): 1 — латекс Л-7; 2 — латекс СКС-65ГП; 3 — латекс СКД-1; 4 — латекс СКД-30Ш-Р.

Указанные латексы по возрастающей адсорбционной емкости разместились по отношению к Шкопау $W=OF=100$ в следующем порядке:

СКС-30 → Л-7 → СКД-1 → СКС-65.

а по отношению к неионному ПАВ сопал несколько иначе:

СКС-30 → СКД-1 → СКС-65 → Л-7

Следовательно, зависимости между адсорбционной емкостью латексов по отношению к НПАВ и количеством тех же НПАВ, требующихся для защиты этих латексов от коагуляции, усмотреть невозможно. Вероятно, при введении коагулянта в латексную смесь происходит взаимодействие между стабилизатором и квасцами с образованием водонерастворимых солей, которые не мешают расположению молекул НПАВ на поверхности глобул, не обеспечивая тем самым коллоидную защиту.

2.6. *Время перемешивания латекса с НПАВ (τ_1).* Известно, что процесс адсорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз растянут во времени [7]. Адсорбционное равновесие достигается через 1,5—2 час (в зависимости от температуры). Известно также, что концент-

только коагулирующего, но и сшивающего агента, принимающего участие в образовании прочности бумажного листа, поэтому мы заинтересованы в том, чтобы соотношение КВП/НПАВ можно было изменять в широких пределах.

2.5. *Природа каучуковых латексов.* На рис. 4 при всех прочих равных условиях рассматривается зависимость защитного действия сопала от коагуляции алюмокалиевыми квасцами и КВП различных по природе латексов.

Из рисунка видно, что для латекса Л-7 требуется наименьший расход НПАВ для защиты его от коагуляции алюмокалиевыми квасцами. Можно было бы предположить, что этот латекс обладает наибольшей насыщенностью глобул поверхностно-активным веществом, заданным в латексе при его производстве, но измерения адсорбционной емкости перечисленных латексов по отношению к нашему НПАВ не повторили последовательности, в которой они расположились на рис. 4.

рирование ПАВ у свободных участков поверхности каучуковых глобул происходит сначала быстро, затем скорость этого процесса сильно убывает, поэтому для определения оптимального режима проклейки бумаги необходимо выбрать наиболее подходящее τ .

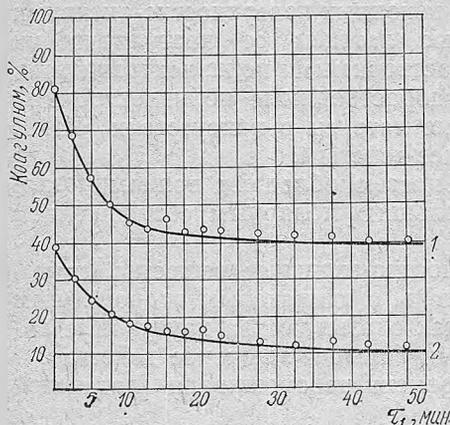


Рис. 5. Защитное действие НПАВ (сопал) на каучуковый латекс Л-7 при коагуляции его КВП-II в зависимости от времени перемешивания смеси (τ_1):

1 — 2% НПАВ; 2 — 2,5% НПАВ.

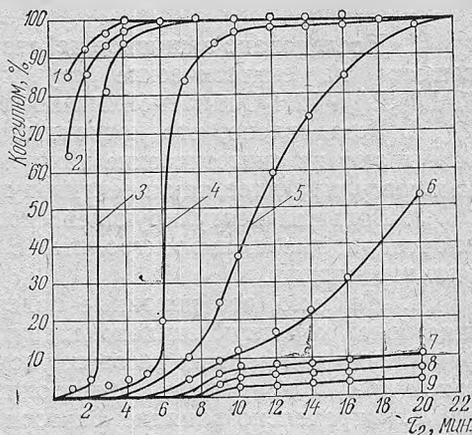


Рис. 6. Защитное действие НПАВ (сопал) на каучуковый латекс Л-7 в зависимости от времени перемешивания (τ) проклеивающей смеси (τ_2) при коагуляции его ПЭИ:

1 — 1,5% НПАВ; 2 — 3,0% НПАВ; 3 — 5% НПАВ;
4 — 10% НПАВ; 5 — 11% НПАВ; 6 — 12% НПАВ;
7 — 13% НПАВ; 8 — 14% НПАВ; 9 — 14,5% НПАВ;

Из рис. 5 следует, что наиболее резкое падение кривых веса осадка каучука с различным количеством НПАВ происходит в первые 10 мин, поэтому, хотя адсорбционное равновесие еще не наступило, можно все-таки рекомендовать именно эту продолжительность перемешивания. Удлинение времени сверх 10 мин не скажется значительно на результатах проклейки, но может усложнить технологическое оформление процесса.

2. 7. *Время перемешивания смеси латекса и НПАВ с катионным водорастворимым полиэлектролитом (τ_2).* Расходы неионных регуляторов проклейки в производственных условиях будут, очевидно, составлять 8—12% от каучука в латексе (см. рис. 1), поэтому очень важно определить влияние таких добавок НПАВ на продолжительность перемешивания проклеивающей смеси с коагулянт (перезаряжающим агентом) для решения вопроса о непрерывности и месте введения ее в поток бумажной массы.

Из данных рис. 6 видно, что чем больше содержание в латексной смеси НПАВ, тем в большей степени уменьшается скорость адсорбции глобулами каучука коагулирующего (перезаряжающего) агента. Следовательно, по условиям этого рисунка для реального технологического процесса проклейки бумаги, во-первых, необходимо рекомендовать полное использование проклеивающей смеси не позднее чем через 10 мин после ее приготовления, иначе в процессе хранения смеси может увеличиваться количество коагулята. Во-вторых, учитывая малую скорость адсорбции перезаряжающего агента на частицах каучука в латексе, сле-

дует непосредственно перед отливной машиной устанавливать дополнительную емкость (бассейн) из расчета пребывания в ней проклеенной волокнистой массы не менее 20—30 мин.

Выводы

1. Исследовано защитное действие неионных поверхностно-активных веществ на синтетические каучуковые латексы от коагуляции их $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и катионными водорастворимыми полиэлектролитами.

2. Установлено, что катионные водорастворимые полиэлектролиты оказывают на синтетические каучуковые латексы в присутствии НПАВ как коагулирующее, так и пептизирующее действие.

3. Большей коагулирующей способностью обладают полиаминоэпихлоргидридные полиэлектролиты с большим молярным соотношением эпихлоргидрина.

4. Найдено, что неионные поверхностно-активные вещества, имеющие более короткую этиленоксидную цепь, с одинаковым гидрофобным радикалом при равных весовых расходах оказывают на каучуковые латексы при их коагуляции электролитами большее защитное действие.

5. Определено влияние фактора времени перемешивания латексной смеси на процесс проклейки бумаги.

Литература

- [1] А. И. Калинин, В. Л. Колесников, Н. П. Перекальский, Р. Э. Рейзинь. Авт. свид. СССР 170282, 27, 06 (1963). [2] В. Л. Колесников. Канд. дисс. Рига, 1966. [3] С. Е. Бреслер. Усп. хим. и техн. полимеров, 2, 110 (1957). [4] А. Шварц, Д. Перри. Поверхностно-активные вещества. М., 1960. [5] Р. Э. Рейзинь, А. Д. Тупурейне. В кн.: Химические и физические свойства волокнистых материалов. Рига, 1963, 107. [6] Е. М. Александрова, Л. А. Шлц, И. П. Ромм. ДАН СССР, 3, 148 (1963). [7] S. H. Maron, M. E. Elder, T. N. Ulevitch. T. Colloid. Sci., 9, 89, 104 (1954).