

УДК 676.017

Е.С. Николаев¹, И. Каянто¹, А.С. Смолин², Д.С. Казымов², Е.В. Мещеряков¹¹Лаппеенранский технологический университет (Финляндия)²С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Николаев Егор Сергеевич родился в 1984 г., окончил в 2006 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант Лаппеенрантского технологического университета. Имеет 3 печатные работы в области электрокинетических свойств бумажной массы, флокуляции, формовочных свойств бумаги.

E-mail: egor.n@mail.ru



Иско Каянто родился в 1960 г., окончил в 1985 г. Хельсинкский технологический университет, доктор технических наук Хельсинкского технологического университета, профессор, менеджер по развитию технологии UPM-Kymmene OY. Имеет более 15 печатных работ в области исследования физики бумаги, картона, технологического контроля и анализа.

E-mail: isko.kajanto@lut.fi



Казымов Дмитрий Сергеевич родился в 1987 г., окончил в 2009 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, младший научный сотрудник СПбГТУ РП, магистр Лаппеенрантского технологического университета.

E-mail: kazymov_d@mail.ru



Мещеряков Евгений Владимирович родился в 1984 г., окончил в 2009 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, заканчивает двойную магистратуру в СПбГТУРП и Лаппеенрантском технологическом университете. Область научных исследований – заряд целлюлозного волокна и методы его исследований.

E-mail: evgeny.meshcheryakov@gmail.com



ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН И ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ*

Установлено, что увеличение степени помола образцов различных видов целлюлозы приводит к снижению абсолютного значения ζ -потенциала, увеличению катионной потребности и поверхностного заряда волокон у всех образцов.

Ключевые слова: ζ -потенциал, проводимость, заряд волокон, электрокинетические свойства, размол, общий заряд, катионная потребность.

Введение

Размол – механический процесс, при котором волокна в водной среде испытывают расщепляющие и режущие воздействия. Цель размола – структурные изменения клеточной стенки волокна посредством применения механической энергии. Изменения, протекающие в процессе размола, можно разде-

лить на две группы: первичные (внешнее и внутреннее фибриллирование, укорочение волокна, образование мелкой фракции, структурные изменения, микросдавливание, скручиваемость и освобождение химических компонентов) и вторичные (объединяют все остальные эффекты и изменения свойств волокна, которые происходят в процессе размола) [1, 4, 7, 10].

* Работа выполнена при финансовой и научно-технической поддержке UPM-Kymmene OY и International Doctoral Programme in Pulp and Paper Science and Technology (PaPSaT).

Электрокинетические свойства и заряд волокон и волокнистых суспензий играют важную роль при дозировке химических реагентов в мокрой части БДМ. Было показано, что заряд волокна влияет на его набухание, гибкость и степень ороговения, а также на степень обезвоживания в прессовой части БДМ, оптические, макроструктурные и прочностные свойства бумажного листа [13, 17].

Волокна целлюлозы, суспендированные в воде, обладают отрицательным зарядом. Это, главным образом, объясняется ионизацией ОН-групп гемицеллюлоз и лигнина. В волокнах, используемых в ЦБП, представлено множество групп, способных к ионизации, однако только карбоксильные группы ионизируются в нейтральной и слабокислой средах. В случае использования полуфабрикатов, полученных с сульфитными варочными растворами, ионизируются также и группы сульфоновых кислот [8, 9, 14, 16, 18]. Другие возможные причины существования заряда на поверхности целлюлозных волокон – это адсорбция ионов из водной среды и ориентация диполей воды [3].

Число групп, несущих заряд, зависит от природы волокон, способа варки и продолжительности отбелки, а также от механической обработки (размола). Например, известно, что сульфатная целлюлоза лиственных пород древесины обладает большим зарядом, чем сульфатная целлюлоза хвойных пород (по причине более высокого содержания глюкуронооксиана у лиственных) [11]. Заряд целлюлозных волокон имеет тенденцию к снижению во время сульфатной варки и последующей отбелки. Это происходит по причине растворения и удаления полисахаридов [15]. Поверхност-

ный заряд волокон увеличивается во время размола, это обусловлено ростом площади поверхности волокон. Размол как бы «открывает» волокна, делая доступными заряженные группы внутренней структуры. Известно, что процесс размола изменяет поверхностный заряд волокон, при этом общий заряд остается прежним [3].

Несмотря на то, что проблема влияния процесса размола на электрокинетические свойства волокон довольно широко представлена в литературе, существует ряд спорных вопросов. Это объясняется отсутствием общего, прямого и стандартизованного метода для измерения электрокинетических свойств. Яркий пример разногласий по этому вопросу в литературе – влияние размола на ζ -потенциал волокон. К. Ниши с соавторами в своих работах указывают, что электроотрицательность ζ -потенциала возрастает с увеличением степени помола [15]. Однако Ф. Карраско с соавторами обнаружили, что ζ -потенциал не изменяется существенно по мере увеличения степени помола [7]. М. Хуббе утверждает, что ζ -потенциал в некоторых случаях становится менее отрицательным в результате размола [12]. А.С. Смолин в своих работах также подтверждал снижение абсолютного значения электрокинетического потенциала с ростом степени помола [2, 3, 19]. Эти разногласия объясняются различием в способах измерения ζ -потенциала (электрофорез, потенциал протекания), таким образом их результаты не могут коррелировать друг с другом.

Целью данной работы было изучение влияния размола на электрокинетические свойства волокон и волокнистых суспензий различных видов целлюлозы.

Экспериментальная часть

При выполнении данной работы были использованы сульфатные белевые волокнистые полуфабрикаты: хвойные (сосна) и лиственные (береза и эвкалипт).

Волокна каждого полуфабриката были размолоты на лабораторной мельнице в соответствии со стандартом (SCAN-C 25:76) до 20, 30, 40, 60, 70 и 80 °ШР. Для изучения влияния процесса размолота на поверхностный заряд волокон определяли электрокинетический потенциал методом измерения потенциала протекания на системе ζ-Потенциал (SZP 06 BTG Müttek GmbH) и на Delsa 440SX ζ-потенциал-анализаторе (измерение электрофоретической подвижности с помощью лазерного анализатора, в основе которого лежит эффект Доплера). При пятикратном измерении ζ-потенциала каждого образца поддерживали постоянную температуру, рассчитывали средний результат и определяли стандартное отклонение. Проводимость и pH образцов определяли на лабораторных pH- и кондуктометрах, заряд волокон – на анализаторе заряда частиц (Particle Charge Detector) посредством полиэлектролитического титрования. Для определения заряда использовали два метода.

В первом методе сильно разбавленную волокнистую суспензию и фильтрат суспензии оттитровывали прямым титрованием со стандартным титрантом – 0,001 Н раствором полидадмака (PolyDADMAC – полидиаллилдиметиламмоний хлорид; молекулярная масса $M_M = 107\ 000$ г/моль; заряд 0,00619 экв/г). Таким образом определяли катионную потребность как фильтрата (заряд коллоидных и растворенных частиц), так и общую (волокон, коллоидных и растворенных частиц):

$$КП_{\text{фильтрата}} = \frac{V_{\text{титр}} CD_{\text{титр}}}{V_1}; \quad (1)$$

$$КП_{\text{общая}} = \frac{V_{\text{титр}} CD_{\text{титр}}}{V_2}, \quad (2)$$

где $КП_{\text{фильтрата}}$ – катионная потребность фильтрата (заряд коллоидных и растворенных частиц), мк-экв/л;

$КП_{\text{общая}}$ – общая катионная потребность (заряд волокон + заряд коллоидных и растворенных частиц), мк-экв/л;

$V_{\text{титр}}$ – объем полидадмака, пошедший на титрование, мл;

$CD_{\text{титр}}$ – концентрация заряда полидадмака, $CD_{\text{титр}} = 1$ мк-экв/л;

V_1 – объем оттитрованного образца фильтрата, $V_1 = 10$ мл;

V_2 – объем оттитрованного образца суспензии, $V_2 = 10$ мл.

После каждого титрования концентрацию волокон в образце определяли фильтрованием на бумажном фильтре с последующей сушкой и взвешиванием. По результатам титрования фильтрата и суспензии и определения концентрации волокон в образцах рассчитывали катионную потребность волокон в суспензии:

$$КП_{\text{волокна}} = \frac{КП_{\text{общая}} - КП_{\text{фильтрата}}}{C}, \quad (3)$$

где $КП_{\text{волокна}}$ – катионная потребность волокна в расчете на 1 г абсолютно сухого волокна, мк-экв/г;

C – концентрация волокна в суспензии, г/л.

Так как полидадмак, используемый как титрант, имеет достаточно

большую ММ (10 7000 г/моль), то его молекулы не могут проникать во внутреннюю структуру волокна и реагировать с кислотными группами. Таким образом, $KП_{\text{волокна}}$ грубо можно считать поверхностным зарядом волокон.

Во *втором методе* было применено обратное титрование, при котором количество адсорбированных полиэлектролитов определяли титрованием избыточного количества полимера стандартным титрантом. Перед адсорбцией полиэлектролитов образцы целлюлозы были предварительно обработаны по следующей схеме.

В целях удаления ионов металлов образцы каждой целлюлозы (при концентрации волокна в суспензии 1 %) промывали 0,01 М раствором HCl и размещали на магнитной мешалке в течение 30 мин при pH 2. Затем целлюлозу промывали дистиллированной водой до удельной электрической проводимости 5 мкСм/см и pH 7. Далее образцы целлюлозы переводили в натриевую форму промывкой 0,001 М раствором гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$) и выдерживали в данном электролите 10 мин. Затем pH повышали до 9 промывкой 0,1 М раствором NaOH и выдерживали в нем 30 мин. Заключительной стадией обработки была промывка образцов целлюлозы дистиллированной водой до поверхностной проводимости 5 мкСм/см и pH 7.

Количество адсорбированного полиэлектролита определяли титрованием избыточного количества полимера (который не адсорбировался на волокне) с анионным титрантом. Далее заряд волокон находили экстраполяцией к нулевой концентрации полимера участка кривой с неизменной равновесной концентрацией. На рис. 1 представлен пример изотермы адсорбции и принцип определения количества адсорбированного полиэлектролита.



Рис. 1. Кривая адсорбции (А – количество адсорбированного полимера [19])

Для определения поверхностного заряда использовали полидадмак с высокой ММ (200 000...350 000 г/моль) и зарядом 0,00619 экв/г, для определения общего заряда волокна – полибрен (гексадиметрина бромид) со сравнительно небольшими ММ (8 000 г/моль) и зарядом (0,00535 экв/г). В целях построения изотерм адсорбцию проводили при пяти различных концентрациях полиэлектролитов (полидадмак – 60, 80, 100, 150 и 200 мг/л; полибрен – 80, 100, 140, 180 и 220 мг/л) [11, 19].

Результаты и их обсуждение

Как показал обзор литературных данных, поверхностная проводимость волокнистой суспензии имеет существенное влияние на результаты измерений ζ -потенциала [20]. Так как при увеличении степени помола был отмечен рост проводимости волокнистой суспензии, было принято решение проводить измерения как со стабилизацией проводимости, так и без нее. Проводимость образцов поддерживали на постоянном уровне (150 мкСм/см), добавляя 0,01 М раствор хлорида калия (KCl). Данный прием не только позволил свести на нет вклад проводимости в электрокинетический потенциал, но и оценить его путем сравнения данных измерений со стабилизацией и без нее.

Как следует из рис. 2 и 3, существует тенденция к уменьшению ζ -потенциала по мере увеличения

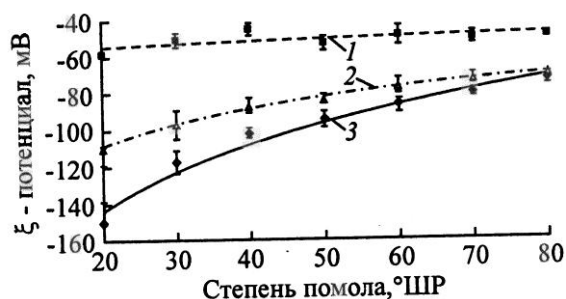


Рис. 2. Влияние процесса размола на ζ -потенциал различных волокнистых суспензий при отсутствии стабилизации поверхностной проводимости: 1 – сосна, 2 – береза, 3 – эвкалипт

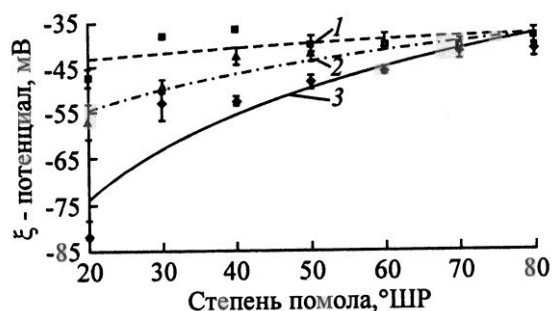


Рис. 3. Влияние процесса размола на ζ -потенциал различных волокнистых суспензий при постоянной поверхностной проводимости 150 мкСм/см (см. обозначения на рис. 2)

степени помола. Это можно объяснить несколькими причинами. При размоле, во-первых, происходит растворение гемицеллюлоз, имеющих большое количество карбоксильных групп (ответствующих за отрицательный заряд волокон, суспендированных в воде), т. е. увеличивается заряд суспензии и уменьшается поверхностный заряд волокна, во-вторых – расширяется гидратационный слой, что ведет к снижению ζ -потенциала. Немаловажным фактором является то, что количество лигнина и экстрактивных веществ во внутренних слоях волокна меньше, чем во внешних (в S2 по сравнению со слоями P и S1) [12].

Другими словами, при размоле открываются новые поверхности волокон с меньшим количеством «заряженных» групп. Немаловажным фактором, влияющим на электрокинетический потенциал и поверхностную про-

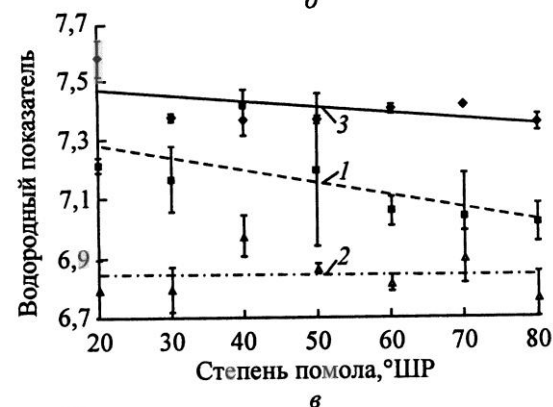
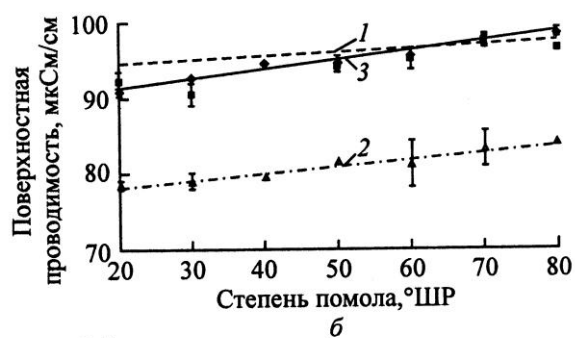


Рис. 4. Влияние процесса размола на ζ -потенциал, измеряемый по принципу электрофоретической подвижности (а), поверхностную проводимость (б), рН (в) и катионную потребность (заряд волокон) (г) различных волокнистых материалов (см. обозначения на рис. 2)

водимость волокон, служит плотность набивки целлюлозной диафрагмы (пористость волокнистого фильтрующего слоя на сетке электрода). Во время размола происходит фибрилляция, укорочение волокна и образование фракции волокнистой мелочи, что ведет

к уменьшению пористости волокнистой пробки (увеличению плотности набивки). Гонзалез-Фернандес с соавторами [8] обнаружили, что с увеличением плотности набивки целлюлозной диафрагмы поверхностная проводимость имела тенденцию к увеличению, а электрокинетический потенциал уменьшался.

Так как предел обнаружения прибора Delsa 440 составляет от 10 нм до 30 мкм, то он может измерять ζ -потенциал коллоидных и растворенных веществ. На рис. 4, а видно, что ζ -потенциалы эвкалипта и березы под влиянием размола не изменились. Эти данные согласуются с результатами, полученными Карраско с соавторами [5]. Однако для образцов сосны заметна слабая тенденция к уменьшению абсолютного значения ζ - потенциала. Этот факт может быть объяснен реадсорбцией гемицеллюлоз из фазы раствора на поверхность волокна.

Результаты, представленные на

рис. 4, б, показывают, что повышение степени помола является причиной увеличения проводимости волокнистой суспензии. Данная тенденция объясняется ростом концентрации ионов в растворе за счет высвободившихся и перешедших в раствор химических компонентов (гемицеллюлозы, лигнин, остаточные химикаты варки и отбели). Также следует учесть влияние плотности набивки целлюлозной диафрагмы на проводимость (см. приведенные выше объяснения). Как показал Мартин Хуббе [20], увеличение проводимости волокнистой суспензии имеет обратное влияние на ζ -потенциал.

Из рис. 4, в видно, что в процессе размола волокнистой суспензии рН смещено в более кислую область, особенно для образцов сосны и эвкалипта. Причиной этому послужило увеличение количества кислотных групп, которые были высвобождены из волокон и перешли в фазу раствора.

Значения поверхностного и общего зарядов различных образцов целлюлозы

Образец	Заряд, мк-экв/г		Соотношение зарядов
	поверхностный*	общий**	
Сосна:			
20 °ШР	22,6	70,1	0,322
40 °ШР	27,5	67,5	0,407
60 °ШР	34,4	70,1	0,491
Береза:			
20 °ШР	24,2	70,2	0,345
40 °ШР	47,9	72,5	0,661
60 °ШР	64,1	73,5	0,872
Эвкалипт:			
20 °ШР	41,2	93,0	0,443
40 °ШР	53,1	88,7	0,599
60 °ШР	70,4	87,9	0,801

*Адсорбция полиадамак (ММ = 200 000...350 000 г/моль).

**Адсорбция полибрена (ММ = 8 000 г/моль).

На рис. 4, г для всех образцов ярко выражена тенденция к увеличению катионной потребности с ростом степени помола. Эта тенденция объяс-

няется тем фактом, что при размоле все больше и больше поверхностей становятся доступными, следовательно, все большее количество заряжен-

ных групп внутренней структуры делаются реакционноспособными. Также наблюдается разница между зарядами различных видов целлюлозы. Заряд образцов целлюлозы из сосны и березы практически одинаков, однако у эвкалипта он выше. Это объясняется различиями в химическом составе целлюлоз и организации производственных процессов.

В таблице представлены результаты определения поверхностного и общего зарядов волокна обратным титрованием. Полученные результаты позволяют сделать выводы, что поверхностный заряд увеличивается с повышением степени помола, однако общий заряд при этом не изменяется; общий заряд волокон примерно в 2–3 раза больше поверхностного заряда; поверхностный заряд образцов из листовых пород выше, чем из хвойных.

Выводы

Очевидно, что размол существенно влияет на электрокинетические свойства волокон и волокнистых суспензий. Так как изменения, которые происходят с электрокинетическими свойствами, достаточно сложные, они не могут быть оценены посредством лишь одного принципа измерения. Сравнение данных различных методик дает более информативную картину.

Таким образом, на основании эксперимента установлено:

по мере увеличения степени помола для всех испытуемых образцов имеет место снижение абсолютного значения ζ -потенциала как при стабилизации проводимости до постоянного уровня 150 мкСм/см, так и без нее;

повышение проводимости снижает абсолютное значение ζ -потенциала; даже при фиксируемой проводимости отмечена тенденция к его уменьшению;

ζ -потенциал образцов березы и эвкалипта, измеряемый посредством электрофоретической подвижности (потенциал коллоидных и растворенных веществ), существенно не изменяется по мере повышения степени помола; для образцов сосны существует слабая тенденция к уменьшению абсолютного значения ζ -потенциала, которая объясняется реадсорбцией полимеров из раствора на поверхность волокон;

имеет место увеличение проводимости и кислотности волокнистой суспензии по мере повышения степени помола, что связано с высвобождением и переходом в раствор химических веществ из внутренних слоев волокна (гемицеллюлозы, остаточный лигнин и химикаты процессов варки и отбелки);

для всех испытуемых образцов существует тенденция к повышению катионной потребности волокон по мере увеличения степени помола, что связано с ростом поверхности волокна за счет «открытия» внутренней структуры; это в свою очередь делает большее количество карбоксильных групп доступными;

при увеличении степени помола поверхностный заряд волокон возрастает, а их общий заряд остается неизменным; значение общего заряда примерно в 2,5–3 раза больше поверхностного;

по величине заряда исследуемые древесные породы можно расположить в порядке убывания: эвкалипт, береза, сосна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. М.: Школа бумаги, 2006. С. 36–39, 382–384.
2. Смолин А.С. Межволоконные связи и макроструктура бумаги и картона: Авреф. дис. ... д-ра техн. наук. 1999. 23 с.

3. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яркола П. Исследование зета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 177–184.
4. A Critical Review of Current Theories for the Refining of Chemical Pulps: Members of the Institute of Paper Chemistry. Report Three. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 1981. P. 9. (Available on the internet: <https://smartech.gatech.edu/bitstream/1853/2607/1/tps-146.pdf>).
5. Carrasco F., Mutje P., Pelach M.A. Refining of Bleached Cellulosic Pulps: Characterization by Application of the Colloidal Titration Technique // Wood Science and Technology. 1996. 30. P. 227–236.
6. Davison R.W. Electrokinetic Effects in Papermaking Processes // Tappi Journal. 1974. Vol. 57, N 12. P. 85–89.
7. Geirtz H.W. The Influence of Beating on Individual Fibres and the Causal Effects on Paper Properties // Fundamental Concepts of Refining: International Symposium, Appleton, Wisconsin, September 16–18, 1980. P. 87–92.
8. Gonzales-Fernandez C.F., Espinosa-Jimenez M., Gonzalez-Caballero F. The Effect of Packing Density of Cellulose Plugs on Streaming Potential Phenomena // Colloid and Polymer Science. 1983. 261. P. 688–693.
9. Herrington T.M., Petzold J.C. An Investigation into the Nature of Charge on the Surface of Papermaking Woodpulp // Charge/pH Isotherms, Colloids and Surfaces. 1992. 64. P. 97–108.
10. Hietanen S., Ebeling K. Fundamental Aspects of The Refining Process // Paperi ja Puu – Paper and Timber. 1990. Vol. 72, N 2. P. 161–162.
11. Horvath A., Lindstrom T. Indirect Polyelectrolyte Titration of Cellulosic Fibres – Surface and Bulk Charges of Cellulosic Fibres // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2007. Vol. 22, N 1. P. 87–92.
12. Hubbe M.A. Sensing the Electrokinetic Potential of Cellulosic Fiber Surfaces // BioResources. 2006. Vol. 1, N 1. P. 116–149.
13. Laine J., Stenius P. Effect of Charge on the Fibre and Paper Properties of Bleached Industrial Kraft Pulps // Paper and Timbers. 1997. Vol. 79, N 4. P. 257–266.
14. Moses P., Thirumalachary P., Swaminathan R., K., Gopalswamy V.R. Charge Measurements and its Importance in Wet End Chemistry – A Review and Experience in Bagasse Paper Making // IPPTA J. 2004. Vol. 16, N 1. P. 67–75.
15. Nishi K. Bhardwaj, Sanjay Kumar, Pramod K. Bajpai. Effects of Processing on Zeta Potential and Cationic Demand of Kraft Pulps: Colloids and Surfaces A // Physicochem. Eng. Aspects. 2004. 246. P. 121–125.
16. Nishi K. Bhardwaj, Viet Hoang, Kien L. Nguyen. Effect of Refining on Pulp Surface Charge Accessible to Polydadmac and FTIR Characteristic Bands of High Yield Kraft Fibres // Bioresource Technology. 2007. 98. P. 962–966.
17. Sleng-Li Chen, Shuangfei Wang, Lucian A. Lucia. New Insights into the Fundamental Nature of Lignocellulosic Fibre Surface Charge // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. 275. P. 392–397.
18. Sjoström E. The Origin of Charge on Cellulosic Fibres // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1989. N 2. P. 90–93.
19. Wagberg L., Odberg L., Glad-Nordmark G. Charge Determination of Porous Substrates by Polyelectrolyte Adsorption // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1989. Vol. 4, N 2. P. 71–76.
20. Wang F., Hubbe M.A. Charge Properties of Fibers in the Mill Environment. 1. Effect of Electrical Conductivity // Journal Pulp and Paper Science. 2002. Vol. 29, N 10. P. 347–353.

Поступила 29.07.2010

*E.S. Nikolaev¹, I. Kayanto¹, A.S. Smolin²,
D.S. Kazymov², E.V. Meshcherykov¹*

¹Lappeenranta University of Technology, Finland

²Saint-Petersburg State Technological University of Plant Polymers

Study of Refining Effect on Electrokinetic Properties of Fibrous Slurry and Fibers

It is established that the increase of beating level of different pulp samples results in the decrease of the absolute value of zeta potential and increase of the cationic demand and surface charges of all samples.

Keywords: zeta potential, conductivity, fiber charge, electrokinetic properties, refining, common charge, cationic demand.