

П.Ф. Валендо, А.В. Курлович,
Ю.М. Кузнецова, В.Л. Колесников

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПАРАФИНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ

До настоящего времени на некоторых целлюлозно-бумажных предприятиях проклейка в массе водонепроницаемого картона осуществляется битумными эмульсиями. Однако битумная проклейка не обеспечивает требуемых свойств картона. Кроме того, с гигиенической точки зрения применение битумов для проклейки листовых волокнистых материалов нежелательно в связи со значительным загрязнением сточных вод и удорожанием их очистки.

В последнее время в производстве водонепроницаемых бумаг и картона все большее распространение приобретает совмещенная проклейка в массе сложными составами на основе каучуковых латексов и водных эмульсий нефтяных смол типа парафина и церезина.

Благодаря применению указанных проклеивающих смесей у продукции появляется комплекс необходимых свойств. При этом

уменьшается загрязнение сточных вод предприятий. целлюлозно-бумажных

При промышленном применении эмульсий наиболее важной характеристикой является агрегативная устойчивость. Агрегативная устойчивость эмульсий обуславливается структурой и свойствами адсорбционных слоев стабилизатора на поверхности парафиновых частиц.

Эмульсии, как и все коллоидные системы, являются термодинамически неустойчивыми из-за избытка свободной энергии на поверхности раздела фаз. Введение в систему эмульгатора приводит к понижению межфазного поверхностного натяжения и образованию механически прочных адсорбционных слоев на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, препятствующих коалесценции [1 - 3].

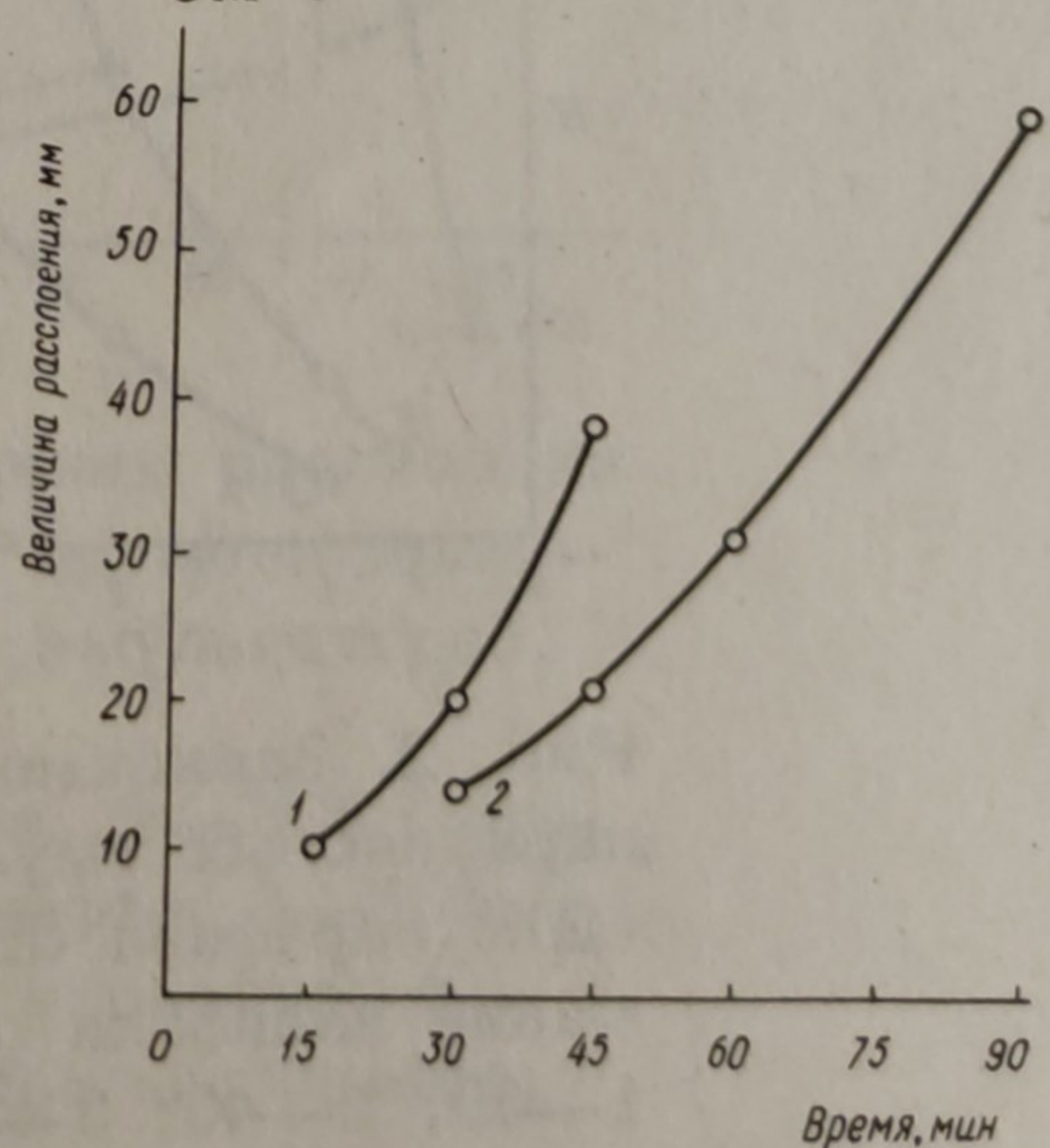
Агрегативная устойчивость эмульсий, которые применяются для проклейки в массе водонепроницаемых бумаг и картона, изучена еще недостаточно.

В настоящей работе исследовалась сравнительная агрегативная устойчивость парафиновых эмульсий, полученных с применением различных эмульгаторов.

Были использованы: парафин (МРТУ 6-09-5722-68); казеин (ГОСТ 1211 - 41); мылонафт (ГОСТ 13302 - 67); канифоль (ГОСТ 797 - 64); сульфатное мыло NaOH (ГОСТ 4328 - 66).

Парафиновые эмульсии приготавливались путем эмульгирования расплавленного парафина в присутствии эмульгатора и последующего разбавления дисциллированной водой до концентрации 12%. Об агрегативной устойчивости эмульсий судили по скорости расслоения ее во времени $\left(\frac{\text{мм}}{\text{см} \cdot \text{с}}\right)$.

Рис. 1. Зависимость величины расслоения парафиновых эмульсий от времени хранения. Содержание парафина от а.с.сульф. мыла: 1--20; 2--30%.



Изменение во времени расслоения величины парафиновых эмульсий, стабилизированных сульфатным мылом, отражено на рис. 1. Как видно из рисунка, указанные эмульсии не отличаются высокой агрегативной устойчивостью. По истечении 45 мин величина расслоения эмульсии для 20%-ного содержания парафина от веса абсолютно сухого сульфатного мыла составила 22 мм (кривая 1), а для 30%-ного - 47 мм (кривая 2).

Рассмотрим, как будет изменяться агрегативная устойчивость парафиновых эмульсий, если часть сульфатного мыла заменить канифолью.

Зависимость величины расслоения эмульсии от содержания канифоли и сульфатного мыла (количество парафина в системе оставалось постоянным) представлена на рис. 2. Изменение величины расслоения эмульсий, содержащих 50, 60 и 70% канифоли от веса сульфатного мыла, на рисунке не показано, так как эти эмульсии не расслаивались в течение 30 ч. С увеличением количества канифоли в сложном эмульгаторе устойчивость па-

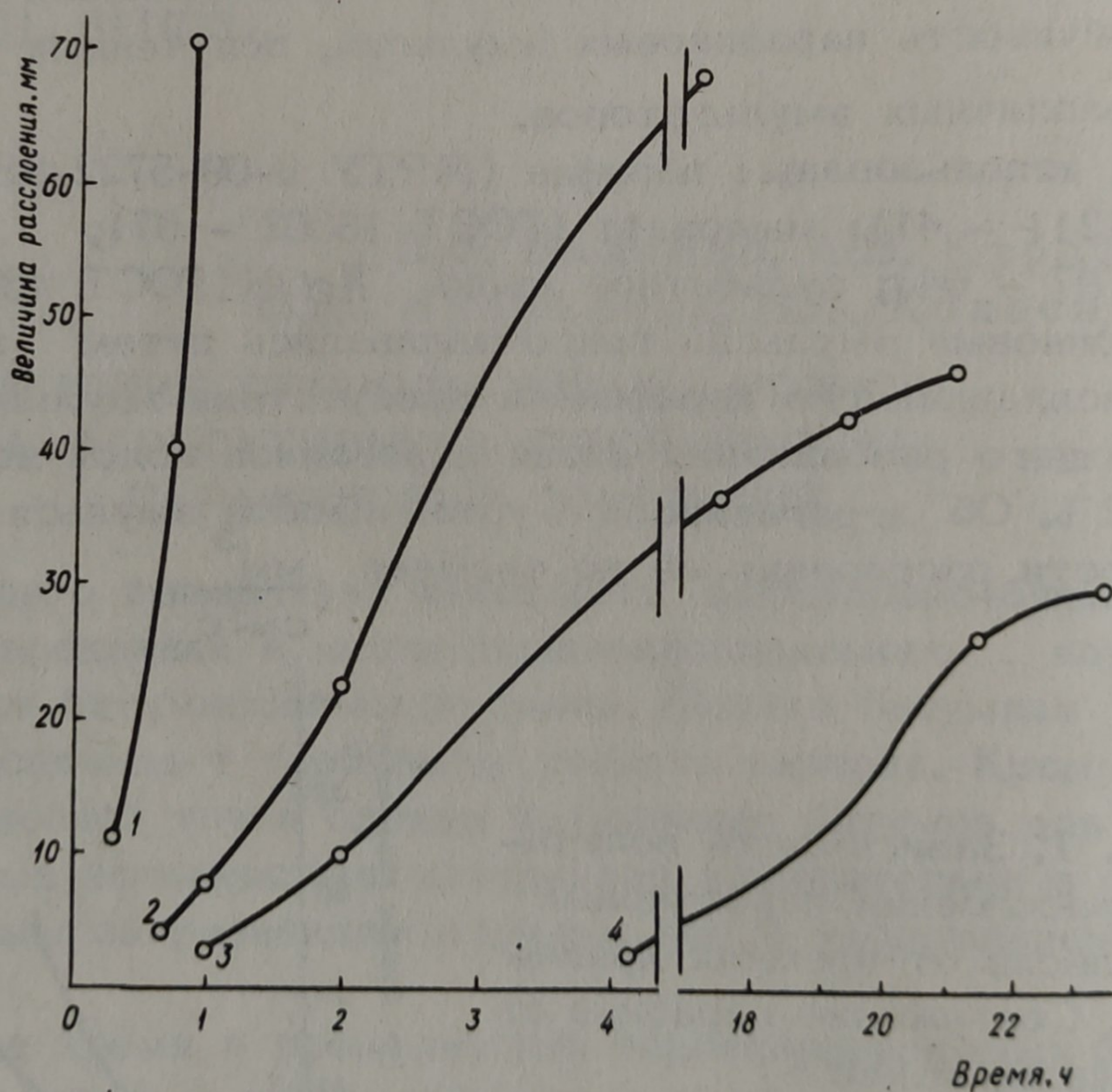


Рис. 2. Зависимость величины расслоения парафиновых эмульсий от времени хранения (20% парафина от а.с.эмульгатора). Содержание канифоли от а.с.сульф.мыла: 1—30; 2—40; 3—80; 4—100%.

парафиновых эмульсий возрастает. Наиболее устойчивыми являются эмульсии, содержащие 50 – 70% канифоли от веса мыла.

Стабилизацию парафиновых капелек сульфатным мылом можно объяснить возникновением электрического заряда на поверхности капелек в результате адсорбции органических ионов мыла и образованием двойного электрического слоя. Очевидно, адсорбционная способность органических ионов сульфатного мыла ниже, чем резината натрия. Кроме того, сульфатное мыло содержит неомыляемые вещества, что снижает его поверхностную активность. Поэтому увеличение количества канифоли в сложном эмульгаторе и приводит к повышению агрегативной устойчивости парафиновых эмульсий (см. рис. 2).

Зависимость величины расслоения парафиновой эмульсии от соотношения сульфатное мыло: мылонафт изображена на рис. 3. Из рис. 3 следует, что увеличение содержания мылонафта в сложном эмульгаторе приводит к возрастанию агрегативной устойчивости парафиновых эмульсий (кривые 1 – 4). Однако устойчивость эмульсии, стабилизированной только мылонафтом (кривая 5), ниже, чем в случае применения сложного эмульга-

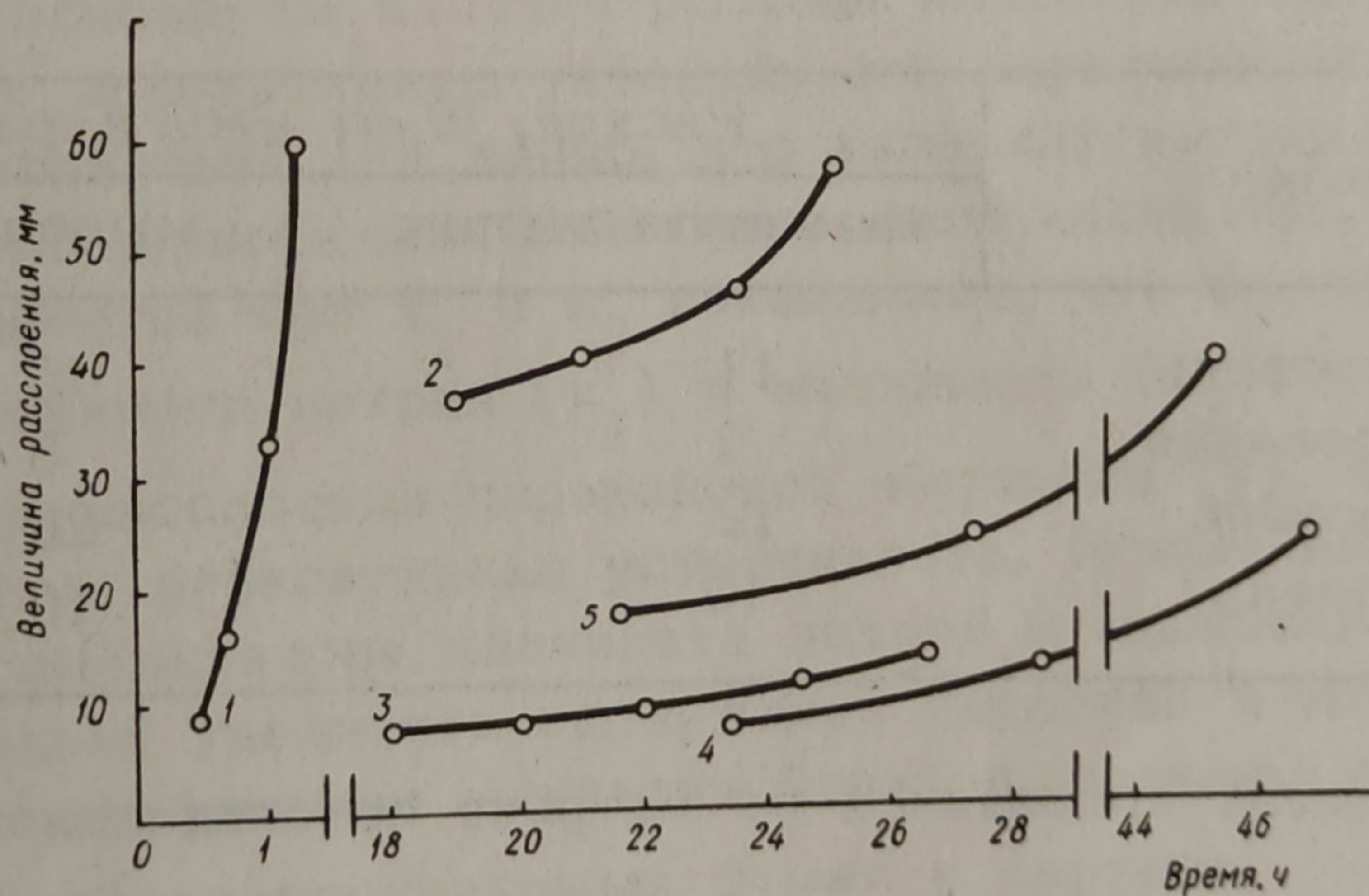


Рис. 3. Зависимость величины расслоения парафиновых эмульсий от времени хранения (20% парафина от а.с.эмульгатора).

Эмульгатор:

- 1—100% сульфатного мыла; 2—75% сульфатного мыла, 25% мылонафта; 3—50% сульфатного мыла, 50% мылонафта; 4—25% сульфатного мыла, 75% мылонафта; 5—100% мылонафта.

тора из сульфатного мыла и мылонафта в соотношении 1:1 (кривая 3). Сравнение кривых 1 и 5 позволяет заключить, что мылонафт обладает лучшими эмульгирующими свойствами, чем сульфатное мыло. Но наиболее высокая агрегативная устойчивость парафиновых эмульсий наблюдается при использовании смеси эмульгатора из мылонафта и сульфатного мыла.

Анализ полученных результатов свидетельствует о возможности применения мылонафта в качестве эмульгатора для получения агрегативно устойчивых парафиновых эмульсий.

Для повышения содержания дисперсной фазы были получены эмульсии, стабилизированные мылонафтом и высокомолекулярным коллоидным стабилизатором - казеинатом натрия. При изучении агрегативной устойчивости эмульсий с высоким содержанием фазового вещества - парафина применен метод математического планирования эксперимента [4].

Изучалось влияние на скорость расслоения эмульсии (выходной параметр "у") следующих независимых переменных: x_1 - расход казеината натрия; x_2 - расход мылонафта (табл. 1).

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования переменных факторов

| Показатели | Расход, % от веса парафина | |
|------------------|----------------------------|-----------|
| | казеината натрия | мылонафта |
| Основной уровень | 11 | 15 |
| Шаг варьирования | 1 | 5 |
| Верхний уровень | 12 | 20 |
| Нижний уровень | 10 | 10 |

Эксперимент проводился по матрице ортогонального плана 2^2 (табл. 2).

Таблица 2. Результаты реализации ортогонального плана типа 2^2

| x_1 | x_2 | у |
|-------|-------|--------|
| 1 | 1 | 7,306 |
| 1 | -1 | 7,770 |
| -1 | 1 | 8,910 |
| -1 | -1 | 44,900 |

После проведения эксперимента проверяли однородность оценок дисперсий по критерию Кохрана. $G = 0,47$, табличное значение $G_{\text{табл.}} = 0,77$. Получено $G_{\text{табл.}} > G$. Следовательно, дисперсии однородны.

После вычисления коэффициентов уравнения регрессии получили неполную квадратичную модель

$$\bar{y} = 17,221 \cdot 10^{-3} - 9,422 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 - 9,177 \cdot 10^{-3} \cdot x_2 + 8,881 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 x_2 \quad (1)$$

Проверку значимости коэффициентов уравнения (1) проводили по t -критерию Стьюдента. Для нашего случая табличное значение t -критерия составляет 4,3, поэтому все коэффициенты являются значимыми ($t_0 = 85,042$; $t_1 = 46,53$; $t_2 = 45,02$; $t_3 = 43,61$).

³ Адекватность уравнения проверена по критерию Фишера. Расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч}} = 0,84$, табличное значение $F_{\text{табл.}} = 4,46$. Следовательно, $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл.}}$

Таким образом, полученное уравнение регрессии (1) соответствует результатам эксперимента и является математическим описанием влияния расхода казеината натрия и мылонафта на агрегативную устойчивость парафиновых эмульсий.

Из уравнения (1) видно, что казеинат натрия обладает большим стабилизирующим действием, чем мылонафт. Знак (-) у коэффициентов при x_1 и x_2 показывает, что с увеличением расхода казеината натрия (x_1) и мылонафта (x_2) уменьшается скорость расслоения парафиновой эмульсии (y), а значит, возрастает ее агрегативная устойчивость. Использование в качестве эмульгатора казеината натрия и мылонафта позволило значительно увеличить содержание парафина в эмульсии. Полученные парафиновые эмульсии будут применены для проклейки в массе водонепроницаемых бумаг и картона.

В ы в о д ы

1. Исследована агрегативная устойчивость парафиновых эмульсий, стабилизированных сульфатным мылом, резинатом натрия, мылонафтом и их смесью.
2. Агрегативная устойчивость и содержание парафина в эмульсии резко повышаются при введении казеината натрия в систему.

3. Получено уравнение регрессии, отражающее влияние расхода казеината натрия и мылонафта на агрегативную устойчивость эмульсий с высоким содержанием парафина.

Л и т е р а т у р а

1. Ребиндер П.А. КЖ, 20, 527 (1958). 2. Ребиндер П.А., Таубман А.Б. КЖ, 23, 359 (1961). 3. Абрамзон А.А. Эмульсии. Л., 1972. 4. Пижурин А.А. Современные методы исследования технологических процессов в деревообработке. М., 1972.