

УДК 621.742.4; 546.722:54

Выбор лигносульфонатов при различных способах варки для использования их в литейном производстве

Фирстов Александр Петрович, кандидат технических наук, доцент
Нижегородский технологический институт (филиал) УрФУ

Аннотация. По результатам комплекса физико-химических исследований идентифицированы и выявлены закономерности изменения в структуре лигносульфонатов. Методом вискозиметрии, оценены гидродинамические, молекулярные и конформационные характеристики лигносульфонатов в растворах. Установлено, что с увеличением молекулярных масс лигносульфонатов в растворах развиваются процессы ассоциации, которые интенсифицируются при увеличении катионов кальция, с последующей локализацией функциональных групп во внутренней структуре образований. Свойства макромолекул лигносульфонатов определяются разветвленностью молекулы и присутствием заряженных групп.

Ключевые слова: лигносульфонат, вискозиметрия, сульфогруппы, макромолекула, фракционирование.

Введение

Разработка и внедрение в литейное производство формовочных и стержневых смесей, обладающих такими качествами, как хорошая формоустойчивость, экологическая безопасность, легкая выбиваемость, возможность редукции отработанных смесей является основной задачей современного литейного производства.

Способ варки (одно- или двух-стадийный) или технология варки (компоненты шихты применяемых веществ при варке), накладывают существенную неоднородность по составу и структуре [1], подразделяя лигносульфонаты на продукты:

- с различной молекулярной массой;
- с видом и количеством функциональных групп, и их положением в глобулярной структуре коллоидного образования;
- с наличием определенных катионов в своей структуре.

Все это отражается на разнообразии получаемого продукта и приводит к сложности при использовании лигносульфонатов в литейном производстве.

Как известно, лигносульфонаты являются полифункциональными полимерами нерегулярного строения [2, 3], и химия высокомолекулярных соединений отмечает, что основными характеристиками полимеров являются средняя молекулярная масса, размер структурных элементов и молекулярно-массовое распределение (ММР).

В качестве образцов для анализа использовались технические лигносульфонаты производства: ОАО «Соликамскбумпром» - ТУ 2455-028-00279580-2014, ОАО Краснокамского ЦБК - ТУ 2455-101-72197712-2013 и ОАО Архангельский ЦБК - ТУ 13-0281036-029-94. По стандартам предприятий известно, что Соликамский и Краснокамский лигносульфонаты имеют кальций-натриевое основание, а Архангельский лигносульфонат - кальциевое основание.

Экспериментальная часть

Для определения количественной характеристики катионной части, выбранных лигносульфонатов, применялся комплексонометрический метод по определению натрия и кальция (ГОСТ 26428-85) с нахождением их количественного процента в веществе. Метод основан [4] на образовании прочного, хорошо растворимого в воде комплексного соединения

ионов кальция с трилоном Б в присутствии индикатора флуорексона в щелочной среде (при $\text{pH} > 12$).

Для определения адсорбционной способности лигносульфонатов [5] строились зависимости межфазного поверхностного натяжения на границе «лигносульфонат - керосин» от концентрации лигносульфонатов различных оснований варочной кислоты. В работе использован стагмометрический метод [6] определения поверхностного натяжения.

Предел прочности на растяжение в сухом состоянии проводили на приборе LRu-2 (фирма «Multiserw-Morek»). Методики проведения анализа описаны в ТУ 13-0281036-05-89, ГОСТ 32169-2013 и ГОСТ 43409.7-78.

Наиболее распространенным методом определения молекулярной массы полимеров и размера структурного элемента полимеров в широкой области изменения значений является вискозиметрический метод [7]. Для анализа структурных свойств в системе полимер-растворитель используются соотношения, устанавливающие корреляционную взаимосвязь между характеристиками и молекулярной массой в виде уравнений Марка-Куна-Хаувинка [8, 9], и, определив коэффициенты при уравнении, рассчитывают ММР и размер структурного элемента [10].

Обсуждение результатов

При исследовании лигносульфонатов различных целлюлозно-бумажных комбинатов найдено, что по катионной части Архангельский ЛСТ полностью относится к лигносульфонатам с кальциевым катионом, а Соликамский и Краснокамский имеют в своем составе катионы кальция и натрия, с той разницей, что у Краснокамского катионов натрия на 10% больше (табл.1), чем у Соликамского лигносульфоната.

Разница по катионным показателям, на основании следующих исследований, привела к значительным изменениям в свойствах и структуре макромолекулы изучаемых лигносульфонатов.

Адсорбция на кварцевом песке ионов Ca^{+2} способствует повышению предельной адсорбции и снижению набухания, что повышает устойчивость к увлажнению [11], т.е. увеличивает развернутую поверхность и количество взаимных контактов фенильных цепей,

обеспечивающих прочность. Адсорбция лигносульфонатов протекает по механизмам, основывающимся на Ван-дер-Ваальсовых притяжениях и водородных связях [12]. Лигносульфонаты с двухвалентным катионом кальция имеют более высокую предельную адсорбцию, чем лигносульфонаты с одновалентным катионом натрия. Они образуют и более толстый адсорбционный слой. Это говорит о том, что

кальциевый лигносульфонат проявляет стабилизирующий продукт за счет одинакового количества положительных и отрицательных зарядов. Участки макромолекулы притягиваются друг к другу и цепи полимера скручиваются в глобулу. В результате молекулам дисперсионной среды (вода) трудно проникнуть внутрь глобулы, что затрудняет набухание (рис. 1).

Таблица 1. Опытные параметры лигносульфонатов с различным основанием варочной кислоты

Исследуемый ЛСТ	Основание кислоты, Ca/Na, %	Предельной адсорбции Γ_{∞} , моль/м ²	Удельная электропроводность, (κ , мкСм)	Предел прочности на растяжение в сухом состоянии, σ , МПа
Архангельский ЛСТ	100/0	$3,0 \cdot 10^{-6}$	16,2	0,55
Соликамский ЛСТ	60/40	$2,7 \cdot 10^{-6}$	12,5	0,6
Краснокамский ЛСТ	50/50	$2,6 \cdot 10^{-6}$	9,6	0,62

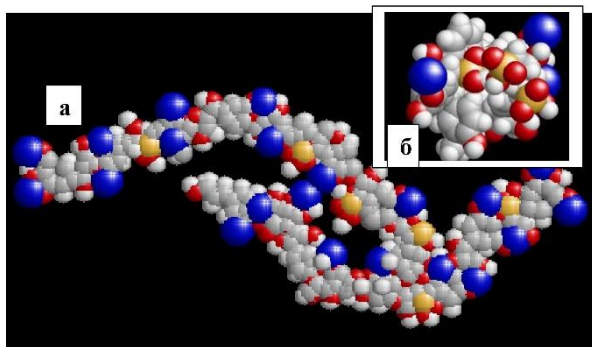


Рис. 1. Схематичное строение макромолекулы лигносульфоната с линейной (а.) и глобулярной (б.) структурой

Напротив, натриевый лигносульфонат ведет себя как диспергирующий элемент, создающий пористую структуру продукта.

Поверхностная активность исследуемых лигносульфонатов зависит от их химического строения и от молекулярной массы.

Для нахождения молекулярно-массового распределения (ММР) производилось вискозиметрическим

методом фракционирование исходных лигносульфонатов. Это возможно при установлении массы молекулы по трем смежным фракциям, с дальнейшим нахождением коэффициентов при уравнении Марка-Куна-Хаувинка (1),

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ - характеристическая вязкость, см³/г;

K - постоянная величина для раствора данного полимера в определенном растворителе;

α - величина, характеризующая форму макромолекул в растворе.

и, дальше, по формуле (2) можно рассчитать размеры структурных элементов.

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{\alpha^3 (\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}, \quad (2)$$

где $(\bar{h}^2)^{3/2}$ - среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы,

Φ_0 - коэффициент Флори, равный $2,1 \cdot 10^{21}$ [13];

α - коэффициентом набухания макромолекулы, показывающий во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер-растворитель.

Полученные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели для определения полидисперсности лигносульфонатов по фракции с максимальной массой

Исходные ЛСТ	Характеристическая вязкость, $[\eta]$, см ³ /г	Средняя молекулярная масса (M_z)	Коэффициенты Марка - Куна - Хаувинка	
			α	K
Краснокамский ЛСТ	$1,24 \cdot 10^{-3}$	35500	0,87	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Соликамский ЛСТ	$1,6 \cdot 10^{-3}$	38000	0,8	$6,8 \cdot 10^{-6}$
Архангельский ЛСТ	$1,78 \cdot 10^{-3}$	52000	0,63	$6,85 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3. Анализ фракций лигносульфонатов полученных при различной варке

Исследуемые вещества	Содержание фракций											
	Количество фракций	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Краснокамский ЛСТ	Молекулярный вес, $M = 1 \cdot 10^3$ у.е.	2	7	8,5	14,5	16	18	23,5	26,5	28	31	33,5
	Массовая доля фракции, %	3	4	5	8	9	13	15	14	12	10	7
Соликамский ЛСТ	Молекулярный вес, $M = 1 \cdot 10^3$ у.е.	7	10	13	14,5	17,5	24	27	30	35		
	Массовая доля фракции, %	6	8	10	12	15	16	15	12	6		
Архангельский ЛСТ	Молекулярный вес, $M = 1 \cdot 10^3$ у.е.	11	14	17	24	31	35	37	41,6			
	Массовая доля фракции, %	6	8	12	18	17	15	14	10			

Количественное соотношение выделенных фракций с массовой долей представлено в табл. 3.

Для понимания механизма образования и химических превращений макромолекул необходимо

иметь картину неоднородности полимера по размерам составляющих его цепей, т.е. необходимо построить кривую молекулярно-массового распределения (рис. 2).

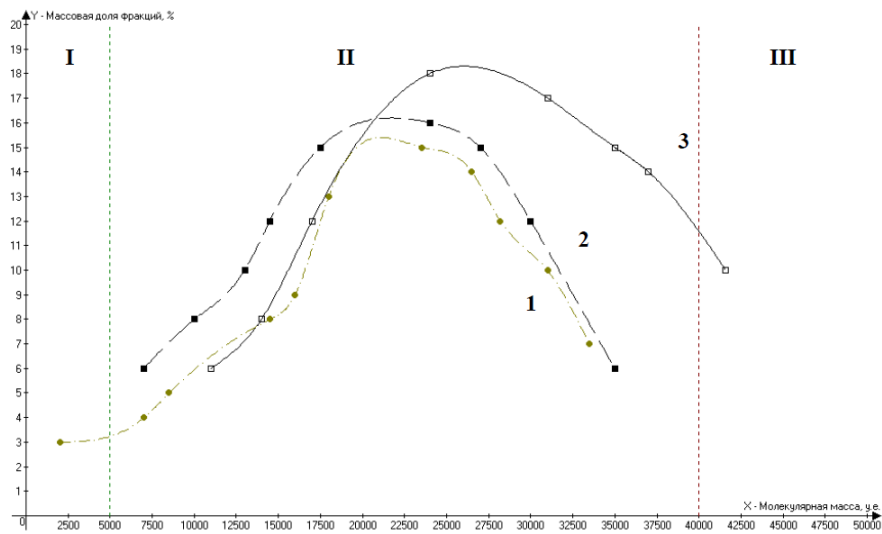


Рис.2. Молекулярно-массовое распределение лигносульфонатов, определенное вискозиметрическим методом: 1 – Краснокамский ЛСТ; 2 – Соликамский ЛСТ; 3 – Архангельский ЛСТ

По экспериментальным данным все три выбранных лигносульфонатов принадлежат к среднемoleкулярным полимерным веществам. Многими авторами [1, 3] существует градация в классификации этих соединений. К низкомолекулярным относят соединения имеющие молекулярную массу ниже 5000 у.е. (рис. 2, I), среднемoleкулярные полимеры находятся в интервале 5000 : 40000 у.е. (рис. 2, II), и к высокомолекулярным соединениям причисляют полимеры с молекулярной массой выше 40000 у.е. (рис. 2, III). Вискозиметрическим методом получено, что Соликамский лигносульфонат полностью относится к среднемoleкулярным полимерам (рис 2, линия 2), лигносульфонат Архангельского ЦБК на 88 % лежит в среднемoleкулярной области, а 12 % – в высокомолекулярной (рис 2, линия 3). У краснокамского лигносульфоната 97 % молекулярной массы располагает в среднемoleкулярной области и 3 % – в области низкомолекулярной (рис 2, линия 1). Причиной этих изменений являются различия в катионной части структурных образований, полученных при различной сульфитной варке.

Низкое значение степенного показателя (α) в уравнении Марка- Куна- Хаувинка (1), связывающего

характеристическую вязкость с молекулярной массой, так же указывает на высокую плотность глобулярных макромолекул Архангельского лигносульфоната в растворе, а если величина (α) в уравнении (1), стремиться к единице, то форма макромолекул в растворе принимает линейную или разветвленную структуру [7, 14], и молекула Краснокамского лигносульфоната будет приобретать линейную структуру коллоидной молекулы.

Размер основной массы макромолекул лигносульфонатов не превышает 100 нм. Интервал по среднеквадратичному расстоянию молекул показывает компактность Архангельского лигносульфоната (табл. 4), по-видимому, это связано с образованием ассоциатов, и данная ассоциация обусловлена водородными связями и гидрофильными взаимодействиями макромолекул. Высокая склонность к образованию рыхлых субмолекулярных структур является общим свойством полимеров, обусловленным длинноцепочным строением макромолекул, способных взаимодействовать друг с другом, а, так же, и с дисперсионной средой.

Таблица 4. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы коллоидных частиц лигносульфонатов

Исследуемое вещество	Среднемассовая молекулярная масса, у.е. (табл. 3), min /max	Среднеквадратичное расстояние коллоидной частицы, нм
Архангельский ЛСТ	11000 / 41600	20 / 50
Соликамский ЛСТ	7000 / 35000	35 / 70
Краснокамский ЛСТ	2000 / 33500	30 / 80

Выводы

Таким образом, можно заключить, что конформационные свойства макромолекул лигносульфонатов определяются разветвленностью и присутствием

натриевой катионной части. Согласно вышеизложенному, применительно к литейному производству, употребление ЛСТ в качестве связующего, благоприятнее использование лигносульфонат с кальциево-

натриевой частью молекулы, который обладает высокой пластичностью и раскрытыми сульфитными группами, являющимися основными группами для связывания сыпучего материала («клеящая способность»), [2, 3, 11]. Полученное некоторое снижение прочностных свойств (табл. 1) существенно не повлияют на характеристики формовочных и стержневых

свойств [15], т.к. преимущественно лигносульфонаты применяются с другим связующим, например с УСК (комбинированное связующее). Присутствие второго компонента снивелирует пониженную прочность, полученную, в данной работе, образцом при содержании лигносульфоната в смеси равной 5 %.

Литература:

1. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. М.: Лесная промышленность. 1978. 368 с.
2. Lignin: Historical, biological, and material perspectives / eds. by W.G. Glasser, R.A. Northey, T.P. Schultz. Washington, 1999. 576 p.
3. Лигнины (структура, свойства и реакции) / под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М., 1975. 629 с.
4. Воробьева Л.А. / Химический анализ почв. М.: МГУ, 1998. 272 с.
5. Карнаухов А.П. - Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
6. Практикум по физической и коллоидной химии: Учеб. Пособие для фармацевтических вузов и факультетов. Е.В. Бугреева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др.; Под. ред. К.И. Евстратовой. -М.: Высш.шк.,1990. 255 с.
7. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие для университетов; изд. 2-е, перераб и доп. М.: Химия, 1971. 520 с.
8. H. Mark. J. Am. Chem. Soc., 65, 2319, (1943)
9. R. Howink. J. Prakt. Chem., 157, 15, (1940)
10. Кабанов В.А. (ред.) Практикум по высокомолекулярным соединениям, М., Химия, 1985. 224 с.
11. Паус К.Ф. Буровые растворы / К.Ф. Паус. М.: Недра, 1973. 303 с.
12. Евстигнеев, Э. И. Химия древесины: учеб. пособие. / Э.И. Евстигнеев. СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2007. 148 с.
13. Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry. Ithasa – New York, Cornell. Univ, Press. 1953.
14. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения, М. Л., 1964. 189 с.
15. Левин М.М. Сульфитный щелок как вяжущее средство для стержней / Литейное дело, 1932, №4, с. 17-24.