

П.Ф. Валендо, В.Л. Колесников, Ю.М. Шевченко

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРЕЗАРЯЖАЮЩИХ АГЕНТОВ ЛАТЕКСНЫХ ПРОКЛЕИВАЮЩИХ СМЕСЕЙ

Катионные водорастворимые полиэлектролиты (КВП) с терморезистивными свойствами, например полиамино-эпихлоргидринные, мочевино-формальдегидные, используются в бумажной промышленности в качестве проклеивающих добавок для увеличения прочности бумаги во влажном состоянии [1].

Указанные полиэлектролиты представляют также интерес как полимерные перезаряжающие агенты латексных проклеивающих смесей вследствие возможности осуществления процесса проклейки в щелочной и нейтральной среде и получения волокнистых материалов с повышенными показателями одновременно по влагопрочности и пластичности [2].

Настоящая работа посвящена изучению факторов, влияющих на свойства КВП как полимерных перезаряжающих агентов.

Известно, что в водных растворах полиэлектролитов наблюдается электровязкостный эффект, сопровождающийся изменением электрокинетического потенциала макромолекул [3]. Поэтому, изучая вязкость водных растворов полиэлектролитов и электрокинетический потенциал частиц латексных проклеивающих смесей, можно наблюдать изменение активности полимерных перезаряжающих агентов.

Экспериментальная часть. Для исследования были взяты полиамино-эпихлоргидринные водорастворимые полиэлектролиты — продукты низкотемпературной конденсации полиэтиленполиамин и эпихлоргидрина (КВП-1, КВП-2), полиэтилеимины (ПЭИ-1, ПЭИ-2, ПЭИ-3), продукт хлорметилирования монохлорметиловым эфиром и последующего аминирования винилтолуола (ВА-212). Характеристика катионных водорастворимых полиэлектролитов приведена в табл.1. Проклеивающие смеси составляли из синтетического полихлоропренового латекса марки ЛНТ производства Ереванского химического комбината имени С.М.Ки-

Табл. 1. Характеристика катионных водорастворимых поли-
электролитов

Показатели	Тип полиэлектролита					
	КВП-1	КВП-2	ПЭИ-1	ПЭИ-2	ПЭИ-3	ВА-212
Молекулярный вес	3410	1950	50000	35000	2800	4860
Содержание азота, вес. %	14,1	19,2	24,1	24,1	24,1	5,6
pH	6,92	7,8	8,75	8,46	5,4	3,65
Содержание сухого вещества, вес. %	22,7	21,8	27,5	30,0	24,8	10,0

рова, $\sigma = 43,7$ дн/см, pH = 7,0, плотность - $1,14 \text{ г/см}^3$, содержание сухого вещества - 56,5% и неионного поверхностно-активного вещества ТНМ-Шкопау- W - OF - 100 производства фирмы Буна-Шкопау (ГДР), молекулярный вес - 1130, pH = 7,2, $\sigma = 30,1$ дн/см, $t_{\text{помутн.}} = 86^\circ \text{C}$, число молей окиси этилена, пошедших на реакцию с алкилфенолом - 20.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов. На рис. 1 приведены кривые приведенной вязкости ($\eta_{\text{вд}}/C$) водных растворов катионоактивных полиэлектролитов различной природы в зависимости от их концентрации. На примере кривой 1 рис. 1 для полиамино-эпихлоргидринного полиэлектролита КВП-1 можно видеть, что $\eta_{\text{вд}}/C$ указанного полиэлектролита падает с увеличением концентрации. На рис. 3 представлена зависимость приведенной вязкости, как $f(\text{pH})$ для водных растворов полиэлектролита КВП-1, которая так же, как на рис. 1, увеличивается при разбавлении.

Полученную аномальную зависимость для полиэлектролита КВП-1 (рис. 1, 3) можно объяснить тем, что при увеличении концентрации растворов КВП-1 растет концентрация низкомолекулярных подвижных ионов (противоионов), т.е. ионная сила раствора. Одновременно экранируются заряды на поверхности макрокатионов КВП-1 противоионами и уменьшается их электростатическое расталкивание. При этом макромолекулы полиэлектролита принимают все более свернутую форму и приведенная вязкость их растворов падает. Кроме того, на $\eta_{\text{вд}}/C$ влияет

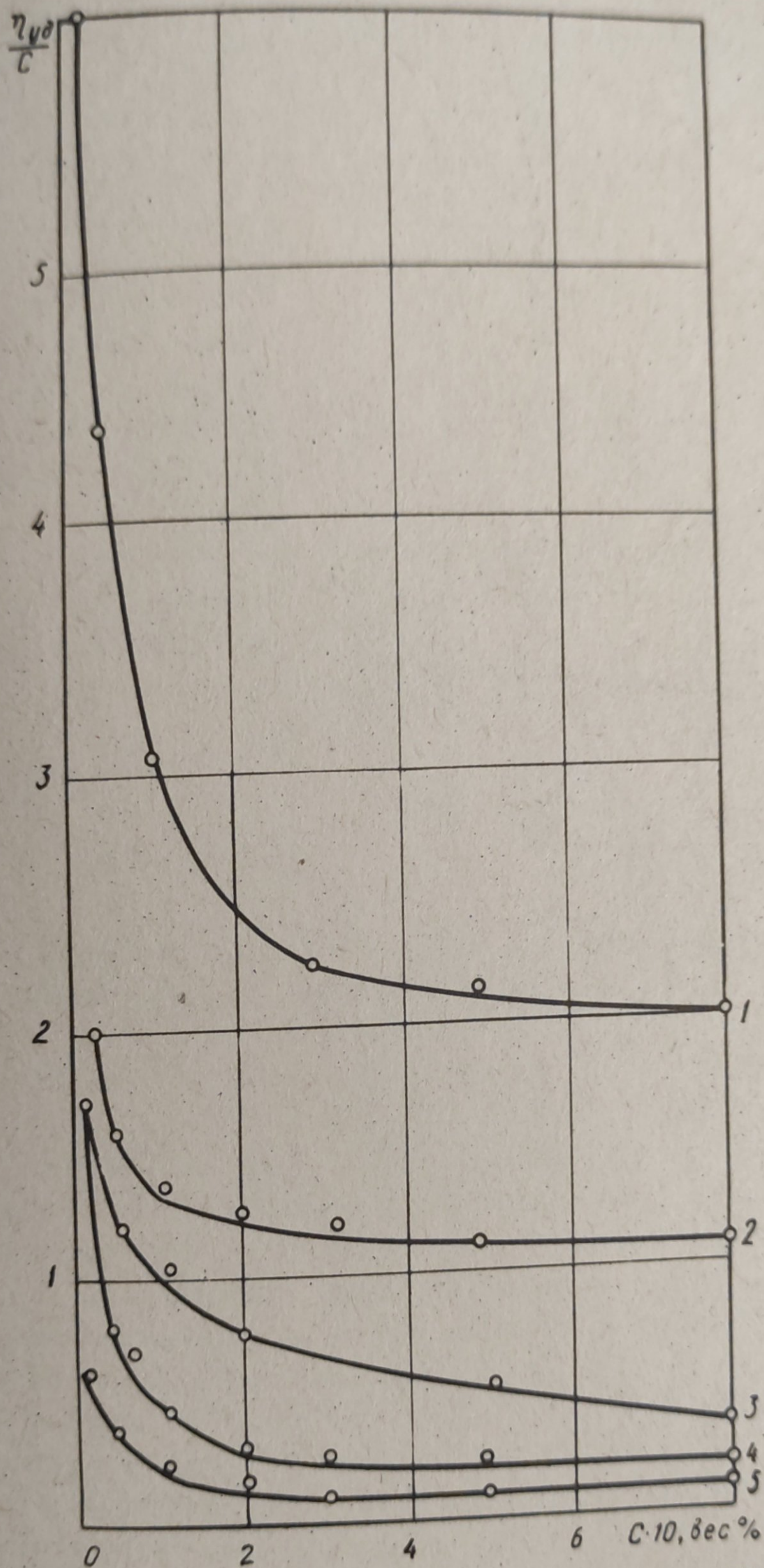


Рис. 1: Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ водных растворов катионоактивных полиэлектролитов от их концентрации (C):
 1 - ПЭИ-1 ; 2 - ПЭИ-2; 3 - ВА-212;
 4 - КВП-1; 5 - ПЭИ-3.

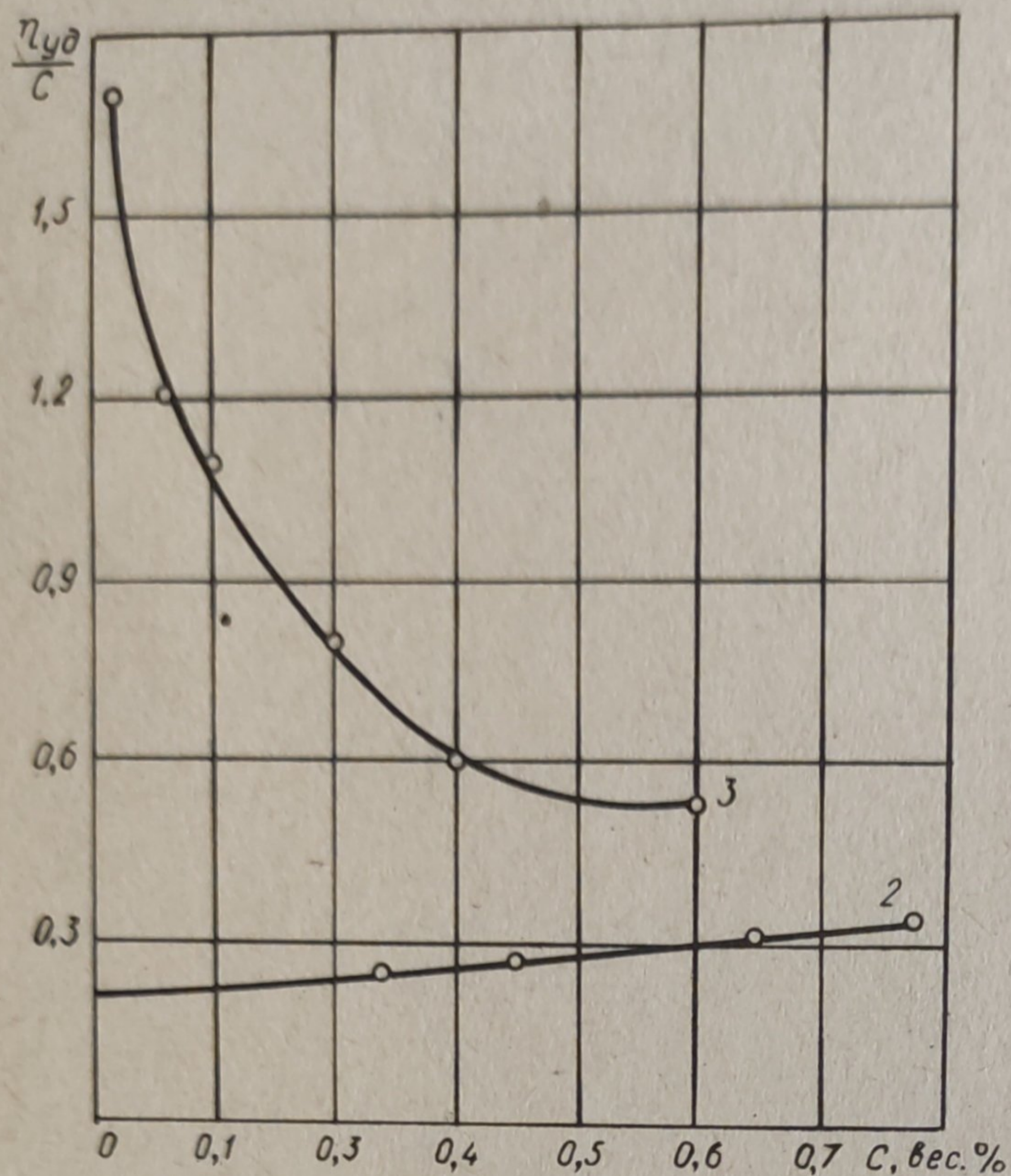


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/с$ растворов полиэлектролита ВА-212 от концентрации (С):
 1 - в 0,1 N растворе $NaCl$; 2 - в дистиллированной воде.

также уменьшение толщины диффузного слоя макромолекул при их сближении за счет роста количества макрокатионов в единице объема при увеличении концентрации водного раствора КВП-1. Аналогичные зависимости получены и для водных растворов ПЭИ-1, ПЭИ-2, ПЭИ-3, ВА-212 (рис. 1).

Уменьшение приведенной вязкости при увеличении концентрации свидетельствует о снижении катиноактивных свойств полиэлектролитов, что необходимо учитывать при промышленном использовании их как перезаряжающих агентов.

На рис. 2 приведены опытные данные, показывающие влияние добавок хлористого натрия на приведенную вязкость и активность полиэлектролита ВА-212. Из рис. 2 следует, что для растворов ВА-212 в 0,1 N $NaCl$ (кривая 2) закономерность, полученная для водных растворов ВА-212, не повторяется (кривая 3). В присутствии $NaCl$ получена прямолинейная зависимость $\eta_{уд}/с$ от $с$, которая наблюдается для обычных неионных полимеров. Это связано с тем, что присутствие сильного низкомолекулярного электролита подавляет диссоциацию активных азотсодержащих групп полимера ВА-212 и уменьшает толщину диффузного слоя макромолекул, которые принимают свернутую клубкообразную форму. Таким образом, в присутствии

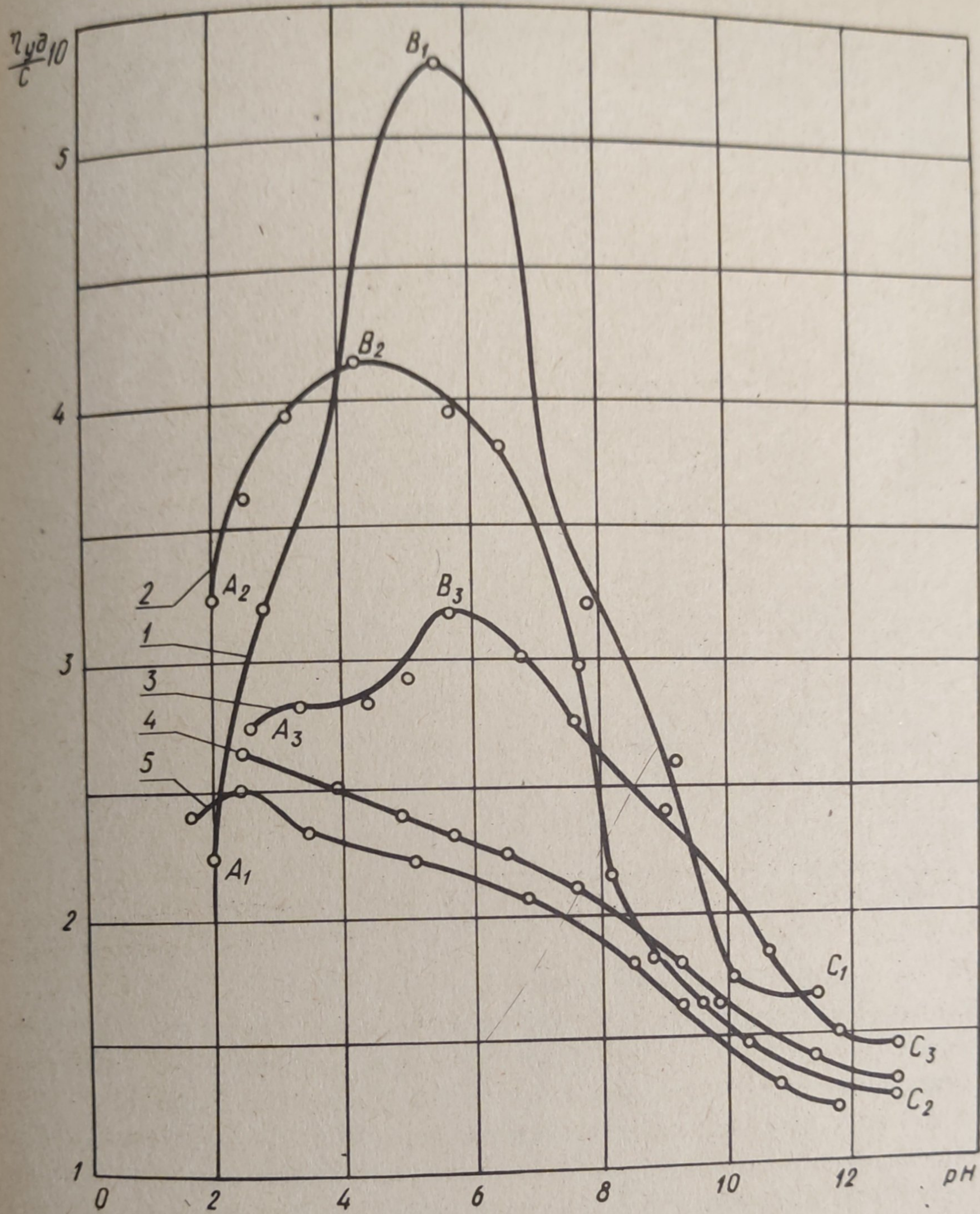


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c водных растворов полиэлектrolита KBП-1 от концентрации (С) и рН среды:
 1 - 0,25; 2 - 0,5; 3 - 0,75; 4 - 2; 5 - 5 вес. %.

низкомолекулярных электролитов катионоактивность водных растворов полиэлектrolитов снижается.

На рис. 3 отражена зависимость приведенной вязкости водных растворов полиэлектrolита KBП-1 различных концентраций

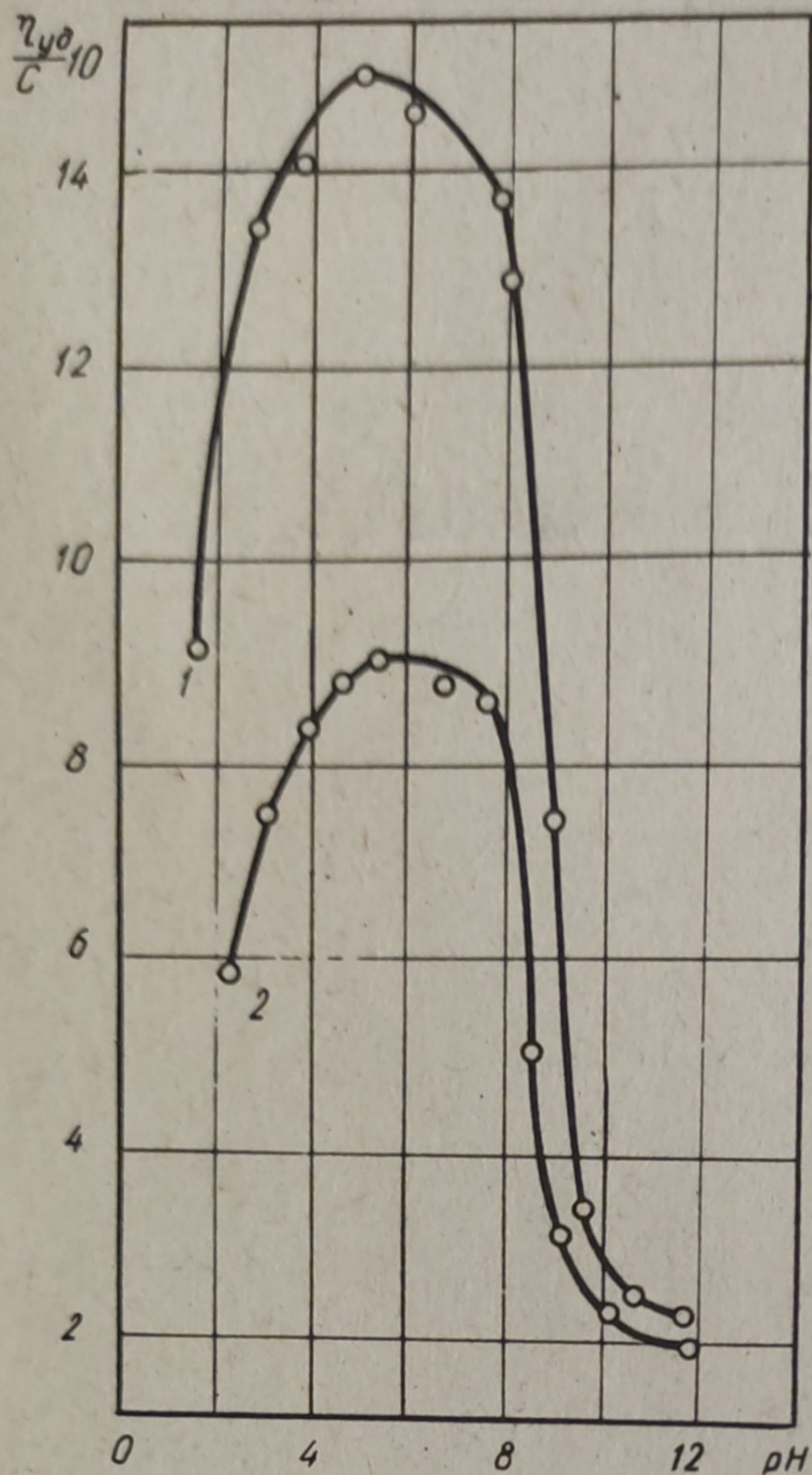


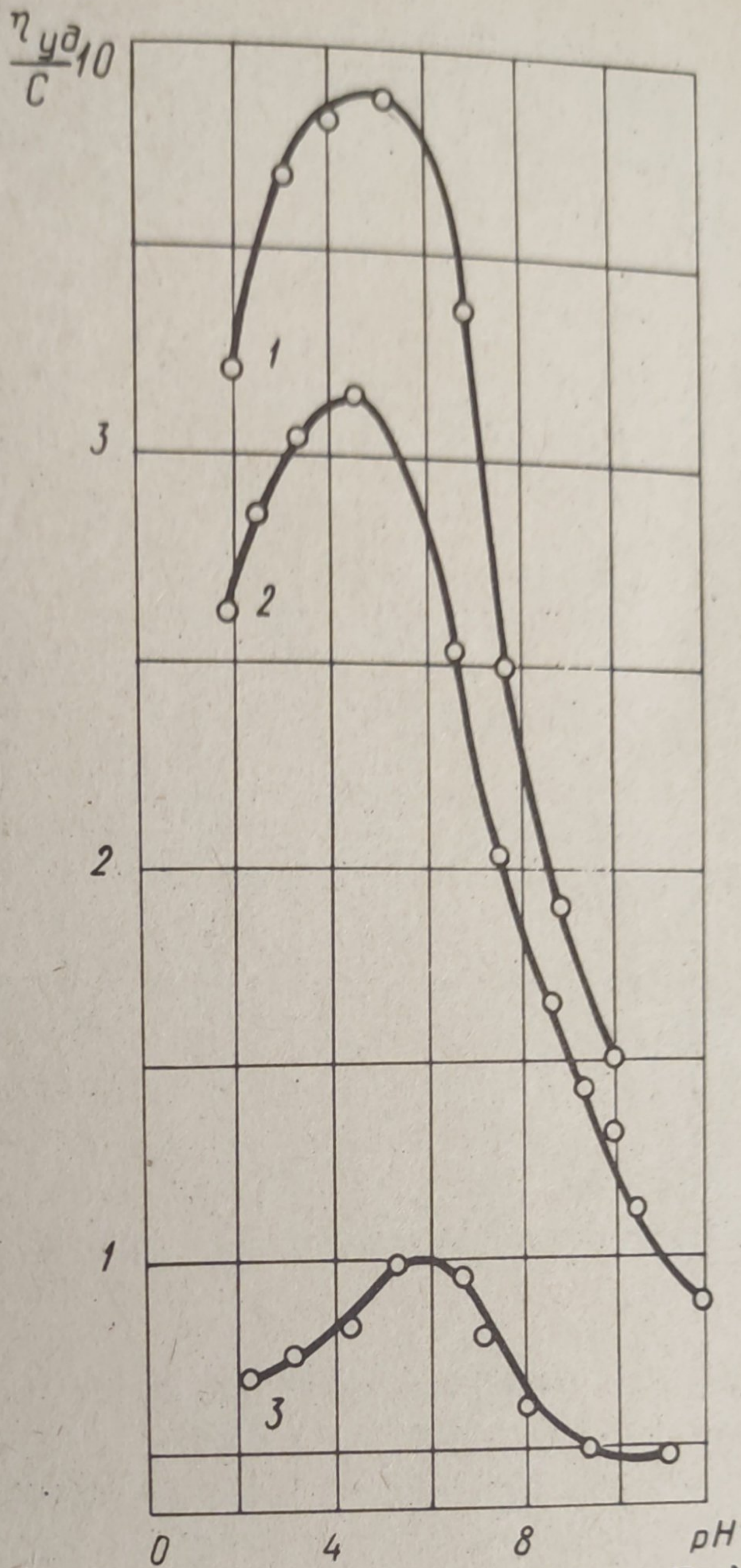
Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/с$ водных растворов полиэлектролитов от рН среды:
1 - ПЭИ-1; 2 - ПЭИ-2.

от рН среды. Появление максимума на кривых 1 - 3 рис. 3 вызвано увеличением активности катионных групп полиэлектролита при рН 4 - 5, 6, так как при этих условиях в системе присутствует достаточное количество ионов водорода для протонизации аминогрупп полиэлектролита КВП-1. В точках B_1 , B_2 , B_3 рис. 3, когда $\eta_{уд}/с$ достигает максимальных величин, макрокатионы КВП-1 имеют наибольшие размеры. Увеличение вязкости $\eta_{уд}/с$ и размеров клубков макромолекул происходит в результате роста электростатических сил отталкивания и сопротивления потоку раствора.

При $pH < 4$ наблюдается снижение приведенной вязкости водных растворов КВП-1, так как при этом в системе появляется избыток ионов водорода, которые экранируют вызванные ими же заряды и снижают диффузные слои макрокатионов КВП-1.

Уменьшение заряда и сил электростатического отталкивания приводит к сворачиванию макромолекул полиэлектролита в более плотные клубки и снижению $\eta_{уд}/с$ растворов полиамино-

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/с$ водных растворов поли-электролитов от рН среды:
 1—ВА-212; 2—КВП-1;
 3—КВП-2.



эпихлоргидринного полиэлектролита (участки B_1A_1 , B_2A_2 , B_3A_3 кривых 1 - 3 рис. 3).

Как видно из рис. 3, увеличение рН полиэлектролита > 4 - 5, 6 также приводит к уменьшению $\eta_{уд}/с$. Это происходит вследствие снижения активности катионных групп макромолекул КВП-1 из-за недостатка ионов водорода для их протонизации. При рН 7 и особенно при рН 10 - 12 первичные, вторичные и третичные аминогруппы макромолекул полиэлектролита проявляют себя в незначительной степени. Указанные явления и вызывают нисходящие участки B_1C_1 , B_2C_2 и B_3C_3 на кривых 1 - 3 рис. 3.

Полученные зависимости $\eta_{уд}/с$ от рН для растворов КВП-1 повышенных концентраций (кривые 4 - 5 рис. 3) сви-

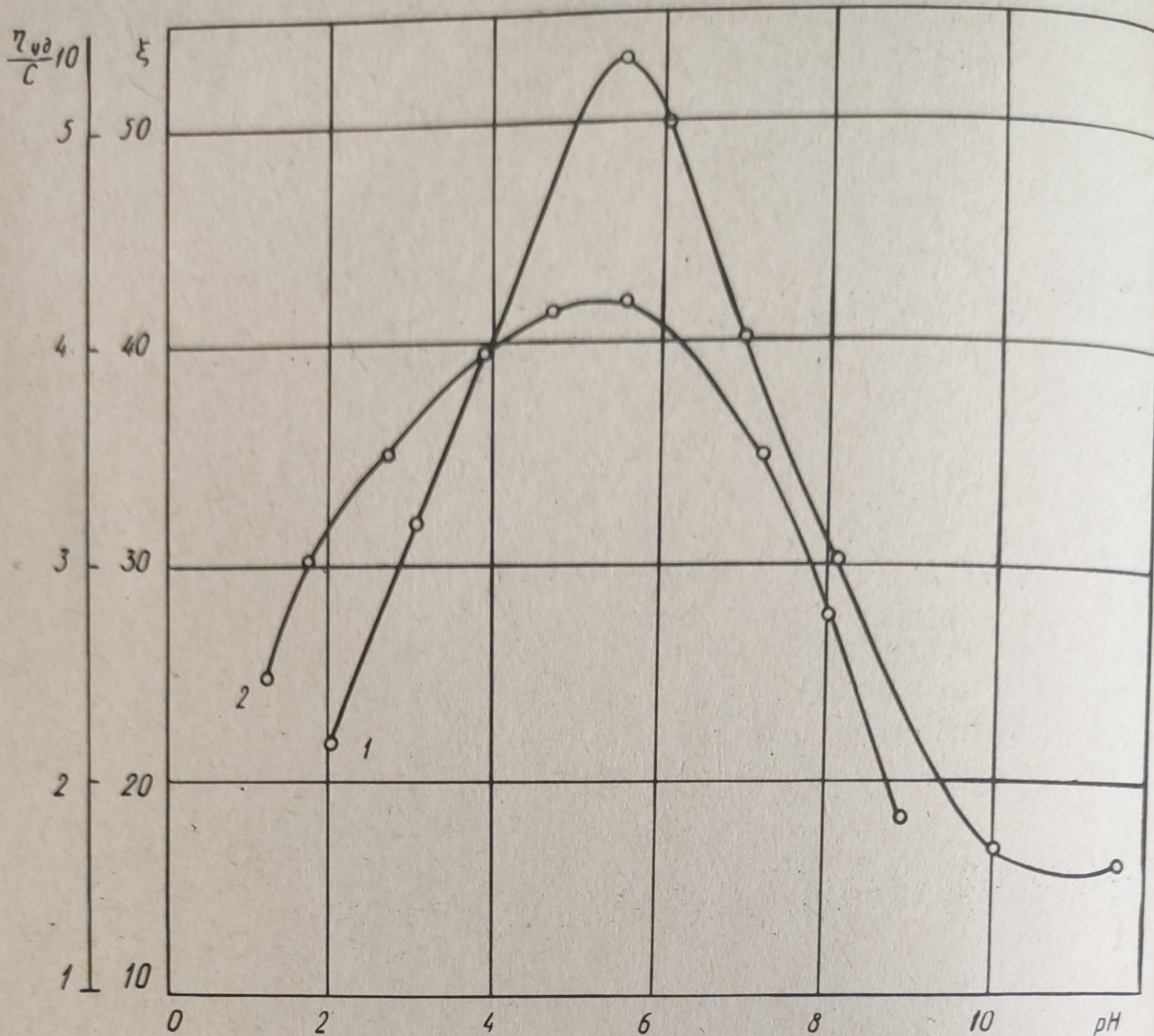


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ водных растворов полиэлектролита КВП-1 и электрокинетического потенциала ξ латексных проклеивающих смесей от pH среды: 1-- $\eta_{уд}/c$; 2-- ξ - потенциал.

детельствуют о преобладающем влиянии диффузных слоев и количества макромолекул в единице объема, которое приводит к подавлению диссоциации катионоактивных групп макромолекул КВП-1.

Из рис. 4 - 5 следует, что оптимальная область катионоактивных свойств полиэлектролитов ПЭИ-1, ПЭИ-2, ВА-212, КВП-2 находится в пределах pH 4,5 - 5,5.

Наибольшая величина электровязкостного эффекта отмечена для катионного водорастворимого полиэлектролита ПЭИ-1, наименьшая - для полиэлектролита КВП-2, что вызвано различием молекулярных весов изученного ряда полиэлектролитов. Зави-

симости, представленные на рис. 4 - 5, объясняются аналогично рис. 3. На основании полученных результатов можно считать, что при рН 4 - 5,5 катионные водорастворимые полиэлектролиты ПЭИ-1, ПЭИ-2, ВА-212, КВП-1, КВП-2 обладают максимальной активностью как полимерные перезаряжающие агенты.

Анализируя зависимости 1 - 2 на рис. 6 можно видеть, что области максимальных значений $\eta_{уд}/C$ для КВП-1 и электрокинетического потенциала латексной проклеивающей смеси, содержащей добавки регулятора проклейки ТНМ-Шкопау-W-OF-100 (10 вес. %) и КВП-1 (20 вес. %) находятся в диапазоне рН 5 - 5,3, что соответствует наиболее активной диссоциации катионных групп макромолекул полиэлектролита.

В ы в о д ы

1. Проведены вискозиметрические и электрокинетические исследования водных растворов полиэлектролитов ПЭИ-1, ПЭИ-2, ВА-212, КВП-1, КВП-2.
2. Показано, что эффективность полимерных перезаряжающих агентов латексных частиц увеличивается при их разбавлении.
3. Определена оптимальная область рН среды, при которой водные растворы полимерных перезаряжающих агентов обладают наибольшим электровязкостным эффектом и придают частицам латексных проклеивающих смесей максимальный заряд в положительной области.

Л и т е р а т у р а

1. Е.П. Елкина, Д.М. Фляте. Методы придания бумаге прочности во влажном состоянии. М., 1-15, (1967).
2. В.Л. Колесников, П.Ф. Мызникова, Е.М. Товстошуров. Общественная и прикладная химия, вып. 2, Мн., (1970), 79-86.
3. С.Е. Бресслер. Успехи химии и технологии полимеров, вып. 2, М., (1957), 121.
4. П.Ф. Мызников, В.Л. Колесников, Д.У. Товстошурова. Общая и прикладная химия, вып. 4, Мн., (1972), 178-183.