

В. Л. КОЛЕСНИКОВ, П. Ф. МЫЗНИКОВА, Д. У. ТОВСТОШКУРОВА

АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА СИНТЕТИЧЕСКИМИ КАУЧУКОВЫМИ ЛАТЕКСАМИ

Синтетические каучуковые латексы как проклеивающие материалы в производстве бумаги и картона пока еще не получили широкого распространения. Это объясняется значительным удорожанием продукции, не компенсированным достаточно высокими качественными показателями. Качество бумаг и картонов с латексной проклейкой определяется в основном равномерным распределением частиц каучука в толще волокнистого материала. Абсолютное большинство промышленных латексов не обладает средством к растительному волокну, так как частицы обеих дисперсий имеют одноименный электроотрицательный заряд.

По классической методике проклейки латекса в разбавленной волокнистой массе осуществляется сернокислым глиноземом $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, что большей частью приводит к слипанию частиц между собой с образованием крупных агломератов (гомокоагуляция). Грубодисперсный осадок каучука механически удерживается слоем волокнистого материала при листообразовании на сетке отливной машины и располагается между волокнами, значительная часть поверхности которых оказывается непроклеенной. Это снижает физико-механические показатели и потребительские свойства бумаги, картона и тормозит внедрение каучуковых латексов в бумажную промышленность.

Желательной формой коагуляции латекса при проклейке является гетероадагуляция — отложение неагрегированных частиц каучука на поверхности целлюлозных волокон. В этом случае волокна проклеиваются целиком, и в местах их соприкосновения в бумажном листе образуются гибкие мостичные связи. Бумага и картон приобретают новые ценные свойства — они имеют кожеподобный вид, обладают пластичностью, высокими прочностными показателями и могут быть применены в качестве нетканых материалов, кожзаменителя для внутренних деталей обуви, теплоизолятора, основы для гранитоля и т. д. В этом отношении изучение процесса проклейки листовых материалов синтетическими каучуковыми латексами имеет большое практическое значение. Таким образом, центральной проблемой проклейки является обеспечение гетероадагуляции.

В предыдущих работах [1, 2] в качестве одного из возможных вариантов решения этой проблемы мы предложили применять «регуляторы проклейки» — неионные поверхностно-активные вещества (НПАВ). Представителями этого класса веществ являются оксиэтилированные алкилфенолы — отечественные продукты ОП-7, ОП-10, ОС-20 и зарубежные — сонал, бумегал, шкопау, слэвасол и т. д.

НПАВ, будучи добавленными в латекс, защищают его от коагуляции глиноземом или другими электролитами, так как химически не взаимодействуют с ними, сохраняют поверхностно-активные свойства в солевых системах [3] и позволяют перезарядить частицы латекса за счет

адсорбции положительно заряженных продуктов гидролиза сульфата алюминия или макромолекул катионных водорастворимых полиэлектролитов (КВП) свободными участками поверхности каучуковых глобул. Такая проклеивающая смесь при введении в бумажную массу способна к гетероадагуляции.

Из сказанного совершенно ясно, какую важную роль в механизме коагуляции латекса при проклейке играют адсорбционные процессы. В таких сложных многокомпонентных коллоидных системах должно устанавливаться лабильное равновесие между количеством НПАВ, находящихся на поверхности каучуковых глобул ($W_{\text{глоб}}$), на поверхности целлюлозных волокон ($W_{\text{вол}}$), и располагающихся в межволоконной и межглобулярной жидкости ($W_{\text{жидк}}$).

Главной характеристикой, определяющей способность латекса к гетероадагуляции, является $W_{\text{глоб}}$. Чем больше предельное значение $W_{\text{глоб}}$, тем менее насыщены адсорбционные оболочки каучуковых частиц в исходном латексе анионным поверхностно-активным веществом. Следовательно, при проклейке бумажной массы после адсорбции необходимого и достаточного для коллоидной защиты количества НПАВ поверхностью глобул на оставшиеся свободными участки этой поверхности будет адсорбироваться перезаряжающий агент, увеличивая абсолютную величину положительного ξ -потенциала частиц латекса.

Данная работа посвящена изучению адсорбционных процессов, происходящих в водно-волоконистых системах на различных стадиях проклейки.

Для исследования были взяты:

1. Волокнистый материал — белая сульфитная целлюлоза марки «С-1» Советского ЦБК (белизна — 89,4%, α -целлюлоза — 86,3%, разрывная длина — 5630 м, сопротивление излому — 382).

2. Каучуковые латексы: а) СКС-65 ГП (сух. ост. — 30,5%; σ — 70 дн./см, рН — 8,67); б) ДВХБ-70 (сух. ост. — 26,9%; σ — 55 дн./см, рН — 9,5); в) СКД-1 (сух. ост. — 24,0%; σ — 60,5 дн./см, рН — 7,63); г) найрит Л-7 (сух. ост. — 48,0%; σ — 73,8 дн./см, рН — 9,1); д) СКС-30 ШР (сух. ост. — 29,4%; σ — 67,5 дн./см, рН — 9,75).

3. Коагулирующие (перезаряжающие агенты): а) сернокислый глинозем ГОСТ 5155—49; б) катионный водорастворимый полиэлектролит, полученный нами конденсацией эпихлоргидрина, пиридина и полиэтиленполиамина в молекулярном соотношении 1:1:1 в присутствии 50% воды при температуре 50°С в течение 2,5 час.; температура отвердения 120°С; число основных групп — 8,65%, рН — 7,46.

4. Неионное поверхностно-активное вещество — ТНМ Шкопау W—OF—100 (промышленный продукт производства фирмы Шкопау, ГДР), $t_{\text{помутн}}$ — 86°С.

Концентрации рабочих растворов и дисперсий составляли: волокнистой массы — 1,0 г/100 мл, латексов — 10 г/100 мл, НПАВ — 1,0 г/100 мл, перезаряжающих агентов — 1,0 г/100 мл.

Основным экспериментальным методом было выбрано титрование исследуемых систем растворами НПАВ на тензиометре Дю—Нуи. Титрованию подвергался постоянный объем исходной смеси для I раздела — 125 мл (50 мл латекса + переменное для каждой серии опытов количество перезаряжающего агента и НПАВ + до 125 мл дистиллированной воды), для II раздела — 220 мл (200 мл целлюлозной массы + + добавки + дистиллированной воды до 220 мл).

Время перемешивания после каждого добавления НПАВ к дисперсиям составляло 5 мин., $t = 20^\circ\text{C}$.

На оси абсцисс откладывалась отрицательная величина логарифма процентной концентрации НПАВ в суммарном объеме смеси в данный момент титрования, на оси ординат — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом.

В качестве примера методики, по которой производились расчеты адсорбционной емкости латексов и целлюлозы по отношению к НПАВ, приведем расчет адсорбционной емкости латекса СКС-65 ГП.

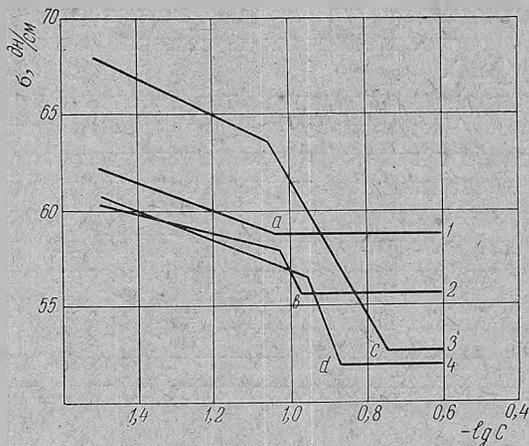


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения латексов различной природы при титровании их 1%-ным раствором НПАВ:

1 — латекс СКС-30 ШР; 2 — латекс найрит Л-7; 3 — латекс СКС-65ГП; 4 — латекс СКД-1.

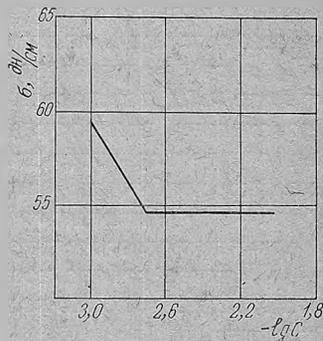


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов ТНМ Шкопау W—OF—100 различных концентраций.

На титрование латекса до точки насыщения (точка А на изотерме 1 рис. 4) пошло 28 мл НПАВ (определено интерполяцией с переводом логарифмической величины в цифровое значение), в них содержится 0,28 г НПАВ. Суммарный объем смеси в точке насыщения составляет 153 мл (125 мл исходной смеси + 28 мл раствора НПАВ), в этом объеме содержится 50 мл ($C = 10\%$) латекса или 5 г его полимера. Следовательно, воды в системе содержится: $153 \text{ г} - 5 \text{ г} = 148 \text{ г}$.

На достижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в этом объеме ($W_{\text{жидк}}$) пойдет $148 \times 0,0017/100 = 0,277 \text{ г}$ НПАВ, где 0,0017 — ККМ Шкопау W—OF — 100 в процентах. Значит, 5 г полимера адсорбировали $0,28 \text{ г} - 0,0025 \text{ г} = 2775 \text{ г}$ НПАВ. Отсюда находим адсорбционную емкость латекса СКС-65 ГП. $W_{\text{глоб}} = 0,2775/5 = 0,0555 \text{ г/г}$.

Подобным образом были рассчитаны адсорбционные емкости латексов СКД-1 (0,0375 г/г), Л-7 (0,0295 г/г), СКС-30 (0,0225 г/г) и латекса фенолоформальдегидной смолы (0,0259 г/г), полученной нами путем диспергирования поликонденсата в присутствии 2% сложного эмульгатора (некаль: ТНМ Шкопау = 1 : 1).

Адсорбционная емкость синтетических каучуковых латексов по отношению к НПАВ W (глоб). На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения латексов СКС-65 ГП, ДВХБ-70, СКС-30, СКД-1, Л-7 на границе с воздухом при титровании их раствором Шкопау W—OF—100. Момент полного насыщения адсорбционных оболочек каучуковых глобул молекулами НПАВ должен отстоять от проекций

точек перегиба *a, в, с, d, e* на ось абсцисс влево на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ) неионного поверхностно-активного вещества, примененного для титрования в условиях опыта.

ККМ выбранного нами НПАВ определена графически по данным титрования воды раствором этого вещества. Величина ККМ характеризуется точкой перегиба на изотерме 1 (рис. 2) и равна 0,0017%.

По данным рис. 1 наиболее пригодным для проклейки латексом нужно признать СКС-65 ГП, так как на поверхности его частиц вслед-

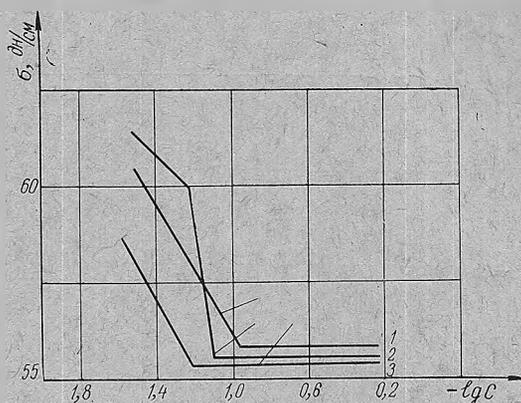


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения латекса СКС-65 ГП различных концентраций:
 1 — СКС-65 ГП, $C=10\%$; 2 — СКС-65ГП, $C=5\%$;
 3 — СКС-65ГП, $C=2,5\%$.

ствие меньшей насыщенности мылом возможно образование лучшей защитной структуры из молекул НПАВ. Это предотвратит глобулы от слипания при введении перезаряжающего агента и позволит получить максимальный положительный заряд при всех прочих равных условиях по сравнению со всеми другими испытанными нами латексами. Очевидно, молекулы НПАВ адсорбируются глобулами латекса на свободные участки поверхности, не занятые молекулами стабилизатора, заданного в латекс при его производстве. Это подтверждается величиной поверхностного натяжения исходных 10%-ных латексов — большей σ должна соответствовать меньшая степень насыщенности адсорбционных оболочек каучуковых частиц поверхностно-активным веществом.

На рис. 3 представлены изотермы поверхностного натяжения латекса Л-7 различных концентраций. Титрованию подвергались смеси: 50 мл 10%-ного латекса + 75 мл воды (I серия), 50 мл 5%-ного латекса + 75 мл воды (II серия) и 50 мл 2,5%-ного латекса + 75 мл воды (III серия). Адсорбционные емкости были найдены для 10%-ного Л-7 — 0,0295 г/г, для 5%-ного — 0,0432 г/г и для 2,5%-ного — 0,0622 г/г. Следовательно, концентрация латекса должна сильно сказываться на процессе проклейки бумаги и картона, и этот фактор необходимо учитывать при составлении технологического режима получения листовых материалов с латексной проклейкой.

Степень адсорбционной насыщенности каучуковых глобул анионным поверхностно-активным веществом в промышленных латексах составляет обычно 50—90%, что ограничивает возможности таких латексов для адсорбции НПАВ и перезаряжающих агентов, поэтому вопрос об

управлении адсорбционной емкостью частиц товарных латексов имеет очень важное практическое значение.

Р. Э. Нейман и О. А. Лященко [4] показали, что первая стадия коагуляции ненасыщенных латексов электролитами связана как с концентрационным, так и с нейтрализационным факторами. Относительная роль этих факторов коагуляции зависит от концентрации латекса и электролита, скорости введения коагулянта и пр. При быстром введе-

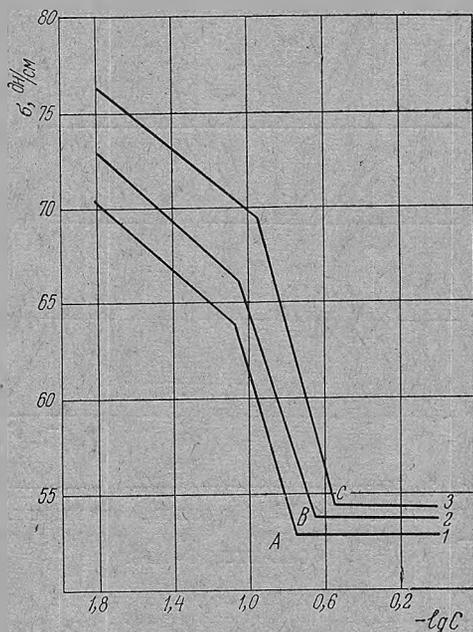


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения латекса СКС-65ГП в зависимости от различных добавок в него $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; при титровании 1%-ным раствором НПАВ:

1 — латекс без добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 2 — 0,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ от сухого остатка латекса; 3 — 1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ от сухого остатка латекса.

нии в латекс электролитов происходит химическое взаимодействие небольшого (около 25%) количества стабилизатора с катионами неорганического электролита с образованием нерастворимых в воде солей, и наступает полная коагуляция латекса за счет сжатия диффузных слоев и уменьшения потенциала его частиц. Медленное введение в латекс коагулирующего агента приводит к желатинизации латекса.

Следовательно, если в товарный латекс медленно вводить сильно разбавленный раствор электролита, то до наступления коагуляции должны существовать условия для изменения в известных пределах степени адсорбционной насыщенности частиц латекса за счет разрушения заводского стабилизатора.

На рис. 4 приводятся результаты адсорбционного титрования смесей: А — 50 мл латекса СКС-65 ГП + 75 мл воды; В — 50 мл латекса + 25 мл 0,1%-ного глинозема + 50 мл воды; С — 50 мл латекса + 50 мл 0,1%-ного глинозема + 25 мл воды.

Для смеси А адсорбционная емкость латекса составляла 0,0555 г

Шкопау W—OF—100 на 1 г полимера, для смеси В — 0,0715 г/г и для смеси С — 0,1034 г/г. Это доказывает справедливость высказанного нами предположения о том, что введение в латекс до титрования его НПАВ сернокислого глинозема значительно увеличивает адсорбционную емкость каучуковых частиц по отношению к детергенту — 0,5% глинозема от веса полимера латекса увеличивает $W_{\text{глоб}}$ на 29%, а 1% глинозема — на 86%.

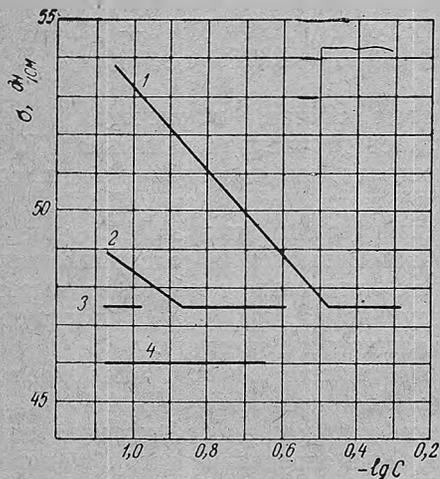


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения смесей латексов ДВХБ-70 и ФФС при титровании их 1%-ным раствором НПАВ: 1 — 98% ДВХБ-70+2% ФФС; 2 — 96% ДВХБ-70+4% ФФС; 3 — 94% ДВХБ-70+6% ФФС; 4 — 92% ДВХБ-70+8% ФФС.

Титрование смеси 50 мл латекса + 75 мл 0,1%-ного глинозема показало низкую величину поверхностного натяжения. Это объясняется агломерацией частиц и перераспределением стабилизатора, поэтому расход глинозема в количестве 1% от полимера латекса нужно считать (в первом приближении) предельным для управления адсорбционной емкостью защитных оболочек глобул латекса СКС-65 ГП.

Очень интересные результаты получены при адсорбционном титровании смеси латексов ДВХБ-70 и феноло-формальдегидной смолы (ФФС)*. Изотермы поверхностного натяжения на рис. 5 показывают, что при увеличении в смеси содержания латекса ФФС точка насыщения глобул проклеивающих дисперсий достигается при меньших количествах НПАВ, что говорит об образовании более крупных частиц, состоящих как из каучука, так и из резольной феноло-формальдегидной смолы. Соединение этих веществ в одной частице создает условия для образования прочных, не разрушаемых водой связей между каучуком и целлюлозой в бумажном листе при температуре сушки за счет поликонденсации терморекта ФФС.

Для доказательства размещения перезаряжающего агента в адсорбционных оболочках латексных частиц был поставлен следующий

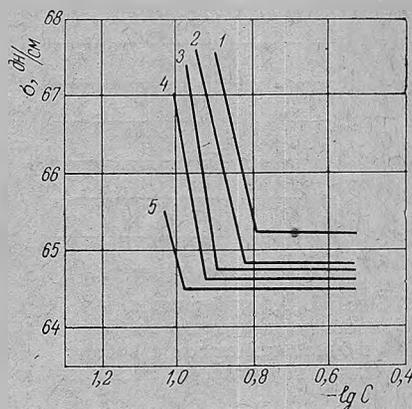


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения латекса Л-7 в зависимости от различных добавок в него катионного водорастворимого полиэлектролита при титровании 1%-ным раствором НПАВ (КВП в процентах от сухого остатка латекса): 1 — 0,05% КВП; 2 — 0,01% КВП; 3 — 0,75% КВП; 4 — 1,00% КВП; 5 — 1,5% КВП.

* В работе принимала участие дипломантка БТИ 1966 г. С. Л. Райхман.

опыт. В латекс, содержащий 2% НПАВ для защиты от коагуляции КВП, вводились переменные количества КВП и смесь дотитровывалась раствором ТНМ Шкопау W—OF—100. Точки перегиба на рис. 6 сдвигаются влево, что связано с уменьшением количества НПАВ, адсорбирующегося на глобулах, за счет адсорбции на них возрастающих количеств перезаряжающего агента. Адсорбционная емкость латекса по отношению к НПАВ получалась равной для

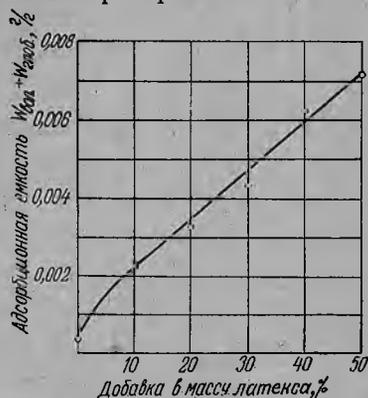


Рис. 7. Адсорбционная емкость целлюлозного волокна и бумажной массы с добавками каучукового латекса.

емкость как целлюлозного волокна, так и бумажной массы с добавками каучукового латекса (рис. 7).

$W_{\text{вол}}$ во втором случае относилась к суммарному весовому содержанию сухих веществ (волокно + каучук).

Количество НПАВ, численно равное отрезку, отсекаемому кривой на рис. 7 по оси ординат, представляет собою величину $W_{\text{вол}}$. Адсорбционная емкость системы волокно — латекс — вода закономерно возрастает по мере увеличения добавок латекса, что может быть однозначно связано с увеличением поверхности адсорбента. Следовательно, если при реальном процессе проклейки волокнистой массы по режиму требуется изменить дозировку каучукового латекса, то это изменение должно обязательно сопровождаться соответствующей коррекцией расхода неионного регулятора проклейки.

Литература

- [1] А. И. Калинин, В. Л. Колесников, Н. П. Перекальский, Р. Э. Рейзинь. Авт. свид. СССР № 170282, 27, 7, 1963. [2] В. Л. Колесников. Канд. дисс. Рига, 1966. [3] В. Л. Колесников, П. Ф. Мызникова, Е. М. Товстошкuroв. Общая и прикладная химия, 2, 79—86 (1970) [4] Р. Э. Нейман, О. А. Лященко. Коллоидный ж., 27, 294 (1965).

0,05% КВП — 0,0356 г, для 0,1% КВП — 0,0336 г/г, для 0,75% КВП — 0,276 г/г, для 1% КВП — 0,0256 г/г, для 1,5% КВП — 0,0216 г/г.

В этом случае в расчетах $W_{\text{глоб}}$ применялась уточненная величина ККМ, получающаяся при титровании воды, содержащей такую же добавку КВП.

Следовательно, как НПАВ, так и КВП располагаются в адсорбционных оболочках латексных глобул, не вытесняют друг друга при этом и образуют единую защитную структуру.

Адсорбционная емкость целлюлозно-волокна по отношению к НПАВ ($W_{\text{вол}}$). Пользуясь методом адсорбционного титрования, была определена адсорбционная