

УДК 676.017.3.

А.С. Смолин, Р.О. Шабиев

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Смолин Александр Семенович окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 130 научных трудов в области изучения процессов бумажно-картонного производства, химии бумаги, использования вторичного волокна.

E-mail: smolin@gturp.spb.ru



Шабиев Руслан Олегович родился в 1985 г., окончил в 2007 г. Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант и ассистент кафедры технологии бумаги и картона СПбГТУРП. Имеет 5 печатных работ в области исследования электрокинетических свойств и испытания бумаги и картона.

E-mail: ncjob@ya.ru



ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДРЕВЕСНОЙ И ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗМОЛА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ *

В результате продолжительного размола и последующего фракционирования обнаружено первоначальное понижение, а затем некоторое повышение электрокинетического потенциала при разной плотности набивки мембраны и концентрации электролита. Выявлена зависимость электрокинетического потенциала от средней длины волокна: чем она выше, тем выше электрокинетический потенциал. Обнаружено снижение содержания карбоксильных групп при размоле и фракционировании древесной целлюлозы и незначительное повышение их содержания у фракции 200 меш хлопковой целлюлозы. Приведено авторское видение возможного строения двойного электрического слоя на целлюлозных волокнах.

Ключевые слова: целлюлоза, электрокинетический потенциал, размол, фракционирование, двойной электрический слой, карбоксильные группы.

Каждый раз при интерпретации получаемых результатов и зависимостей электрокинетических явлений гидросуспензий растительных волокон приходится сталкиваться с трудностями, связанными с необходимостью рассматривать природу этих явлений исходя только из диссоциации ионногенных групп целлюлозы, хотя образование двойного электрического слоя обусловлено действием не только этого фактора [7]. Например, О.А. Григоров [3]

* Статья является дополнением и осмыслением материала, опубликованного авторами в «Лесном журнале» [13].

© Смолин А.С., Шабиев Р.О., 2012

прямо указывает, что «...помимо ионных составляющих, в образовании двойного электрического слоя могут участвовать нейтральные молекулы, содержащие электрические диполи. Большая часть молекул содержит такие диполи, наличие которых является главной причиной ориентации молекул на поверхностях; ...благодаря наличию диполей в молекулах одной или обеих соприкасающихся фаз на различных границах раздела разности потенциалов подобного рода существуют...при соприкосновении двух фаз. Такие разности потенциалов были названы Фрейндлихом лиоэлектрическими потенциалами». Можно предположить, что необходимое распределение электронной плотности на поверхности немодифицированной целлюлозы может обеспечиваться за счет всех ее функциональных групп, а не только ионногенных.

Дипольные моменты (по абсолютной величине) основных функциональных групп целлюлозы можно расположить в следующий ряд по их возрастанию: $-\text{COOH}$ ($\mu = -2,8 \cdot 10^{-18}$) > $-\text{OH}$ ($\mu = -1,7 \cdot 10^{-18}$) > $-\text{COON}$ ($\mu = -0,9 \cdot 10^{-18}$). Принимая во внимание высокий дипольный момент гидроксильных групп, их высокое содержание в целлюлозе и зависимость электрокинетического потенциала от гидратации, можно сделать вывод, что присутствие гидроксильных групп и является основной (но не единственной!) причиной образования двойного электрического слоя. В качестве целых зарядов для возникновения разницы потенциалов должны выступать гидратированные ионы металла (Me^+) и их противоионы (Γ^-). Предлагаемое авторами строение двойного электрического слоя на поверхности целлюлозных волокон представлено на рис. 1. Исходя из этих особенностей, можно предположить, что двойной электрический слой на целлюлозных волокнах имеет сложное строение, обусловленное как поляризацией гидроксильных и других функциональных групп,

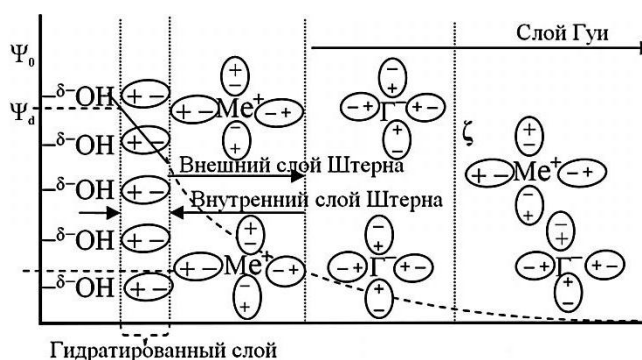


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя на немодифицированной поверхности целлюлозных волокон: ξ – электрокинетический потенциал; (+), (-) – полный положительный или отрицательный заряд; δ – частичный отрицательный заряд; OH^- – гидроксильные группы; ψ_a – поверхностный потенциал; ψ_0 – термодинамический потенциал

так и ионизацией карбоксильных или сульфоновых (при их наличии), а также возможной селективной сорбцией гидроксид-ионов, поскольку электрокинетический потенциал целлюлозы, даже с мизерным содержанием ионногенных групп, зависит от рН.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали древесные и хлопковые волокна – целлюлозу сульфатную беленую лиственничную (ЦСФАЛБ) и хлопковый линтер (линтер). Образцы дезинтегрировали и определяли степень помола. Приготовленные препараты хранили не более двух недель в закрытой пластмассовой таре в специальной холодильной камере при постоянной температуре около 6 °С.

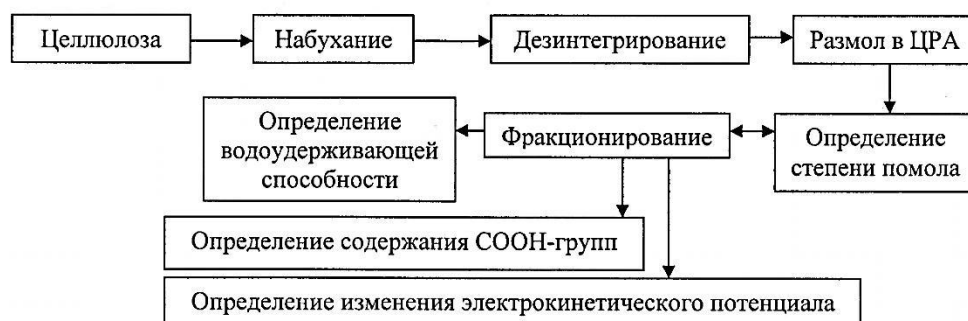


Рис. 2. Схема исследования целлюлозы

Для размла образцов использовали центробежный размалывающий аппарат (ЦРА), соответствующий стандартам DIN 54360-04 и ГОСТ 14363.4. Процедуру определения водоудерживающей способности при ускорении 3000g проводили на основе рекомендаций немецкого союза бумажников. Карбоксильные группы определяли сорбцией метиленового голубого (МГ) при разных рН и обратным алкалиметрическим титрованием по Вильсону, альдегидные группы – сорбцией 3,5,7-трифенилтеразолия (3,5,7-ТФТ), альфа-

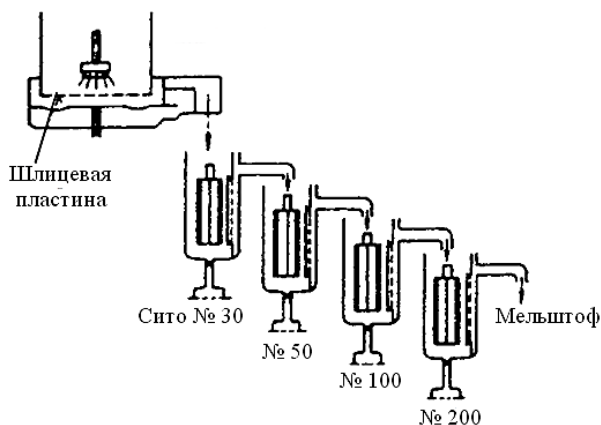


Рис. 3. Схема классификатора Бауера–МакНетта

целлюлозу – по стандартной методике [5, 13]. После размола массу фракционировали на классификаторе Бауера–МакНетта (стандарт TAPPI T233, рис. 3) в ячейках с ситами 30, 50, 100 или 200 меш (по выбору) и определяли среднюю длину волокна с помощью оптической микроскопии при увеличении $\times 100$ и на анализаторе длины волокна. Параллельно оценивали изменение электрокинетического потенциала ζ .

Электрокинетический потенциал измеряли методом потенциала протекания на стандартном оборудовании типа Magendans [12] при разной плотности ρ и проводимости X мембран. Для исключения влияния поверхностной проводимости измерения проводили при высокой концентрации электролита (0,01 и 0,02 н). Электропроводность регулировали добавлением кристаллического NaCl. В данном методе раствор передвигается под влиянием градиента давления по капиллярам волокнистой диафрагмы, сформированной между электродами измерительной ячейки. На электродах возникает ЭДС, обусловленная разностью потенциалов по обеим сторонам диафрагмы. Вычисление электрокинетического потенциала (ζ , мВ) производили в автоматическом режиме по модифицированной формуле Гельгольца–Смолуховского:

$$\zeta = K(\chi E / \Delta P),$$

где K – постоянная, включающая табличные данные о физических свойствах воды при температуре 20 °С и учитывающая конструкцию ячейки;

χ – удельная проводимость, мСм/см;

E – потенциал протекания, мВ;

ΔP – градиент давления, Па.

Результаты и их обсуждение

В исследовании использовали линтер и ЦСФАЛБ марки Gold Birch Z компании «Södra» (по данным из спецификации: средняя длина волокна – 0,91 мм; ширина волокна – 22 мкм; белизна (ИСО) – 89,5 %; экстрактивные вещества (ацетон) – 0,17 %; зола – 0,45%; pH 6,3; степень помола – 17 °ШР. Содержание COOH- и СОН-групп, а также α – целлюлозы приведено в табл. 1.

Из данных в табл. 1 следует, что, несмотря на колебания результатов определения содержания карбоксильных групп, листовая целлюлоза содержит большее их количество по сравнению с хлопковой, что связано с содержанием гемицеллюлоз, в частности глюкуронооксиана. Основными источни-

Таблица 1

Химический состав целлюлозных препаратов

Препарат	COOH-группы, определенные			СОН-группы, определенные сорбцией 3,5,7-ТФТ	α -Целлюлоза, %
	алкалиметрическим методом	сорбцией МГ			
		pH 7,0	pH 8,5		
ЦСФАЛБ	29,4	39,7	42,0*	17,6	80,9
Линтер	6,5	5,9	4,4 **	20,0	96,2

* 100 меш.

** 200 меш.

ками карбоксильных групп в древесной целлюлозе выступают глюкуроновые и галактуроновые кислоты, несравнимо меньшая доля ионногенных кислотных групп приходится на окисленный лигнин и природное содержание самой целлюлозы [11].

Изучение водоудерживающей способности. Для оценки разработки поверхности и содержания доступных гидроксильных групп определена водоудерживающая способность: линтер (100 меш) – 64 %; ЦСФАЛБ (50 меш) – 90 %; ЦСФАЛБ (100 меш) – 92 %. Полученные результаты по-казывают, что хлопковая целлюлоза имеет значительно меньшую водоудерживающую способность по сравнению с древесной. Увеличение средней длины волокна в результате фракционирования вызывает снижение этого показателя из-за разницы в степени фибрилляции и удельной поверхности в зависимости от фракции. Поскольку величина водоудерживающей способности соответствует содержанию аморфной, наиболее доступной части надмолекулярной структуры целлюлозы, то можно заключить, что хлопковая целлюлоза менее доступна химическим вспомогательным веществам, чем древесная, а с увеличением длины волокна доступность снижается.

Средняя длина волокна. Продолжительное механическое воздействие размольной гарнитуры ЦРА вызывает фибрилляцию вторичной стенки S_2 и увеличивает содержание волокнистой мелочи, снижая длину и увеличивая ширину волокна. Ранее уже отмечалось [8], что электрокинетический потенциал волокнистой мелочи и самого волокна (длинная фракция) различаются, что может быть связано с различием удельной поверхности, а также влиянием на условия проведения измерений (например, различие в структуре целлюлозных мембран). С помощью фракционирования от волокна отделяли волокнистую мелочь. Длину волокна оценивали по результатам микроскопических исследований и на анализаторе волокна. Поскольку измеряли длину фракционированной массы, то можно считать, что этот показатель является средне-взвешенной величиной.

В табл. 2 приведены данные изменения длины волокон линтера и двух фракций ЦСФАЛБ. Длина волокна листовенной целлюлозы по фракциям близка к значениям, полученным ранее при фракционировании в классификаторе Бауера–МакНетта [9]. За 200 мин размола значительно снижается средняя длина хлопковой целлюлозы (от 1,69 до 0,35 мм) за счет рубки еще на первом этапе размола и сохраняется в дальнейшем на одном уровне, хотя из-за сильного изменения поперечных размеров воло́кна стали терять свою форму. После размола и фракционирования средняя длина листовенной целлюлозы изменилась незначительно (от 0,98 до 0,81 мм), при том длина волокон фракции, задержавшейся на сетке 50 меш, больше, чем на сетке 100 меш. Таким образом, можно предположить, что волокна листовенной целлюлозы уже через 100 мин размола в ЦРА переходят в высокофибриллированное состояние, а волокна линтера начинают фибриллироваться только после укорачивания.

Таблица 2

Влияние продолжительности размола на длину (мм) целлюлозных волокон

Препарат	Фракция, меш	Продолжительность размола, мин	Длина волокон, определенная	
			оптическим микроскопом*	анализатором волокна**
Линтер				
Полуфабрикат после дезинтегрирования Размолотая масса	100	–	1,48 (0,48...3,50)	1,69
		200	0,33 (0,16...0,52)	
	200	150	0,31	0,35
		200	0,30	0,35
ЦСФАЛЬ				
Товарный продукт Неразмолотая масса	100	–	–	0,91
		–	0,99 (0,60...1,60)	0,98
Размолотая масса	50	–	1,18	–
		100	1,11 (0,60...1,60)	–
	100	150	1,10 (0,60...1,52)	–
		200	1,06 (0,50...1,35)	–
		100	100	0,86 (0,45...1,34)
	100	150	0,81 (0,48...1,35)	0,88
		200	0,81 (0,40...1,17)	0,82

* В скобках указаны min и max значения длины волокна.

** Средневзвешенная длина волокна.

Влияние продолжительности размола на содержание карбоксильных групп. В процессе размола происходит снижение содержания карбоксильных групп во фракционированных препаратах лиственной целлюлозы (рис. 4). Можно предположить, что такое явление вызвано удалением уходящих вместе с мелочью при фракционировании нецеллюлозных компонентов клеточной стенки и разрушением ее наружных слоев, которые имеют повышенное

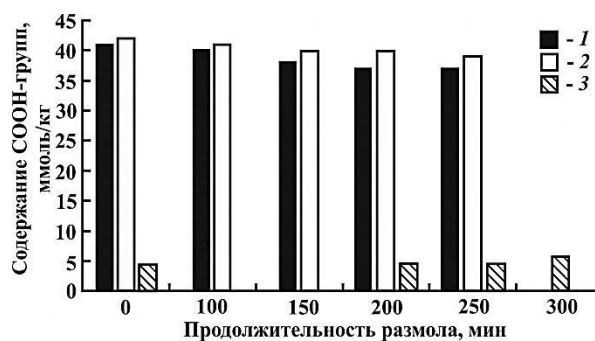


Рис. 4. Влияние продолжительности размола на содержание карбоксильных групп у разных видов фракционированных целлюлозных волокон: 1, 2 – ЦСФАЛЬ, 50 и 100 меш; 3 – линтер, 200 меш

содержание гемицеллюлоз. Например, волокнистая мелочь содержит больше гемицеллюлозы и лигнина – основных носителей кислотных ионногенных групп [12]. Наоборот, содержание карбоксильных групп волокон хлопковой целлюлозы незначительно повышается при размоле, что можно объяснить окислением макромолекул кислородом воздуха. В литературе указывается [1] на присутствие окислительной деструкции при длительном и интенсивном размоле целлюлозы. В отсутствие легкоокисляемых гемицеллюлоз реакция окисления кислородом воздуха может интенсифицироваться. Содержание карбоксильных групп определяли колориметрически сорбцией МГ по Филиппу.

Влияние фракционирования на электрокинетический потенциал.

Влияние длины волокна на электрокинетический потенциал (ξ) изучали на примере нефракционированной и фракционированной (фракции 50 и 100 меш) лиственной целлюлозы. Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что отрицательность мембраны возрастает с увеличением средней длины волокна по фракциям независимо от плотности набивки (ρ) мембраны. При одинаковой плотности тенденция сохраняется, но разница заметно сокращается. Снижение показателя при повышении ρ можно объяснить структурными особенностями мембран и возрастанием влияния поверхностной проводимости. Возрастание электрокинетического потенциала с ростом длины волокна можно объяснить большей гидратацией волокон меньшей длины.

Влияние времени размола на электрокинетический потенциал.

Зависимость электрокинетического потенциала от продолжительности размола в ЦРА фракционированной целлюлозы, показаны на рис. 5, из которого следует, что с увеличением времени размола отрицательность мембраны снижается, а затем стабилизируется и даже несколько возрастает. Представленные зависимости, исходя из формы графика и степени помола, можно разделить на два участка: i – степень помола и разработка волокон соответствуют технологическим условиям при выработке массовых видов бумаги; ii – участок продолжительного размола, на котором степень помола и

Таблица 3

Изменение электрокинетического потенциала (по Magendans) в зависимости от длины волокна ЦСФАЛБ (~0,002 н NaCl) и плотности набивки мембраны

Фракция, меш	Средняя длина волокна, мм	Электрокинетический потенциал, мВ	Плотность набивки мембраны, г/см ³
100	0,98	-45,4±0,2	0,2
		-52,6±0,7	<0,2
50	~1,18	-45,8±0,2	0,2
		-57,4±0,8	<0,2
Нефракционированная масса	0,91	-50,2±0,6	<0,2

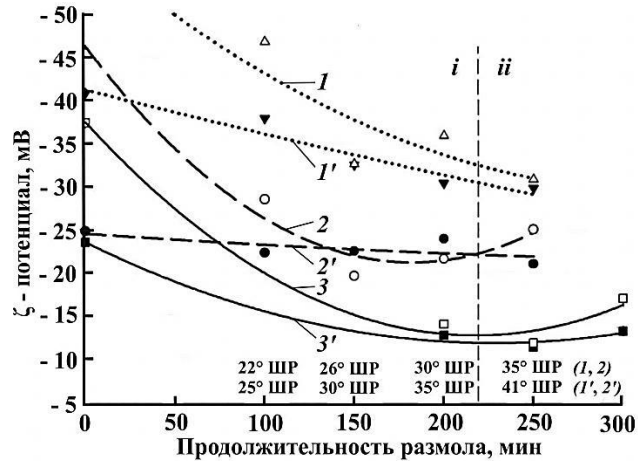


Рис. 5. Изменение электрокинетического потенциала (по Magendans) в зависимости от продолжительности размола фракционированной целлюлозы: 1, 1' – ЦСФАЛБ (0,01 н NaCl); 2, 2' – ЦСФАЛБ (0,01 н NaCl); 3, 3' – линтер (0,02 н NaCl); 1, 2 – 50 меш; 1', 2' – 100 меш; 3, 3' – 200 меш; 1, 1', 3 – $\rho < 0,2 \text{ г/см}^3$; 2, 2', 3' – $\rho = 0,2 \text{ г/см}^3$

разработка волокон выше, чем при выработке массовых видов бумаги. Последний интересен, прежде всего, с фундаментальной точки зрения. Очевидно, что увеличение степени дисперсности гидросуспензии, снижение средней длины и скорости водоотдачи связаны с происходящей в процессе размола фибрилляцией и разрывом водородных связей между целлюлозными микрофибриллами. Расширение гидратационного слоя вызывает перемещение границы скольжения в глубь диффузионного слоя, что вызывает снижение электрокинетического потенциала, а следовательно, и отрицательности мембраны.

Интересной представляется тенденция изменения электрокинетического потенциала при длительном размоле. Вне зависимости от увеличения плотности мембраны и повышения общей проводимости раствора происходит снижение ξ . Такое поведение мембран нельзя объяснить лишь недостатком учета их структурных свойств и роли поверхностной проводимости. Более того, в настоящее время невозможно с высокой точностью оценивать поверхностную проводимость на набухающих мембранах [4]. Стоит отметить, что в данном исследовании поверхностная проводимость регулировалась изменением плотности набивки мембраны и повышением общей проводимости фильтрата. Осложняет интерпретацию и то, что с увеличением продолжительности размола после фракционирования снижается содержание ионногенных кислотных групп в лиственной целлюлозе (см. рис. 4). Почти все авторы, которые занимались изучением электрокинетических явлений целлю-

лозных гидросуспензий, отмечали схожую тенденцию снижения электрокинетического потенциала на первом этапе размола, не проводя измерений при продолжительном воздействии [2, 10 и др.], т. е. выше 80 °ШР. Следовательно, они не могли фиксировать повышение ξ .

Исходя из этих представлений, изменение отрицательности мембраны под действием размола, скорее всего, определяется двумя параллельно протекающими и конкурирующими процессами: увеличением гидратации, а следовательно, снижением отрицательности потенциала (участок *i*) и ростом содержания поверхностных гидроксильных групп, что приводит к увеличению поверхностного заряда, а вслед за ним и к увеличению отрицательности электрокинетического потенциала (участок *ii*).

Таким образом, наблюдается снижение содержания карбоксильных групп при размоле и последующем фракционировании лиственной целлюлозы и увеличение этого показателя у линтера. При размоле электрокинетический потенциал снижается на первом его этапе и незначительно повышается при продолжительном воздействии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. для вузов. СПб. : СПбЛТА, 1999. 628 с.
2. Видова М., Янчиак Д., Вида М. Изучение дзета-потенциала целлюлозных волокон и влияние на него физических и химических факторов : сб. тр. / ХТФ Словацкого техн. ун-та. Братислава, 1976. С. 327–330.
3. Григоров О.Н. Электрокинетические явления: курс лекций. Л. : Изд-во ЛГУ, 1973. 200 с.
4. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсионных систем. К. : Наук. думка, 1975. 246 с.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учеб. пособие для вузов. М. : Экология, 1991. 320 с.
6. Смолин А.С., Шабиев Р.О. Комплексные исследования электроповерхностных явлений в гидросуспензиях растительных волокон // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 124–133. (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Юрьев В.И. Поверхностные электрохимические свойства древесной целлюлозы и других целлюлозных материалов // Химия древесины и целлюлозы / Под общ. ред. Н.И. Никитина. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 708 с.
8. Frankle W.E., Sheridan J.L., Arno J.N. Zeta-potential and its application to filler retention // TAPPI j. 1974. 57 (12). P. 97–100.
9. Gooding R.W., Olson J.A. Fractionation in a Bauer–McNett classifier // J. Pulp Paper Sci. 2001. 27 (12). P. 423–427.
10. Jaycock M.J., Pearson J.L. Colloidal aspects of paper formation // Svensk Pappers. 1975. 5. P. 167–171.
11. Papermaking science and technology B. 4. // Papermaking chemistry / L. Neimo (book ed.): Gullichsen J. (series ed.), Paulapuro H. (series ed.). 1999. Jyväskylä : Fapet, 1999.

12. Pat. PCT № WO 2007/045481 A2. A system and method for the determination of an electrical characteristic of a liquid / Magendans N. – 2007. 32 p.

13. *Stumm K.R.* Untersuchungen zum chemischen Wasserrückhaltevermögen und zur Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rolle von chemischen Additiven. Dissertation Dr.-Ing. Darmstadt, 2007. 177 s.

Поступила 28.06.11

A.S. Smolin, P.O. Shabiyev

St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers

Variation of Wood and Cotton Pulp Electrokinetic Potential Under Refining and Fractionating

Initial decrease of electrokinetic potential followed by certain increase of the latter as a result of long-continued refining and subsequent fractionating under the different of membrane packing and electrolyte concentration has found. The dependence of the electrokinetic potential from the average fiber length was found. It was shown that fibers longer length, have the higher the electro kinetic potential. Reduction of carboxyl groups content during refining and fractionating of wood pulp and a slight increasing its in the fraction of 200 mesh cotton pulp was found. Author's vision of the possible structure of the electric double layer on the pulp fibers has presented.

Key words: pulp, electrokinetic potential, refining, fractionating, double electrical layer, carboxyl groups.
