

Коллоидная химия в процессах проклейки бумаги.

Из доклада D-g Lorenz'a на общем собрании Союза Германских Целлюлозных и Бумажных химиков и инженеров 16/XII—22 г.

Все вещества, служащие для проклейки бумаги, представляют собой коллоиды. Таковы: канифольный клей, животный клей, растительные слизи, вискоза, казеин, крахмал, декстрин и т. д. Минеральные вещества, употребляющиеся при проклейке бумаги, также принадлежат к коллоидам, как, например, студенистая кремневая кислота, гидрат окиси алюминия и т. д. Все эти вещества отличаются высокой степенью дисперсности и обладают громадной поверхностью. Большое же развитие поверхности является самым существенным при проклейке. Одно только свойство несмачиваемости не придает еще известному веществу значения хорошего проклеивающего материала, требуется еще, чтобы это вещество обладало большой поверхностью, чтобы оно могло обволакивать все волокна бумажной массы и защитить их от проникновения чернил, туши и краски.

С этими выводами коллоидной химии совпадают исследования Р. Клемм'a над канифольным осадком в бумаге во время процесса сушки. Согласно этим исследованиям для получения совершенной проклейки нужно так вести процесс сушки, чтобы эти осадки обладали определенной влажностью при начале их плавления (смягчения) на сушильных цилиндрах, так как только при таких условиях они склеиваются в сплошную тонкую пленку, обволакивающую все волокна.

В фабричной практике обычно варят канифоль приблизительно с половиной эквивалентного количества соды, при чем половина свободной, необмыленной канифоли получается в виде коллоидной суспензии, что придает раствору канифольного мыла общеизвестный вид молочной жидкости.

Но и часть обмыленной канифоли, представляющая в начале молекулярно дисперсное соединение, скоро подвергается в роли, вследствие сильного разбавления водой, почти полному гидролитическому распаду, и выделяющаяся при этом канифоль, нерастворимая в воде, конденсируется и принимает коллоидные размеры, что доказано точными опытными исследованиями автора и иллюстрировано многочисленными диаграммами, о чем здесь не место распространяться¹⁾. При таких условиях, очевидно, не могут происходить хи-

¹⁾ Аналогичные работы произведены также Н. Д. Ивановым („Бумажн. Промышленность“ 1922 г. № 1) и А. Хауг'ом (W. für P. F. 1923 №№ 1—5).

химические реакции вроде образования канифольно-алюминиевого мыла в более или менее значительных размерах, так как солеобразование происходит только при взаимодействии ионов и молекул, а как мы видели выше, при данном разбавлении в ролле имеются преимущественно только коллоидные конгломераты канифоли, размеры которых приблизительно в 100 раз больше соответствующих молекул или ионов. Можно, впрочем, допустить, что частичные химические реакции происходят между ионами алюминия и канифолью на поверхности указанных относительно больших частичек канифоли, но во всяком случае, эти реакции, если и происходят, не могут проникнуть в глубину этих частичек, ввиду чего принимать таковые в расчет не приходится.

Таким образом главное действие сернокислого алюминия заключается не в чисто химическом, а в коллоидно-химическом процессе: в коагуляции канифольного гидрозоля, в уплотнении тонких канифольных частичек.

Если бы канифольные частички не увеличились бы до размеров выше коллоидных, то они не могли бы удержаться в бумажной массе и ушли бы с водой, отсасываемой из-под сетки бумагоделательной машины, а также не могли бы склеиваться при размягчении на сушильных цилиндрах в сплошную тонкую пленку.

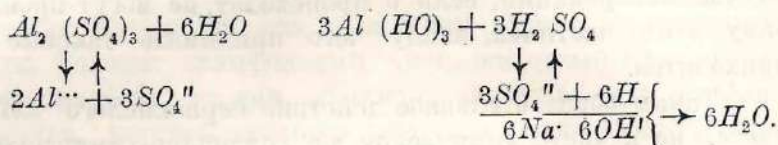
Опыты показали, что коагулирующее действие трехвалентного Al в $Al_2(SO_4)_3$ в 5000 раз больше одновалентного Na в $NaCl$ и в 1700 раз больше двухвалентного Mg в $MgSO_4$. Но все-таки коагулирующее действие электролитов, находящихся в воде, слишком часто дает себя чувствовать в преждевременном увеличении размеров частичек канифольной суспензии.

Имеющиеся в продаже различные сорта канифольного клея содержат, кроме канифоли и щелочи, еще примеси разных коллоидов, как например, казеина, декстрина, желатина, танина и т. д. Прибавлением определенных количеств этих коллоидов является возможность по желанию регулировать процесс коагуляции и получить оптимальную степень дисперсности. Указанные примеси действуют частью как защитные коллоиды, но частью также как коагулянты. Незначительные изменения в способе работы могут повести при одинаковых составных частях к прямо противоположным результатам. Так например, казеин, в зависимости от условий опыта может служить вполне иммунизирующим средством против коагуляции, а, с другой стороны, может обратнo вызвать моментальную коагуляцию. Практика пользуется пока только чисто эмпирически применением некоторых данных из этой интересной области коллоидной химии при приготовлении канифольного клея и проклейке бумаги.

В противоположность вышеуказанному коагулирующему действию катионов Al , Mg и Na — анионы действуют пептизирующим образом и притом тоже тем сильнее, чем выше их электрический заряд. Так, двухвалентный ион SO_4 действует сильнее одновалентного иона Cl .

При варке канифольного мыла происходит пептизация, вследствие гидроксильного иона щелочи, при чем эту роль пептизатора гидроксильный ион проявляет и по отношению свободной канифоли, действуя стабилизирующим образом на канифольную суспензию. При коагуляции раствора канифольного мыла посредством сернокислого алюминия играет роль не только электрический заряд иона Al , но и одновременно нарушение стабилизации канифольной суспензии, вследствие нейтрализации щелочи (удаления пептизатора).

Ход этого процесса можно представить в следующей схеме:



Вследствие удаления из системы положительных водородных ионов гидролиз сернокислого алюминия, согласно закону действия масс, увеличивается, и одновременно непрерывно продолжается образование гидратов окиси алюминия, за счет которых исчезают ионы Al .

Так как вода, отходящая из бумагоделательной машины, почти не содержит Al , то, очевидно, что происходит почти полный гидролиз $Al_2(SO_4)_3$.

С переходом иона Al в гидрат окиси алюминия, отличающая его сильная коагулирующая способность прекращается. Его коагулирующее действие, таким образом, по времени совпадает с периодом гидротического распада $Al_2(SO_4)_3$, по истечении которого коагуляция останавливается.

Так как в конце концов весь Al переходит в гидрат окиси алюминия, то спрашивается, какую роль играет последний при проклейке бумаги? Представляет ли таковой только минеральное наполняющее вещество, которое может быть заменено какими-либо другими минеральными веществами, или же он имеет более существенное значение для проклейки бумаги?

Опыт показал, что при употреблении других коагулирующих веществ, как например, $MgSO_4$, Na_2SO_4 или разбавленной H_2SO_4 не получается совершенная и прочная проклейка, хотя интенсивность коагуляции получается очень большая.

Этот факт служил до сих пор основанием для постоянного возвращения к старой теории, объяснявшей проклейку действием канифольно-алюминиевого мыла, между тем, как мы показали выше, эта теория не выдерживает критики, так как на практике не существуют условия для образования этого соединения в более или менее достаточных размерах.

Защитники Вурстеровской теории проклейки одной только свободной канифолью объясняли необходимость прибавления алюминиевых соединений различно:

Сам Вурстер полагал, что полученный при прибавлении алюминатов солей гидрат окиси алюминия служит для равномерного распределения частичек канифоли на волокнах бумажной массы. Швальбе предполагает, что гидрат окиси алюминия служит для защиты канифоли от окисления. Возможно, что эти оба представления имеют некоторое основание, но к ним следует еще прибавить следующее, третье представление, объясняющее необходимость прибавления для проклейки именно серноокислого алюминия.

Как известно, клетчатка имеет в воде отрицательный заряд. Канифольный золь тоже заряжен отрицательно. Таким образом эти два вещества должны электростатически взаимно отталкиваться. Как бы странно, поэтому, мы бы механически ни перемешивали между собой канифоль и волокнистую бумажную массу, как бы мы, кроме того, рационально ни производили бы потом сушку, при чем получилась бы указанная выше сплошная тонкая пленка, все-таки через некоторое время даст себя чувствовать это электростатическое взаимное отталкивание одинаково заряженных составных частей бумаги, вследствие чего произойдет разрушение структуры, как волокнистой бумажной массы, так и образовавшейся канифольной пленки, при чем получатся в таковой тонкие, так называемые, „волосные разрывы“, через которые будут проникать чернила, тушь и краски. Иначе же будет протекать процесс проклейки, если в бумажной массе будет равномерно распределен положительно заряженный коллоид. При этом отрицательные заряды канифоли и клетчатки могут быть приблизительно компенсированы, и бумага может стать почти изоэлектрической. Эту роль играет положительно заряженный гидрат окиси алюминия, как это опытно доказано автором различными независимыми друг от друга коллоидно-химическими методами. Гидрат окиси алюминия служит, таким образом, для взаимной связи клетчатки и канифоли, если можно так выразиться, „электростатическим клеящим средством“.

Вышеуказанные экспериментальные данные и теоретические выводы послужили автору основанием для достижения практических результатов при проклейке бумаги посредством высоко дисперсной канифольной суспензии, *полученной механическим путем*, и серноокислого алюминия без всякого участия едкой щелочи.

От переводчика.

Вышеизложенный доклад D r R. Lorenz'a, также как и статьи R. Sieber'a (Z. и P. за 1921—1922 гг.), работы Stöckigt'a и A. Klinger'a („P. F.“ 1921 г. № 22 а) и упомянутые выше работы Н. Д. Иванова и А. Haug'a с ясностью доказывают, что нужно раз навсегда покончить со всякими теориями, стремящимися объяснить канифольную проклейку бумаги в массе разными химическими процессами, т.е. процессами, происходящими в молекулярной области, но с другой стороны также не приемлемы объяснения данной проклейки, основанные только на грубых механических процессах вроде закупоривания пор

и т. д. Мы тут, очевидно, имеем дело с промежуточной коллоидной областью или очень близкой к ней областью со стороны более или менее грубых суспензий, или же, придерживаясь номенклатуры Н. Siedentopf'a и Zsigmondy можно сказать, что мы имеем дело с областями „микрон“ и „субмикрон“, но не с областью „амикрон“.

В дополнение к докладу D-r R. Lorenz'a мы хотели бы только осветить важное значение известной степени дисперсности канифоли и гидрата окиси алюминия с другой точки зрения, чем у автора вышеизложенного доклада. Он указывает только на важное значение известной степени дисперсности канифоли для увеличения абсолютной поверхности, необходимой для обволакивания всех волокон бумажной массы. Мы же полагаем, что в данном случае самое важное значение известной степени дисперсности заключается, кроме того, в увеличении удельной поверхности и связанного с этим увеличением поверхностной энергии, которая в свою очередь служит источником для проявления другого вида физической энергии, являющейся самым главным фактором при проклейке. Как доказано автором доклада и указано R. Sieber'ом и другими, этим другим видом энергии в данном случае является энергия электрическая, и действие этой энергии является главным решающим моментом для получения полной и совершенной проклейки. Это, однако, не исключает возможности протекания рядом с совершенным физическим процессом проклейки и целого ряда механических, менее совершенных процессов, даже вроде частичного закупоривания пор и т. д. Все-таки процессы, как уже указано в докладе R. Lorenz'a, дают, однако, только частичную, несовершенную и непрочную проклейку. Мы даже склонны думать, что принятие известных мер для рациональной сушки с целью образования сплошной пленки без „волосных разрывов“ является только необходимым именно при несовершенной проклейке. Сам P. Klemm, являющийся главным пионером в этой области устройства рациональной сушки для образования „сплошной канифольной пленки“, указывает ¹⁾, что бывает случай, когда проклейка удается при сушке даже на воздухе. Он объясняет это различными гипотезами, но, может быть, мы тут как раз имеем дело с совершенной проклейкой, не нуждающейся в разных искусственных приемах для получения указанной пленки. По крайней мере наш личный опыт нам показал, что при совершенной проклейке процесс сушки не имеет такого влияния, как при не совсем совершенной проклейке.

Не можем также обойти молчанием одно кажущееся нам противоречие в докладе D-r R. Lorenz'a. Его указание, что *главное* действие серноокислого алюминия при проклейке заключается в коагуляции канифольного гидрозольа и *увеличении канифольных частичек до размеров больше коллоидных*, чем таковые предохраняются от выпадения из бумажной массы, и, кроме того, при этом становится возможным образо-

¹⁾ См. Festschrift W. B. für P. F. 1922.

плотной сплошной пленки, — все это не гармонирует, с одной стороны, с тем значением, которое автор придает большой степени дисперсности, если бы для получения большой абсолютной поверхности и образования той же пленки и, с другой стороны, ведь главное значение алюминиевых соединений при проклейке, как справедливо указывает сам автор, в конечных своих выводах, заключается не только в коагулирующих их свойствах, но еще в образовании „электростатического заряженного средства“, при существовании которого, кстати сказать, кажется, нечего было бы уже особенно опасаться выпадения мелких дисперсных частичек. Ввиду этого, если сернокислый алюминий действительно и способствует значительному увеличению размеров дисперсных частичек, то, во всяком случае, в этом казалось бы, следовало усматривать *главное* его действие при проклейке.

И. Хинчин.