

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

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАТЕКСНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПРОКЛЕЙКИ В МАССЕ БУМАГИ И КАРТОНА

Необходимым условием качественной проклейки бумаги и картона является гетероадагуляция латекса, или равномерное отложение его частиц на поверхности волокон [1—4].

Поверхность большинства волокон различной природы, применяющихся в бумажной промышленности, и частицы синтетических каучуковых латексов (СКЛ) в водной среде имеют одноименный электроотрицательный заряд, поэтому для обеспечения гетероадагуляции латекса при проклейке нужно изменить знак заряда поверхности волокон или каучуковых глобул.

Известен способ перезарядки частиц разбавленных латексов путем быстрого введения в него кислоты или хлористого алюминия [5—7]. Строгое соблюдение условий приготовления кислых латексов, трудность получения смесей с воспроизводимыми характеристиками их по степени дисперсности и заряду, а также неустойчивость системы при переходе через изоэлектрическую точку и повышенное старение бумаги, содержащей кислоту, не позволяют широко применять этот способ при проклейке бумаги и картона.

Р. М. Панич, В. В. Кирейцов, Д. М. Сандомирский и С. С. Воюцкий [8] изучали электрокинетические свойства полихлоропеновых латексов, полученных на различных стабилизаторах (ОП-4, ОП-7, ОП-10, ОС-20, некаль, алкамон), причем степень насыщенности поверхности каучуковых глобул неионным поверхностно-активным веществом во всех случаях была близка к 100%. Исходные латексы на неионных стабилизаторах имели электроотрицательный ξ -потенциал, величина которого при добавлении электролитов снижалась, и достигалось изоэлектрическое состояние, причем латексы при этом не коагулировали.

Перезарядки латексов, приготовленных на ОП-7, ОП-10, ОС-20, авторами отмечено не было, что мы объясняем невозможностью адсорбции перезаряжающего агента поверхностью каучуковых глобул вследствие занятости ее молекулами НПАВ.

Электрокинетические свойства проклеивающих смесей для бумаги и картона на основе латекса ДВХБ-70, неионного поверхностно-активного вещества «сопал» и сернокислого глинозема $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ исследовали В. Л. Колесников, Н. П. Перекальский и Р. Э. Рейзинь [9]. Они нашли, что при увеличении сернокислого глинозема в латексной смеси ξ -потенциал системы сначала снижается до нуля, затем происходит ее перезарядка. Максимумы на кривых электрокинетического потенциала в положительной области при разных расходах НПАВ располагаются друг над другом при рН 4,5, причем меньшему расходу НПАВ соответствует большая величина ξ -потенциала. Это обстоятельство авторы связывают со степенью насыщенности каучуковых глобул поверхностно-активным веществом и с изменением состава продуктов гидролиза сернокислого глинозема при различных рН.

В наших предыдущих работах [10—11] предложено вместо сернокислого глинозема использование в проклеивающих смесях применять катионные водорастворимые полиэлектролиты (КВП).

Катионные свойства водорастворимых полиэлектролитов должны обеспечить перезарядку латексных частиц в присутствии НПАВ, а термореактивность КВП и способность к поликонденсации при температуре сушки бумаги позволяют одновременно использовать их и как сшивающие агенты, увеличивающие прочностные показатели бумаги и картона. Кроме того, применение КВП исключает инертные вкрапления нерастворимых солей тяжелых металлов, которые образуются в случае применения сернокислого глинозема и снижают адгезионные свойства полимерного каучукового вещества.

Настоящая работа посвящена определению оптимальных условий составления проклеивающих смесей на основе каучуковых латексов, НПАВ и КВП, при которых электрокинетический потенциал смесей получается максимальным после перезарядки.

Для исследования применялся хлоропеновый латекс Л-7 Ереванского завода СК (сухой остаток 48%, $\sigma = 73,8$ дн/см, $pH = 9,1$).

В качестве неионных поверхностно-активных веществ использовались Превоцелл W-OF ($t_{\text{помутн}} = 38^\circ\text{C}$) и ТНМ Шкопау W-OF-100 ($t_{\text{помутн}} = 86^\circ\text{C}$) производства фирмы Буна Шкопау (ГДР).

Перезаряжающие агенты:

1) КВП-I-полиаминоэпихлоргидридный полиэлектролит (молярное соотношение полиэтиленполиамин: эпихлоргидрин = 1:2) получен нами по методике, предложенной в работе [12]; $pH = 6,92$;

2) КВП-II-полиаминоэпихлоргидридный полиэлектролит (молярное соотношение исходных компонентов 1:1); содержание групп — 16,9%; $pH = 7,85$;

3) КВП-III-полиаминопиридиноэпихлоргидридный полиэлектролит (молярное соотношение полиэтиленполиамин: пиридин: эпихлоргидрин = 1:1:1); $pH = 7,46$.

Рабочие концентрации компонентов проклеивающих смесей составляли: латекс — 10, НПАВ—1 и КВП—1 вес. %.

Электрофоретическая подвижность систем определялась методом макроэлектрофореза [13] при силе тока 3,5 ма и градиенте потенциала 4,5 в/см. Электрокинетический потенциал рассчитывался по формуле Генри [14].

Минимальное количество НПАВ, необходимое для защиты латекса от коагуляции его катионными водорастворимыми полиэлектролитами, составляет 2—4% от сухого остатка [10]. Поэтому для определения электрофоретической подвижности готовились латексные смеси, содержащие более 3% НПАВ.

Кривые на рис. 1 отражают зависимость ξ -потенциала каучуковых глобул латекса Л-7 одновременно от двух факторов — от количества неионного поверхностно-активного вещества, взятого для коллоидной защиты ($S_{\text{НПАВ}}$) и от количества катионного водорастворимого полиэлектролита, вводимого в латексную смесь ($S_{\text{КВП}}$). Все кривые состоят из трех характерных участков — прямолинейных, восходящего и параллельного оси абсцисс, и криволинейного переходного между ними. Прямолинейность восходящего участка кривых говорит о том, что никаких качественных скачков процесса адсорбции перезаряжающего агента в изоэлектрической точке и около нее не происходит. Прямолинейность горизонтальных участков указывает на связь количества адсорбированного глобулами перезаряжающего агента со степенью их насыщенности

НПАВ, когда адсорбционные возможности латексных частиц исчерпываются по отношению к НПАВ и КВП, адсорбция последнего не имеет места, следовательно, остается неизменным и заряд поверхности.

Очевидно, безразлично, на какое место первоначально будут адсорбироваться макромолекулы КВП — на свободные участки поверхно-

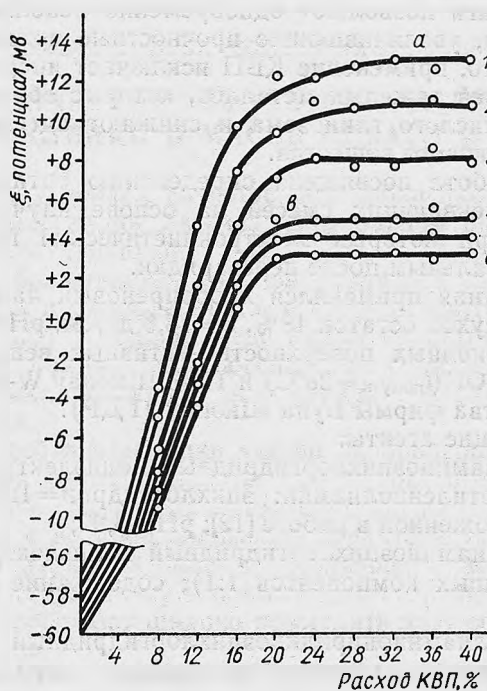


Рис. 1. Электрокинетический потенциал латекса Л-7 в зависимости от переменных количеств НПАВ и КВП (ТМ Шюпау W-OF-100 и КВП-III)

НПАВ от каучука в латексе:

1 — 5%; 2 — 6%; 3 — 7%; 4 — 8%;
5 — 9%; 6 — 10%

сти каучуковых глобул рядом с молекулами НПАВ и заводского анионного стабилизатора или над молекулами последнего. Ход кривых позволяет предположить, что при избыточном количестве КВП его макромолекулы в силу разноименности зарядов должны со всех сторон (исключая поверхность соприкосновения с каучуковой глобулой) окружить анионы заводского стабилизатора.

Следовательно, макромолекулы КВП расположатся на всей поверхности каучуковых частиц, кроме тех ее участков, которые занимают молекулы НПАВ (в наших предыдущих работах [11] показано, что НПАВ и КВП не вытесняют друг друга из адсорбционных оболочек). Закономерное снижение максимальной величины ξ -потенциала на горизонтальных участках кривых рис. 1 при увеличении количества НПАВ в латексе еще раз подтверждает важную роль степени насыщенности адсорбционных слоев каучуковых глобул молекулами НПАВ.

Таким образом, количество НПАВ, участвующее в регулировании заряда латексных частиц, должно определяться разностью между адсорбционной емкостью латекса по отношению к НПАВ ($W_{\text{глоб}}$) и его

минимальным количеством, необходимым для защиты латекса от коагуляции полиэлектролитом ($S_{\text{НПАВ}}$):

$$R_{\text{НПАВ}} = W_{\text{глоб}} - S_{\text{НПАВ}}.$$

$S_{\text{НПАВ}}$ и будет оптимальным количеством НПАВ для процесса перезарядки, при котором величина положительного ξ -потенциала получается максимальной.

При $S_{\text{НПАВ}} = W_{\text{глоб}}$ заряд частиц определяется количеством адсорбированного КВП на те места каучуковых глобул, которые заняты заводским анионным стабилизатором, и в предельном своем значении достигнет постоянной положительной величины, которая уже не будет реагировать на дальнейшее увеличение в системе содержания НПАВ и КВП.

Отсюда следует, что при осуществлении процесса перезарядки синтетических каучуковых латексов по описанному способу возможно достижение снижения абсолютной величины ξ -потенциала в положительной области лишь до определенного постоянного значения при расходах НПАВ, равных или выше адсорбционной емкости каучуковых глобул. Изoeлектрическое состояние и отрицательное значение электрокинетического потенциала теоретически исключается.

Адсорбционная емкость латекса Л-7 по отношению к ТМ Шкопау W-OF-100 при концентрациях каучукового полимера в условиях опытов (см. рис. 1) получалась равной 0,622—0,0668 г/г. Следовательно, при расходах НПАВ в количестве 7 и 8% от каучука кривые на рис. 1 должны были слиться в одну. Однако этого не наблюдается. Слияние кривых происходит при расходах НПАВ в количестве 9, 10% и более от каучука, что вероятно, объясняется уплотнением защитной структуры из молекул НПАВ при адсорбции перезаряжающего агента.

Оптимальное количество КВП, которое требуется задать в латекс для осуществления его перезарядки, должно определяться суммой

$$W_{\text{КВП}} = S_{\text{КВП}} + R_{\text{КВП}} \text{ г/г,}$$

где $S_{\text{КВП}}$ — количество КВП, располагающееся на участках поверхностей каучуковых глобул, занятых анионным стабилизатором;

$R_{\text{КВП}}$ — количество КВП, адсорбирующееся на участки поверхности, остающиеся свободными от НПАВ и анионного стабилизатора.

Абсциссы точек перегиба a и b кривых 1 и 4 соответствуют расходам $W_{\text{КВП}}(a)$ и $S_{\text{КВП}}$. Следовательно, $R_{\text{КВП}}$ можно определить по разности

$$R_{\text{КВП}} = W_{\text{КВП}} - S_{\text{КВП}}.$$

На рис. 2 представлена зависимость электрокинетического потенциала латекса Л-7 от рН среды. Изменение рН достигалось добавлением 0,1 н HCl или 0,1 н КОН. Состав латексной смеси при этом не менялся. На кривых ξ -потенциала (см. рис. 2) наблюдаются ярко выраженные максимумы в своей, характерной для данного полиэлектролита, области рН.

Если бы максимумы на кривых получились при одинаковых рН, можно было бы предположить наличие зависимости ξ -потенциала от изменения степени адсорбционной насыщенности каучуковых глобул за счет разрушения ионогенного стабилизатора кислотой, однако сдвиги максимумов при различных рН позволяют объяснить наблюдаемое яв-

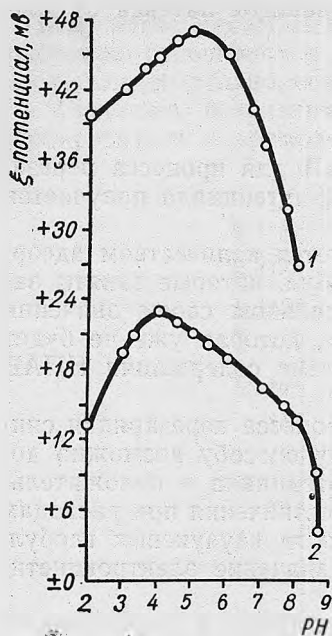


Рис. 2. Электрокинетический потенциал латекса Л-7 в зависимости от рН среды: 1—20% КВП-I и 8% НПАВ (Превоцелл W-OF) от каучука в латексе; 2—20% КВП-III и 8% НПАВ (ТНМ Шкопау W-OF)

Из рис. 4 видно, что электрокинетический потенциал латекса зависит от его концентрации, увеличиваясь при разбавлении.

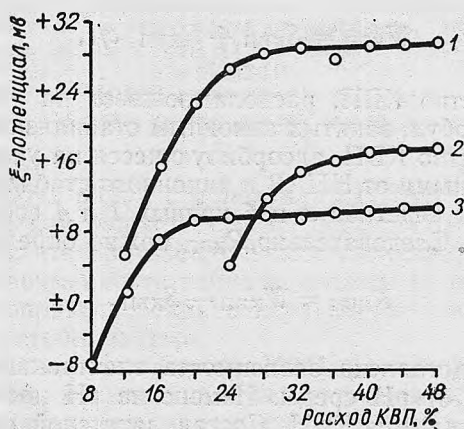


Рис. 3. Электрокинетический потенциал латекса Л-7 в зависимости от природы перезаряжающего агента:

1 — КВП-I, 2 — КВП-II (6% Превоцелл W-OF от каучука в латексе); 3 — КВП-III (6% ТНМ Шкопау W-OF-100 от каучука в латексе)

Возрастание ξ -потенциала при разбавлении вызывается десорбцией поверхностно-активных веществ с поверхности глобул в окружающую

ление и с другой точки зрения — ионизации активных групп полимерной цепи, которая подавляется при изменении рН в обе стороны от оптимума.

Таким образом, оптимальным значением рН для КВП-I является 5,5, а для КВП-III—4,0.

Графические данные, приведенные на рис. 3, показывают, что катионные водорастворимые полиэлектролиты, содержащие в своем составе эпихлоргидрин в большем соотношении, обладают более высокой перезаряжающей способностью, что вероятно, следует объяснять увеличением количества четвертичных азотсодержащих групп в полимерной цепи за счет присоединения эпихлоргидрина к полиэтилонполиамину. По убывающей перезаряжающей способности исследованные полиэлектролиты можно расположить в ряд

КВП-I \rightarrow КВП-II \rightarrow КВП-III.

Из рис. 3 также следует, что для достижения максимального заряда каучуковых глобул требуется меньшее по весу количество КВП-I, что очень важно для промышленной реализации этого способа.

среду за счет сдвига адсорбционного равновесия. На освободившиеся участки адсорбируется перезаряжающий агент и увеличивает заряд частиц.

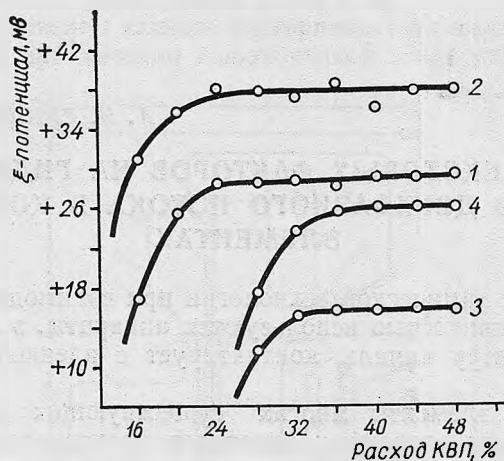


Рис. 4. Электрокинетический потенциал латекса Л-7 в зависимости от концентрации латекса: 1 — $C_{\text{лат}} = 10\%$, 6% НПАВ (Превоцелл W-OF), КВП-I; 2 — $C_{\text{лат}} = 5\%$, 6% НПАВ (Превоцелл W-OF), КВП-I; 3 — $C_{\text{лат}} = 10\%$, 6% НПАВ (Превоцелл W-OF), КВП-II; 4 — $C_{\text{лат}} = 5\%$; 6% НПАВ (Превоцелл W-OF), КВП-II

Выводы

1. Установлено явление перезарядки синтетического латекса Л-7 в присутствии неионных поверхностно-активных веществ и катионных полиамино-эпихлоргидридных водорастворимых полиэлектролитов.

2. Найдены оптимальные количества НПАВ и КВП в составе латексных проклеивающих смесей, при которых получается максимальный положительный заряд каучуковых глобул.

3. Дано теоретическое объяснение механизма процесса перезарядки частиц синтетических каучуковых латексов катионными водорастворимыми полиэлектролитами.

4. Исследовано влияние рН среды, разбавления латекса и природы КВП на электрокинетический потенциал каучуковых глобул.

Литература

- [1] С. С. Воюцкий. Коллидная теория проклеивания бумаги и картона. М.-Л., 1946, 8. [2] М. С. Баркан, Л. И. Кострюкова. Применение кожевенного волокна в производстве обувных картонов. М., 1959, 58. [3] С. С. Воюцкий. Сб. статей по теории и практике проклеивания обувных картонов. М., 1952, 33. [4] В. Л. Колесников. Канд. дисс. ИХД АН Латв. ССР, Рига, 1966. [5] С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, К. А. Кальянова. Тр. Моск. ин-та тонкой химической технологии им. Д. И. Менделеева, 4, 30 (1953). [6] С. С. Воюцкий, Ю. А. Сметкин, Р. М. Панич, К. А. Кальянова. ДАН СССР, 70, 6, 1013 (1950). [7] Р. Д. Ж. Нобль. Латекс в технике. Л., 1962. [8] Р. М. Панич, В. В. Кирейцев, Д. М. Сандомирский, С. С. Воюцкий. Колл. ж., 24, 6, 733 (1962). [9] В. Л. Колесников, Н. П. Перекальский, Р. Э. Рейзинь. Изв. АН Лат. ССР, хим., 6, 740 (1967). [10] В. Л. Колесников, П. Ф. Мызникова, Е. М. Товстошуров. Общая и прикладная химия, 2, 79 (1970). [11] В. Л. Колесников, П. Ф. Мызникова, Д. У. Товстошурова. Общая и прикладная химия, 3, 189 (1970). [12] Р. Г. Харт, Г. С. Гарднер. Австрийск. пат. № 224861, 21/X 1959. [13] Н. Н. Цюрюпа. Практикум по коллоидной химии. М., 1963, 70. [14] D. S. Genry. Pric. Roy. Soc. A., 133, 106 (1931).