

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

В.В. Соколов, Е.Ю. Демьянцева
О.В. Смирнова, А.Г. Насонов

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ

Учебное пособие

Санкт - Петербург
2014

УДК 676.2 (075)
Я К 608
ББК 35.77я7

СОКОЛОВ В.В., ДЕМЬЯНЦЕВА Е.Ю., СМИРНОВА О.В., НАСОНОВ А.Г.
Коллоидно-химические основы производства бумаги: учебное пособие/
СПбГТУРП - СПб., 2014. – 25 с.

В учебном пособии рассмотрены поверхностные и коллоидные научные понятия, важные для химии производства бумаги. В основе пособия лежит перевод книги известного американского ученого В.Скотта «Коллоидно-химические основы производства бумаги» (W.E.Scott. Principles of wet end chemistry. Tappipress. Atlanta., 1996).

Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического факультета, проходящих подготовку по направлению 18.03.01 «Химическая технология», а также для магистров, занимающихся по магистерским программам по направлению «Химическая технология».

Рецензент: канд.хим.наук, доцент кафедры физической химии
Санкт-Петербургского государственного электротехнического
университета «ЛЭТИ» им.В.И.Ульянова (Ленина) Г.В. Федотова

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© Соколов В.В., Демьянцева Е.Ю.,
Смирнова О.В., Насонов А.Г.,
2014

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основе пособия лежит перевод книги американского ученого Вильяма Скотта «Коллоидно-химические основы производства бумаги», посвящённой коллоидно-химическим основам производства бумаги. Автор данной книги является крупным специалистом в области производства бумаги и уже успел побывать директором Технической ассоциации бумагоделательной промышленности в США (TAPPI). Кроме этого, он работал в одной из лидирующих компаний в США по производству бумаги Champion International. На сегодняшний день он ведёт преподавательскую деятельность в Майамском технологическом университете бумаги (Miami University Paper Science) в штате Огайо (Ohio) и консультирует многие компании в области химии производства бумаги.

1. КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ

Химия производства бумаги может быть определена как коллоидная химия компонентов, используемых при производстве бумаги. Чтобы глубже понять приведённое выше определение, приведём компоненты производства бумаги:

- неорганические электролиты;
- суспензии волокон;
- суспензии мелких волокон;
- суспензии наполняющих частиц;
- вода;
- поверхностно-активные молекулы (либо одиночные, либо в виде агрегатов);
- растворимые полиэлектролиты.

Эти компоненты взаимодействуют друг с другом различными способами:

- 1) агрегация волокон, наполнителей и волокнистой массы;
- 2) адсорбция растворимых полимеров на волокнах, наполнителях и волокнистых масс;
- 3) агрегация смолы и склеенных молекул;
- 4) адсорбция смолы и склеенных молекул на волокнах, наполнителях и волокнистых масс;
- 5) нейтрализация негативных зарядов на взвешенных и растворенных анионных материалах;
- 6) установление равновесия между растворимыми неорганическими солями и нерастворимыми ионными соединениями;
- 7) развитие мицелл, состоящих из поверхностно-активных молекул;
- 8) сорбция воды волокнами, волокнистыми массами и крахмалами.

Взаимодействия могут быть желательными и нежелательными. Например, осаждение смолы в виде квасцов на волокнах является желательным процессом, тогда как формирование осаждающейся квасцовой накипи нежелательно.

Вдобавок, производителю бумаги не всегда удаётся полностью контролировать приведенные выше взаимодействия.

2. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ

Взаимодействия между двумя частицами включают в себя как силы отталкивания, так и силы притяжения. Химики обычно выделяют две категории притяжения на атомном и молекулярном уровнях: первичные (внутримолекулярные) и вторичные (межмолекулярные) связеобразующие взаимодействия. Первичные силы объединяют атомы в молекулы или в химические соединения. В органических соединениях эти силы (энергия образования связей) могут достигать 480 КДж/моль. Как правило, такие связи формируются на расстояниях между атомами 0,1-0,2 нм. Равновесие между растворимыми ионами и их нерастворимыми осадками достигается первичными ионными связями.

Остальные взаимодействия, происходят благодаря вторичным связям. Вторичные связеобразующие силы имеют энергетическое значение примерно 840 КДж/моль, действующее на расстояниях от 0,2 до 0,3 нм. Частный случай такой связи - водородные связи, которые имеют энергию, действующие на расстоянии 0,28 нм, в пределах от 12 до 21 КДж/моль. Водородные связи важны во взаимодействиях воды и волокна, а также в связях волокон между собой, которые преобладают в связеобразовании бумаги. Вторичные связеобразующие силы в совокупности могут быть представлены как вандерваальсовы силы.

3. РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ НАПОЛНЯЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Все наполняющие компоненты, представленные в табл. 1, имеют сравнительно малые размеры. Такие частицы имеют высокую удельную площадь поверхности (площадь поверхности в единице веса). Молекулы

многих компонентов, используемых в производстве бумаги, имеют форму куба с гранями от 0,1 до 10 нм и с плотностью $1,0 \text{ г/см}^3$, что даёт удельную площадь поверхности, колеблющуюся в пределах от $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ до $600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1. Наименьшие размеры компонентов бумаги

Компонент	Размер	Величина
Волокно	10-20 мкм	ширина
Фибриллы	<1 мкм	ширина
Не фибрилльные мелкие волокна	<1-2 мкм	диаметр
Частицы наполнителей	0,1-10 мкм	диаметр
Диспергированные частицы смолы	<1 мкм	диаметр

Взаимодействуя с водой, данные компоненты могут иметь удельные площади поверхностей в пределах от 10 до $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. «КОЛЛОИДНОЕ» СОСТОЯНИЕ

Чем больше становятся поверхности сконцентрированных диспергированных частиц, тем больше взаимодействия между молекулами частиц и дисперсной фазой. Эти «поверхности» молекул связаны вторичными силами между собой. Кроме этого, они соединены с молекулами окружающей их среды. Всякий раз, когда эти два вида взаимодействий не находятся в равновесии, возникает излишек энергии, который оказывает сильное влияние на поведение всей системы дисперсных частиц. Изучением такого случая занимается одно из направлений физической химии, известное как коллоидная химия. Таким образом, химия производства бумаги является настоящей коллоидной химией, так как речь идёт о высокой удельной площади поверхности, и большинство процессов в производстве бумаги связано с поверхностями частиц. Кроме этого, многие компоненты производства бумаги имеют коллоидные размеры и высокую удельную площадь поверхностей, что тоже относится к коллоидной химии.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ В КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Большинство коллоидных систем могут быть классифицированы как лиофобные или лиофильные.

Леофобные системы

- суспензии частиц – не истинные растворы;
- небольшое притяжение или сродство между растворителем и частицами;
- не устойчивые в отношении формирования агрегатов;
- существует граница раздела между частицами и суспензионной средой, которая сильно влияет на поведение системы.

Леофильные системы

- подлинные растворы очень больших молекул или совокупностей; маленьких молекул (растворы высокомолекулярных соединений);
- сильное притяжение между растворителем и частицами дисперсной фазы;
- не «подлинное» взаимодействие между частицами и средой (не истинные растворы).

Приставка «лио» означает «растворитель», а так как в процессе производства бумаги растворителем является вода, то для характеристики коллоидных систем можно употреблять термины гидрофобность и гидрофильность.

Примеры гидрофобных и гидрофильных систем, имеющих в производстве бумаги:

Гидрофобные системы

- Все пигменты, диспергированные в воде;
- Мелкие волокна, диспергированные в воде;
- Частицы смолы в воде;
- Диспергированная эмульсия частиц смолы.

Гидрофильные системы

- Крахмал, растворённый в воде.
- Камеди, растворённые в воде.
- Гемицеллюлозы, растворённые в воде.
- Поверхностно-активные вещества, смачивающие агенты, растворённые в воде.
- Реагенты, сливы и вспомогательные вещества, растворённые в воде.

Пигменты и мелкие волокна, как известно, смачиваемы и взаимодействуют с водой. Но, на самом деле, поверхность мелкого волокна покрыта гелем, формируемым растворёнными гемицеллюлозными и целлюлозными молекулами, что даёт даже диспергированным частицам смолы в определённой степени взаимодействовать с водой, так как из-за этого невозможно сформировать стабильную суспензию. Тем не менее, дисперсные системы из этих компонентов проявляют характеристики лиофобных коллоидных систем, и не имеют ничего общего со свойствами лиофильных систем. И тем не менее, может быть так, что отдельные частицы имеют смачиваемые и взаимодействующие с водой (гидрофильные) поверхности, однако в целом дисперсная система будет иметь гидрофобные характеристики.

6. ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАРЯД ГИДРОФОБНЫХ ЧАСТИЦ

Электростатический заряд образуется при взаимодействии на границе твёрдое тело/раствор, когда твёрдые тела образуют дисперсную систему в воде. В системах производства бумаги этот заряд возникает на поверхности диссоциировавших карбоксильных групп, групп серной кислоты и адсорбированных веществ, таких как гемицеллюлозы, растворённый лигнин, удерживающих составляющие и катионные крахмалы на поверхности. Минеральные составляющие, такие как глина и диоксид титана, также образуют поверхностные заряды при ионизации на границе частица/вода при соединении с другими заряженными веществами.

Описание образования зарядов при взаимодействии на границе твёрдое тело/раствор было впервые упомянуто в 1879 г. Гельмгольцем, и в последующие годы было разъяснено Гуи, Чепменом и Штерном. Рис.1 иллюстрирует распространённые положения, характеризующие это явление. Поверхностный потенциал определяется типом и плотностью заряженных групп на поверхности. Частицы при производстве бумаги главным образом имеют анионную природу.

Ионы противоположного заряда, находящиеся на поверхности частицы (противоионы), воздействуют на соседнюю поверхность электростатическими силами Ван-дер-Ваальса. Потенциальная энергия на этом участке резко понижается. Гидродинамический скользящий слой возникает между границей противоионов и молекул растворителя, находящихся вблизи поверхности (слой Штерна), и остальным раствором. Мало упорядоченный, диффузный участок этой системы называется участком Гуи-Чепмена. Потенциал на этом участке понижается медленнее, чем в слое Штерна, до нулевого потенциала, который реализуется в объёме раствора.

Потенциал, возникающий на взаимодействующем слое между слоем Штерна и участком Гуи-Чепмена, называется ZETA-потенциалом (ξ). Основное название, применяемое для всей этой системы – двойной электрический слой.

Таким образом, двойной электрический слой возникает при контакте двух фаз, из которых хотя бы одна является жидкой. Стремление системы понизить поверхностную энергию приводит к тому, что частицы на поверхности раздела фаз ориентируются особым образом. Вследствие этого контактирующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины, что приводит к образованию двойного электрического слоя.

В отсутствие теплового движения частиц, строение двойного электрического слоя подобно строению плоского конденсатора. Но в отличие от идеального случая, ДЭС в реальных условиях имеет диффузное (размытое) строение.

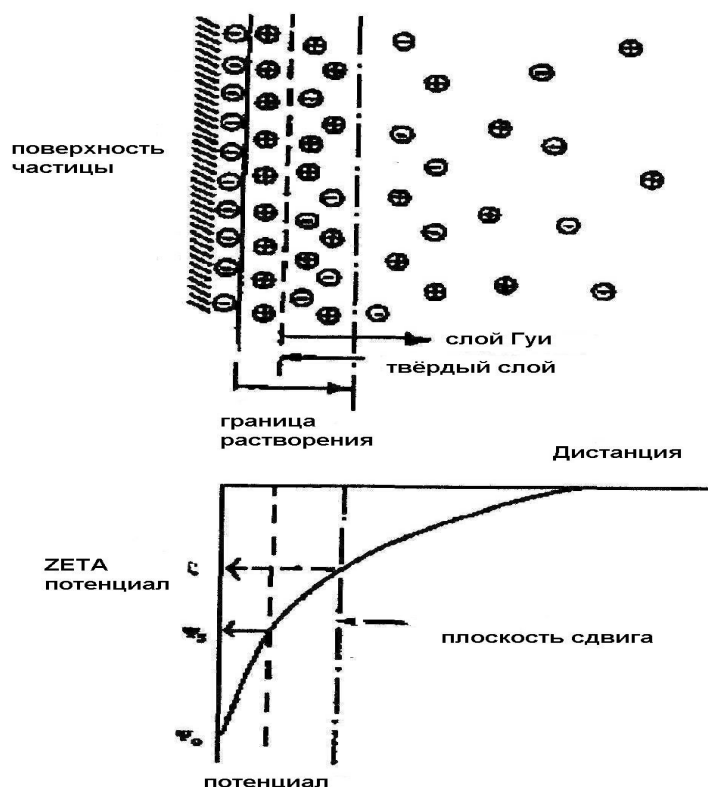


Рис.1. Представления о двойном электрическом слое, возникающем на поверхности гидрофобных частиц в воде. ZETA-потенциал (ξ), возникает как потенциал на плоскости скольжения, внутри которой противоионы граничат с частицей, перемещаются вместе с ней, и, наоборот, вне слоя противоионы свободно двигаются независимо от частицы

7. ВАЖНОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Стабильность гидрофобных суспензий определяется их способностью оставаться распределёнными в течение периода времени. Стабильность зависит от относительных величин сил притяжения и отталкивания, которые возникают между частицами суспензии, и от того, как часто частицы сталкиваются друг с другом.

Силы отталкивания и притяжения возникают при наличии множества частиц. Силы Ван-дер-Ваальса возникают при взаимодействии частиц одинаковых химических соединений. Электростатические силы, возникающие при взаимодействии частиц двойного электрического слоя, обычно являются силами отталкивания, если частицы имеют одинаковый заряд. Эти же силы притягивают частицы разноимённого заряда. Стабилизирующие и

дестабилизирующие силы могут быть получены при адсорбции полиэлектролитов.

Вандерваальсовы силы притяжения и силы отталкивания в двойном электрическом слое изучались Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербэком. Они вместе создали теорию (теория ДЛФО), которая касается сил притяжения и отталкивания, возникающие между двумя частицами, и объясняют потенциальную энергию как функцию расстояния между ними (рис. 2).

На графике энергия электростатического отталкивания, V_R , изображена восходящей пунктирной кривой линией. Энергия притяжения Ван-дер-Ваальса, V_A , на графике – нисходящая пунктирная кривая линия, а общий потенциал, V_T , изображен сплошной линией. Глубина минимума на кривой общей потенциальной энергии определяет стабильность совокупности частиц. Маленький минимум говорит о том, что совокупность частиц может быть более вероятно разорвана, чем при действии на более глубоком минимуме.



Рис. 2. Представления о взаимодействии энергии между частицами как о функции расстояния от распределения между двумя частицами. Рисунок иллюстрирует соотношение потенциальных энергий притяжения и отталкивания

8. АГРЕГАЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как было указано выше, слой адсорбированных заряженных потенциалобразующих ионов и диффузный слой противоионов образуют двойной электрический слой для частиц, образовавших суспензию в воде. Этот слой имеет определённую плотность, изменяющуюся в зависимости от условий. Плотность двойного электрического слоя уменьшается при добавлении электролита в суспензию, что обусловлено увеличением числа уже имеющихся противоионов. Увеличение концентрации противоионов уменьшает величину дзетта-потенциала и посредством этого - отталкивающую составляющую общей потенциальной энергии. Тогда частицы могут приближаться друг к другу легче, и образование агрегатов становится более вероятным. Образование агломератов таким механизмом обычно называется нейтрализацией заряда, так как добавление некоторого числа противоионов приводит к изменению значения общего потенциала до значения нулевого заряда. Нейтрализация заряда – это явление коагуляции.

Существуют две точки зрения, объясняющие этот механизм. Первая – это действие критической концентрации соли, при которой двойной электрический слой сдержан для того, чтобы коагуляция происходила. Эту концентрацию обычно называют критической коагуляционной концентрацией (К.К.К.).

Вторая точка зрения рассматривает сродство различных катионов и уменьшении толщины двойного электрического слоя анионных поверхностей. Шульц и Гарди установили, что валентность – величина заряда иона имеет принципиальный эффект в стабильности коллоидных систем. Они показали, что более высокая валентность была более эффективна для ионов в уменьшении поверхностного заряда. Например, при валентностях +1, +2 и +3 значения К.К.К. изменяются в пределах 4000:100:15. Поэтому соли Al^{+3} (например, $Al_2(SO_4)_3$) более эффективны, чем соли Ca^{+2} (например, $CaCl_2$), которые, в свою очередь, более эффективны, чем соли Na^{+1} (например, $NaCl$).

8.1. МОДЕЛЬ УЧАСТКОВ

Когда катионы полиэлектролитов с высокой плотностью заряда (>4 мэкв-заряд/г) и низкой молекулярной массы (10^5 - 10^6 г/моль) перемешаны с анионными частицами, полимерные молекулы полностью адсорбируются на поверхностях частиц и формируют участки положительных зарядов (рис. 3). Эти участки эффективно реверсируют анионный заряд на участках поверхностей частицы, тогда как остальная часть частицы остаётся анионной. После того как полиэлектролиты адсорбированы, столкновение положительно заряженных участков одних частиц с отрицательно заряженными площадями других частиц вызывают коагуляцию. Образование участков, относящееся к явлению нейтрализации заряда, образует тесно упакованные ансамбли, что способствует хорошему формированию и хорошему обезвоживанию массы.

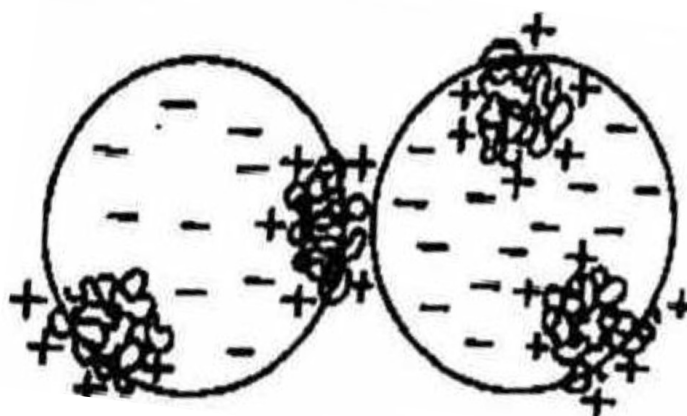


Рис.3. Схематичное представление модели флокуляционных превращений на участках. Положительно заряженные частицы, находящиеся во взаимодействии с отрицательно заряженной поверхностью одной частицы, притягиваются к отрицательно заряженным участкам другой частицы

8.2. ФЛОКУЛЯЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ МОСТИКОВОЙ СВЯЗИ ПОЛИМЕРОВ

Флокуляция коллоидных материалов полиэлектролитов с высокой молекулярной массой предположительно происходит по механизму образования мостиковой связи. По этому механизму полимер адсорбируется на поверхности частицы в виде петель и хвостов (рис. 4а). Чаще всего такая флокуляция происходит на отрицательно заряженной поверхности частицы (рис. 4б). Образование мостиковой связи при этом зависит от частоты столкновений двух частиц и отталкивания между их двойными электрическими слоями. Флокуляция – это главный механизм для удерживания вспомогательных веществ с высокой молекулярной массой. Это очень важное явление в производстве бумаги.

Для образования мостиковой связи полимеров очень важны плотность заряда и молекулярный вес. С увеличением молекулярного веса учащается процесс образования мостиковых связей, так как более длинные полимерные цепи лучше распространяются в окружающей воде и находятся дальше от поверхности частицы. Плотность заряда полимера влияет на притяжение полимера к поверхности частицы и на силу, благодаря которой макромолекула связывается с поверхностью.

Комбинирование катионных полимеров, обладающих низким молекулярным весом и высокой плотностью заряда, часто способствует образованию агломератов. Такие системы обычно представляются как двойные полимерные системы. В таких системах катионный полимер образует катионные участки, которые выступают в качестве якорных точек для образования мостиковых связей анионных полимеров.



Рис.4. Схематичное представление флокуляционных превращений по модели образования мостиковой связи: а - положительно заряженные полиэлектролиты с высоким молекулярным весом частично адсорбируются на поверхности отрицательно заряженной частицы. Петли и хвосты, образуемые адсорбированной молекулой полимера, выходят в жидкую фазу; б - петли и хвосты адсорбированного полиэлектролита адсорбируются на другой частице, формируя «мостиковую связь» между двумя частицами

8.3. СТЕРИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ

Стабилизация гидрофобных коллоидных суспензий может произойти в случае столкновения частиц с адсорбированными на них полимерами в виде хвостов и петель. В этом случае петли и хвосты одной частицы взаимодействуют с петлями и хвостами другой частицы, тем самым предотвращая тесное сближение частиц (рис. 5). Такие агломераты являются полимерными смесями не ионной природы и обладают высокой молекулярной массой. В производстве бумаги такое явление носит название «коллоидной защиты».

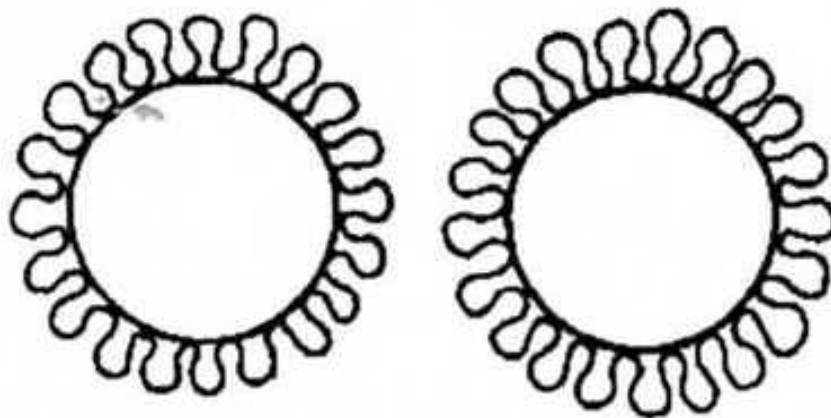


Рис.5. Схематичное изображение модели стерической стабилизации. В этой системе поверхность частиц покрыта адсорбированными полимерными материалами с высоким молекулярным весом. Когда две частицы сближаются друг с другом, их хвосты и петли препятствуют сближению частиц на расстояние, достаточное для действия сил Ван-дер-Ваальса

9. АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЁРДЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Многие адсорбируемые полимеры имеют важное значение в технологии производства бумаги. Как правило, это полимеры, имеющие положительный заряд (катионные). Они включают катионные удерживающие вспомогательные вещества, такие как катионный крахмал, и вещества, повышающие прочность бумаги во влажном состоянии. Все эти компоненты притягиваются к отрицательно заряженным волокнам и к мелким волокнам. Неионные и анионные полимеры не притягиваются к поверхностям этих частиц, и любая адсорбция, которая имеет место, должна быть проведена с помощью использования катионных веществ или полимеров, имеющих низкий молекулярный вес и высокую плотность заряда.

В системе, включающей в себя диспергированные частицы, используемые в производстве бумаги (волокна, мелкие волокна, наполнители, проклеивающие частицы), и растворённые катионные полимеры (катионный крахмал, удерживающие вещества, смолы, повышающие прочность бумаги во влажном

состоянии), всегда происходит движение частиц благодаря силе броуновского движения и диффузии. Так как катионные полимеры и анионные волокна заряжены противоположно, то возникают силы притяжения, что содействует диффузии полимеров в поверхность волокон. Одни полимеры контактируют с поверхностью, другие образуют связи между молекулой и поверхностью (водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса).

На абсорбцию полимеров влияет множество факторов, таких как конформация и гибкость полимеров, молекулярный вес, pH и электропроводность химического окружения и т.д.

9.1. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Адсорбция полимеров происходит за очень короткий промежуток времени. В основном это происходит при интенсивном перемешивании волокон и катионных полимеров. На рис. 6 изображена диаграмма адсорбции в зависимости от времени процесса. Такая зависимость носит название «изотерма адсорбции Ленгмюра».

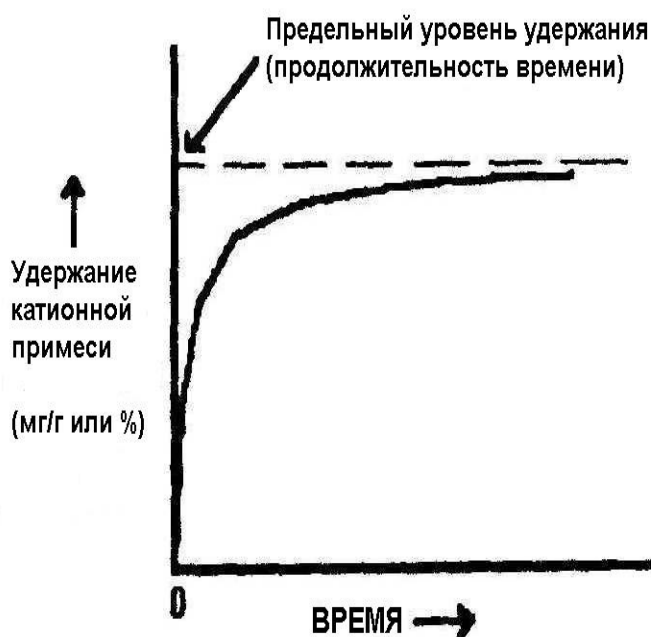


Рис.6.Изотерма адсорбции катионных полимеров для вспомогательных полимерных веществ, используемых при производстве бумаги

9.2. ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ МЕЛКИХ ВОЛОКОН НА АДсорбЦИЮ КАТИОННОГО КРАХМАЛА

Катионный крахмал и другие катионные полимеры имеют тенденцию адсорбироваться больше на мелких волокнах, составляющих компонент, что обусловлено их высокой удельной площадью поверхности. Это утверждение проиллюстрировано в табл. 2.

Таблица 2. Эффект влияния площади поверхности волокон на адсорбцию полимеров

Соотношение, волокно: мелочь	Суммарная площадь поверхности, м ² /100г	Соотношение адсорбции катионного крахмала (волокно: мелочь)
75:25	290	38:62
65:35	358	27:73

10. ПОВЕРХНОСТНОЕ ЯВЛЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ

Поверхности раствора находятся в натяжении, которое позволяет им принимать положение, соответствующее минимальной площади. Например, капли жидкости имеют сферическую форму, что видно на следующих примерах:

- воду можно добавлять в стакан до появления «выпуклой сферы» на поверхности, перед тем, как она выльется;
- водные жуки «прогуливаются» по поверхности пруда, не проваливаясь;
- поверхность воды поддерживает стальную пластинку, хотя плотность стали намного больше плотности воды.

В чём природа такого поведения? Рис.7 схематично показывает происходящее в ёмкости воды. В объёме воды молекулы в среднем окружены во всех направлениях определёнными молекулами среды. Это значит, что они

находятся в балансе отталкивающих и притягивающих сил с окружающими молекулами воды. С другой стороны, на поверхности раздела фаз поверхность молекул неравномерно окружена молекулами воды, так как их концентрация в газообразной форме ниже, чем в объёме жидкости. Поэтому поверхность молекул находится не в одинаковом межмолекулярном взаимодействии с разных сторон.

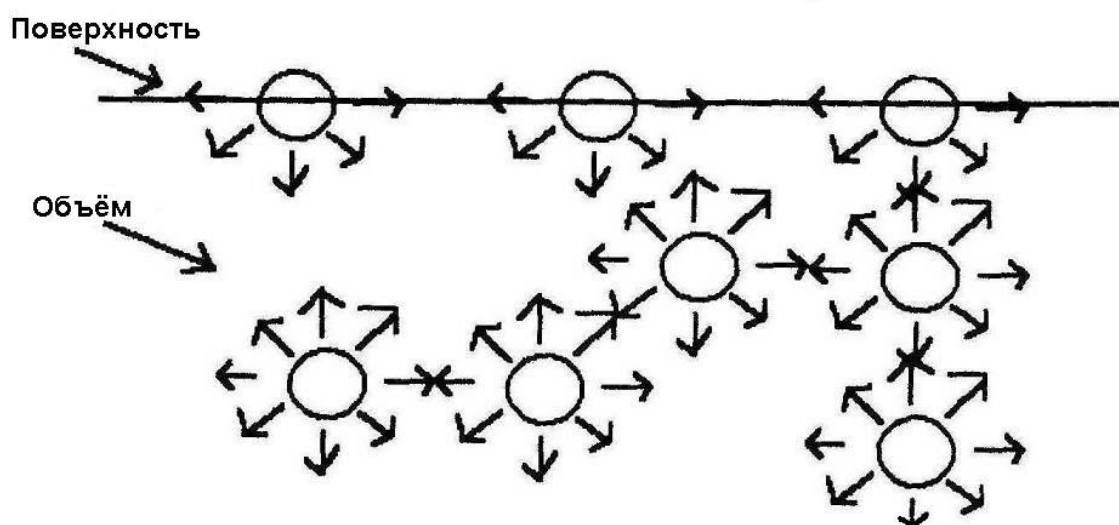


Рис. 7. Силы, действующие на поверхность и объём молекул

Поверхностное натяжение воздействует на многие явления в производстве бумаги, такие как:

- проклеивание;
- пенообразование;
- обезгаживание;
- межволоконное взаимодействие;
- смачивание и абсорбция;
- прочность бумажных волокон во влажном состоянии;
- процесс гофрирования бумаги и картона.

Некомпенсированные силы на поверхности молекул позволяют им проникать с поверхности в объём жидкости. Обратная диффузия молекул из

объёма жидкости на поверхность также возможна. Равновесие существует, когда темпы двух этих явлений равны. Фактически, существует сеть миграций молекул с поверхности жидкости. Это даёт начало излишнему взаимодействию энергии поверхности – возникает поверхностная энергия (работа по возникновению новой поверхности жидкости).

Энергия W , затрачиваемая на образование новой поверхности A ,

$$W = \gamma A$$

Коэффициент пропорциональности γ представляет собой поверхностное натяжение жидкости. Поверхностное натяжение для некоторых жидкостей представлено в табл. 3.

Таблица 3. Поверхностное натяжение типичных жидкостей при 20° С, мН/м

Жидкость	Поверхностное натяжение
Фторпентан	9,9
Диэтиловый эфир	17,0
Этанол	22,3
Метанол	22,5
Ацетон, метил-этиловый кетон	24,0
Четырёххлористый углерод	26,4
Бензол	28,9
Этиленгликоль	46,5
Глицерин	63,3
Вода	72,9
Ртуть	484

11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЖИДКОСТЯМИ И ТВЁРДЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Многие производители бумаги интересуются тем, как вода и компоненты бумагивлияют на поверхность бумаги. Если капля жидкости находится на твёрдой поверхности, то условие равновесия достигается термодинамическим взаимоотношением, описываемое уравнением Юнга (рис.8).

Уравнение Юнга объясняется контактом углов жидкость-твёрдое тело-газообразная фаза в подсчёте трёх поверхностных натяжений. В производстве бумаги считается, что проклейка влияет на поверхностную энергию твёрдой поверхности бумаги. По поверхностному натяжению жидкости (обычно вода), возникающему при контакте, и образованию контактного угламожно судить о степени проклейки бумаги. Фактическитест на контактный угол используется для оценки проклейки некоторых бумаг.

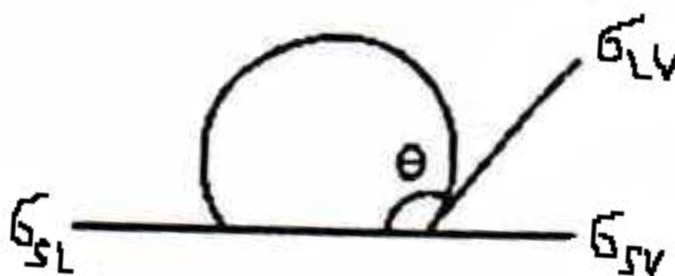


Рис. 8. Условие равновесия для стационарной капли на твёрдой поверхности – уравнение Юнга

Уравнение Юнга:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cos \theta$$

где

σ_{SV} - поверхностное натяжение на границе тв. в-во – газ;

σ_{SL} - поверхностное натяжение на границе тв. в-во – жидк.;

σ_{LV} - поверхностное натяжение на границе жидк. – газ.

12. АССОЦИАЦИЯ КОЛЛОИДОВ

Один из путей образования коллоидных систем – это наличие большого числа маленьких молекул в растворе, соединяющихся вместе в форме агломератов, которых намного больше, чем индивидуальных молекул в растворе, и чьи размеры находятся в пределах коллоидных размеров. Если молекулы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, то агрегаты имеют специфические свойства и называются ассоциациями коллоидов. Растворы, образованные мылами и моющими средствами, обычно относятся к этой категории. Многие поверхностно-активные вещества, используемые как смачивающие агенты, очищающие вещества и эмульгирующие агенты также ведут себя подобно ассоциациям коллоидов. Молекулы ассоциаций коллоидов *амфотерны*. Другими словами, они имеют «двойственный» характер и имеют как гидрофильные, так и гидрофобные свойства. Гидрофильная часть свойств молекул проявляется в растворении в воде и образовании растворов. Гидрофобная часть химически схожа с материалами обычно не растворимыми в воде. К ассоциациям коллоидных компонентов могут относиться:

Анионные

- алкиларилсульфонаты натрия;
- сетилсульфат натрия;
- олеат натрия;
- додецилсульфат натрия.

Неионные

- ненилфеноксиполи (этиленоксид);
- этанол.

Катионные

- бромид сетилтриметиламмония.

Амфотерные

- додецил-бета-аланин.

Во всех случаях углеводородная часть молекулы имеет сродство к жидким производным углеводов или бензола, которые ограниченно растворимы в

воде. Солевая часть имеет сродство с сульфатом натрия или бромидом аммония, которые растворимы в воде.

Многие материалы ассоциации коллоидов, используемые производителями бумаги, называются химическими вспомогательными веществами процесса (ХВВП). Эти материалы используются, главным образом, для повышения эффективности очистки бумагоделательной машины и для улучшения её работы. Эти вещества играют важную роль в химии производства бумаги.

Ассоциации молекул часто могут являться причиной нежелательного, спонтанного понижения поверхностного натяжения, даже когда они присутствуют в очень малых количествах. Их называют поверхностно-активными веществами. Это происходит потому, что система имеет тенденцию к уменьшению её поверхностной энергии, насколько это возможно. Также уменьшение может происходить, если молекула ориентируется на поверхности с её полярными группами, находящимися во взаимодействии с воздухом.

Образующие ассоциации компонентов имеют форму мицелл и коллоидные размеры. Типичная структура мицеллы представлена на рис. 9. Формирование мицеллы включает в себя баланс между гидрофобной и гидрофильной частями молекул, и также значительно зависит от свойств раствора и концентрации вещества. Концентрация, при которой происходит самопроизвольное образование мицеллы, называется «критической концентрацией образования мицеллы».

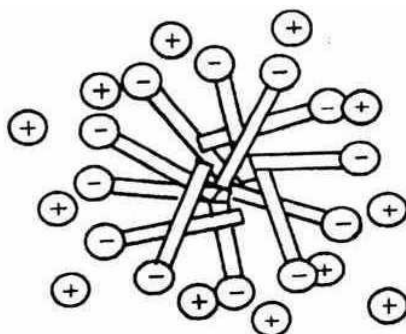


Рис. 9. Схематичное представление мицеллообразования молекул вещества в воде

13. ОЧИСТКА В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ

Очищающие вещества используются для удаления грязи с твёрдых поверхностей. Хорошее очищающее вещество должно иметь следующие свойства:

- хорошие смачивающие характеристики;
- способность перемещать или помогать перемещать грязь в объём жидкости;
- способность солубилизировать или диспергировать перемещённую грязь и предотвращать её осаждение на очищенной поверхности или формирование накипи.

Удаление грязи и осадка с твёрдых поверхностей включает в себя комбинацию механического воздействия и химии поверхности. В отсутствии очищающих веществ, вода обычно не способна вытеснять загрязняющий осадок, что обусловлено её высоким поверхностным натяжением и небольшим смачивающим действием. После добавления очищающих веществ гидрофобная часть их молекул адсорбируется на осадке и на твёрдой поверхности и сокращает прилипание осадка к поверхности. Затем возможно вытеснение осадка механическим действием. Вытесняемые частицы осадка остаются в суспензии потому, что молекулы очищающих веществ формируют адсорбированный слой и на частицах, и на очищаемой поверхности.

Наиболее успешные очищающие вещества формируют мицеллы, и это первоначально вызывает мнение, что мицеллы должны включать в себя действие очищающих веществ. Однако, действие очищающих веществ зависит от концентрации неассоциированных поверхностно-активных веществ и практически не изменяется присутствием мицелл (другие резервы для наполнения неассоциированных поверхностно-активных веществ, адсорбированных из раствора).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Компоненты для производства бумаги	4
2. Межмолекулярные взаимодействия между компонентами.....	5

3. Размеры частиц наполняющих компонентов	5
4. «Коллоидное» состояние	6
5. Классификация систем в коллоидной химии	7
6. Поверхностный заряд гидрофобных частиц	8
7. Важность двойного электрического слоя	10
8. Агрегация и стабилизация гидрофобных дисперсных систем ...	12
8.1. Модель участков	13
8.2. Флокуляция с образованием мостиковой связи полимеров ..	14
8.3. Стерическая стабилизация	15
9. Адсорбция полимеров из растворов на твёрдые поверхности	16
9.1. Изотермы адсорбции полимеров	17
9.2. Эффект влияния мелких волокон на адсорбцию катионного	
крахмала	18
10. Поверхностное явление в производстве бумаги	18
11. Взаимодействие между жидкостями и твёрдыми	
поверхностями	21
12. Ассоциация коллоидов	22
13. Очистка в производстве бумаги	24

Учебное издание

Виктор Васильевич Соколов

Елена Юрьевна Демьянцева

Ольга Владимировна Смирнова

Александр Геннадьевич Насонов

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова Темплан 2014, поз. 99

Подп. к печати 27.10.2014 Формат 60х84/16. Бумага тип № 1.

Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,5 ; усл. печ. л. 1,5

Изд. 99 Тираж 20 экз. Изд. № 99. Цена «С». Заказ №.

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.