

Бумажное производство и коллоидная химия¹⁾

Известный учебник технологии бумаги начинается словами: «Изготовление бумаги – по существу механический процесс». В противоположность этой исключительно механической теории, я с решительностью защищал бы положение: приготовление бумаги—по существу капиллярно—физический и коллоидно-химический процесс.

1. Капиллярность и набухание при производстве бумаги.

Не механические процессы, как например, всплывание и отцеживание на сетке измельченной волокнистой массы, не механическая сила, приводящая в движение бумагоделательную машину и служащая только для передвижения массы на машине, являются самыми существенными факторами при образовании бумажного листа. Главную роль здесь играет поверхностная энергия самих растительных волокон. Едва ли можно было бы построить бумагоделательную машину, если бы не было ни сцепления между самими волокнами, ни сцепления между ними, с одной стороны, и сукнами и валиками, с другой стороны.

На цилиндрических (папочных) машинах, на которых преимущественно изготавливается древесная масса и картон, разность степеней этого капиллярного сцепления используется для автоматического переноса влажной массы с сетки на сукно и с сукна на металлические валики машины.

Капиллярно-физические явления играют весьма важную роль также и на горизонтальной бумагоделательной машине, в особенности на сеточном столе, где стекает только большая часть окклюзивно и капиллярно-связанной воды и где, при постепенно усиливающемся обезвоживании, благодаря свойлачиванию и уплотнению набухшего волокнистого слоя образуется бумажный лист.

Во. Оствальд в своей статье «О дисперсионной химии торфа» высказывается следующим образом относительно «капиллярной самоориентации движущихся частиц», играющей также и при образовании бумажного листа решающую роль: «... так же, как вода в неподвижных капиллярных сосудах поднимается тем выше, чем уже эти сосуды, так, с другой стороны, подвижные капиллярные стенки спрессовываются

¹⁾ Статья д-ра Рудольфа Лоренца (Rudolf Lorenz) написана им специально для «Бумажной Промышленности».

тем сильнее, чем тоньше находящийся между ними слой воды . . . С увеличением высушивания в подвижной капиллярной системе происходит, таким образом, постепенно само по себе уплотнение капиллярных стенок, т.-е. твердых составных частиц. При неравномерной толщине капиллярного водяного слоя движение подвижных частиц будет продолжаться до тех пор, пока они не примут наиболее равномерного положения при наибольшем тесном сближении». В таком же смысле высказывается А. Гаусдинг в своем «Руководстве по добыче и использованию торфа» о своеобразном естественном стремлении кашицеподобной мелко раздробленной клеточной и волокнистой массы уплотняться при испарении воды и, соответственно этому, занимать наименьший объем, т.-е. сжиматься, сокращаться. Это сокращение, которое, по данным П. Клемма, в свободно расположенной полоске бумаги может достигнуть 30% длины, должно быть учтено при регулировании скорости вращения отдельных валов самочерпки; иначе может случиться, что бумажное полотно не выдержит растяжения и разорвется. Степень сокращения колеблется, как известно из практики, в широких пределах, в зависимости от толщины бумаги и рода примененного волокна, и для каждого сорта бумаги относительная скорость движения отдельных частей самочерпки должна регулироваться при помощи конических ременных шкивов.

Влажное бумажное полотно обезвоживается далее капиллярным отсасывающим действием ведущих сукон, и, наконец, переводится на нагретые сушильные цилиндры. Горячие цилиндры вызывают коагуляцию целлюлозы—геля. Таким образом испаряется вода, коллоидально связанная при набухании, которая до этого не могла быть удалена ни сосунами и прессами, ни отсасывающим действием сукон. При этом, конечно, нужно избегать пересушки.

Итак, капиллярно-физические и коллоидно-химические явления являются важнейшими факторами при образовании бумажного полотна на самочерпке. Но старая поговорка бумажников гласит, что бумага делается в сущности не на бумагоделательной машине, а уже в ролле, где готовится бумажная масса. В ролле остов геля сырых растительных материалов (льняное тряпье, целлюлоза, древесная масса и т. д.). вследствие набухания и механического измельчения разделяется на свои отдельные составные части. Никакая тщательность при дегидратации (обезвоживании) бумажной массы на самочерпке не поможет, если ранее при хранении сырья и в ролле не были соблюдены надлежащие условия гидратации. Так, например, по сообщению К. Швальбе, на одной бумажной фабрике древесная масса, пролежавшая незащищенной на солнце, оказалась непригодной для приготовления жирной бумажной массы; точно также влажная, но долгое время хранившаяся целлюлоза дала бумагу с худшим просветом, чем свежая целлюлоза, непосредственно поступившая на бумажную фабрику из рядом с ней находящегося целлюлозного завода. В первом случае (древесная масса) имело место необратимое обезвоживание (*Entquellung*), во втором же случае (целлюлоза)—чрезмерное (выше максимума) набухание.

Первые систематические исследования над явлениями набухания в опытном ролле производил К. Швальбе; Р. Герцог, а также Р. Катц исследовали набухание рентгено-фотографическим путем. Набухание начинается с наружной поверхности волокна, проникает затем постепенно и во внутреннюю поверхность трубчатых пустых промежутков в волокне, по мере того, как последние освобождаются от находящихся в них воздушных пузырьков и пропитываются водой. По истечении 6—9 часов набухание достигает максимума. Если при этом одновременно производится интенсивная механическая обработка в ролле, то волокно постепенно частью превращается в однородную слизь, которая затем при сушке переходит в рогообразную массу, лишенную структуры. Эта слизь имеет большое техническое значение, так как, находясь в надлежащем количестве в волокнистой массе, она повышает крепость бумаги и пригодность ее для письма. Кроме того, высушенная слизь становится гидрофобной (водоотталкивающей) и является причиной самопроклеивания бумаги. Бумаги из сильно набухшей и размолотой массы жиронепроницаемы. Швальбе с большим успехом исследовал условия образования этой слизи. Им запатентован целый ряд способов, по которым при помощи прибавления кислот, кислых солей, волокон, содержащих инкрустирующие вещества, и т. п. средств, удается усилить образование слизи и тем самым коллоидно-химическим путем содействовать механическому размолу. Так, например, достаточно прибавить 1—3% средства для образования слизи, известного под названием «Mucigen», чтобы сильно сократить продолжительность размола.

Давно известно также свойство щелочей вызывать набухание. На основании опыта практика давно уже использовала это свойство, не отдавая себе отчета в коллоидно-химических причинах этого явления. Так, при изготовлении известных шведских бумаг «крафт» из сульфатной целлюлозы намеренно оставляют часть варочного щелока в массе, вместо обычной полной промывки. Лишь впоследствии действие щелочи нейтрализуют слабой серной кислотой. Благодаря щелочи значительно облегчается измельчение, кроме того, бумаги, приготовленные по этому способу, отличаются необыкновенной крепостью. Повидимому здесь одновременно пептизируются смоляные и жировые составные частицы полумассы, что улучшает качество бумаги.

Наибольшее набухание Швальбе наблюдал в 0,1% растворе молочной кислоты; погруженная в нее целлюлоза удерживала после отделения свободной воды при помощи центрофуги 5-кратное, по отношению к собственному ее весу, количество воды, в то время как целлюлоза, набухшая обычным путем в воде, связывает максимум полуторное количество воды. Сильно набухают целлюлозные волокна также и в слабой уксусной кислоте.

Что касается влияния электролитов, растворенных в воде, то, как удалось доказать Швальбе, для получения определенной степени размола, в присутствии даже незначительного количества солей, требуется более значительное время и больший расход энергии. Теоретически это объясняется тем, что катионы действуют коагулирующе на отрицательные электрозомы целлюлозы и тем самым вызывают коллоидно-химическое противодействие механическому измельчению.

II. Наполнение, окраска и проклейка бумажной массы.

Выше мы не принимали во внимание прибавления к бумажной массе в виде наполняющих, красящих и приклеивающих веществ.

Наполняющими веществами служат: каолин, тальк, асбестин, гипс и т. п. Здесь дело сводится к тому, чтобы эти вещества по возможности тонко суспендировать, а затем равномерно закрепить на волокне так, чтобы они не уносились со сточными водами. Эта типичная коллоидно-химическая задача до сих пор практически далеко еще не разрешена, в настоящее время потери наполняющих веществ со сточными водами еще довольно значительны. Защитные коллоиды при приготовлении наполняющих суспензий, а именно, жидкое стекло, крахмал и т. п., хотя на практике и применяются, но сущность их действия и выгодность их употребления еще мало исследованы. Мною совместно с О. Зейдерером производится систематическая работа по изучению коллоидной химии наполняющих веществ. Нужно надеяться, что нам удастся постепенно установить надежные признаки для целесообразного выбора различных наполняющих веществ в отношении их пригодности для наполнения бумажной массы.

Изучением коллоидно-химических явлений при окраске бумаг, насколько мне известно, специально никто не занимался; и в этой области нами также приступлено к соответственным исследованиям. В общем, за исключением некоторых деталей, условия здесь подобны тем, какие имеют место при крашении хлопчатобумажных тканей.

Коллоидная химия проклейки бумаги из всех коллоидно-химических проблем бумажного производства раньше и больше всех других привлекала внимание исследователей. Для того, чтобы бумага не пропускала чернила, тушь, и т. п. и чтобы написанное на ней не расплывалось, ее «проклеивают» водоотталкивающими веществами. Все применяемые для проклейки бумаги клеющие вещества: смоляной клей, животный клей, растительный клей (из льняного семени), резина, альбумин, крахмал, декстрин, вискоза, горный воск, каучук—типичные коллоиды. Для того, чтобы получить достаточно большую водоотталкивающую поверхность, необходимо привести водоотталкивающие вещества в коллоидно-дисперсное состояние. Все волокна должны обволакиваться тонкими пленками клеющих веществ, которые должны не допускать проникновения жидкости.

Больше всего подвергалась экспериментальным исследованиям, с точки зрения коллоидной химии, смоляная проклейка бумаги. Смоляное мыло, полученное варкой канифоли с содой или едким натром, разбавляется водой, образуя молоко, и в таком виде прибавляется к бумажной массе, смешивается с ней и, наконец, посредством прибавления раствора сернокислого глинозема осаждается на волокна. То, что для этой цели наиболее пригоден сернокислый алюминий, объясняется трехвалентностью его катиона. Как известно, при электролитическом осаждении отрицательных электрозомов, как и дисперсных смоляных частиц канифольного золя, степень осаждения возрастает с увеличением заряда катиона. Так например, сернокислый алюминий в одной смоляной суспензии осаждал

в 150 раз интенсивнее, чем сернокислый натрий, обладающий одновалентным катионом. Анионы действуют на смоляную суспензию пептизирующим образом. Это используется еще при варке клея прибавлением щелочи. Гидроксильный ион по отношению к дисперсной смоле играет роль стабилизатора. Поэтому при варке клея вовсе не требуется эквивалентное количество щелочи для омыления смолы, и часть смолы остается неомыленной и распределяется при растворении в воде коллоидально, в качестве так называемой свободной смолы, защищенной абиеитином натрия и гидроксильными ионами. Соли жесткости фабричной воды приводят часто к нежелательному и преждевременному укрупнению частиц свободной смолы, раньше чем она основательно промешается с волокнистой массой. На устойчивость и степень осаждаемости растворов смоляного клея оказывает влияние прибавление казеина, крахмала, декстрина, желатина, таннина и др. Минимальные изменения в ходе работы при одинаковых свойствах прибавленных материалов приводят часто к противоположным результатам; так например, казеин, в зависимости от того, когда именно он прибавлен, может почти совершенно иммунизировать против электролитической коагуляции или же, наоборот, вызвать немедленное выпадение осадков. На практике до сих пор при приготовлении смоляного клея руководствовались чисто эмпирическими данными, без знания коллоидно-химических законов, которые здесь могли бы оказаться весьма полезными.

Об осаждении сернокислым алюминием мы уже говорили. Если бы мы оставили дисперсную смолу при коллоидных размерах, то большая часть смолы ушла бы со сточными водами. Также невозможно было бы тогда соединение смоляных частиц в сплошные пленки, которые должны образоваться на сушильных цилиндрах. Осаждение глиноземом важно не только вследствие того, что вводится высокий заряд ионов алюминия, но также и потому, что при этом отщепляемая от сернокислого алюминия серная кислота нейтрализует щелочь и таким образом удаляет пептизатор, при чем стабильность смоляного клея понижается. Однако, благодаря этой нейтрализации гидролиз сернокислого алюминия, на основании закона действия масс, увеличивается, пока все ионы алюминия не перейдут в коллоидный гидрат окиси алюминия.

Является ли гидрат окиси алюминия только наполняющим веществом, которое можно было бы заменить какой-либо другой минеральной примесью, или же он играет существенную роль в процессе проклейки? Опыт показал, что другие осаждающие средства, как например, сернокислый магний, кислый сернокислый натрий или слабая серная кислота (которые, благодаря своей высокой осаждающей способности и дешевизне, казалось бы с успехом могли бы заменять сернокислый алюминий), не придают бумаге достаточно прочную проклейку, и бумага после некоторого хранения вновь «расклеивается». Это явление едва ли объясняется чисто химической теорией, которая предполагает здесь образование смолянокислого алюминия и приписывает ему клеящее действие. Смолянокислый алюминий вообще не может образоваться в роле в более или менее

значительном количестве; он мог бы получиться только благодаря реакции между ионом алюминия и анионом смоляной кислоты; но эта реакция почти не имеет места, а вместо этого образуется коллоидная смоляная кислота, частью в виде свободной, частью в виде омыленной гидролизом смолы.

Мы опять здесь встречаемся с коллоидно-химическими основами, обуславливающими необходимость применения гидрата окиси алюминия. С одной стороны частицы гидрата окиси алюминия препятствуют образованию больших сгустков смолы, содействуя тому, чтобы ее выпадение происходило по всей волокнистой массе; с другой стороны, частицы гидрата окиси алюминия проявляют также коллоидно-электрическое действие: гидрат окиси алюминия является положительным электрозомом, целлюлоза и смола—отрицательными электрозомами, которые взаимно отталкивались бы, если бы все в целом не становилось изоэлектрическим, благодаря положительному электрическому эквиваленту гидрата глинозема. Так объясняется с коллоидно-электрической точки зрения не только необходимость применения глинозема при проклейке бумаги, но и почему без солей алюминия происходит расклеивание бумаги; ибо при продолжительном хранении такой бумаги в ней создается электростатическое отталкивание одинаково отрицательно заряженных смоляных и целлюлозных частиц, при чем образуются разрывы в смоляных корках, в которые проникают чернила.

Считаю необходимым сообщить здесь вкратце относительно нескольких опытов смоляной проклейки механическим путем, при помощи коллоидных мельниц. Мною были поставлены опыты как с мельницей Плаузона, так и с новой беспрерывно действующей коллоидной мельницей Остермена. Последняя напоминает шаровую мельницу с очень большой окружной скоростью. Варка клея не потребовалась, целлюлоза и большие куски канифоли при прибавлении небольших количеств химических веществ размалывались вместе. Хрупкая смола измельчалась в мельнице до коллоидного состояния и тесно смешивалась с волокном целлюлозы; которая при этом, благодаря своей эластичности, не подвергалась «мертвому размолу». Для установления электростатического равновесия после размола добавлялся сернокислый алюминий.

Для продолжения опытов и для постановки их в большом масштабе в настоящее время отсутствуют необходимые средства. Однако, уже упомянутые выше предварительные опыты проклейки бумаги механическим путем (на которые взяты патенты) достойны внимания, хотя эта коллоидная проблема с точки зрения техники и экономики бумажного производства еще далека от окончательного разрешения.

В заключение я выражаю надежду, что мы—коллоидные химики—в будущем еще во многом будем полезны бумажникам, среди которых выдающиеся исследователи вынуждены все более отказываться от своих чисто-химических взглядов и переходить на точку зрения коллоидной химии.

Д-р Рудольф Лоренц.