



Рис. 3. Зависимость количества адсорбированного компонента лака от времени насыщения монтмориллонита ацетоном (1), стиролом (2), бутилацетатом (3)

так как для них в большей степени проявляется стереоэффект. Полученные данные (рис. 1—3) подтверждают предположение о преимущественной адсорбции ацетона поверхностью сорбентов.

Приведенные величины дипольных моментов связи [7] для молекул растворителей полиэфирного лака (см. табл.) свидетельствуют о возможности образования водородной связи между молекулами сорбата и гидроксильными группами сорбентов. Эта возможность увеличивается в ряду стирол — бутилацетат — ацетон, так как для более полярной связи в молекуле ацетона облегчается  $\pi$ -электронное взаимодействие с гидроксильными группами поверхности минералов.

Итак, исследуемые глинистые минералы в процессе отверждения полиэфирного лака преимущественно адсорбируют ацетон, имеющий небольшие размеры молекул и наибольший дипольный момент связи в сравнении с бутилацетатом и стиролом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бельчинская Л. И. Использование глинистых минералов с клиноптилолитной составляющей для очистки газовых выбросов мебельного комбината от толуола // Лесн. журн.— 1985.— № 2.— С. 82—85.— (Изв. высш. учеб. заведений).  
 [2]. Бельчинская Л. И. и др. Сравнительная характеристика адсорбентов для улавливания летучих органических загрязнителей мебельных предприятий / Бельчинская Л. И., Бондаренко С. В., Краснобаярова Л. В. и др.; Отд-ние НИИТЭХИМ.— Черкассы, 1985.— 10 с.— Деп. в ВИНТИ 05.08.85, № 804. [3]. Бондаренко С. В., Вдовенко Н. В., Тарасевич Ю. И. Разделение углеводородов парафинового ряда природным палыгорскитом // Укр. хим. журн.— 1973.— № 5.— С. 444—447.  
 [4]. Глины, их минералогия, свойства и практическое значение.— М.: Наука, 1970.— С. 123. [5]. ГОСТ 17537—72. Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих. [6]. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1984.— С. 23. [7]. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии.— Л.: Химия, 1968.— С. 79.

Поступила 26 сентября 1988 г.

УДК 677.21.023.758.04

### МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В КЛЕЯЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ ВЗАМЕН КРАХМАЛА

Л. И. ГАНЗЮК, Н. А. БУСОВА, П. П. ПРОХ, Е. М. ЕВЛАНОВА  
Хмельницкий технологический институт, Житомирский льнокомбинат  
Тернопольский хлопчатобумажный комбинат

В настоящее время в различных отраслях народного хозяйства для технических потребностей применяют материалы, получаемые из пищевого сырья. Так, например, только в текстильной промышленности

в технологии упрочнения пряж в ткачестве ежегодно потребляют 55...60 тыс. т картофельного, кукурузного крахмала и муки [9]. Необходимо разработать новые технологии, исключая применение пищевых продуктов для технических нужд.

В отечественной и зарубежной литературе имеется большое число работ, в которых в качестве клеящих компонентов взамен крахмала применяют различные композиции синтетических материалов. Однако многие из этих препаратов дефицитны, дорогостоящи, что ограничивает их применение в текстильной и ряде других отраслей народного хозяйства.

Анализ литературных данных [7, 8] и проведенные нами исследования [1, 2, 4, 10] позволяют сделать вывод о том, что технологически и экономически эффективными заменителями крахмалов, а также синтетических гомо- и сополимеров, применяемых в технологии шлихтования пряж и для других технических нужд, являются лигносульфонаты (ЛСТ). В процессе производства целлюлозы сульфитным способом на ЦБК образуется ежегодно около 3,6 млн. т лигносульфонатов в виде сульфитных щелоков. ЛСТ в количестве 275 тыс. т сжигают и около 1,8 млн. т сбрасывают в водоемы, загрязняя их и отравляя окружающую среду. Применение ЛСТ в качестве клеящих композиций для проклеивания целлюлозосодержащих волокнистых материалов позволяет расширить их использование до 250...300 тыс. т ежегодно и высвободить при этом 55...60 тыс. т крахмалов для употребления в текстильной промышленности.

Исследование коллоидно-химических, а также физико-химических свойств водных растворов ЛСТ позволило установить, что они обладают хорошими клеящими свойствами и пленкообразующей способностью, легко проникают в пористую волокнистую структуру целлюлозных и ряда других (полиэфирных, полиамидных, полиуретановых) волокнистых материалов. В процессе растворения образуют термодинамически и кинетически устойчивые системы, обладающие гидрофильными свойствами, имеют хорошую адгезионную и смачивающую способность к пряжам из целлюлозных волокон, а также к другим материалам, макросоставляющей которых является целлюлоза, и в частности к древесным и картонным материалам [6]. Это позволяет эффективно применять ЛСТ в качестве клеящих материалов в текстильной, строительной и ряде других отраслей народного хозяйства.

Однако широкое применение ЛСТ в различных отраслях народного хозяйства, и в частности в текстильной, сдерживается из-за того, что эти соединения не лишены технологических и эксплуатационных недостатков; кроме того, в недостаточной степени изучены их санитарно-токсикологические и санитарно-гигиенические характеристики.

По химическому строению макромолекулы ЛСТ состоят из фенилпропановых элементарных звеньев, которые содержат полярные сульфоновые группы, способные к диссоциации. По строению формы макромолекулы ЛСТ представляют собой нелинейные полимеры, макромолекулы которых имеют трехмерную, сплетенную в сетку структуру.

Наличие в макромолекулах ЛСТ фенильных циклов, а также пространственных сеток обуславливает жесткость их макромолекулярных цепей. Это приводит к тому, что пленки, образующиеся в процессе проклеивания пряж и других волокнистых материалов на их поверхности, обладают невысокой эластичностью и прочностью. В процессе диссоциации ЛСТ в систему генерируются ионы водорода, что придает растворам ЛСТ кислые свойства. Кислая среда в процессах проклеивания материалов, макросоставляющие которых представляют молекулы целлюлозы, может приводить к гидролитической деструкции этих макромолекул, что, как правило, снижает высокоэластические свойства

материалов и ухудшает весь комплекс их физико-механических характеристик.

К недостаткам следует отнести также то, что ЛСТ имеют довольно широкое массово-молекулярное распределение (1 500—200 000) с преобладанием низкомолекулярной фракции.

На большинстве ЦБК ЛСТ получают в виде водных растворов с массовым содержанием 50 % основного вещества, что обуславливает трудности их транспортировки, выгрузки и хранения в зимнее время. Транспортную задачу, задачу выгрузки и хранения можно решить путем получения гранулированных, а также порошкообразных ЛСТ.

Особый интерес, по нашему мнению, для удовлетворения потребностей ряда отраслей народного хозяйства, и в частности текстильной, представляет получение порошкообразных и гранулированных ЛСТ, наполненных и стабилизированных амидами, аминами, солями металлов, а также полимерами и их эмульсиями на основе винильных мономеров, и в частности ПВС, ПАА, ПАН, ПВА, акриловыми кислотами и их эфирами. Получение таких препаратов позволяет создать многокомпонентные системы на основе ЛСТ с заданными свойствами, а также решить вопросы транспортной задачи и хранения.

Из-за большого числа реакционноспособных функциональных групп ЛСТ способны к многочисленным химическим превращениям: легко нитруются, способны окисляться, а также образовывать привитые сополимеры, и в частности с виниловыми мономерами, что позволяет получать модифицированные лигносульфонаты.

В отличие от исходных ЛСТ модифицированные имеют более высокие молекулярные массы, при этом снижается содержание низкомолекулярной фракции, а также полярность этих соединений. Это позволяет улучшить коллоидно-химические, физико-механические свойства ЛСТ и полностью или частично устранить отмеченные выше недостатки, которые ограничивают применение их в качестве клеящих материалов и для ряда других целей.

Нами изучена модификация лигносульфонатов амидами [6], аминами [3], некоторыми солями металлов, содержащих  $d$ -валентные электроны, и в частности  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ , а также винильными мономерами [5].

В процессе модификации ЛСТ амидами, бифункциональными аминами происходит взаимодействие их функциональных групп ( $-OH$ ,  $-SO_3^- -CHO$ ) и  $-NH_2$  модификатора. Модифицированные лигносульфонаты содержат карбаматные  $-O-CO-NH_2$ , карбамидные  $-HNCONH-$  группировки, по строению близкие к уретановым, что существенным образом повышает их высокоэластические свойства и клеящую способность по отношению к целлюлозосодержащим текстильным и другим материалам.

В процессе модификации ЛСТ виниловыми мономерами образуются их привитые сополимеры. Прививка к макромолекулам лигносульфонатов винильных макромолекул позволяет повысить высокоэластические свойства, износостойкость и устойчивость к трению материалов, получаемых на основе этих высокомолекулярных соединений.

Процесс химической модификации ЛСТ солями переходных металлов протекает путем взаимодействия  $-SO_3^-$  групп лигносульфоната и катиона переходного металла. В процессе модификации ЛСТ солями металлов в зависимости от химической природы модификатора, условий осуществления процесса возможно образование как линейных, так и пространственных полимеров, частота пространственной сетки которых зависит от концентрации модификатора в реакционной среде. Свойства этих полимеров обусловлены природой металла, входящего в макромолекулу, и частотой пространственной сетки.

В таблице приведены данные о составах на основе лигносульфонатов (модифицированных амидами, аминами, виниловыми мономерами, а также солями переходных металлов), применяемых для проклеивания целлюлозосодержащих текстильных материалов.

**Рецепты композиций для проклеивания целлюлозных текстильных материалов**

Компоненты композиций	Массовое содержание компонентов, %, для разных рецептов			
	1	2	3	4
Клеящие компоненты:				
крахмал (кукурузный, картофельный или тапиок)	1,0...2,0	1,2...2,0	—	—
ЛСТ в пересчете на 100 %-й	12...15	12...15	15...25	12...15
Модификатор:				
карбамид	1,3...1,6	0,06...0,08	1,4...1,7	0,06...0,08
полиэтиленполиамин	—	0,10...0,15	0,10...0,15	—
виниловые мономеры (акриламид, акриловые кислоты)	—	—	—	1,0...1,5
соли металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Al)	0,03...0,05	0,03...0,05	0,03...0,05	0,03...0,05
Инициатор:				
перекись водорода или персульфаты металлов	—	—	—	0,010...0,015
Пеногаситель:				
скипидар или пронал SE-56	0,04...0,05	0,04...0,05	0,04...0,05	0,04...0,05
Пластификатор:				
глицерин или мягкий парафин	0,10...0,15	0,10...0,15	0,10...0,15	0,10...0,15

Примечание. Для всех рецептов, приведенных в таблице, прибавляли воду до массового содержания 100 %.

Для упрочнения пряж из целлюлозосодержащих волокон и других материалов готовят клеящие композиции следующим образом. В реактор вводят 2/3 необходимого объема воды, засыпают крахмал, перемешивают до образования эмульсии и осуществляют его клейстеризацию, а затем вводят ЛСТ, модификатор, катализатор, выдерживают смесь при 80...85 °С в течение 15...20 мин. При необходимости осуществляют нейтрализацию композиции до рН 7,2—7,5.

ЛСТ и другие компоненты хорошо смешиваются и растворяются в воде при 65...70 °С. Клеящие композиции на основе ЛСТ, модифицированного азотсодержащими соединениями, виниловыми мономерами, солями переходных металлов, устойчивы в процессе работы и при хранении, имеют хорошую смачивающую и адгезионную способность к целлюлозосодержащим волокнам и другим материалам, содержащим целлюлозу.

Целлюлозосодержащие пряжи, проклеенные модифицированными ЛСТ, характеризуются высокими физико-механическими показателями, что позволяет снизить обрывность в ткачестве на 10...25 % и повысить производительность ткацкого оборудования на 2...3 % в сравнении с крахмальными композициями.

Совместно с ВНИИГИНТОКСом нами изучены санитарно-гигиенические свойства ЛСТ [6], в результате чего выявлены их нетоксичность и, следовательно, возможность применения основы в качестве клеящих материалов в технологии упрочнения нитей, а также для других целлюлозосодержащих материалов, в частности из древесины, картона, бумаги.

Клеящие композиции из ЛСТ опробованы в производственных условиях на Тернопольском и Донецком хлопчатобумажных комбинатах и внедрены на Житомирском льнокомбинате и Тираспольском производственном хлопчатобумажном объединении, готовятся к внедрению, согласно Постановлению Совета Министров УССР, на других комбинатах текстильной отрасли; от внедрения получен технико-экономический эффект, составляющий 0,5 тыс. р. в год от выработки 1 млн. пог. м ткани.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 1151621 СССР, МКИ<sup>3</sup> D 06 M 15/11. Способ приготовления шлихты для целлюлозосодержащих основ / Л. И. Ганзюк, Н. В. Папенчук (СССР).— № 3596474/28-05; Заявлено 06.04.83. Бюл., № 15 // Открытия. Изобретения.— 1985.— № 15.— С. 84. [2]. А. с. 1213099 СССР МКИ<sup>3</sup> D 06 M 15/11. Способ приготовления шлихты для праж из целлюлозных волокон / Л. И. Ганзюк, Н. К. Стацек, О. Ф. Яркова, А. С. Конодюк (СССР).— № 3759075/28-05; Заявлено 29.04.86. Бюл. № 7 // Открытия. Изобретения.— 1986.— № 7.— С. 151. [3]. Ганзюк Л. И. Шлихта на основе модифицированных лигносульфонатов // Информ. листок / Хмельницкий ЦНТИ.— 1986.— № 35—86. [4]. Ганзюк Л. И., Бусова Н. А., Конодюк А. С. Использование лигносульфонатов для шлихтования основ из целлюлозных волокон // Текстильная промышленность: Экспресс-информ. / Отечественный производственный опыт: ЦНИИТЭИлегпром.— 1987.— № 2.— С. 1—19. [5]. Ганзюк Л. И., Сторож Г. Ф., Бусова Н. А. Качество целлюлозосодержащей пражы, ошлихтованной лигносульфонатакрамляидной шлихтой // Технология текстильной промышленности.— 1986.— № 3.— С. 61—63.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Исследования процесса шлихтования и качества целлюлозной пражы, ошлихтованной лигносульфонаткрамляидной шлихтой / Л. И. Ганзюк, О. Ф. Яркова, А. С. Конодюк, Н. К. Стацек // Технология текстильной промышленности.— 1986.— № 1.— С. 55—57.— (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Потягалов А. Ф. Шлихтование основ.— М.: Легкая индустрия, 1965.— С. 61—64. [8]. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных шелоков.— М.: Лесн. пром-сть, 1981. [9]. Широков В. П. Химические заменители крахмалопродуктов // Текстильн. пром-сть.— 1983.— № 1.— С. 14—15. [10]. Шлихты на основе лигносульфонатов для хлопчатобумажной пражы / Л. И. Ганзюк, Н. А. Бусова, Н. А. Самсоненко и др. // Текстильная промышленность.— 1987.— № 3.— С. 29—30.

Поступила 15 июля 1988 г.

УДК 676.481

## ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СУБСТРАТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ — ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКОЙ БУМАГИ

Б. П. ЕРЬХОВ, М. Г. КРЫМЕР, А. С. ГОЛОВКОВ,  
А. В. МОРЕВ, М. А. ПИЛИЯ

Ленинградская лесотехническая академия

При изготовлении электропроводной бумаги — основы электрографической бумаги — целлюлозный субстрат обрабатывают органическими полиэлектролитами, принадлежащими к группе четвертичных аммониевых соединений.

В СССР из электропроводящих полимерных веществ этого класса в промышленных масштабах выпускают полидиаллилдиметиламмоний хлорид и поли N, N-диметил-3,5 метилениперицидий хлорид марки ВПК-402.

В ходе проводившихся исследований использовали полиэлектролит ВПК-402, представляющий собой высокомолекулярное полимерное соединение линейно-циклической структуры, содержащее четвертичные аммониевые группы. Структурная формула элементарной ячейки полиэлектролита имеет вид:

