

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

01 [2009]

■ Вспоминая PAP FOR – Russia 2008...

■ Нам дан еще один (?) шанс.

■ Обзор рынка.

■ Кто самый большой?

■ Проект "СТЕР" – старт дан.

■ "ГОТЭК" продолжает...

■ Новости технологии.

■ Информация от зарубежных поставщиков.

■ Селенгинск: как это было.

■ И снова о Китае.

Агрегативная и седиментационная устойчивость водных дисперсий микрокристаллической целлюлозы в растворах нитрата, хлорида и сульфата алюминия

П.М. Мосур, аспирант,
А.В.Лоренцсон, к. х. н.,
Ю.М.Чернобережский, д. х. н.
СПб ГТУРП

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) — одно из наиболее перспективных производных целлюлозы — важнейшего растительного полимера. Получаемая из природной целлюлозы в условиях контролируемой гидролитической деструкции, МКЦ обладает уникальной способностью образовывать гели при ее диспергировании в воде в условиях сдвиговых напряжений.

Широкое применение этого вида продукции в различных сферах экономики [1, 2] ставят ее по объему продаж в один ряд с другими многотонажными видами продукции. В фармацевтической промышленности МКЦ используется как носитель химических веществ — при производстве таблетированных форм медицинских препаратов, так как она обладает высоко развитой поверхностью и высокой адсорбционной способностью. Способность МКЦ в воде создавать стабильный коллоидный гель нашло применение в косметической промышленности при производстве кремов.

В пищевой промышленности МКЦ вводят в состав пищевых продуктов в качестве инертной добавки. В хлебопечении это приводит к снижению расхода основных ингредиентов, входящих в рецептуру теста, и уменьшению калорийности готовой продукции. Добавление небольших количеств МКЦ в холодный десерт (холодное молоко, мороженое) позволяет сохранять его потребительские свойства в течение длительного периода времени. С помощью этой добавки замедляется рост кристалликов льда.

МКЦ нашла применение и в керамической промышленности, так как добавление ее к сырой глине после обжига увеличивает прочность заготовок. При обжиге такой заготовки МКЦ выгорает, образуя белый остов, который является критерием оценки качества керамических изделий.

МКЦ применяется в лакокрасочной промышленности, так как гели на ее основе при высыхании образуют очень плотную структуру ($1,52 \text{ г/см}^3$). При пиролизе такого препарата образуется прочная структура аналогичная структуре графита.

МКЦ изготавливают как из хлопковой, так и из древесной целлюлозы [2–4]. Преимущество хлопкового сырья (перед древесным) — более высокая сте-

пень кристалличности, что обуславливает повышенный выход МКЦ. Степень кристалличности МКЦ после гидролиза составляет 80 % для хлопковой МКЦ и 65–70 % — для древесных МКЦ [2].

МКЦ состоит из отдельных высококристаллических агрегатов, содержащих сотни и тысячи макромолекул.

Получение МКЦ осуществляется в два этапа. На первом целлюлозу превращают в препарат с предельной степенью полимеризации. Для этого ее подвергают гидролизу в кислотах, благодаря чему аморфные фракции целлюлозного волокна разрушаются.

На втором этапе механическим измельчением производят разделение высококристаллической целлюлозы с предельной степенью полимеризации на отдельные кристаллические агрегаты.

Именно широким применением МКЦ в различных отраслях промышленности обусловлена актуальность исследования устойчивости ее водных дисперсий. Цель данной работы — исследование агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий МКЦ в растворах нитрата, хлорида и сульфата алюминия в широком интервале их концентраций (1×10^{-5} — 2×10^{-3}) моль/л и pH [2–11].

В качестве объекта исследований агрегативной и седиментационной ус-

тойчивости водных дисперсий МКЦ в растворах солей алюминия нами использована МКЦ из хлопковой целлюлозы, выпускаемой в городе Бийске Алтайского края.

Из исходного полидисперсного порошка с размером частиц (1-50) мкм путем его диспергирования в дистиллированной воде и дальнейшего отстаивания была выделена фракция частиц с размером менее 15 мкм, которую далее использовали для приготовления исходных разбавленных водных дисперсий МКЦ в растворах солей алюминия. Регулировка pH производилась растворами азотной кислоты (HNO_3), соляной кислоты (HCl), серной кислоты (H_2SO_4) и раствором едкого натра (NaOH).

Методом фотометрии с использованием спектрофотометра СФ-46 ($\lambda=540$ нм), определялись оптическая плотность исходной системы (D_0) и ее оптическая плотность через 30 минут отстаивания (D_{30}).

На основании полученных данных вычислялась величина относительно-го изменения оптической плотности $(\Delta D_{\text{отн}})_{30} = D_0 - D_{30} / D_0$, характеризующая агрегативную и седиментационную устойчивость системы при различных значениях pH и концентрациях солей алюминия. На **рис. 1-3** представлены зависимости $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ от pH при различных концентрациях солей алюминия.

Как следует из **рис. 1-3**, в отсутствие солей алюминия (кривые 1) дисперсия МКЦ агрегативно устойчива во всем исследованном интервале pH, включая область изоэлектрического состояния, которая находится независимо от вида аниона при значении pH 3,2 [5]. Для объяснения наблюдаемой устойчивости привлечены опубликованные нами ранее данные по зависимости ζ — потенциала частиц МКЦ от pH, а также результаты расчета энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними по классическому варианту теории Дерягина-Ландау-Ферве-Овербека, учитывающему только электростатическую и молекулярную составляющих [5].

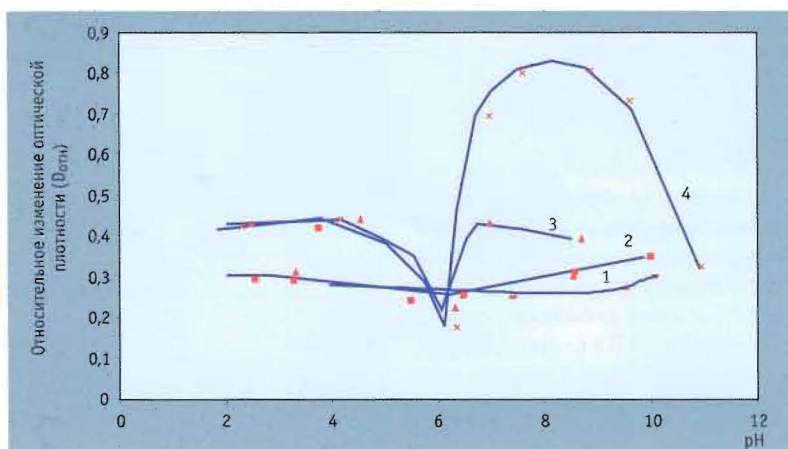


Рис. 1. Зависимость $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ водной дисперсии МКЦ от pH в растворах AlCl_3 с концентрацией (моль/л): 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$ и 4 — 10^{-3}

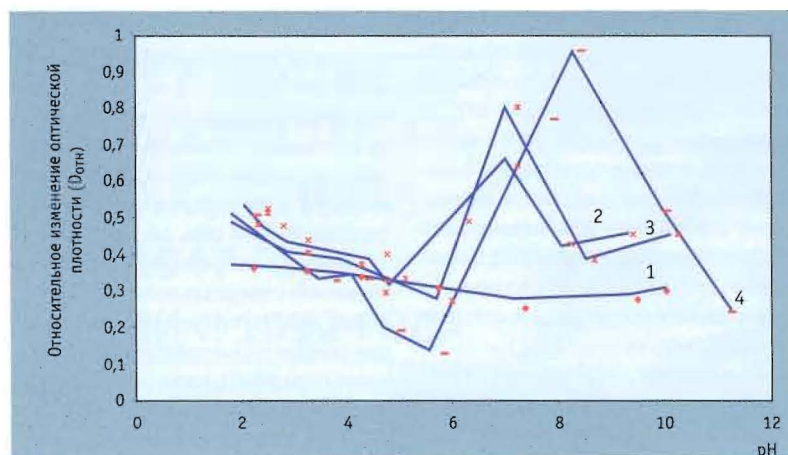


Рис. 2. Зависимость $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ водной дисперсии МКЦ от pH в растворах $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией (моль/л): 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$ и 4 — 10^{-3}

Как показали расчеты в области pH (11 — 5) на кривых энергии взаимодействия частиц существуют высокие энергетические барьеры, составляющие сотни и десятки единиц кТ, обеспечивающие наблюдаемую экспериментально агрегативную устойчивость водной дисперсии МКЦ.

При pH 2,8 и pH 2,1 величины энергетического барьера составляют, соответственно, 2 и 0 кТ и формально не могут объяснить агрегативную устойчивость дисперсии МКЦ. Наблюдаемая экспериментально агрегативная устой-

чивость в этом случае обусловлена высокой гидрофильностью частиц МКЦ и существованием положительной структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, возникающей при перекрывании граничных слоев воды, окружающих гидрофильные частицы МКЦ. К сожалению, она не может быть рассчитана, так как в литературе отсутствуют данные для МКЦ по константам, характеризующим эти взаимодействия.

При введении солей алюминия, при всех исследованных концентрациях солей, изоэлектрическая точка МКЦ

смещается с pH 3,2 до pH 3,8 [5], что свидетельствует о специфической адсорбции ионов алюминия в этой области pH. Наблюдаемое при этом увеличение величины $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ свидетельствует об уменьшении агрегативной устойчивости дисперсии МКЦ. На основании этих данных можно сделать вывод, что гидрофильность частиц МКЦ в этой области pH уменьшается при адсорбции ионов алюминия.

В области pH 6 в случае $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и AlCl_3 особенно при концентрации (2×10^{-3}) моль/л величины $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ оказываются более низкими, чем в отсутствие солей алюминия (рис. 1 и 2 кривые 3 и 4), что формально соответствует увеличению устойчивости первоначально устойчивой дисперсии МКЦ. Такой необычный, на первый взгляд, результат может быть объяснен началом образования фазы положительно заряженных частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, их частичной гетерокоагуляцией с частицами МКЦ, которые приобретают положительный заряд и остаются по-прежнему агрегативно устойчивыми. Появление в системе, помимо МКЦ, дополнительных частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, приводит к возрастанию величины D_{30} и, следовательно, к уменьшению $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$.

Дальнейшее увеличение pH ($\text{pH} > 6$) в случае $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и AlCl_3 , а для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и при $\text{pH} > 4$ приводит к резкому возрастанию величины $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$, увеличивающейся по мере роста концентрации солей алюминия. Это возрастание свидетельствует о значительной потере как агрегативной, так и седиментационной устойчивости системы, обусловленной прохождением интенсивной гетерокоагуляции первоначально отрицательно заряженных частиц МКЦ с выделяющимися положительно заряженными частицами $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Появление максимумов на кривых $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ от pH, положение которых зависит от концентрации введенного электролита, обусловлено приближением к изоэлектрическому состоянию выделяющихся частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые, согласно литературным данным,

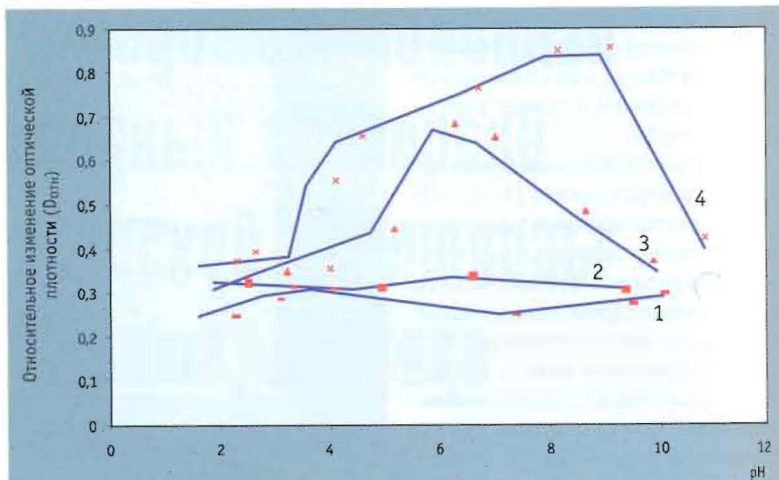


Рис. 3. Зависимость $(\Delta D_{\text{отн}})_{30}$ водной дисперсии МКЦ от pH в растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией (моль/л): 1 – 0; 2 – 10^{-5} ; 3 – 10^{-4} и 4 – 10^{-3}

находятся при pH (7–8) [6]. В этой области pH образуются наиболее крупные незаряженные частицы гидроксида алюминия, гетерокоагуляция которых с частицами МКЦ, приводит к наименьшей агрегативной устойчивости системы МКЦ — соль алюминия.

При дальнейшем увеличении pH и появлении отрицательного заряда на частицах $\text{Al}(\text{OH})_3$ процесс гетерокоагуляции замедляется и практически прекращается при $\text{pH} \approx 11$, когда весь алюминий в системе находится в анионной форме AlO_2^- , не обладающей коагулирующей способностью по отношению к отрицательно заряженным частицам МКЦ [7].

Следует отметить, что эффект потери агрегативной устойчивости в наиболее широкой области pH [4–9] наблюдается в случае введения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Этим может быть объяснено широкое применение на практике при производстве различных видов бумаги в качестве коагулянта именно сульфата алюминия, а не других его солей.

Авторы приносят благодарность профессору Э.Л. Акиму за просмотр рукописи и обсуждение полученных результатов.

Список литературы.

1. Целлюлоза и ее производные под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. — М.: Мир, 1974, т. 2, с. 412–423.

2. Филипп Б., Штеге Х.-Х. Влияние различных параметров реакции на гетерогенный гидролитический распад целлюлозы при получении микрокристаллического целлюлозного порошка. — Химия древесины, 1976, № 2, с. 3–9.

3. Кузнецова С.А., Данилова В.Г. Микрокристаллическая целлюлоза из древесины березы. — Вестник КрасГУ, 2004, № 2, с. 64–68.

4. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. Феноменологическая модель тонкого строения нативной целлюлозы (на основе исследований гетерогенной гомогенной деструкции). — Химия древесины, 1984, № 6, с. 23–25.

5. Мосур П.М., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В. Электроповерхностные свойства дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах хлорида, сульфата нитрата алюминия. — Коллоидный журнал, 2008, т. 70, № 5, с. ...

6. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxocomplex systems. — Chemical Reviews, 1965, v. 65, p. 183.

7. Назаренко В.А., Анотоневич В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979, с. 57.