

Итак, одновременное рассмотрение в широком диапазоне рН трех химических реакций (2)—(4), характеризующих ион-молекулярные равновесия в водных растворах оксида серы (IV), позволило уточнить термодинамические константы диссоциации сернистой кислоты и определить термодинамическую и концентрационную константы димеризации бисульфит-ионов. Найденное нами значение  $K_d$  близко к определенному спектрофотометрическим методом в работе [2]. В области больших концентраций  $SO_2$  (более 0,4 моль/л) при рН 4,5 наблюдается стремительное накопление в растворе пиросульфит-ионов. Полученные численные значения концентрационных констант позволяют построить диаграмму компонентного состава сульфитного раствора при 25 °С для рН от 1 до 10. На рис. 2 в качестве примера приведена диаграмма состава водных растворов оксида серы (IV) в области рН 4,5...7,0.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Gmelins Handbuch. Der anorganischen Chemie/ Schwefel. Systemnummer 9.— Weinheim.: Vorlag Chemie, 1960, S. 613. [2]. Golding R. M. Ultraviolet absorption studies of the bisulphite—pyrosulphite equilibrium.—J. chem. soc., 1960, N 10, p. 3711—3716 [3]. Guthrie J. P. Tautomeric equilibria and  $pK_a$  values for «sulfurous acid» in aqueous solution: a thermodynamic analysis.—Can. J. Chem., 1979, vol. 57, p. 454—457. [4]. Meyer B. Sulfur. Energy and Environment.—Amsterdam: Elsevier, 1977.—419 p.

Поступила 16 июня 1986 г.

УДК 674.817-41

### ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН

В. Б. СНОПКОВ, Т. А. СНОПКОВА, Т. В. СУХАЯ

Белорусский технологический институт

Использование катионных полиэлектролитов при производстве древесноволокнистых плит (ДВП) позволяет получать плиты с высокими физико-механическими показателями [1—3], увеличивать скорость обезвоживания древесноволокнистого ковра [4] и улучшать характеристики оборотных и сточных вод за счет более полного удержания в ковре мелкой фракции древесных волокон [1, 3]. Эффективно применение катионных полиэлектролитов для осаждения на древесных волокнах проклеивающих добавок [5—7].

Цель настоящего исследования — изучить характер воздействия катионных полиэлектролитов на электрокинетические свойства древесных волокон.

В опытах были использованы хорошо зарекомендовавшие себя при изготовлении ДВП [1, 2, 4—7] катионные полиэлектролиты: полиэтиленимин (ПЭИ) с молекулярной массой 30 000, катионный сополимер амифлок [8] и закрепитель У-2, выпускаемый отечественной промышленностью (ГОСТ 6859—78). Исследовали волокна, полученные из древесины березы на лабораторном дефибраторе. Степень помола во всех случаях была одинаковой и составляла 20 ДС. Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) измеряли методом протекания [9] по отношению к дистиллированной воде, 0,001 н. раствором NaCl и HCl и оборотной воде производства ДВП. Обратная вода имела следующие характеристики: содержание взвешенных веществ — 1 006 мг/л; содержание растворенных веществ — 4 316 мг/л; остаток после прокаливания — 464 мг/л; ХПК — 7 300 мг  $O_2$ /л.

На рис. 1 представлены зависимости  $\zeta$ -потенциала березовых волокон от дозировки катионных полиэлектролитов. Как видно из рис. 1, введение в древесноволокнистую массу любого из рассматриваемых полиэлектролитов приводит к увеличению электрокинетического потенциала волокон и, в конечном итоге, вызывает их перезарядку. Наиболь-

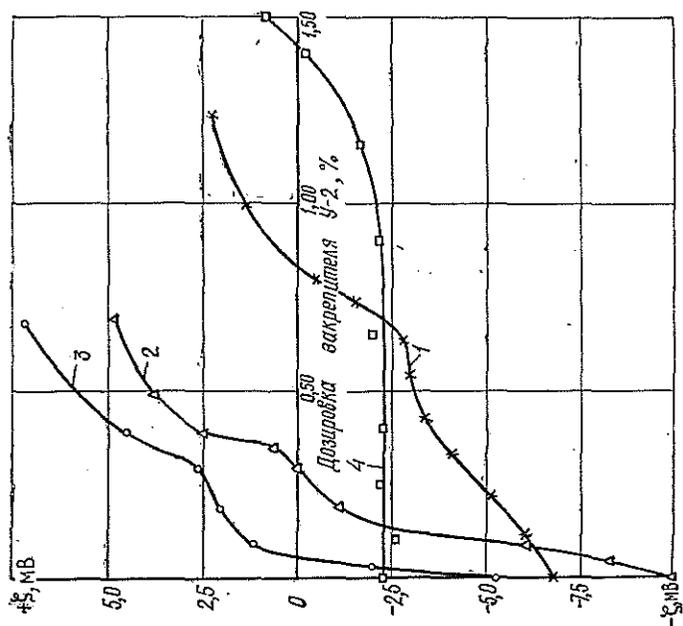


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала березовых волокон от дозировки закрепителя У-2 в различных средах.  
1 — дистиллированная вода; 2 — 0,001 н. NaCl (рН 6,21); 3 — 0,001 н. HCl (рН 3,03); 4 — оборотная вода.

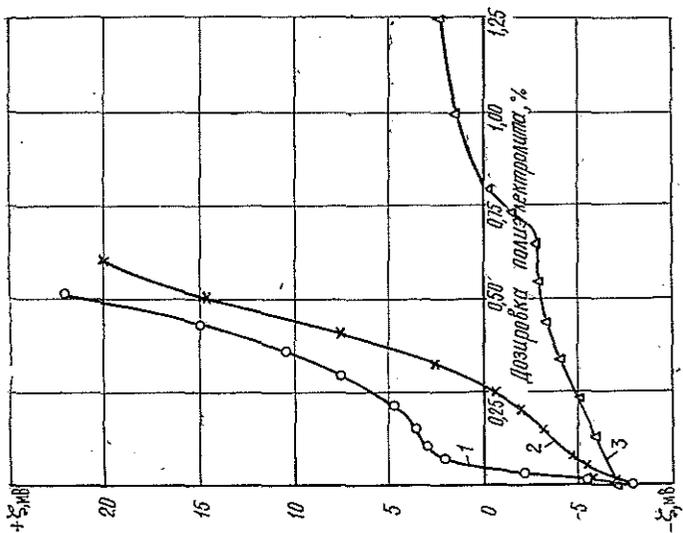


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала березовых волокон от дозировки полиэлектролита.  
1 — ПЭИ; 2 — амифлок; 3 — закрепитель У-2.

шей перезаряжающей способностью обладает полиэтиленимин; изоэлектрическая точка ( $\zeta = 0$ ) достигается при его введении в количестве 0,05 %. Амифлок менее активен и вызывает перезарядку волокон при большей дозировке — 0,26 %. Катионные свойства закрепителя У-2 наименее выражены, перезарядка волокон наступает при введении в композицию 0,80 % полиэлектролита.

На примере закрепителя У-2 изучали влияние характера дисперсионной среды на эффективность действия катионных полиэлектролитов.

Зависимости, представленные на рис. 2, показали, что когда дисперсионной средой является оборотная вода, насыщенная продуктами термической деструкции (кривая 4), тогда дозировка полиэлектролита, вызывающая перезарядку древесных волокон, резко возрастает и до-

стигает 1,40 %. Введение закрепителя У-2 в количестве до 1,15 % не вызывает изменений  $\zeta$ -потенциала волокон. Полученный результат можно объяснить [12—14] «мешающим» действием соединений анионного типа на перезаряжающую способность полиэлектролитов за счет образования малоактивных поликомплексов, не способных воздействовать на поверхностный заряд древесных волокон. Изменить  $\zeta$ -потенциал волокон можно лишь после введения в систему избытка полиэлектролита. В составе же оборотных вод производства ДВП обнаружено значительное содержание кислотных продуктов (15...20 % от общего числа растворенных веществ, или примерно 900 мг/л), мешающих действию полиэлектролитов [10].

Электролиты, в особенности кислоты, существенно ускоряют перезарядку древесных волокон (кривые 2 и 3 на рис. 2). Изоэлектрическое состояние волокна достигается при рН 3,03 после введения 0,08 % закрепителя У-2, а при рН 6,21 — 0,30 %.

Следует иметь в виду, что увеличение ионной силы дисперсионной среды, вследствие присутствия минеральных солей, может неоднозначно влиять на перезаряжающую способность катионных полиэлектролитов. С одной стороны, происходит высаливание полиэлектролита [11], препятствующее перезарядке древесных волокон. С другой, возрастание ионной силы раствора приводит, как показано в работе [9], к снижению отрицательной величины электрокинетического потенциала волокон и облегчает их перезарядку. Вероятно, в рассматриваемом случае второй процесс преобладает, и расход полиэлектролита, вызывающий перезарядку, уменьшается.

Интересен факт увеличения перезаряжающей способности закрепителя У-2 в кислой среде. Линдстрем [14], получивший аналогичный результат при изучении перезарядки целлюлозы катионным полиакриламидом, считает, что это происходит вследствие протонизации целлюлозы в кислой среде, вызывающей уменьшение поверхностного отрицательного заряда. Предложенное объяснение можно распространить и на рассматриваемый случай, так как ранее [9] было установлено, что понижение рН уменьшает отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала древесных волокон. Кроме того, следует учитывать возможную протонизацию молекул полиэлектролита и усиление, вследствие этого, его перезаряжающей способности.

С целью проверки последнего предположения было изучено влияние активности дисперсионной среды на электрофоретическую подвижность, т. е. на величину заряда молекул закрепителя У-2. Определение фракционного состава, электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала макромолекул катионного полиэлектролита производили с помощью прибора «Электрофорез-35».

На рис. 3 сплошными линиями показаны градиентные кривые, полученные в результате электрофоретического разделения катионного полиэлектролита У-2 при разных значениях кислотности среды; пунктирными линиями выделены гауссовские кривые распределения, соответствующие отдельным фракциям полиэлектролита.

Как видно из рис. 3, градиентные кривые, полученные для всех трех случаев, имеют примерно одинаковый характер. Каждая позволяет построить шесть кривых Гаусса, т. е. выделить в закрепителе У-2 шесть основных фракций. Доли каждой из них в общем количестве полиэлектролита при различных значениях рН приведены в таблице.

Как следует из полученных результатов, с подкислением среды доля более подвижных фракций катионного полиэлектролита возрастает. Так, уменьшение рН от 6,86 до 5,38 приводит к увеличению суммарной доли фракций IV—VI с 38,4 до 56,0 % и далее до 66,1 % при рН 3,56. Соответственно доля менее подвижных фракций I—III при этом падает и составляет 61,6, 44,0 и 33,9 %. Расчет электрокинетических характеристик макромолекул закрепителя У-2 показал, что с уве-

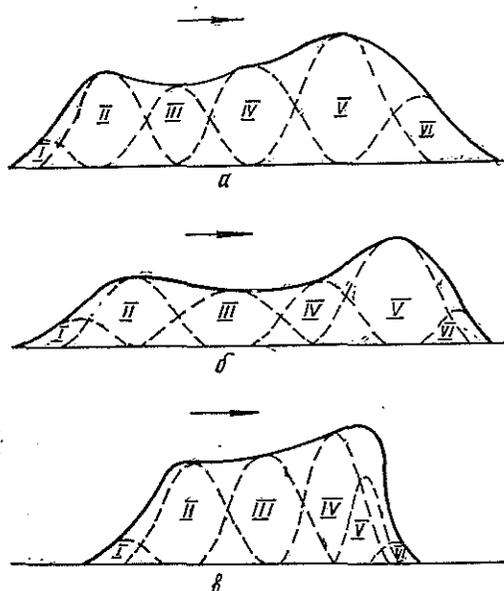


Рис. 3. Градиентные кривые электрофоретического разделения закрепителя У-2.

а — рН 3,56; б — рН 5,38; в — рН 6,86.

рН среды	Номер фракции	Доля фракции, %	Путь, пройденный фракцией, см	Электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2 \cdot \text{В}/\text{с} \times 10^2$	Электрокинетический потенциал молекул, мВ	Средний электрокинетический потенциал, мВ
3,56	I	2,6	1,17	9,41	31,32	48,08
	II	17,2	1,35	10,86	36,15	
	III	14,1	1,55	12,47	41,51	
	IV	22,7	1,77	14,24	47,39	
	V	29,7	2,03	16,33	54,36	
	VI	13,7	2,26	18,18	60,51	
5,38	I	5,6	0,59	5,97	19,86	41,27
	II	18,4	0,76	7,70	25,64	
	III	20,0	1,03	10,43	34,73	
	IV	16,5	1,32	13,37	44,51	
	V	34,8	1,56	15,80	52,59	
	VI	4,7	1,76	17,82	59,31	
6,86	I	3,1	0,64	4,33	14,40	25,91
	II	29,6	0,88	5,96	19,85	
	III	28,9	1,13	7,65	25,47	
	IV	26,6	1,37	9,27	30,86	
	V	9,7	1,49	10,08	33,56	
	VI	2,1	1,58	10,69	35,58	

личением кислотности среды возрастает подвижность макромолекул каждой фракции и их электрокинетический потенциал. Это приводит к тому, что общая заряженность макромолекул, характеризующаяся средним значением электрокинетического потенциала, заметно увеличивается. Если при рН 6,86  $\bar{\xi} = 25,91$  мВ, то при рН 5,38 он составляет уже 41,27 мВ, а при рН 3,56 — 48,08 мВ. Следовательно, перезаряжающая способность закрепителя У-2 с подкислением дисперсионной среды возрастает.

В результате проведенных исследований установлено, что катионные полиэлектролиты увеличивают электрокинетический потенциал древесных волокон и могут вызывать их перезарядку. Перезаряжающая способность зависит от свойств самого полиэлектролита и условий его применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 551190 (СССР). Способ получения древесноволокнистых плит/ Г. Б. Элькина, А. А. Пиргач, Д. С. Жук и др.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 11. [2]. А. с. 501890 (СССР). Способ получения древесноволокнистых плит/ Г. Б. Элькина, А. А. Пиргач, Д. С. Жук, П. А. Гембицкий.— Оpubл. в Б. И., 1976, № 5. [3]. А. с. 881100 (СССР). Состав для изготовления древесноволокнистых плит/ Т. В. Сухая, В. Б. Снопков, В. Н. Марцуль и др.— Оpubл. в Б. И., 1981, № 42. [4]. А. с. 697345 (СССР). Состав для производства древесноволокнистых плит/ Т. В. Сухая, Б. И. Энтин, В. Н. Марцуль и др.— Оpubл. в Б. И., 1979, № 42. [5]. А. с. 823168 (СССР). Состав для изготовления древесноволокнистых плит/ Т. В. Сухая, В. Б. Снопков, М. З. Лопотко и др.— Оpubл. в Б. И., 1981, № 15. [6]. А. с. 844373 (СССР). Состав для изготовления древесноволокнистых плит/ Т. В. Сухая, В. Б. Снопков, К. А. Панушкин и др.— Оpubл. в Б. И., 1981, № 25. [7]. А. с. 865672 (СССР). Состав для изготовления древесноволокнистых плит/ Т. В. Сухая, В. Б. Снопков, М. З. Лопотко и др.— Оpubл. в Б. И., 1981, № 35. [8]. Амифлок — новый флокулянт в производстве бумаги и картона/ В. Ф. Филатенков, Г. З. Аксельрод, Б. И. Энтин и др.— Бум. промсть, 1978, № 11, с. 17—18. [9]. Исследование электрокинетических свойств дефибраторных волокон/ Снопков В. Б., Сухая Т. В., Снопкова Т. А.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1982, № 3, с. 109—112. [10]. Марцуль В. Н. Совершенствование системы водопотребления при производстве древесноволокнистых плит.— В кн.: Химия и химическая технология, вып. 16. Минск: Высшэйш. школа, 1981, с. 94—96. [11]. Alinse V. Polyethylenimine adsorption on cellulose.— Cellulose Chemistry and Technology, 1974, vol. 8, N 6, p. 573—586. [12]. Horn D. Über die Wirkungsweise organischer Polyelektrolyte bei der Papierherstellung.— Zellstoff und Papier, 1979, Bd 28, N 3, S. 129—136. [13]. Peniman I. G. Maximizing retention—drainage in pulp slurries.— Pap. Trade J., 1978, vol. 162, N 5, p. 52—54. [14]. The Importance of Electrokinetic Properties of Wood Fiber for Papermaking/ T. Lindström, Ch. Söremark, Ch. Heinegard, J. Martin-Löf.— Tappi, 1974, vol. 57, N 12, p. 94—96.

Поступила 17 июня 1985 г.