

УДК 541.11

*И.И. ОСОВСКАЯ, Г.М. ПОЛТОРАЦКИЙ*С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Осовская Ираида Ивановна родилась в 1942 г., окончила в 1968 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической, аналитической и коллоидной химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 90 научных трудов в области физической химии целлюлозы и ее модификации.



Полторацкий Геннадий Матвеевич родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Ленинградский технологический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической, аналитической и коллоидной химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 200 научных трудов в области термодинамики водных и неводных растворов электролитов.



ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ –ЭЛЕКТРОЛИТОВ KJ И MgSO₄ В СИСТЕМЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА-ВОДА-ЭЛЕКТРОЛИТ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Показана роль структуры воды в процессе взаимодействия с целлюлозой водных растворов KJ и MgSO₄ и ее влияние на формирование физико-химических свойств целлюлозы.

The role of water structure is shown in the process of its interaction with the pulp of water solutions KJ and MgSO₄ and its influence on forming physico-chemical properties of pulp.

Известно [2], что существуют электролиты, небольшие концентрации которых способствуют упорядочению или разрушению структуры жидкой воды, известна также и роль структуры воды в химических процессах [2, 4]. Однако только в нескольких работах [1, 3-5,8] влияние структуры жидкой воды на взаимодействие её с волокнистыми материалами. В одной

из них [8] авторы, изучая процесс крашения хлопка, «...обнаружили, что введение в воду «чужеродных» молекул, разрушающих структуру жидкой воды, способствует интенсификации процесса крашения». В работе [4] показано, что соли, нарушающие структуру воды, не изменяют, а иногда снижают содержание незамерзающей (связанной) воды в целлюлозе, тогда как структурообразующие соли дают обратный эффект, т. е. повышают критический размер пор до таких размеров, при которых вода может быть превращена в лед. Однако этот вывод не совсем убедителен, возможно, потому, что в этой работе исследования проводили при одной концентрации электролита. Поэтому остался неясным вопрос о влиянии природы и содержания электролита на формирование капиллярно-пористой структуры и гидрофильных свойств целлюлозы.

Целью данного исследования является разработка целенаправленной активации целлюлозного материала для улучшения его гидрофильных и бумагообразующих свойств водными растворами электролитов малых концентраций. В работе предусмотрен принципиально новый подход к выбору активатора, заключающийся в том, что степень активации целлюлозы водным раствором химического реагента зависит также от структуры растворителя – жидкой воды, которая определяется природой и концентрацией растворенного в ней вещества. Нам представляется это важным не только для понимания явлений, происходящих в системе целлюлоза – вода – электролит, но и для обоснованного поиска активатора целлюлозы.

В данной работе изучены гидрофильные свойства целлюлозы, активированной водными растворами KJ и $MgSO_4$. При выборе солей мы руководствовались тем, что KJ является «разрушителем» структуры воды, а $MgSO_4$ – «структурообразователем» [2, 4]. Исследуемая область концентраций – 0,00 ... 0,35 мол/л.

Использовали в основном термодинамические методы: поглощение воды целлюлозой из жидкой и газообразной фазы контролировали по энтальпиям смачивания и изотермам десорбции, структурные изменения прослеживали по измерению показателя плотности, изменение внутренней поверхности целлюлозы характеризовали методом сорбции красителя.

Тепловые эффекты процесса взаимодействия целлюлозы с водой ΔH измерены при 298 К на калориметре с изотермической оболочкой и датчиком температуры – термистором КМТ-14. Относительная погрешность измерений ± 2 %. Изотермы десорбции паров воды сняты при 298 К тензиметрическим методом, относительная погрешность ± 3 %. Измерение плотности целлюлозы проведено флотационным методом (метод градиентной колонки) [7]. Иммерсионная среда – смесь бензола и четыреххлористого углерода. Количество красителя, адсорбированного целлюлозой, определено с погрешностью ± 3 %. В качестве красителя использован прямой зеленый триазокраситель.

Образец целлюлозы для исследования опускали в водный раствор электролита, отмывали водой и отжимали на фильтре Шотта. Для калориметрических, денсиметрических исследований, а также для измерения сорб-

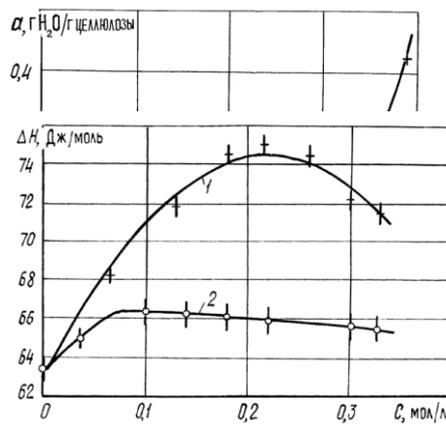
ции красителя воду окончательно удаляли методом замены растворителя последовательно этанолом, ацетоном, *n*-гептаном [6, 7]. Снятие изотерм десорбции не требовало дополнительной подготовки образцов.

Предпринятые нами в ходе исследований измерения энтальпии смачивания, плотности целлюлозы и десорбции паров воды (рис. 1–3) показали, что зависимость этих свойств от концентрации электролитов имеет экстремум, по-видимому, отражающий несколько процессов, происходящих при взаимодействии целлюлозы с водой, в которой присутствует КJ или $MgSO_4$.

Как следует из рис. 1, с увеличением концентрации КJ до 0,21 мол/л эффект достигает максимума (кривая 1), а затем несколько снижается. При этой же концентрации наблюдается экстремум и на зависимости плотности

Рис. 2. Плотность целлюлозы ρ , обработанной растворами КJ (1) и целлюлозы от $MgSO_4$ (2) различных концентраций концентрации КJ (рис. 2, кривая 1). В то же время, присутствие в воде $MgSO_4$ почти не отражается на изменении энтальпии смачивания во всей изученной нами области концентраций (см. рис.1, кривая 2), а незначительное уменьшение плотности наблюдается при концентрации $MgSO_4$ до 0,1 мол/л (рис.2, кривая 2).

На рис. 3 представлены изотермы десорбции паров воды образцами целлюлозы после обработки их водными растворами КJ, (кривая 2) $MgSO_4$ (кривая 2) и водой(кривая 3). Как следует из рис. 3, при невысоких относительных давлениях паров воды $p/p_0 < 0,6$ (где p_0 – давление насыщенного пара) водоудержание a всех образцов мало и почти одинаково. Однако по мере повышения относительного давления паров (соответственно, относительной влажности воздуха), когда начинает сказываться десорбция воды капиллярной системой моноволокна, наблю-



дается резкое увеличение водоудержания целлюлозой, обработанной водным раствором КJ. Например, при $p/p_0 = 0,975$ десорбция воды целлюлозой, набухшей в чистой воде, в 0,2-молярном растворе КJ и в 0,1-молярном растворе $MgSO_4$, соответственно составляет 0,28, 0,44 и 0,24 г H_2O /г целлюлозы.

Рис. 1. Теплоты взаимодействия ΔH целлюлозы с водой и водными растворами КJ (1) и $MgSO_4$ (2) в зависимости от концентрации C

Полученные данные позволяют сделать некоторые обобщения.

Как известно, в концентрациях соли частично сохраняется структура жидкой воды, присутствие

разрушителя изменяет соотношение количеств неассоциированной и кластерной форм воды в пользу образования большего объема менее ассоциированных молекул. Вследствие этого при взаимодействии такого раствора с целлюлозой становится возможным проникновение молекул воды в ранее недоступные тончайшие поры и капилляры целлюлозного волокна. По-видимому, только развитием капиллярно-пористой структуры целлюлозы можно объяснить увеличение водоудерживающей способности целлюлозы (рис. 3, кривая 1) и понижение ее плотности (рис. 2, кривые 1). При концентрациях соли более 0,21 моль/л первоначальная структура жидкой воды уже настолько разрушена, что начинает преобладать организующее действие ионов растворенной соли на молекулы воды, при этом, как видно из рис. 1 и 2, гидрофильные свойства целлюлозы понижаются.

В присутствии же соли – структурообразователя даже при малых концентрациях изменение соотношения количеств малоассоциированной и кластерной форм воды происходит в пользу образования последней. Поэтому, если при низких концентрациях электролита (меньших 0,1 моль/л),

Агент набухания	Концентрация раствора, мол/л	Количество красителя, адсорбированного целлюлозой, мг/г
Вода	0,0	4,2
	0,2	4,4
	0,5	4,7
	1,0	5,6
	1,5	5,2
Раствор MgSO ₄	0,1	4,2
	0,5	4,2
	1,0	4,0

поглощение воды имеет некоторую тенденцию к повышению за счет увеличения размеров пор, то дальнейшее добавление соли способствует формированию крупнопористой структуры целлюлозы без развитой субмикроскопической системы пор и капилляров. Это способствует снижению суммарного объема пор и капилляров, что отражается на теплотах смачивания (рис. 1, кривая 2), плотности (рис. 2, кривая 2), и десорбции (рис. 3, кривая 2).

Рис. 3. Изотермы десорбции паров воды *a* целлюлозой, обработанной 0,2-молярным водным раствором KJ (1) 0,1-молярным раствором MgSO₄ и водой (3) в зависимости от относительного давления паров воды p/p_0

экспериментально сделать некоторые при малых раствора, когда структура чистой воды в воде соли –

Кроме приведенных выше данных термодинамических исследований, на взаимосвязь между структурированностью раствора и свойствами целлюлозы указывает также изменение сорбционной способности целлюлозы, определенной методом сорбции прямого зеленого триазокрасителя (см. табл.).

Увеличение количества сорбируемого красителя, коррелирующего с величиной внутренней поверхности целлюлозы, тоже подтверждает положение о развитии субмикроскопической структуры целлюлозы при набухании ее в H_2O в присутствии соли – разрушителя.

Взаимосвязь между структурой раствора и его действием на целлюлозу, установленная в работе [4] и в наших исследованиях на примере двух солей, предполагает возможность направленного поиска химического реагента, небольшие добавки которого способствовали бы формированию структуры целлюлозы в условиях реальной технологии получения бумаги. Кроме того, для улучшения связеобразующей способности целлюлозного волокна желательно, чтобы выбранный реагент содержал группы, способные к образованию водородных связей с макромолекулами целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. -М.: Мир,1979.- 567 с.
[2]. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. - Л.: Химия, 1976. - 328 с. [3]. Рейзиньш Р.Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон.- Рига: Зинатне, 1987. - 208 с. [4]. Роулэнд С. Вода в полимерах. - М.: Мир, 1984. - 555 с. [5]. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно - бумажном производстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1980. - 248 с. [6]. Ossovskaja I.I., Poltoratsky G.M.// Abstracts of VI-th ECIS Conference, Graz, Austria, 1992. - P.43. [7]. Ossovskaja I.I., Poltoratsky G.M., Uliashenko I. A. // Colloid & Polymer Science. - 1993. - Vol. 93.- P.85. [8]. Sivaraja // Colourage. -1987- Vol. 34, № 15.- P.15-20.

Поступила 25 апреля 1997 г.