

УДК 676. 1.023.7

О.Ю. Бауэр, М.А. Агеев, С.П. Санников, А.Я. Агеев

Агеев Аркадий Яковлевич родился в 1934 г., окончил в 1966 г. Уральский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, чл.-корреспондент Уральского отделения наук о лесе АЕН, заведующий кафедрой химии древесины и технологии ЦБП Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет более 150 печатных трудов в области реологии волокнистых суспензий, теории и технологии бумагоподобных материалов.



ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРАФИНОВОЙ ДИСПЕРСИИ

Исследованы коллоидно-химические свойства устойчивой высокодисперсной парафиновой дисперсии; определены условия устойчивости и коагуляции частиц парафина, а также их осаждение на волокне при проклейке.

парафиновая дисперсия, коллоидно-химические свойства, проклейка, отходы очистки растительных масел.

Парафиновые составы широко используются для проклейки бумаги. Проклейка чисто парафиновой дисперсией применяется в случаях, когда требуется получить бумагу с высокой гидрофобностью (некоторые виды оберточной, этикеточной, асбестовой, конвертной бумаги и др.) [3].

Парафиновая проклейка бумаги способствует уменьшению пенообразования при отливе, снижает скручиваемость, увеличивает гладкость поверхности, улучшает печатные свойства, повышает белизну, лоск и мягкость [2].

Очень часто в композиции бумаги используются канифольно-парафиновые дисперсии. Это объясняется тем, что приготовление чисто парафиновой дисперсии сложно и требует строгого соблюдения режима ее изготовления. В противном случае получается грубодисперсная, малоустойчивая система, из которой выделяются частицы парафина, вызывающие образование пятен в бумаге.

Существующие способы приготовления парафиновой дисперсии основаны на использовании эффективных ПАВ или эмульгирующих систем (в частности жирных кислот), позволяющих получить мелкодисперсную, устойчивую во времени эмульсию.

С целью упростить приготовление парафиновой дисперсии на кафедре ХД и ТЦБП УГЛТА была изучена возможность использования отходов очистки растительных масел Екатеринбургского жирового комбината взамен дорогих и дефицитных эмульгаторов. Отходы содержат высокомолекулярные жирные кислоты, аминокислоты и др.

Объект исследования – отходы от второй и третьей ступеней очистки жиров. В процессе нейтрализации и дистилляционной рафинации удаляются свободные жирные кислоты.

Парафиновую дисперсию готовили в эмульсере, снабженном ультразвуковым резонатором, в котором отходы дополнительно обрабатывали щелочью при нагревании. Затем в полученное мыло при интенсивном перемешивании вводили расплавленный парафин. Горячую концентрированную эмульсию разбавляли сначала теплой, потом холодной водой до концентрации 3 ... 5 %.

Полученная таким образом парафиновая дисперсия обладает высокой устойчивостью при температуре 10 ... 30 °С. Дисперсная фаза равномерно распределена в дисперсионной среде, в ней отсутствуют крупные частицы, поскольку присутствующие жирные кислоты вокруг частиц парафина обеспечивают образование сольватной оболочки, препятствующей их слипанию. Дисперсия обладает хорошей текучестью.

Клеевая дисперсия в процессе хранения, транспортирования по трубопроводам, введения в волокнистую суспензию, перемешивания для равномерного распределения в бумажной массе, подачи на сеточный стол должна обладать максимальной агрегативной и адсорбционной устойчивостью, т. е. препятствовать взаимодействию частиц клея, в частности парафина, друг с другом и с волокном.

Система находится в устойчивом равновесии за счет электростатического или структурно-сольватационного факторов. Для оценки факторов, влияющих на устойчивость парафиновой дисперсии были определены электрокинетические свойства частиц парафина.

Дзета-потенциал парафиновых частиц определяли методом электрофореза и вычисляли по уравнению Гельмгольца – Смолуховского

$$\zeta = 4 \pi \mu u / \epsilon n,$$

где μ – вязкость, Па · с;

u – скорость движения частицы, см/с;

ϵ – диэлектрическая постоянная;

n – градиент потенциала, В/см, $n = E/L$;

E – разность потенциалов между электродами, В;

L – расстояние между электродами ячейки, см.

При отсутствии электролита ($pH = 7$) и ПАВ дзета-потенциал частиц парафина равен 23 мВ.

Для оценки размеров частиц парафиновой дисперсии были проведены наблюдения под микроскопом. Парафиновую дисперсию разбавляли до концентрации 0,4 г/л, каплю дисперсии наносили на предметное стекло и помещали под микроскоп. Было проанализировано 10 проб. В каждой пробе измеряли не менее 50 частичек. На основании полученных экспериментальных данных была построена кривая распределения частиц парафина по размерам (рис. 1, кривая 1).

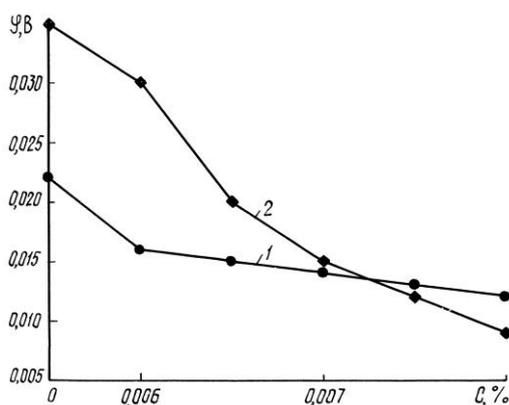
Для получения достоверных результатов параллельно определяли размеры частиц парафиновой дисперсии на анализаторе дисперсного состава, работающем по принципу кондуктометрии.

В основе действия анализатора лежит условие, что электропроводность суспензии отличается от электропроводности чистого растворителя. При прохождении частицы через капиллярное отверстие определенного размера происходит изменение электрического сопротивления ячейки. Возникающие импульсы, предварительно откалиброванные по монодисперсным частицам, преобразуются в цифровой код и обрабатываются программной частью анализатора в виде зависимости процентное содержание – размер частиц [1]. Распределение частиц парафина по размерам, полученное на анализаторе, представлено на рис. 1 в виде кривой распределения 2.

При сравнении кривых 1 и 2 видно, что размеры частиц колеблются от 1,0 до 8,0 мкм, при этом 80 % частиц имеют размеры от 1,0 до 2,0 мкм.

В ходе исследования парафиновой дисперсии изучено влияние доба-

Рис. 2. Влияние концентрации электролита C на величину электрокинетического потенциала φ частиц парафина (1) и волокна (2) (концентрация парафина – 0,2 %, волокна – 0,35 %; здесь и далее, на рис. 3, 4, горизонтальная шкала для наглядности неравномерная)



вок электролита на изменение электрокинетического потенциала парафино-

вых частиц и волокон бумажной массы (композиция содержала 60 % макулатуры и 40% СФА небеленой целлюлозы). Электрокинетический потенциал частиц парафина определяли методом электрофореза, волокон бумажной массы – по потенциалу протекания.

Проведенные исследования, результаты которых представлены на рис. 2, показывают, что введение электролита снижает электрокинетический потенциал парафиновых частиц и волокна, что объясняется сжатием диффузной части двойного электрического слоя. Дзета-потенциала частиц парафина вследствие большей адсорбционной насыщенности изменяется в меньшей степени, чем у волокнистой суспензии. При концентрации электролита более 0,08 % электрокинетический потенциал волокон стремится к изоэлектрической точке, при этом электростатические силы отталкивания снижаются, что создает условия для коагуляции частицы парафина на волокне.

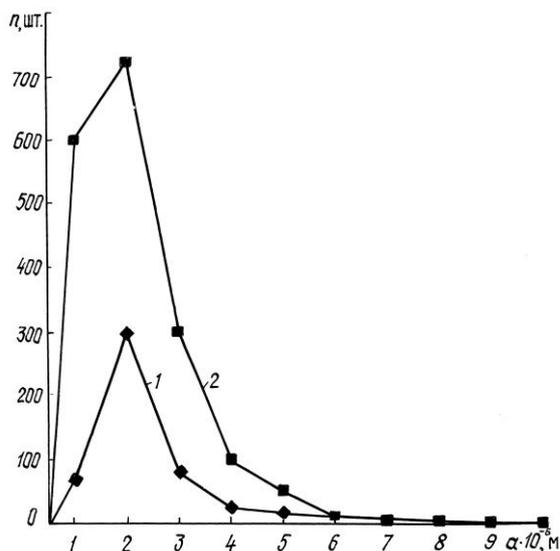


Рис. 1. Кривые распределения числа частиц n парафина по размерам a : 1 – при наблюдении с помощью микроскопа; 2 – при определении кондуктометрическим методом

Исходная масса для получения оберточной гидрофобной бумаги с точки зрения коллоидной химии представляет собой сложную дисперсную систему, содержащую волокно, клеевые частички (парафин), эмульгатор, коагулянт (сульфат алюминия). Представляет интерес на основании современной теории устойчивости дисперсных систем (теория ДЛФО) выявить условия, при которых достигается наилучшая проклейка.

Согласно теории ДЛФО между частицами дисперсной фазы действуют силы молекулярного притяжения U_m и силы отталкивания $U_{от}$ (положительное расклинивающее давление по Дерягину). Силы отталкивания складываются из электростатической U_i и структурной (или сольватационной) $U_{стр}$ составляющих:

$$U_{от} = U_i + U_{стр}.$$

Наиболее универсальной составляющей молекулярных сил притяжения является дисперсионная. Как правило, при расчете энергии взаимодействия двух сфер с радиусами r_1 и r_2 пользуются следующим выражением [1]:

$$U_m = \frac{-Ar_1r_2}{6h(r_1+r_2)} \left[\frac{1}{1+1,77p_0} \right],$$

где A – сложная константа Гамакера, эрг;

h – расстояние между взаимодействующими сферами, см;

$p_0 = 2\pi h/\lambda$;

λ – лондоновская длина волны.

Для расчета энергии электростатического отталкивания (обусловленного отталкиванием двойных электрических слоев при их перекрытии) двух сферических частиц с радиусами r_1 и r_2 пользуются уравнением Фюрстену:

$$U_m = \frac{\varepsilon r_1 r_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \left[\frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\chi h)}{1 - \exp(-\chi h)} \right) + \ln \left(-\exp(-2\chi h) \right) \right],$$

где ε – диэлектрическая проницаемость;

ψ_1, ψ_2 – заряд поверхности частиц;

$1/\chi$ – толщина диффузного слоя.

К сожалению, современная теория ДЛФО не позволяет количественно рассчитать структурную составляющую, обусловленную особой ориентированной структурой сольватных и адсорбционно-сольватных слоев, имеющих на поверхности частиц дисперсной фазы. Поэтому дальнейший анализ устойчивости дисперсных частиц возможен путем сопоставления двух расчетных величин: энергии молекулярного притяжения и энергии электростатического отталкивания. Баланс этих энергий определяет результат встречи двух частиц дисперсной фазы, взаимодействие которых принято характеризовать с помощью зависимости суммарной энергии взаимодействия частиц U от расстояния h между ними (рис. 3):

$$U(h) = U_m(h) + U_i(h).$$

На основании экспериментально найденных значений электрокинетического потенциала частиц парафина и волокон бумажной массы (композиция содержала 60 % макулатуры и 40 % СФА небеленой целлюлозы, предназначенной для изготовления оберточной бумаги) были выявлены и проанализированы зависимости (h).

Как видно из рис. 3, при введении в дисперсную систему электролита происходит уменьшение дзета-потенциала частиц парафина, на суммарных потенциальных кривых наблюдается снижение потенциального барьера с 40,08 до 8,91 кТл, показывающее преобладание положительной энергии отталкивания U_i над отрицательной энергией притяжения U_m .

Кривые, приведенные на рис. 3, отвечают состоянию системы с достаточно высоким потенциальным барьером. Вероятность образования агрегатов частиц парафина в таких условиях очень мала и парафиновая дисперсия обладает большой агрегативной устойчивостью.

При дальнейшем добавлении в дисперсию сульфата алюминия и уменьшении величины электрокинетического потенциала частиц парафина до 0,009 В энергетический барьер исчезает, создавая условия для коагуляции частиц парафина.

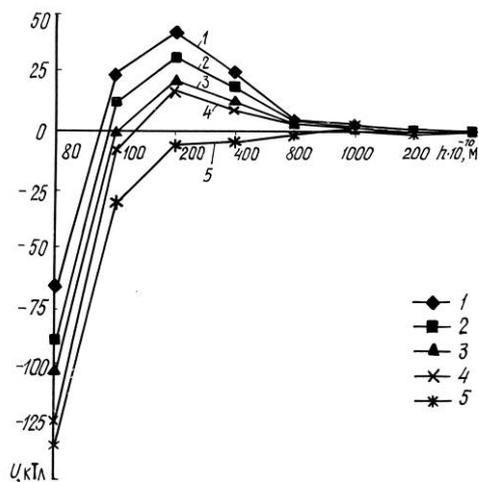


Рис. 3. Зависимость суммарной энергии взаимодействия U частиц парафина от расстояния h между ними в растворе сульфата алюминия (концентрация $(1,8 \dots 2,3) \cdot 10^{-7}$ моль/м³) при различном потенциале частиц: 1 – -0,16 В; 2 – -0,015; 3 – -0,014; 4 – -0,013; 5 – -0,012 В (размер частиц парафина $a = 1,6 \cdot 10^{-6}$ м)

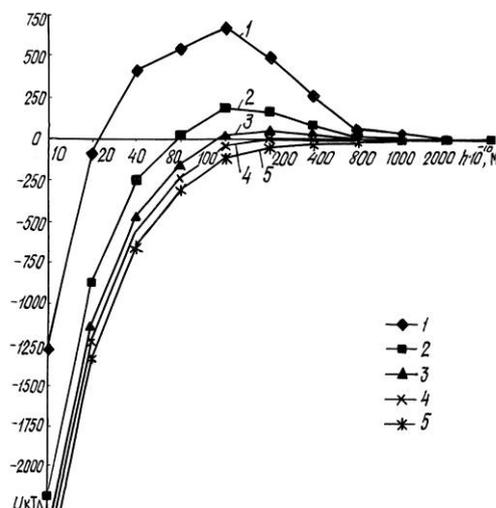


Рис. 4. Зависимость U частиц парафина и целлюлозного волокна от h в растворе сульфата алюминия при различных концентрациях сульфата алюминия и потенциалах частиц парафина и волокна: 1 – $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/м³, -0,016 В, -0,030 В; 2 – $1,84 \cdot 10^{-7}$, -0,015, -0,020; 3 – $1,9 \cdot 10^{-7}$, -0,014, -0,015; 4 – $2,0 \cdot 10^{-7}$, -0,013, -0,012; 5 – $2,3 \cdot 10^{-7}$ моль/м³, -0,012 В, -0,009 В;

Из представленных на рис. 4 потенциальных кривых $U(h)$, отражающих взаимодействие между частицами парафина и целлюлозным волокном, видно что, энергетический барьер $\Sigma U_i = 670$ кТл является непреодолимым для частиц парафина. Осаждение и удержание частиц парафина в этом случае затруднено.

При введении в дисперсную систему сульфата алюминия происходит уменьшение дзета-потенциала волокна и частиц парафина, вследствие этого потенциальный барьер снижается и практически исчезает. Создаются условия для коагуляции частицы парафина с волокном бумажной массы.

При снижении энергетического барьера до $\Sigma U_{\max} = 3,42$ кТл создаются благоприятные условия для прочного сцепления малых частиц парафина с целлюлозным волокном.

Выводы

1. Получена устойчивая высокодисперсная парафиновая дисперсия, в качестве эмульгатора в которой использованы отходы очистки растительных масел Екатеринбургского жирового комбината.
2. Методика получения парафиновой дисперсии отличается достаточной простотой и надежностью.
3. С использованием теории ДЛФО установлены условия коагуляции и устойчивости частиц парафина, определены оптимальные условия осаждения парафиновых частиц на волокно, что обеспечивает качественную проклейку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
2. *Крылатов Ю.А., Коверенский И.Н.* Материалы для проклейки бумаги и картона. – М.: Лесн. пром-сть, 1982. – 83 с.
3. *Цветков Б.Н., Седов А.В.* Гидрофобизирующие вещества на неканифольной основе в производстве бумаги и картона. – М.: Лесн. пром-сть, 1973. – 44 с.

Уральская государственная лесотехническая академия

Поступила 16.03.98

O.Yu. Bauer, M.A. Ageev, S.P. Sannikov, A.Ya. Ageev

Investigation of Colloid-and-chemical Properties of Paraffin Dispersion

The colloid-and-chemical properties of stable highly discontinuous paraffin dispersion have been investigated. The conditions of stability and paraffin particles coagulation are determined as well as their sedimentation on fiber when sizing.
