

УДК 54.05

Влияние тетрахлорида титана, применяемого для получения порошковой целлюлозы, на кислотно-основные свойства ее суспензий

С. В. ФРОЛОВА, Л. А. КУВШИНОВА, М. А. РЯЗАНОВ, А. В. КУЧИН

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар 167982 (Россия)**E-mail: frolova-sv@chemi.komisc.ru*

(Поступила 31.05.11; после доработки 13.10.11)

Аннотация

Впервые для изучения влияния кислот Льюиса на изменение кислотно-основных свойств суспензий целлюлозы применен метод рК-спектроскопии. На основании полученных рК-спектров целлюлозы до и после ее модифицирования в растворе тетрахлорида титана показано, что воздействие тетрахлорида титана на целлюлозу приводит к ослаблению связи ионов водорода с соответствующими кислотно-основными группами, при этом количество этих групп остается неизменным. Получаемая под действием тетрахлорида титана порошковая целлюлоза отличается от исходной (волокнистой) повышенной ионообменной емкостью.

Ключевые слова: порошковая целлюлоза, МКЦ, суспензия целлюлозы, кислота Льюиса, тетрахлорид титана, ионообменная емкость, рК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Состояние объектов окружающей среды на современном этапе развития науки изучают с использованием химических, физических и математических методов. В частности, метод рК-спектроскопии перспективен для исследования равновесий в сложных природных системах, для которых отсутствуют достоверные данные о функциональном составе, а классические методы анализа трудно применимы и не всегда дают адекватную информацию об их структуре. Метод рК-спектроскопии позволяет на основе результатов потенциометрического титрования образцов построить так называемый рК-спектр в виде гистограммы [1–3], представляющей зависимость относительной молярной доли присутствующей в изучаемом образце кислотно-основной группы от условной константы диссоциации рК. Таким образом, рК-спектр может служить полной и наглядной характери-

стикой кислотно-основных свойств исследуемого объекта.

Теория метода рК-спектроскопии сформулирована в применении к изучению кислотно-основных свойств суспензий, гидрозолей и растворов. К настоящему времени этот метод успешно применяется для изучения различных гомогенных и гетерогенных систем: кислотно-основных катализаторов и ионообменных смол [4, 5], золей и суспензий минералов [2, 6–8], суспензий почв [9–11], водных растворов смесей органических кислот [12], эмульсионного экстракта пихты [13]. Для изучения суспензий молекул таких биополимеров, как целлюлоза, данный метод использован впервые.

Целлюлозу относят к природным полиэлектролитам. В результате разрыва макромолекул целлюлозы степень полимеризации ($СП_{ср}$) ее снижается, волокна целлюлозы превращаются в порошок. В зависимости от условий деполимеризации возможно получение либо

частично деструктированной, либо тонкодисперсной порошковой целлюлозы, а в зависимости от вида деполимеризации волокон целлюлозы на ее поверхности происходит повышение или понижение содержания ионогенных групп. Обычно для превращения волокон целлюлозы в порошок применяют гидролитические или окислительно-гидролитические способы деструкции. Известно [14, 15], что получаемая таким образом микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) в процессе деструкции теряет часть ионогенных групп. В данной работе с использованием метода рК-спектроскопии показано различие кислотно-основных свойств суспензий целлюлозы и продуктов ее деструкции, полученных двумя различными способами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аналитические методы

Степень полимеризации целлюлозы определяли по ее вязкости в водных растворах кадмийэтилендиаминового комплекса на капиллярном вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,82 мм [16]. Содержание лигнина определяли с раствором 72 % H_2SO_4 в модификации по Комарову [17]. Обменную емкость целлюлозы характеризовали количеством миллиграмм-эквивалентов поглощенных ионов 1 г образца на основании данных потенциометрического кислотно-основного титрования в соответствии с методикой, описанной в работе [18].

Исходные материалы

Использована хвойная небеленая целлюлоза производства ОАО “Монди Сыктывкарский ЛПК” до и после ее обработки раствором тетрахлорида титана в гексане. В качестве об-

разца сравнения получена порошковая целлюлоза (ПЦ) из того же сырья методом “классического” гидролиза, применяемым в промышленности для получения МКЦ [19].

Для получения ПЦ навеску волокнистой целлюлозы (ВЦ) (12,0 г), высушенной при 105 °С, помещали в коническую колбу и заливали 250 см³ раствора свежеприготовленного тетрахлорида титана в гексане с концентрацией $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Использован коммерческий $TiCl_4$ квалификации “ч.”, очищенный простой перегонкой [20]. Реакцию проводили при температуре 23 °С в течение 20 мин. Затем реакционную смесь переносили на стеклянный фильтр, отфильтровывали раствор, отмывали остатки кислоты Льюиса тем же растворителем и высушивали.

Гидролитическую обработку целлюлозы в соответствии с “классическим” способом проводили в растворе 2,5 М HCl при температуре кипения жидкости в течение 90 мин [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кислоты Льюиса проявляют высокое деструктурирующее действие по отношению к ацетальным связям углеводов [21]. В ходе предыдущих исследований нами установлено, что воздействие на целлюлозу растворов кислот Льюиса приводит к получению тонкодисперсной ПЦ за короткий период времени [22–27]. Распад цепей макромолекул до предельного значения СП идет интенсивно и практически завершается уже в первые 5–20 мин с начала реакции.

В результате воздействия на целлюлозу раствора $TiCl_4$ в гексане получен образец модифицированной ПЦ [24–28]. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические свойства исследуемых образцов.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства образцов целлюлозы

| Образцы целлюлозы | Обработка | СП _{ср} | Содержание лигнина, % | Растворимая фракция (рН 11), % | $\rho_{нас}$, г/см ³ |
|----------------------|---|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Волокнистая | – | 1260 | 5,74 | 0,69 | – |
| Микрокристаллическая | HCl–H ₂ O | 170 | 5,61 | 0,73 | 0,054 |
| Порошковая | TiCl ₄ –C ₆ H ₁₄ | 200 | 3,80 | 4,46 | 0,076 |

Небеленая целлюлоза является сложным природным композиционным материалом, в состав которого помимо основного компонента – целлюлозы – входят еще и сопутствующие ей вещества – лигнин и гемицеллюлозы. В связи с этим изучение состава и количества ионогенных групп в продуктах ее деполимеризации представляет собой сложную задачу. Для ее решения использован метод рК-спектроскопии.

Химические превращения целлюлозы происходят преимущественно в гетерогенной среде. Изучение способности к ионному обмену целлюлозы и продуктов ее деполимеризации проводили на основании данных потенциометрического титрования их суспензий [26, 28]. Кривые титрования приведены на рис. 1.

Количество адсорбированных ионов водорода – Гиббсову адсорбцию (Γ_H) – на границе раздела фаз целлюлоза – водный раствор определяли расчетным путем по формуле $\Gamma_H = [(C_{HCl}V_0 - C_{NaOH}V) - [H^+](V_0 + V)] / m$ (1) где C_{HCl} – концентрация сильной одноосновной кислоты (HCl), добавленной перед титрованием в суспензию целлюлозы, ммоль/см³; V_0 – объем аликвоты, взятой для титрования, см³; C_{NaOH} – концентрация титранта, ммоль/см³; V – объем NaOH, добавленный в данной точке кривой титрования, см³; m – масса целлюлозы в аликвоте, г.

На основании результатов расчета Γ_H для каждого из образцов построена зависимость этой величины от рН (рис. 2). Гиббсова адсорбция ионов водорода (Γ_H) с точностью до постоянного слагаемого Γ_0 равна полной ад-

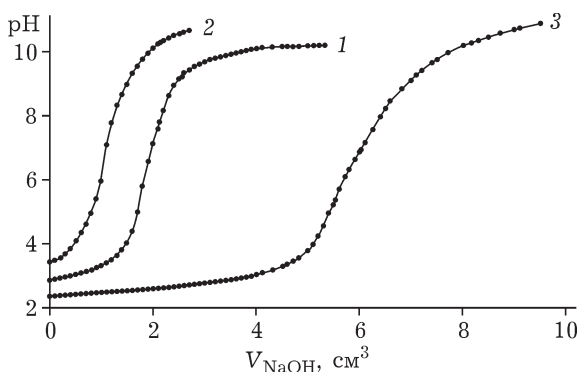


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования суспензий волокнистой (1), микрокристаллической (2) и порошковой целлюлозы (3).

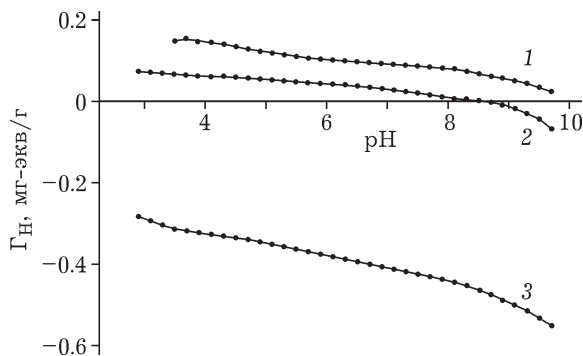


Рис. 2. Зависимость Гиббсовой адсорбции (Γ_H) суспензий волокнистой (1), микрокристаллической (2) и порошковой (3) целлюлозы от рН.

сорбции всех ионов водорода раствора на поверхности частиц целлюлозы. Величина Γ_0 – количество адсорбированных ионов водорода на пограничном слое изучаемой поверхности, которое не зависит от рН раствора и включает в себя как ионы водорода, соответствующие точке нулевого заряда поверхности изучаемого сорбента, так и ионы водорода, которые не могут быть оттитрованы в условиях проведения эксперимента (например, ионы водорода, присутствующие в ОН-группах гидроксокомплексов, характеризующихся сильноосновными свойствами). Величины Γ_H и Γ_0 могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от положения разделяющей поверхности образца. Таким образом, полная адсорбция ионов водорода на изучаемой поверхности может быть записана в следующем виде:

$$\Gamma_H + \Gamma_0 = \sum_i \Gamma_i \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_i}} \quad (2)$$

где Γ_i – обменная емкость i -й кислотно-основной группы; pK_i – показатель константы диссоциации, характеризующий эту группу; $\Sigma \Gamma_i$ – полная обменная емкость образца целлюлозы относительно ионов водорода.

Суммирование в уравнении (2) выполняется по всем кислотно-основным группам, обратимым к ионам водорода на поверхности изучаемой суспензии. Предполагается, что все кислотно-основные группы являются одноосновными.

Полученные для суспензии ПЦ данные указывают на сильное специфическое взаимодействие присутствующих в системе ионов Ti^{4+} с поверхностью частиц данной суспензии. В результате точка нулевого заряда поверх-

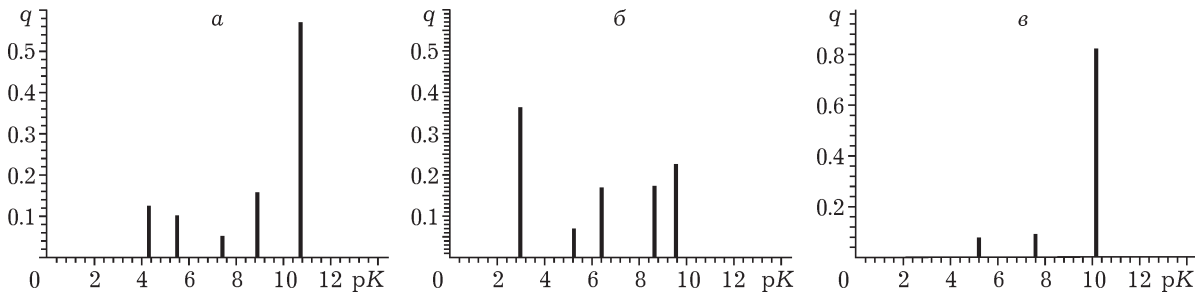


Рис. 3. rK -спектры волокнистой (а), микрокристаллической (б) и порошковой (в) целлюлозы.

ности сильно смещается в сторону более низких значений pH , и Γ_H становится отрицательной величиной [29, 30] (см. рис. 2).

Наименьшие значения $\pm\Gamma_H$ имеет образец МКЦ: целлюлоза после гидролитической деструкции представляет собой порошковый материал с небольшим количеством ионогенных групп на поверхности по сравнению с ПЦ, полученной в растворе тетраоксида титана.

Методом компьютерной обработки данных потенциометрического титрования с помощью специально разработанной программы получены rK -спектры для каждого образца целлюлозы (рис. 3). Величины q равны относительным молярным долям соответствующих кислотно-основных групп. Различие в количестве пиков на гистограммах rK -спектров целлюлозы указывает на образование разного количества ионогенных групп в зависимости от способа ее обработки.

На полученных rK -спектрах суспензий волокнистой и порошковой целлюлозы (см. рис. 3, а, б) наблюдается одинаковое число кислотно-основных групп [28], однако в случае ПЦ имеет место смещение всех полос в сторону

более низких значений rK . Это соответствует более слабой связи ионов водорода с соответствующими кислотно-основными группами. Наблюдаемый эффект коррелирует с повышением химической активности получаемой ПЦ и может быть связан с разрывом цепочек целлюлозы и, соответственно, с уменьшением ее степени полимеризации [23, 25, 26, 31]. Микрокристаллическая целлюлоза, будучи продуктом гидролитической обработки ВЦ, обеднена ионогенными группами по сравнению с ней (см. рис. 3, в): на гистограмме rK -спектра МКЦ присутствуют только три пика.

На рис. 4 приведены данные о полной обменной емкости целлюлозы относительно ионов водорода для трех исследованных образцов: ВЦ, ПЦ и МКЦ. Значения полной обменной емкости относительно ионов водорода (Γ) для ПЦ выше таковых для ВЦ и МКЦ (см. рис. 4). Для ПЦ, полученной в результате воздействия тетраоксида титана на хвойную небеленую целлюлозу, полная обменная емкость $\Sigma\Gamma_i = \Gamma = 0.37$ мг-экв/г.

Сопоставление величин полной обменной емкости (Γ) изучаемых образцов, рассчитанных двумя способами, свидетельствует о большей информативности метода компьютерной обработки результатов потенциометрического титрования благодаря учету пограничного слоя адсорбции Γ_0 на поверхности образцов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые с использованием метода rK -спектроскопии изучены кислотно-основные свойства суспензий природного композиционного материала – хвойной небеленой целлюлозы.

2. Установлено, что использование малых концентраций растворов $TiCl_4$ для обработки целлю-

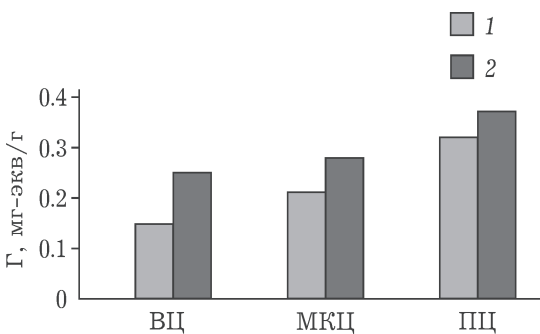


Рис. 4. Полная обменная емкость относительно ионов водорода целлюлозы (Γ), вычисленная разными способами: 1 – по методике [18], 2 – с использованием компьютерной обработки.

лозы приводит к разрыву ее макромолекул и ослаблению связи ионов водорода с соответствующими кислотными группами, при этом количество этих групп остается неизменным.

3. Показано, что в результате воздействия на целлюлозу раствора $TiCl_4$ в гексане получаемый продукт – порошковая целлюлоза – содержит больше ионогенных групп, чем МКЦ.

4. Воздействие $TiCl_4$ на хвойную небеленую целлюлозу приводит к получению порошковой целлюлозы, отличающейся от других исследованных образцов целлюлозы повышенными значениями полной обменной емкости.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН на 2009–2011 гг. “Разработка научных основ химической переработки растительных полимеров с целью создания новых материалов и продуктов” (№ гос. рег. 01.2.0095077) и при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа Президиума РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”, проект № 09-Т-3-1009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рязанов М. А., Рязанов А. М., Злобин Д. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43, № 5. С. 150–152.
- 2 Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65, № 6. С. 831–836.
- 3 Рязанов М. А. // Тез. докл. научн. конф. “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. Иваново, Плес, 2010. С. 57–60.
- 4 Рязанов М. А., Дудкин Б. Н., Ненев Н. А., Савина О. А. // Тез. докл. IV Всеросс. конф. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2002. С. 196–203.
- 5 Рязанов М. А., Филиппов Д. В., Кравченко А. В., Улитин М. В. // ЖФХ. 2010. Т. 84, № 3. С. 460–464.
- 6 Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66, № 6. С. 807–810.
- 7 Ryzanov M. A., Dudkin B. N. // Phys. Chem. Surf. Phenomena. 2009. Vol. 83. P. 2318–2321.
- 8 Рязанов М. А., Дудкин Б. Н., Лоухина И. В., Турова О. В. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67, № 6. С. 823–828.
- 9 Рязанов М. А., Лодыгин Е. Д., Безносииков В. А., Злобин Д. А. // Почвоведение. 2001. № 8. С. 934–941.
- 10 Shamrikova E. V., Ryzanov M. A., Vanchikova E. V. // Chemosphere. 2006. Vol. 65. P. 1426–1431.
- 11 Шамрикова Е. В., Ванчикова Е. В., Рязанов М. А. // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1309–1315.
- 12 Рязанов М. А. // Химия раст. сырья. 2010. № 2. С. 109–112.
- 13 Белый В. А., Чукичева И. Ю., Хуршкяйнен Т. В., Садыхов Р. А., Рязанов М. А., Салтысова Е. Б. // Бултеровские сообщения. 2011. Т. 25, № 4. С. 54–60.
- 14 Петропавловский Г. И. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
- 15 Шарков В. В., Луканина Т. Л. Изучение структуры порошковых целлюлоз и композиционных материалов, полученных в лабораторных и промышленных условиях: Отчет по НИР. Л.: ВНИПОБумпром, 1985. 52 с.
- 16 Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. // ЖПХ. 1966. № 1. С. 176–180.
- 17 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 18 Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1973. 208 с.
- 19 Battista O. A., Smith P. A. // Ind. Eng. Chem. 1962. Vol. 54, No. 9. P. 20–24.
- 20 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. // Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 21 Сарыбаева Р. И., Афанасьев В. А., Заиков Г. Е., Щелочова Л. С. // Усп. химии. 1977. Т. XLVI. С. 1395–1410.
- 22 Фролова С. В. Структура и физико-химические свойства целлюлозы, деструктированной кислотами Льюиса: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2009.
- 23 Фролова С. В., Демин В. А. // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 1. С. 152–156.
- 24 Торлопов М. А., Фролова С. В., Демин В. А. // Химия уст. разв. 2007. Т. 15, № 4. С. 491–496.
- 25 Торлопов М. А., Фролова С. В. // Химия раст. сырья. 2007. № 3. С. 63–67.
- 26 Кувшинова Л. А., Фролова С. В., Демин В. А. // Получение порошковой целлюлозы с использованием растворов тетрахлорида титана: Тез. докл. научн. конф. Сыктывкар.: СЛИ, 2010. С.117–120.
- 27 Кувшинова Л. А., Демин В. А. // Деструкция хвойной небеленой целлюлозы тетрахлоридом титана: Тез. докл. Всерос. конф. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2005. С. 24–31.
- 28 Фролова С. В., Кувшинова Л. А., Рязанов М. А. // Тез. докл. научн. конф. “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. Иваново, Плес, 2010. С. 60–63.
- 29 Жуков А. Н. // Коллоид. журнал. 1996. Т. 58, № 2. С. 280–282.
- 30 Рязанов М. А. // Изв. Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 2(6). С. 25–29.
- 31 Фролова С. В., Кувшинова Л. А., Кучин А. В. Способ получения порошковой целлюлозы. Заявка на патент РФ № 2011119751. Дата приоритета 16.05.11.