

**Р.О. Шабиев
А.С. Смолин**

**АНАЛИЗ
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ
БУМАЖНОЙ МАССЫ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2012**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

Р.О. ШАБИЕВ, А.С. СМОЛИН

**АНАЛИЗ
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
БУМАЖНОЙ МАССЫ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2012**

УДК 676.017(075)

ББК 35.77я7

Ш 129

Шабиев Р.О., Смолин А.С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие / СПб ГТУРП. – СПб, 2012. – 80 с.

В учебном пособии изложены начальные представления о химии бумаги и электрокинетических параметрах бумажной массы – электрокинетическом потенциале, катионной потребности и плотности заряда полиэлектролитов. В пособии приводятся методы их исследования, а также зависимость этих параметров от некоторых переменных. Многие из приведенных экспериментальных и теоретических данных были получены на кафедре «Технология бумаги и картона» СПб ГТУРП при выполнении дипломных и бакалаврских работ, магистерских и кандидатских диссертаций. При подготовке пособия был выполнен тщательный анализ иностранной и отечественной литературы, на которую приводятся ссылки.

Настоящее учебное пособие можно рассматривать в качестве практического и теоретического пособия для выполнения научно-исследовательских и квалификационных работ магистрами и бакалаврами, обучающихся на химико-технологическом факультете по направлению «Химическая технология переработки древесины».

Рецензенты:

доцент кафедры «Физическая и коллоидная химия» СПб ГТУРП,
канд. хим. наук В.В. Соколов;
научный консультант ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз»
проф., д-р техн. наук И.Н. Ковернинский

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

© Шабиев Р.О., Смолин А.С.,
2012

© Санкт-Петербургский
государственный
технологический университет
растительных полимеров, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	6
1. КОЛЛОИДНЫЕ АСПЕКТЫ БУМАЖНОЙ МАССЫ.....	7
2. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАНАХ	9
2.1. Альтернативное строение двойного электрического слоя на поверхности немодифицированных целлюлозных волокон	16
3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН	17
4. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН	21
4.1. Влияние метода определения электрокинетического потенциала	21
4.2. Особенности измерения электрокинетического потенциала растительных волокон на приборах Magendans (Мютек SZP; AFG).....	22
4.3. Влияние вида волокнистого полуфабриката	23
4.4. Влияние содержания функциональных групп	25
4.5. Влияние степени помола и фракционирования	26
4.6. Влияние водородного показателя (рН)	28
4.7. Влияние анионов и катионов	29
4.8. Влияние гидратации под действием продолжительного хранения волокнистых полуфабрикатов во влажном состоянии	30
4.9. Влияние других факторов	31
5. СОДЕРЖАНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ И АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП В ВОЛОКНИСТОМ ПОЛУФАБРИКАТЕ	32
5.1. Определение содержания карбоксильных групп.....	34
5.1.1. Определение колориметрическим методом	36
5.1.2. Определение гидрокарбонатным методом	37
5.1.3. Определение кондуктометрическим методом	37
5.2. Влияние времени размола целлюлозы на содержание карбоксильных групп.....	38
5.3. Определение альдегидных групп по Саболксу	39
6. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В ЦБП	39
7. КРАХМАЛ – ПРИРОДНЫЙ КОАГУЛЯНТ	41
7.1. Приготовление крахмального раствора	42
7.2. Анализ остаточного содержания катионного крахмала.....	42
8. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ И АДСОРБЦИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	44
9. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	46
9.1. Метод коллоидного титрования	46
9.2. Определение плотности заряда и адсорбции полиэлектrolитов индикаторным титрованием.....	46

9.3. Определение потенциометрическим титрованием.....	49
9.4. Сравнительный анализ результатов определения плотности заряда полиэлектролита разными методами	51
9.5. Влияние вида целлюлозы на адсорбцию катионных полиэлектролитов	51
9.6. Влияние времени размола на адсорбцию катионных полиэлектролитов разной молекулярной массы	52
10. ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН	53
10.1. Влияние катионного крахмала разной степени замещения.....	54
10.2. Влияние анионного крахмала	56
10.3. Влияние других полиэлектролитов.....	57
11. ПАРАМЕТР ИОННОЙ (КАТИОННОЙ И АНИОННОЙ) ПОТРЕБНОСТИ	58
11.1. Методы определения величины катионной потребности.....	59
11.1.1. Электрокинетический метод.....	59
11.1.2. Метод индикаторного обратного титрования	61
11.2. Влияние некоторых факторов на величину катионной потребности. 62	
11.2.1. Влияние типа растительных волокон, концентрации и точки отбора массы.....	62
11.2.2. Влияние условий титрования и типа титранта	63
11.2.3. Влияние химических реагентов и цикла переработки бумажной массы	63
11.2.4. Влияние водородного показателя (рН), концентрации электролита и температуры фильтрата.....	64
11.2.5. Влияние времени размола на величину катионной потребности	66
11.2.6. Влияние гидратации под действием продолжительного хранения волокнистых полуфабрикатов во влажном состоянии.....	67
11.2.7. Влияние степени замещения катионного крахмала	68
12. ОСНОВЫ ХИМИИ МОКРОЙ ЧАСТИ БДМ.....	68
12.1 Введение в химию мокрой части.....	68
12.2. Принципы регулирования электрокинетическими параметрами мокрой части БДМ	73
12.3. Оценка способности бумажной массы к обезвоживанию и удержанию	75
12.3. Влияние плотности заряда полиэлектролита на закрепление прямого красителя	76
12.4. Влияние электрокинетического потенциала на скорость обезвоживания и прочность бумаги.....	77
12.5. Влияние катионной потребности на степень проклейки	78
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	79

ВВЕДЕНИЕ

Бумажная масса представляет собой грубогетерогенную многокомпонентную многофазную лиофильную гидросуспензию, основным компонентом которой являются растительные волокна. Их электрокинетические параметры и адсорбционные свойства относятся к фундаментальным характеристикам и во многом определяют направление процессов обработки бумажной массы и последующих этапов изготовления бумаги и картона.

Образующийся при контакте растительных волокон с полярными жидкостями электрокинетический потенциал, или, кратко, ζ -потенциал, а также мера содержания интерферирующих веществ в волокнистом полуфабрикате – показатель катионной потребности, и характер изменения этих параметров в процессах массоподготовки во многом определяет степень взаимодействия растительных волокон между собой и с химическими вспомогательными веществами в современных системах обезвоживания и удержания, применяемых без использования большого количества солей алюминия. Электрокинетические свойства бумажной массы нельзя выразить только одним параметром вследствие сильного гетерогенного характера среды, поэтому пользуются несколькими электрокинетическими параметрами, к которым относятся: электрофоретическая подвижность; электрокинетический потенциал определяемый методом потенциала протекания; коллоидное титрование; метод переменного потенциала протекания. Это привело к появлению таких терминов, как «растворенный заряд» (soluble charge), «коллоидный заряд» (colloidal charge), «общий заряд» (total charge) и «катионная потребность» (cationic demand).

Электрокинетические параметры оказывают непосредственное влияние на процессы подготовки и отлива бумажной массы и во многом определяют эффективность дозировки химических реагентов. В последнее время контролю изменения электрокинетических параметров бумажной массы, в том числе при помощи стандартных приборов, стали уделять повышенное внимание. Такое повышенное внимание в отрасли обуславливает необходимость исследования методики работы на этих приборах и интерпретации получаемых данных. Получение таких знаний повысит степень подготовки специалистов и точность регулирования параметров мокрой части БДМ.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

а.с.в.	абсолютно-сухое вещество
(Б)ДДМ	(беленая) дефибрерная древесная масса
(Б)ТММ	(беленая) термомеханическая масса
(Б)ХТММ	(беленая) химико-термомеханическая масса
БЭТ	Брунауэр-Эммет-Теллер
ДЛФО	Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек
ДЭС	двойной электрический слой
КК	катионный крахмал
(К-)ПАА	катионный полиакриламид
КП	катионная потребность
МГ	метиленовый голубой
ММ	молярная масса
ОТГ	ортотолуидиновый голубой
ПДАДМАХ	полидиаллилдиметиламмоний хлорид
ВПК-402	промышленный продукт на основе ПДАДМАХ
ПОХА	полиоксихлорид алюминия
ПЭ	полиэлектrolит (-ы)
ПВСН	поливинилсульфонат натрия
COOH-группы	ионогенные, преимущественного карбоксильные группы
СЗ	степень замещения
ЦРА	центробежный размалывающий аппарат
ЦСФАЛБ	целлюлоза сульфатная листовая беленая
ЦСФАХ(Б)	целлюлоза сульфатная хвойная (беленая)
ЦСФИ(Б)	целлюлоза сульфитная хвойная (беленая)
SCD	Streaming Current Detector
ECF/TCF	без элементарного хлора/бесхлорная отбелка
WRV	water retention value
TAPPI	Technical Association of Pulp & Paper Industry
ρ	плотность целлюлозной мембраны
ζ	электрокинетический, или дзета-потенциал
σ	плотность заряда полиэлектролита
X (χ)	удельная проводимость

1. КОЛЛОИДНЫЕ АСПЕКТЫ БУМАЖНОЙ МАССЫ

Современная наука принимает за область коллоидного состояния диапазон размеров частиц 1 нм – 1 мкм, хотя и более крупные объекты обнаруживают признаки, присущие коллоидным системам. Считается, что дисперсная система приобретает коллоидные свойства, когда хотя бы одно из трех измерений находится в указанной области высокой дисперсности и когда поверхностные свойства определяют свойства всей системы в целом. Несмотря на то, что целлюлоза имеет, уже в природном состоянии, развитую удельную поверхность, в процессе переработки и фибрилляции происходит ещё больший рост степени дисперсности, и возрастает влияние поверхностных явлений.

Бумажная масса состоит из дисперсионной среды (воды), растительных волокон, волокнистой мелочи (мельштофа), частиц наполнителя, содержит растворенные соли, органические соединения, полимеры и пузырьки воздуха. Исходя из размеров всех компонентов бумажной массы, её классифицируют как грубогетерогенную систему, хотя размеры большинства химических вспомогательных веществ находятся в диапазоне от 1 нм (в системах микро- и наночастиц) до нескольких микрометров (табл. 1). По этому показателю можно считать, что в производстве бумаги присутствуют элементы нанотехнологии. Тем не менее, коллоидные теории по отношению к волокнистым материалам следует применять с большой осторожностью.

Таблица 1. Средние размеры компонентов бумажной композиции

Компонент	Длина (l), мм	Ширина (b), мкм	l/b	Средний диаметр, мкм
Целлюлоза хвойных пород	2,5-3,0	35-40	~75	-
Целлюлоза лиственных пород	0,8-1,2	18-24	~50	-
Целлюлоза хлопковая	7,0-10,0	18-20	~500	-
Проклеивающие вещества	-	-	-	2-20
Наполнитель	-	-	-	0,3-3,0
Крахмал, флокулянт	-	-	-	0,05-0,5

Целлюлозные волокнистые материалы обладают развитой удельной поверхностью и имеют сложную фибриллярную структуру, пронизанную капиллярами разного размера, которые претерпевают серьезные изменения при переработке. При определении удельной поверхности целлюлозных волокон следует учитывать два фактора: (i) уменьшение удельной поверхности при сушке; (ii) увеличение удельной поверхности при контакте с полярным растворителем. Отсюда следует, что правильную оценку удельной поверхности растительных волокон следует проводить при нахождении их во влажном состоянии без предварительного высушивания. По величине сорбции водяных паров на основании теории Брунауэра-Эммета-Теллера

(БЭТ) площадь внутренней удельной поверхности целлюлозы составляет от 135 м²/г для микрокристаллической целлюлозы (целлюлоза в этой форме не имеет волокнистого строения) до 450 м²/г (для аморфной целлюлозы) [1]. Приведенные данные несколько ниже величины удельной поверхности, полученной другими методами анализа (ЯМР-спектроскопией, методом «отрицательной адсорбции» и т.д.), тем не менее, они показывают, что внутренняя поверхность целлюлозных препаратов из растительных волокон увеличивается при их обработке. Степень сорбции паров полярной жидкости зависит не только от природы и плотности волокнистой структуры, но и от молярного объема жидкости и её сродства к гидроксильным группам целлюлозы. Удельная поверхность хлопковой целлюлозы, определенная сорбцией паров метанола, этанола и уксусной кислоты, составляет, соответственно, 20,1, 7,3 и 18,3 м²/г. Следовательно, доступность целлюлозной структуры зависит не только от молекулярной массы адсорбата, но и его полярности (дипольного момента). Для сравнения, удельная поверхность целлюлозных волокон, вычисленная на основании теории БЭТ по сорбции паров N₂, составляет всего около 1 м²/г. Чуть большие результаты демонстрирует устаревший метод определения удельной поверхности посеребрением по Кларку (стандарт TAPPI T226), результаты которого показывают, что удельная поверхность небеленой целлюлозы находится в диапазоне 0,7-1,5 м²/г, а древесной массы и слегка размолотой целлюлозы – в диапазоне 1,5-3,5 м²/г. Интересный способ для оценки доступности внутренней поверхности растительных волокон во влажном состоянии, размеров пор и степени набухания предложил Самуэльсон, а усовершенствовали Скаллан и Стоун. Они предложили использовать для оценки удельной поверхности целлюлозы данные о количественном проникновении в древесную целлюлозу водорастворимых неионогенных моно-, олиго- и полисахаридов (декстранов) в диапазоне молярной массы от 180 тыс. до 2 млн.. Данным методом определяется количество доступной воды в целлюлозном препарате для молекул растворенного вещества в зависимости от их молярной массы (гидродинамического диаметра). Чем ниже молярная масса добавляемого водорастворимого декстрана, тем больше количество пор доступны для него проникновения, и наоборот. Внутренняя поверхность древесной беленой целлюлозы, ни разу не подвергавшейся процессу сушки, определенная при помощи этого метода, составила около 1000 м²/г, – эта величина включает в себя удельную поверхность, даже недоступную молекулам воды. Для суждения об удельной поверхности целлюлозных препаратов можно использовать относительно простой метод определения водоудерживающей способности центрифугированием влажных проб при ускорении 3000g (где g – 9,81 м/с²). Такой показатель называется “water retention value” (WRV) и показывает высокую сходимость с объемом пор (см³/г), определенный при помощи признанных физико-химических методов исследования.

Как показывают данные (табл. 2), хлопковая целлюлоза имеет

значительно меньшую водоудерживающую способность по сравнению с древесной, а окисление приводит к повышению этого значения. Лиственная целлюлоза имеет большую водоудерживающую способность, чем хвойная, из-за большего содержания гемицеллюлоз. Увеличение средней длины волокна в результате фракционирования вызывает снижение этого показателя из-за разницы в удельной поверхности. Показатель WRV хвойной целлюлозы, отбеленной по технологии с полным отказом от применения хлора (TCF), выше, чем с применением производных хлора (ECF). Такая разница объясняется большим содержанием карбоксильных групп и гемицеллюлоз в этих полуфабрикатах. При отбелке повышается массовая доля кристаллической части целлюлозы в полуфабрикате за счет удаления лигнин-гемицеллюлозных компонентов, структура самой целлюлозы изменяется незначительно.

Таблица 2. Водоудерживающая способность некоторых волокнистых полуфабрикатов (показатель WRV), %

Линтер 100 меш	Окисленный лиинтер 100 меш	ЦСФАЛБ 50 меш	Окисленная ЦСФАЛБ 50 меш	ЦСФАЛБ 100 меш	Окисленная ЦСФАЛБ 100 меш	ЦСФАХБ TCF	ЦСФАХБ ECF
64	65	90	92	92	94	86	84

Коллоидные системы, в которых вода является дисперсионной средой, характеризуются потенциалом границы скольжения фаз, который можно представить «свободной энергией», или зарядом на поверхности коллоидных частиц, который выражается электрокинетическим, или дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Изменение электрокинетического потенциала влияет на агрегативную устойчивость коллоидных частиц, т. е. способствует или препятствует способности частиц слипаться.

2. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАНАХ

Электрокинетический потенциал характеризует электрохимическое равновесие на поверхности раздела фаз и зависит от свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы, по его величине можно судить о мере интенсивности проявления электрокинетических явлений. Электрокинетическими явлениями называют группу явлений (электроосмос, электрофорез, потенциал протекания, потенциал седиментации, электроакустическое возникновение или рассеивание ультразвука), в которых проявляется взаимосвязь электрических процессов и относительного

перемещения дисперсионной среды и дисперсной фазы. Возникновение электрокинетических явлений связано с наличием специального пространственного разделения зарядов вблизи поверхности раздела фаз и с противоположностью знаков заряда твердой фазы и жидкости. Как правило, введение электролитов вызывает уменьшение интенсивности проявления этих эффектов. Иногда введение электролитов (и полиэлектролитов) приводит к изменению направления движения фаз и знака возникающих потенциалов. Это явление связано с "перезарядкой" поверхности.

Современные представления о механизме электрокинетических явлений основываются на идее о существовании специфического разделения зарядов, так называемого двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз, возникновение которого связывается с необходимостью существования в растворе ионных пар или диполей. Свойства ДЭС являются аномальными по сравнению со свойствами всей системы. В классическом случае возникновение ДЭС происходит вследствие установления адсорбционного равновесия в системе, что приводит к возникновению на поверхности слоя потенциалопределяющих ионов и электростатически связанных с ними противоионов. В целом, система взвешенных частиц остается нейтральной, т.е. заряд противоионов на поверхности уравнивает заряд в диффузионной области. Помимо ионного происхождения ДЭС, в его образовании могут участвовать нейтральные и диссоциирующие молекулы.

Происхождение ДЭС можно объяснить:

- результатом диссоциации поверхностных электролитических активных групп, например, карбоксильных, гидроксильных, сульфоновых и т.д. При условии, что свободная энергия системы благоприятствует процессу диссоциации, такой механизм имеет место в водных и неводных средах, которые имеют высокую степень поляризации;
- преимущественной адсорбцией катионов или анионов;
- ориентацией диполей, входящих в состав дисперсионной среды.

Существуют и другие способы образования ДЭС. Например, на поверхности наполнителя образование ДЭС может быть обусловлено изоморфным замещением в кристаллической решетке (дефектами кристаллической решетки). Появление поверхностного заряда на частицах наполнителя, например, каолина, связывается с ионизацией активных групп (Al-OH ; Si-OH); а поверхностный заряд карбоната кальция обусловлен адсорбцией ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} на поверхности раздела фаз, величину заряда в данном случае определяет произведение растворимости (ПР). Строго говоря, отрицательный заряд поверхности встречается в природе гораздо чаще, чем положительный, что связывается с большей поляризуемостью анионов, чем катионов.

Электрокинетические свойства растительных волокон и производных целлюлозы, обладающих волокнистым строением, являются объектами исследования достаточно давно, их отрицательных заряд не ставится никем

под сомнение, однако, несмотря на многочисленные исследования, **истинная причина отрицательного поверхностного заряда до сих пор не определена**. Предполагают, что эти явления могут быть связаны с присутствием функциональных групп, обладающих высоким дипольным моментом. В качестве таковых в природной целлюлозе могут выступать ионогенные группы кислотного характера (карбоксильные), а также альдегидные, гидроксильные и прочие функциональные группы.

Рассмотрим возможную структуру ДЭС на поверхности растительных волокон (рис. 1), которая может состоять из следующих слоев:

- поверхностного слоя, термодинамический потенциал которого равен ψ_0 ;
- «плотного» слоя, прилегающего к поверхности, или слоя Штерна, где адсорбционные силы существенны, заряд слоя $\psi_d < \psi_0$. В классическом случае строения ДЭС слой Штерна – это адсорбированный слой ионов;
- гидратационного слоя, развитие этого слоя передвигает границу скольжения, что способствует падению ζ -потенциала;
- диффузионного слоя (слоя Гуи), удаленного от поверхности, где электростатические силы притяжения уравниваются силой теплового движения kT .

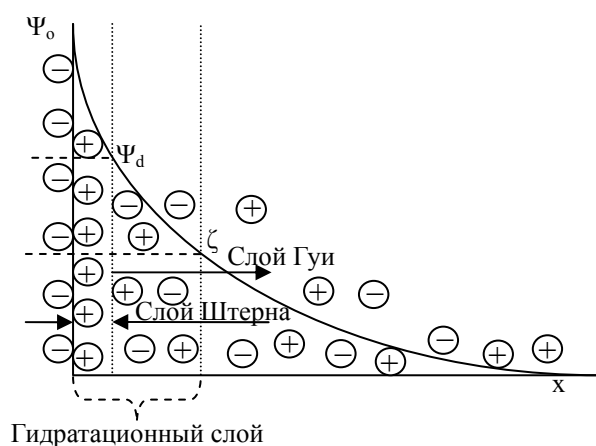


Рис. 1. Строение ДЭС растительных волокон на основе классических теорий

Гидратация происходит с образованием труднодеформируемого гелеобразного слоя по уравнению реакции: $R-OH + nH_2O \leftrightarrow R-OH \cdot nH_2O + (n-1)H_2O$. На этот слой приходится часть падения потенциала. При увеличении гидратации усиливается и падение потенциала. Гидратация происходит при структурировании и ориентации молекул воды с образованием водородных связей на поверхности частиц бумажной массы. Есть все основания полагать, что структурирование происходит в случае любой полярной жидкости вблизи поверхности раздела фазы. Знать структуру ДЭС очень важно для понимания электрокинетических явлений. То, что ДЭС связан с электрическими процессами, подтверждается опытами, показывающими, что электрокинетические явления не наблюдаются в жидких средах с очень малой диэлектрической проницаемостью.

Электрокинетические явления наблюдаются только в полярных жидкостях: нитробензоле, этиловом спирте и, особенно, в воде.

Современная теория предполагает, что распределение ионов в диффузной области ДЭС определяется соотношением потенциальной энергии притяжения противоположно заряженных ионов к заряженной поверхности и кинетической энергии их теплового движения. Специфическим взаимодействием ионов с поверхностью можно пренебречь, так как оно проявляется только на очень близких расстояниях, т. е. в “плотной” части ДЭС. Исходя из этого, закономерность распределения ионов в диффузном слое на расстоянии x от границы раздела фаз может быть установлена по законам электростатики и определяется законом Больцмана:

$$C_i = C_{oi} \cdot e^{\frac{-z_i \cdot e \cdot \Psi_x}{k \cdot T}}, \quad \text{моль/л}, \quad (1)$$

где C_i – локальная концентрация, при $x \rightarrow \infty C_i \rightarrow C_{oi}$;

C_{oi} – концентрация иона в объеме электролита;

$z_i \cdot e \cdot \Psi_x$ – работа перемещения 1 моль ионов из объема раствора на расстояние x от границы раздела фаз;

e – заряд электрона, $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг;

k – постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

z_i – заряд ионов;

T – температура, К;

Ψ_x – потенциал на расстоянии x , при $x \rightarrow \infty \Psi_x \rightarrow 0$, мВ.

Закон изменения поверхностного потенциала, если представить ионы в качестве точечных зарядов, описывается уравнением Гуи-Чепмена:

$$\Psi_x = \Psi_0 \cdot e^{-\kappa x}, \quad \text{мВ}, \quad (2)$$

где Ψ_0 – термодинамический потенциал;

x – расстояние от поверхности;

κ – параметр Дебая.

Обратная величина параметра Дебая – приведенная толщина ДЭС (δ), показывает величину расширения диффузного слоя ДЭС:

$$\delta = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{2 F^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}}, \quad \text{см}, \quad (3)$$

где $I = \frac{\sum_i C_{oi} \cdot z_i^2}{2}$ – ионная сила раствора;

F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль;

ϵ – диэлектрическая проницаемость воды, (для воды $\epsilon = 81$).

Для водных растворов одновалентных солей выполняется равенство:

$$\delta = \kappa^{-1} = 3,06 \cdot 10^{-8} / \sqrt{c}, \quad \text{см}. \quad (4)$$

Приведенная толщина ДЭС является функцией вида и концентрации электролита, уменьшаясь с ростом заряда противоионов и концентрации электролита в дисперсной системе (табл. 3).

Таблица 3. Влияние ионной силы на толщину ДЭС

с, моль/л	$10^{-7}(\text{H}_2\text{O})$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$\delta = \kappa^{-1}$, нм	10^3	96	30	9,6	3,0	0,96

Заряд иона z_i и его концентрация - факторы, оказывающие наибольшее влияние на ионную силу, а следовательно, на толщину ДЭС.

Термодинамический потенциал, уравнение изменения которого представлено в формуле (2), хотя и имеет строгий физический смысл, непосредственным опытом не может быть определен. Опытным путем может быть рассчитан ζ -потенциал, на основе различных электрокинетических наблюдений, которые тем не менее являются *косвенными измерениями*. Существующие способы обработки экспериментальных данных, позволяющие, по крайней мере, ориентировочно вычислить значение термодинамического потенциала Ψ_0 целлюлозных волокон, нельзя считать абсолютно точными.

Электрокинетический потенциал соответствует разности потенциалов между границей скольжения и глубиной жидкой фазы. Граница скольжения отделяет неподвижную, связанную с твердой поверхностью часть жидкой фазы от остальной её части, в которой реализуется смещение. Таким образом, электрокинетические измерения несут информацию не о заряде поверхности, а лишь о его несвязанной части.

Одним из наиболее надежных способов определения ζ -потенциала для волокнистых материалов и мембран считается метод потенциала, или тока течения. Рассмотрим механизм возникновения разности потенциалов при ламинарном течении жидкости по капилляру при потенциале протекания (рис. 2). Течение жидкости под действием градиента давления увлекает ионы диффузной части двойного слоя, приводя к возникновению стационарного конвективного потока на поверхности капилляра. Транспортировка ионов этим конвективным потоком приводит к накоплению зарядов противоположного знака у торцов капилляра, и, следовательно, к возникновению разности потенциалов на его концах. Эта разность потенциалов, в свою очередь, дает начало электромиграционному потоку ионов в обратном направлении. Поскольку встречный электромиграционный поток ионов растет по мере накопления зарядов у торцов капилляра, вскоре после наложения разности давления электрический ток, обусловленный миграцией ионов в электрическом поле, достигнет значения, равного электрическому току конвективного происхождения, и рост этих зарядов прекратится. Установится стационарное состояние, и, в частности, установится стационарное значение разности потенциалов между торцами капилляра, которое именуется потенциалом протекания или течения.

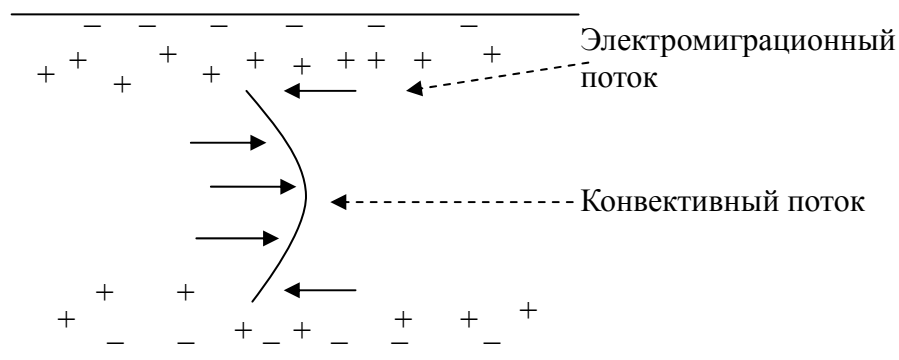


Рис. 2. Механизм возникновения разности потенциалов в узком капилляре

По величине потенциала протекания по формуле Гельмгольца-Смолуховского можно вычислить ζ -потенциал:

$$\zeta = K \cdot (\chi E / \Delta P), \text{ мВ}, \quad (5)$$

где K – постоянная, включающая в себя данные о физических свойствах воды при 20°C и учитывающая конструкцию ячейки;

χ – удельная проводимость, мСм/см;

ΔP – градиент давления, Па;

E – потенциал протекания, мВ.

Наблюдаемая при этом разница потенциалов не зависит от геометрических параметров системы – радиуса, длины, размера и формы пористой структуры исследуемой мембраны, но зависит от величины давления, а также концентрации и состава электролита.

В условиях неполяризованного ДЭС, т. е. при $x/k \gg 1$ (x и k из формулы (2)), формулу (5) можно применять при любой геометрии системы, заменив проводимость мембраны на общую проводимость всей системы. Отдельно стоит рассмотреть величину удельной проводимости мембраны, которая зависит от радиуса капилляров. При очень малом радиусе капилляров начинает проявляться вклад ещё одного электрокинетического явления – **поверхностной проводимости**. Поскольку в адсорбционном слое концентрация противоионов на несколько порядков превышает концентрацию ионов за пределами ДЭС, то поверхностная проводимость, или проводимость за счет избытка ионов вблизи заряженной поверхности, может превышать объемное значение этой величины. Таким образом, величину удельной проводимости χ в формуле для расчета потенциала протекания (5) следует заменить на сумму проводимостей в свободном объеме χ_0 и на поверхности капилляров мембраны χ_s :

$$\chi = \chi_0 + \chi_s \cdot L/s, \text{ мСм/см}, \quad (6)$$

где χ_0 – проводимость жидкости в свободном объеме;

χ_s – "избыточная" проводимость приповерхностных слоев;

L – длина окружности капилляра;

s – площадь сечения капилляра.

Если принять капилляр за цилиндр, то получим следующее выражение для удельной проводимости мембраны:

$$\chi = \chi_0 + \chi_s \cdot 2/r, \text{ мСм/см}, \quad (7)$$

где r – радиус капилляра;

$2/r$ – отношение поверхности капилляра к его объему.

Так как величина $\chi_s \cdot 2/r$ всегда положительна, то истинные значения ζ -потенциала, при достаточно тонких капиллярах, будут всегда выше полученных без введения поправки на поверхностную проводимость. С разбавлением раствора возрастает толщина ДЭС, а доля объемной проводимости в капиллярах увеличивается. На кварцевых диафрагмах показано действие сразу двух факторов на поверхностную проводимость – радиуса пор и концентрации раствора электролита (табл. 4).

С поверхностной проводимостью связано явление так называемой **капиллярной сверхпроводимости**, которое выражается в следующем. Если трубку с проводящим ток раствором перегородить пористой диафрагмой из непроводящего материала, то электрическое сопротивление системы должно возрасти вследствие того, что часть сечения трубки будет занята диэлектриком. Однако если у поверхности капилляров диафрагмы образуется слой, обладающий поверхностной проводимостью, то за счет этой проводимости может наблюдаться повышение общей проводимости.

Таблица 4. Влияние концентрации электролита KCl и радиуса капилляров мембраны на вклад поверхностной проводимости [2]

Концентрация раствора	Доля поверхностной проводимости, %				
	$r=0,53 \text{ мкм}$	$r=1,2 \text{ мкм}$	$r=3,9 \text{ мкм}$	$r=6,7 \text{ мкм}$	$r=13,2 \text{ мкм}$
$1 \cdot 10^{-4} \text{ н.}$	68,6	44,2	17,0	10,2	8,6
$1 \cdot 10^{-3} \text{ н.}$	23,4	12,9	2,0	0	0
$1 \cdot 10^{-2} \text{ н.}$	7,2	4,1	0	0	0
$1 \cdot 10^{-1} \text{ н.}$	0	0	0	0	0

Для целлюлозных мембран В.И. Юрьев [3] пришел к выводу, что доля участия поверхностной проводимости может достигать 95 % от проводимости раствора. На величину поверхностной проводимости влияет жесткость целлюлозного препарата – небеленая целлюлоза имеет большую поверхностную проводимость, чем беленая, а также содержание функциональных групп, например, с ростом содержания карбоксильных групп значительно увеличивается и поверхностная проводимость. Расчетные значения ζ -потенциала по формуле (5) зависят от однородности и плотности упаковки целлюлозной мембраны и изменяются в зависимости от содержания карбоксильных групп: чем их больше, а, следовательно, и выше однородность целлюлозного препарата, тем выше отрицательность ζ -потенциала мембраны. Считается, что *в случае пористых набухающих мембран измерить и учитывать поверхностную проводимость с низкой погрешностью*

невозможно, поэтому формула Гельмгольца-Смолуховского в её классическом виде до сих пор остается основной для изучения электроповерхностных явлений многообразных дисперсных систем с высокой величиной удельной поверхности и коллоидно-химических процессов, в которых они участвуют (адсорбция, ионный обмен и т.д.).

2.1. Альтернативное строение двойного электрического слоя на поверхности немодифицированных целлюлозных волокон¹

Каждый раз при интерпретации получаемых результатов и зависимостей электрокинетических явлений гидросуспензий растительных волокон исследователи сталкиваются с трудностями, связанными с необходимостью рассматривать природу этих явлений с позиции диссоциации ионогенных групп целлюлозы.

Образование ДЭС может быть обусловлено не только диссоциацией ионогенных групп, но и присутствием любых других функциональных групп, обладающих высоким дипольным моментом, например, в чистой целлюлозе ими могут выступать гидроксильные группы. О. Н. Григоров [2] придерживался гипотезы, что необходимое распределение электронной плотности на поверхности немодифицированной целлюлозы может обеспечиваться за счет высокого дипольного момента гидроксильных групп нативной целлюлозы.

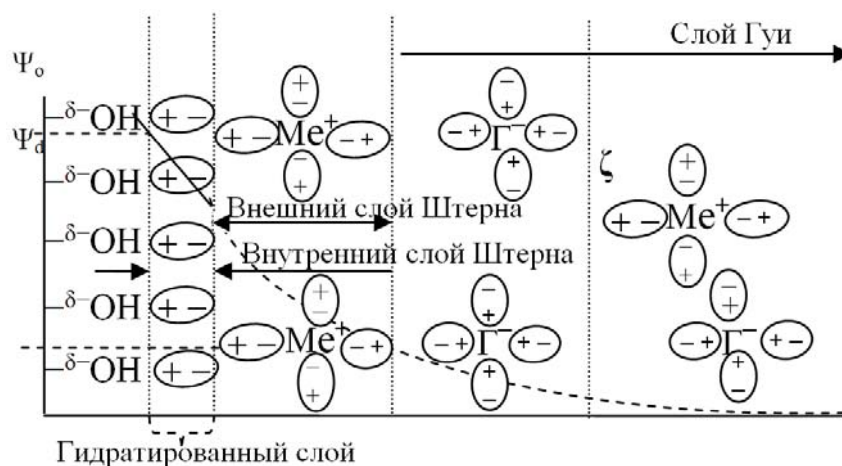


Рис. 3. Альтернативное строение ДЭС на поверхности немодифицированных целлюлозных волокон

По-видимому, в качестве целых зарядов для возникновения разницы потенциалов могут выступать гидратированные ионы металла (Me^+) и их противоионы (Г^-). Образование ДЭС связано с адсорбцией гидроксильных ионов, имеющих определенное сродство к гидроксильным группам целлюлозы, либо гетеролизом комплексов $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{OH-R}$, что является

¹ - Раздел предназначен для углубленного изучения теории строения ДЭС.

следствием донорно-акцепторной теории Гутмана¹. Возможное строение ДЭС на немодифицированной поверхности целлюлозы в этой интерпретации представлено ниже (рис. 3).

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН

В ЦБП ζ -потенциал целлюлозы определяют при помощи лабораторных приборов и в потоке бумажной массы. Например, прибор FPO компании Emtec позволяет проводить четыре измерения в час. Такие автоматические измерения повышают стабильность всего производства и позволяют оперативно регулировать дозировку химических вспомогательных веществ при помощи системы обратной связи АСУТП. Наиболее точным методом определения ζ -потенциала волокнистых материалов считается метод потенциала или тока протекания (течения) – “streaming current” или “streaming potential”. Одним из первых исследователей, который применил этот метод для волокнистого полуфабриката, предназначенного для производства бумаги, является Д. Р. Бриггс [4]. Это произошло в начале XX в. Однако продолжились исследования электрокинетических параметров компонентов бумажной массы с использованием микроэлектрофореза для определения электрофоретической подвижности наполнителя, волокнистой мелочи и даже самих волокон, что можно обнаружить в публикациях TAPPI 1970-х гг. прошлого века. Поскольку микроэлектрофорез имеет много ограничений при определении ζ -потенциала растительных волокон, для таких измерений возобладали метод определения потенциала протекания (метод Бриггса), что наблюдается в научной периодике с 1980-х гг. В середине 1960-х гг. в бумажной промышленности появился прибор SCD “streaming current detector” для автоматического определения оптимальной дозировки коагулянта и флокулянта.

В микроэлектрофоретическом методе фильтрат помещают в U-образную, прямоугольную или выполненную в виде капилляра кювету, где при приложении внешнего постоянного или низкочастотного электрического поля к электродам (~100 В) возникает перемещение заряженных частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. В этом случае величина ζ -потенциала будет связана со скоростью перемещения частиц, которая выражается электрофоретической подвижностью:

$$\zeta = 4\pi\eta\mu/\epsilon, \text{ мВ}, \quad (8)$$

где μ – электрофоретическая подвижность, (м/с)/(В/м);

η – вязкость среды;

ϵ – диэлектрическая проницаемость.

¹ - Labib M. E. The origin of the surface charge on particles suspended in organic liquids // Colloids a. Surfaces. 29. 1988. P. 293-304.

С фундаментальной точки зрения электрофоретическая подвижность находится в интервале $(0,1-5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, что соответствует величинам ζ -потенциала от 1,5 до 75 мВ. При микроэлектрофорезе частички перемещаются к электроду, заряженному противоположно. Заряженная частица, вместе с плотным слоем ионов внешней обкладки, приобретает направленное движение, тогда как ионная атмосфера перемещается в противоположном направлении. Результаты таких измерений справедливы только для частиц, расположенных внутри специальной области, называемой стационарным слоем, где скорость потока жидкости не будет влиять на электрофоретическую подвижность частиц. Недостатками такого метода являются трудности в точности определения скорости частиц, правильности разбавления и сложности фокусировки, но самая главная трудность при работе с растительными волокнами заключается в их осаждении на стенках ячейки. Большие размеры волокон препятствуют получению надежных результатов определения ζ -потенциала растительных волокон, но такие измерения можно проводить, например, для микрочастиц бумажной массы – волокнистой мелочи, наполнителя, печатной краски при флотации, проклеивающих и прочих химических реагентов.

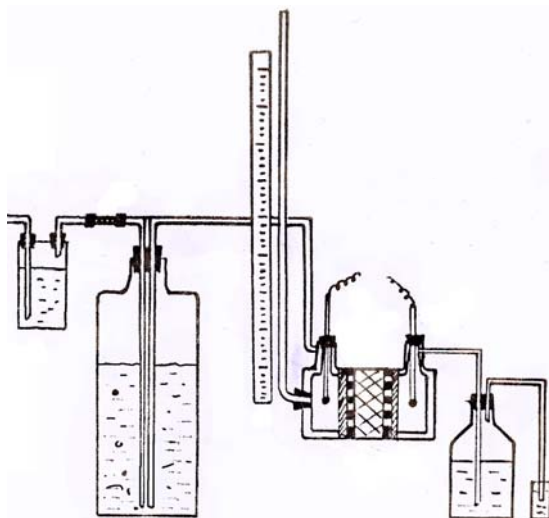


Рис. 4. Принципиальная схема установки для определения электрокинетического потенциала растительных волокон конструкции 1950-90-х гг

Другой метод – измерение потенциала протекания, основан на движении жидкости под давлением через мембрану. Преимуществом данного метода является отсутствие этапа фильтрования массы. На воспроизводимость измерений потенциала протекания влияют наличие пузырьков воздуха, которые задерживают поток жидкости, и температура, от которой зависят проводимость и вязкость. В СССР для определения ζ -потенциала растительных волокон методом потенциала протекания собирали приборы, имевшие много общего с приборами Д. Р. Бриггса и В. И.

Юрьева (рис. 4). Который включал в себя: калий-аппарат, ловушку для паров NaOH, водяной манометр; измерительную ячейку, Ag/AgCl электроды (для измерения потенциала протекания), Pt электроды (для измерения электропроводности); емкости разных размеров и водяные фильтры. Используемые в таких конструкциях измерительные датчики морально устарели, утратили свои метрологические характеристики и больше не производятся промышленностью.

В настоящее время в мировой ЦБП широкое распространение получили приборы типа Magendans (Мютек SZP; AFG) (рис. 5). В этих приборах ζ -потенциал определяется тем же методом потенциала протекания - дисперсионная среда передвигается по капиллярам волокнистой мембраны под действием разрежения вакуума. Мембрана формируется из компонентов волокнистой массы между двумя электродами измерительной ячейки – сетчатым и кольцевым. Электроды выполнены из платины или нержавеющей стали. Иногда второй электрод расположен над сеткой. Градиент давления создается за счет образования вакуума в контейнере, где собирается фильтрат. При всасывании массы и формировании волокнистой мембраны на электродах измерительной ячейки возникает электродвижущая сила (ЭДС) - потенциал протекания или течения, выражаемый в мВ. Одновременно на электродах происходит измерение удельной проводимости системы (в мСм/см), а в контейнере, расположенном над сеткой, измеряется градиент вакуума. Величина вакуума автоматически несколько раз переключается во время измерения, что и позволяет определить градиент. Вычисление ζ -потенциала производится автоматически согласно модифицированной формуле Гельмгольца-Смолуховского (5), значения остальных показателей мембраны принимаются, исходя из физико-химических свойств воды при температуре 20 °C с учетом постоянной ячейки K .

Порядок работы: устанавливают стакан с массой под измерительную ячейку и включают вакуумный насос. Объем массы 400 - 1000 см³, концентрация около 4 г/дм³, но не более 4 %. Под действием разрежения целлюлозная гидросуспензия поднимается вверх и формирует мембрану на металлической сетке между двумя электродами, одновременно фильтрат собирается в вакуумном контейнере. Время образования мембраны зависит от типа волокна и времени размолта массы. При определении ζ -потенциала сильноразмолотой массы или специальных видов волокон следует изменить время формирования мембраны и выполнения самого измерения и при необходимости уменьшить длину волокон. После формирования мембраны начинается процесс измерения градиента давления, потенциала протекания и проводимости. Рассчитанная величина ζ -потенциала выводится на дисплей или на печать. После каждой серии экспериментов измерительную ячейку очищают и промывают дистиллированной водой. При определении ζ -потенциала следует поддерживать постоянную температуру 19÷23 °C и уровень электропроводности. Концентрация массы не должна оказывать существенного влияния. Электропроводность регулируют добавлением NaCl,

а разбавление осуществляют фильтратом от сгущения массы на воронке Бюхнера. При необходимости самостоятельно формируют целлюлозную мембрану плотностью $0,2 \text{ г/см}^3$ (объем ячейки 10 см^3 , расстояние между электродами 3 см), массу закручивают спиралью, чтобы при испытании могли легко уйти пузырьки воздуха.

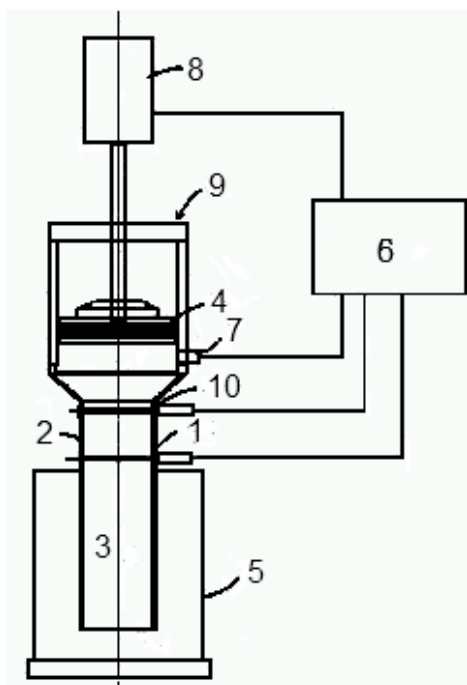


Рис. 5. Схема прибора для определения ζ -потенциала фирмы Magendans (Мютек SZP; AFG):

- 1 – кольцевой электрод;
- 2 – измерительная ячейка;
- 3 – трубка поступления массы;
- 4 – поршень, шток или плунжер;
- 5 – стакан с целлюлозной массой;
- 6 – микропроцессор;
- 7 – датчик давления;
- 8 – двигатель;
- 9 – вакуумная камера;
- 10 – сетчатый электрод

Компания Anton Paar предлагает свой анализатор ζ -потенциала волокнистых материалов, текстиля и бумаги SurPASS (рис. 6), оборудованный цилиндрической ячейкой и Ag/AgCl электродами. При измерении потенциала протекания контролируется проницаемость мембраны при помощи параметра $(dV/dt)/dp$, который показывает зависимость объема проходящей жидкости от приложенной разницы давления. При расчете ζ -потенциала в формуле (5) вместо потенциала протекания E подставляют величину dE/dp – угол наклона касательной в координатах потенциал протекания – давление.

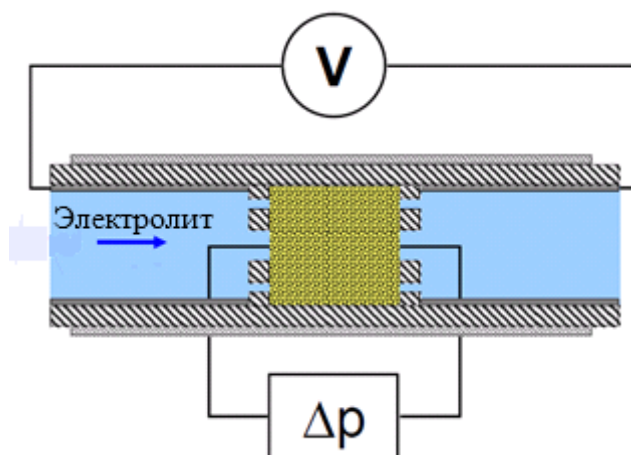


Рис. 6. Принцип измерения цилиндрической ячейки SurPASS

4. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Установлено, что на величину ζ -потенциала растительных волокон оказывают влияние множественные факторы: происхождение волокон, содержание инструктирующих веществ, золы и продуктов распада целлюлозы, степень разработки волокон в результате их размола, величина pH и многие другие [5]. Учесть в отдельности влияние каждого из этих факторов практически невозможно, особенно при их совместном воздействии, это и определяет различия в величинах ζ -потенциала, указанных в разных работах. Ниже перечислены некоторые факторы и их влияние на величину ζ -потенциала.

4.1. Влияние метода определения электрокинетического потенциала

Электрокинетический потенциал целлюлозы определяют любым из известных способов. Однако в электроосмотическом методе сложность измерения заключается в формировании при каждом измерении мембраны одинаковой структуры; электрофорезом и методом Допплера на приборах Malvern можно определять ζ -потенциал только микрочастиц (волокнистой мелочи и наполнителя); электроакустический метод не должен показывать низкую погрешность из-за гидрофильной природы целлюлозы. Противоречивость при сравнении данных, полученных при помощи метода потенциала протекания и электрофорезом, объясняется зависимостью ζ -потенциала от размера волокон. Наиболее точным методом определения ζ -потенциала волокнистых материалов считается метод потенциала протекания, так как полученный результат характеризует его усредненную величину для всех волокон мембраны. Тем не менее, на приборах одного метода измерения, но разных производителей, получаются разные величины ζ -потенциала (табл. 5).

Таблица 5. Электрокинетический потенциал хлопкового линтера, определенный на приборах Мютек SZP и SurPASS

Концентрация электролита, М (NaCl)	Мютек SZP, мВ	SurPASS, мВ
0,001	-	-17,3
0,002	-103,6	-15,7
0,02	-37,4	-10,3

Различия подобного рода связаны с особенностями конструкции, материала электродов и проведения измерений. *Следует учитывать, что не существует эталона ζ -потенциала, более того, эта величина не является физической и зависит от большого количества факторов, поэтому*

утверждать или опровергать результаты измерений, полученных на разных приборах, даже имеющих схожие признаки, общий метод измерения и одинаковые условия измерений, не обосновано.

4.2. Особенности измерения электрокинетического потенциала растительных волокон на приборах Magendans (Мютек SZP; AFG)

Как известно, величина ζ -потенциала, определенная методом потенциала протекания не должна зависеть от геометрических размеров мембраны, концентрации волокна и количества фильтрата, однако на потенциал протекания и удельную проводимость мембраны в формуле (5), которая повсеместно используется для расчета ζ -потенциала, оказывают влияние структурные особенности и проводимость самой мембраны. При повышении проводимости фильтрата ζ -потенциал по Magendans снижается в для мембран с высокой и низкой плотностью, причем в первом случае наблюдаемое снижение более значительное. Подобная тенденция наблюдается и при высокой плотности мембраны ($\rho < 0,2 \text{ г/см}^3$) из лиственной целлюлозы: -51,8 мВ (0,205 мСм/см); -47,3 мВ (0,237 мСм/см); -40,7 мВ (0,316 мСм/см); -32,9 мВ (0,351 мСм/см).

Стоит заметить, что при работе с мембранами высокой плотности их проводимость, измеренная самим прибором, отличается от проводимости фильтрата, определенной при помощи внешнего кондуктометра (табл. 6).

Таблица 6. Удельная электропроводность мембраны ($\rho = 0,2 \text{ г/см}^3$), полученная на приборе Magendans, и фильтрата целлюлозы по внешнему кондуктометру WTW в зависимости от концентрации электролита, мСм/см

$X_{\text{Magendans}}$	$\chi_{\text{внешний кондуктометр}}$	NaCl, н.
0,0650	0,0503	0,0001
0,1790	0,1255	0,001
0,9370	1,1660	0,01
1,7800	2,2700	0,02
5,9800	10,5100	0,1

Такой эффект можно объяснить влиянием поверхностной проводимости. О. Н. Григоров [2] приводит данные, что при концентрации NaCl от 0,01 н. на коллоидных мембранах её влияние практически полностью компенсировалось. В отчете ИЮПАК [6] указывается, что при концентрации электролита более 0,01 моль/л наблюдается практически полное снижение влияния поверхностной проводимости на ζ -потенциал. Подобную концентрацию электролита, которая соответствует значительному снижению влияния поверхностной проводимости, указывает и С. С. Духин [7] при исследовании ζ -потенциала на стеклянных и полистирольных диафрагмах с радиусом пор от 150 до 3 мкм и длиной от 0,4 до 2,4 мм, что может соответствовать условиям образования целлюлозной мембраны в

измерительной ячейке прибора Magendans. Как видно на графике (рис. 7), при увеличении концентрации соли величина ζ -потенциала сначала резко снижается, а при повышении ионной силы снижается незначительно. Такая ситуация возникает при проводимости около 800...1000 мкСм/см, что соответствует условиям производства массовых видов бумаги и картона, **поэтому влияние структурных особенностей мембраны и дополнительной проводимости на результат измерения должно практически исключаться.** При высокой проводимости происходит некоторое экранирование ДЭС и общее ослабление проявления электрокинетических явлений. Известно, что в ряду водопроводная вода – дистиллированная вода – диализированная вода ζ -потенциал волокнистой мелочи, полученный электрофоретическим методом, существенно снижается, а деминерализация волокон приводит к его повышению.

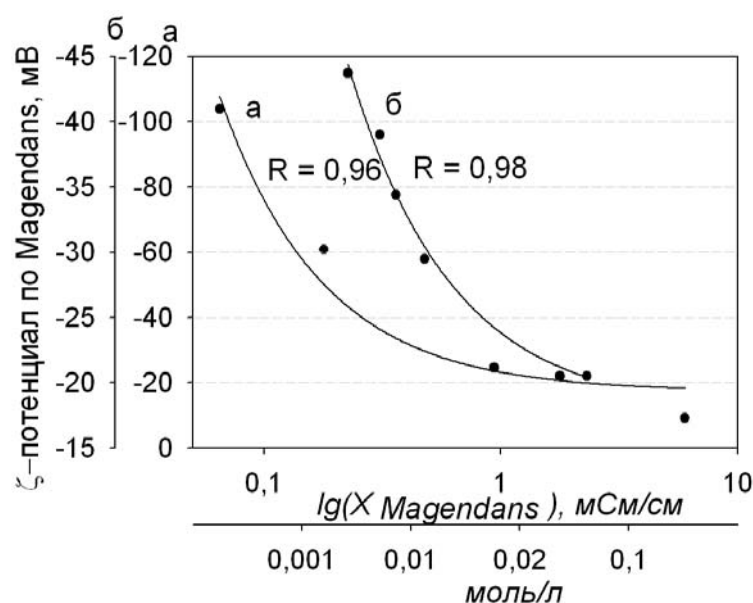


Рис. 7. Изменение ζ -потенциала по Magendans в зависимости от концентрации электролита: а - $\rho=0,2$ г/см³ (ЦСФАЛБ 100 меш); б - $\rho<0,2$ г/см³ (БХТММ)

Таким образом, поверхностная проводимость, потенциал протекания, общая проводимость и плотность мембраны из растительных волокон связаны друг с другом. **Вышеизложенные данные показывают, что для технологического контроля при проведении испытаний в одинаковых условиях вполне достаточно просто учитывать изменение ζ -потенциала без учета его абсолютной величины.**

4.3. Влияние вида волокнистого полуфабриката

С ростом химической однородности волокнистого материала в независимости от концентрации электролита, наблюдается повышение электроотрицательности мембраны, в т.ч. и при измерениях при измерениях

на приборах типа Magendans (табл. 7 и рис. 8). Не волокнистая форма целлюлозы – микрокристаллическая целлюлоза имеет ζ -потенциал по Magendans -64,5 мВ в 0,002 н. NaCl и -18,9 мВ в 0,02 н. NaCl. Небеленая целлюлоза содержит больше лигнина (~ 2,5 %) и гемицеллюлоз, в том числе и на поверхности, чем беленая целлюлоза. У полуфабрикатов высокого выхода их содержание ещё выше. Хлопковая целлюлоза, наоборот, относится к химически чистому растительному сырью. Снижение величины ζ -потенциала продолжается с ростом проводимости.

Таблица 7. Величина ζ -потенциала по Magendans для разных видов растительных волокон

	ζ , мВ	χ , мСм/см (~0,002 н. NaCl)	ζ , мВ	χ , мСм/см (0,02 н. NaCl)
Линтер	-103,6	0,217	-37,4 (100 меш)	2,34
ЦСФИБ	-53,5	0,203	-	-
ЦСФАЛ	-50,4	0,229	-27,8 (100 меш)	2,25
ЦСФАХБ	-45,5	0,150	-	-
ЦСФАХБ TCF	-	-	-20,3	2,27
ЦСФАХБ ECF	-	-	-17,5	2,27
ЦСФАХ	-45,4	0,186	-	-
БХТММ	-44,8	0,226	-20,5	2,2
ХТММ	-43,7	-	-	-
ЦСФИ	-43,6	0,180	-	-
БДДМ	-34,9	-		
ДДМ	-26,7	-		
Макулатура МС-5Б	~ -14	~0,3	-	-

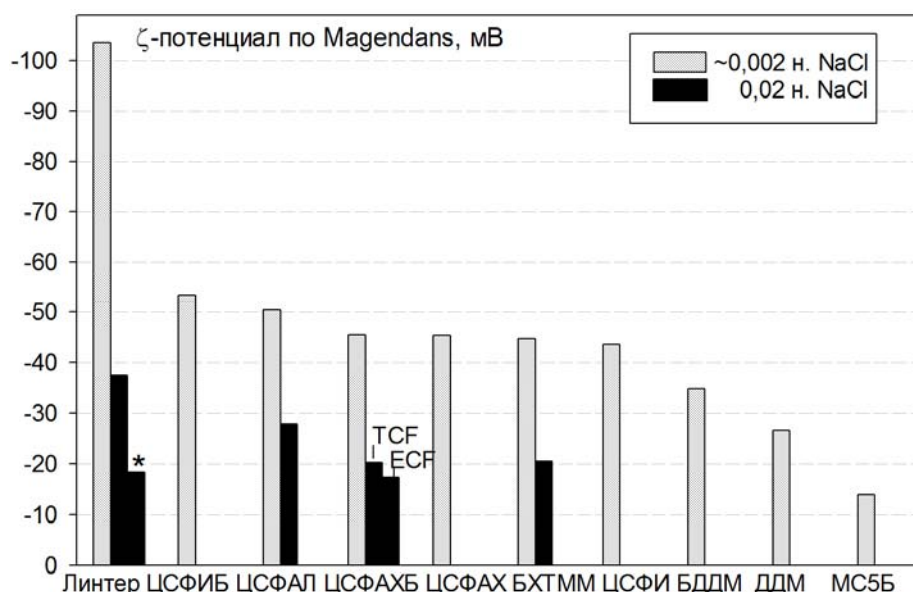


Рис. 8. Изменение ζ -потенциала по Magendans в зависимости от вида растительных волокон (измерения проводились в течение нескольких дней с момента приготовления массы), * – окисленный линтер, 4 г/л, $\rho < 0,2$ г/см³

Полученные данные подтверждают высказывание из п. 4.2, что при обсуждении данных о ζ -потенциале волокнистого полуфабриката, полученного методом потенциала протекания на приборе Magendans, достаточно определить его изменение под действием различного рода факторов без учета абсолютных величин. По изменению ζ -потенциала можно судить о глубине и стабильности протекания основных технологических процессов, связанных с получением волокнистого полуфабриката и его подготовки для последующего изготовления бумаги.

4.4. Влияние содержания функциональных групп

Еще в 30-х гг. прошлого столетия Вильбрандт [2] предположил, что электрохимическое поведение целлюлозных мембран обусловлено наличием тех или иных химических активных групп на поверхности капилляров. Активными группами для нитроцеллюлозы он считал нитрогруппы ($-\text{NO}_2$), а для чистой целлюлозы или ее производных с невысокой степенью замещения, – гидроксильные группы ($-\text{OH}$). Их активность он предложил оценивать по величине дипольного момента (табл. 8).

Таблица 8. Величины и знаки дипольного момента некоторых активных групп целлюлозы

Заместитель	$\mu \cdot 10^{18}$, эл. ст. ед.	Заместитель	$\mu \cdot 10^{18}$, эл. ст. ед.
$-\text{OH}$	-1,7	$-\text{OCH}_3$	-1,0
$-\text{COOCH}_3$	-1,8	$-\text{COOH}$	-0,9
$-\text{NO}_2$	-3,8	$-\text{CH}_3$	-0,4
$-\text{CONH}_2$	-2,8	$-\text{NH}_2$	+1,5

Таблица 9. Влияние химической природы функциональных групп на величину ζ -потенциала при 0,001 н. и 0,0005 н. KCl

Производные целлюлозы	ζ -потенциал, мВ
Исходная хлопковая целлюлоза (OH)	-15,1
Фосфорцеллюлоза ($\text{OPO}(\text{OH})_2$)	-12,6
Карбоксиметилцеллюлоза (OCH_2COOH)	-11,6
Нитробензоилцеллюлоза (NO_2)	-28,8
Метилцеллюлоза (OCH_3)	-10,0
Аминоэтилцеллюлоза ($\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)	+1,2
Диэтиламиноцеллюлоза ($\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)	+3,0

Влияние химической природы функциональных групп показано в работе В.И. Юрьева [3] (табл. 9). Введение в целлюлозу групп заместителей, имеющих кислый характер, приводит к уменьшению величины ζ -потенциала по сравнению с исходным образцом целлюлозы. Введение группы $-\text{NO}_2$ с более высоким дипольным моментом приводит к увеличению ζ -потенциала (который с увеличением степени замещения азота от 1,63 до 6,72 %

возрастает до -55 мВ). Введение групп основного характера приводит к перемене знака ζ -потенциала на положительный [7, с. 156]. Окисление целлюлозы и связанное с этим повышение содержания COOH-групп не приводят к увеличению ζ -потенциала, а, наоборот, вызывают его снижение при увеличении содержания COOH-групп и аморфной фазы. Эта тенденция напрямую связана со снижением гидрофильности целлюлозы и замещением ее гидроксильных групп на другие функциональные группы, метоксильные, ацетатные, нитрильные и прочие. На кафедре технологии бумаги и картона СПб ГТУРП при окислении препарата хлопковой целлюлозы (линтер) перхлорной кислотой и увеличении содержания COOH-групп в три раза ζ -потенциал, измеренный на приборе Magendans, снизился по модулю с -37,4 до -18,4 мВ в 0,02 н. NaCl.

Как известно, у стандартного хлопка величина ζ -потенциала максимальная, хотя содержится наименьшее количество ионогенных групп (в большинстве случаев ими являются COOH-группы) из всех целлюлозных материалов. В литературе [9] можно встретить информацию о количественной оценке вклада диссоциированных групп в получаемую величину ζ -потенциала. Произведенные расчеты поверхностной плотности заряда на основании теории Гуи-Чэпмена показали, что для обеспечения заряда, соответствующего имеющейся разности потенциалов в водной среде, необходимо содержание в образце около 3 % COOH-групп при условии их полной диссоциации, что происходит только в сильно щелочной среде. Кроме COOH-групп, могут диссоциировать и гидроксильные группы, но из-за низкой степени диссоциации ($K_d = 10^{-13}$) вклад их ионизации в общий заряд поверхности столь незначительный, что ими можно пренебречь. Более того, квантовохимическими исследованиями установлен спиртовой характер распределения электронной плотности на гидроксигруппе шестого углерода, а не кислотный. Таким образом, из приведенных рассуждений вытекает, что *ионизация групп кислого характера не может обеспечить поверхностную плотность заряда, необходимую для создания наблюдаемой экспериментально величины ζ -потенциала.*

4.5. Влияние степени помола и фракционирования

Как показано В. М. Заплатиной и В. И. Юрьевым [10], по мере увеличения степени помола сульфитной и вискозной целлюлозы ζ -потенциал по отношению к дистиллированной воде непрерывно снижается, что объясняется возрастанием в процессе размола волокон электронеutralной гидратации. В опытах с использованием сульфатной небеленой целлюлозы они обнаружили рост ζ -потенциала на участке степени помола 40...60 °ШР. Это связывается с влиянием глубоко залегающих пентозанов, которые становятся более доступными и появляются на границе раздела фаз, изменяя адсорбционную способность.

Электроотрицательность мембраны возрастает с ростом средней длины

волокна по фракциям вне зависимости от её плотности (табл. 10). При одинаковой плотности мембраны тенденция сохраняется, но разница заметно снижается. Снижение значений при повышении плотности связывается со структурными особенностями мембран и возрастанием влияния поверхностной проводимости. Возрастание ζ -потенциала с ростом длины волокна вызвано большей гидратацией волокон меньшей длины.

Таблица 10. Изменение ζ -потенциала по Magendans в зависимости от длины волокна и плотности мембраны из ЦСФАЛБ, $\sim 0,002$ н. NaCl

№ сетки	Средняя длина волокна, мм	ζ , мВ	ρ , г/см ³
-	0,91	-50,2	<0,2
100 меш	0,98	-45,4	0,2
		-52,6	<0,2
50 меш	1,18	-45,8	0,2
		-57,4	<0,2

На графиках изменения ζ -потенциала в зависимости от времени размола разных видов целлюлозы (рис. 9, 10) видно, что с увеличением времени размола отрицательность мембраны снижается, а затем стабилизируется и даже несколько возрастает.

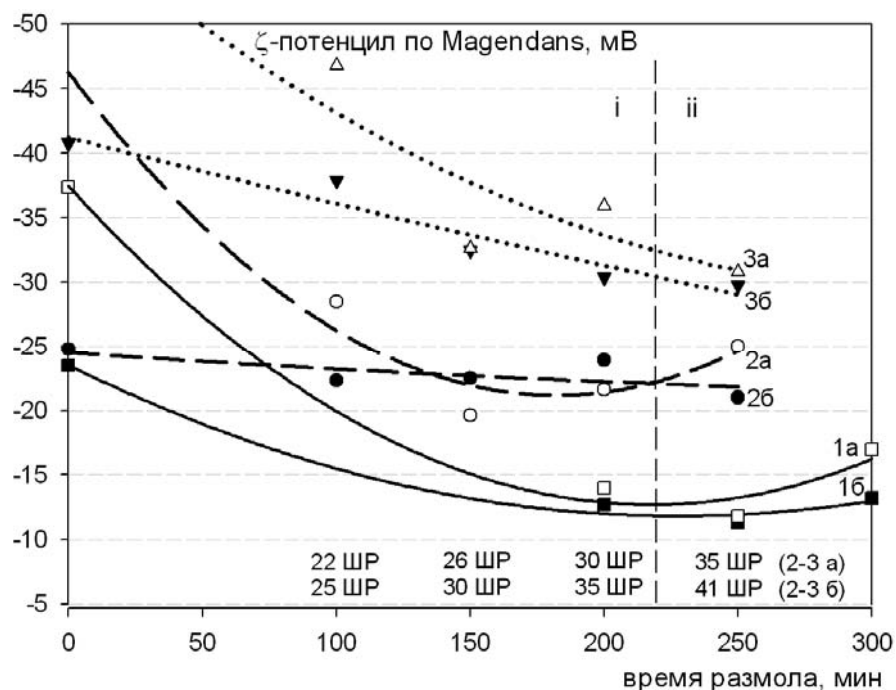


Рис. 9. Изменение ζ -потенциала по Magendans в зависимости от времени размола в ЦРА фракционированных целлюлозных волокон:
 1 - Линтер 200 меш, 0,02 н. NaCl, 1а - $\rho < 0,2$ г/см³; 1б - $\rho = 0,2$ г/см³;
 2 - ЦСФАЛБ, 0,01 н. NaCl, $\rho = 0,2$ г/см³; 2а - 50 меш; 2б - 100 меш;
 3 - ЦСФАЛБ, 0,01 н. NaCl, $\rho < 0,2$ г/см³; 3а - 50 меш; 3б - 100 меш

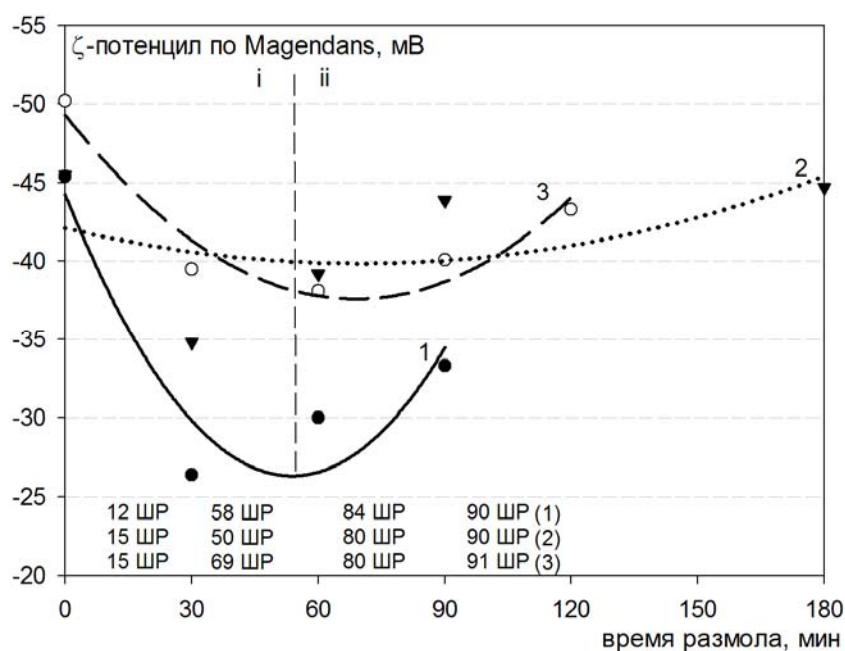


Рис. 10. Изменение ζ -потенциала по Magendans в зависимости от времени размола в лабораторном роле нефракционированной целлюлозы, $\sim 0,002$ н. NaCl, $\rho < 0,2$ г/см³: 1 - ЦСФАХ; 2 - ЦСФАЛБ; 3 - ЦСФАХБ

Представленные зависимости, исходя из формы графика и степени помола, можно разделить на два участка: (i) – где степень помола и разработка волокон соответствуют таковым при выработке массовых видов бумаги, и (ii) – участок продолжительного размола, где степень помола и разработка волокон выше таковых при выработке массовых видов бумаги, данный участок интересен, прежде всего, с фундаментальной точки зрения. Увеличение степени дисперсности гидросуспензии, снижение средней длины и скорости водоотдачи связаны с происходящей в процессе размола фибрилляцией, а также разрывом водородных связей между целлюлозными микрофибриллами. Расширение гидратационного слоя вызывает перемещение границы скольжения вглубь диффузионного слоя, что вызывает снижение ζ -потенциала, а, следовательно, и электроотрицательности мембраны. При длительном времени размола (рис. 9, 10), вне зависимости от плотности мембраны и общей проводимости, происходит повышение ζ -потенциала. Изменение отрицательности мембраны под действием размола определяется двумя параллельно протекающими и конкурирующими процессами: (i) увеличением гидратации и, соответственно, снижением отрицательности, и (ii) ростом содержания поверхностных гидроксильных групп, что увеличивает поверхностный заряд и ζ -потенциал.

4.6. Влияние водородного показателя (pH)

Целлюлоза имеет точку нулевого заряда при $C_{[H^+]} \approx 10^{-2}$. С понижением кислотности величина ζ -потенциала растительных волокон вначале возрастает, а затем в щелочном диапазоне pH практически не изменяется

(рис. 11). Увеличение величины pH оказывает комплексное влияние, поскольку при этом усиливается набухание, что может привести к изменению доступной поверхности.

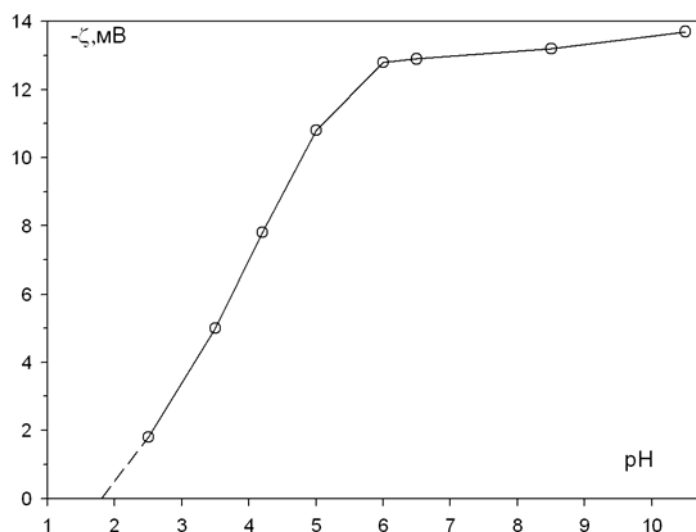


Рис. 11. Влияние pH на изменение ζ -потенциала (метод потенциала протекания) сульфатной беленой целлюлозы (0,001 М NaCl) [11]

4.7. Влияние анионов и катионов

Исследования влияния природы анионов на ζ -потенциал сульфитной целлюлозы в ряду калиевых и натриевых солей показали, что отрицательная величина ζ -потенциала сначала возрастает до некоторого максимума при концентрации 0,1 мг-экв/л, а затем начинает плавно снижаться. Наибольший прирост электроотрицательности связан с присутствием в растворе иона Γ^- , а наименьший с присутствием ионов CH_3COO^- и CNS^- . Остальные анионы располагаются в ряд $\Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{CNS}^-$. При сопоставлении величин ζ -потенциала целлюлозы в растворах калиевых солей в зависимости от валентности аниона наблюдаются максимумы ζ -потенциала при концентрации 10^{-4} н., причем максимум тем выше, чем больше валентность аниона.

Исследовано влияние катионов на ζ -потенциал целлюлозы в зависимости от присутствующих SO_4^{2-} (рис. 12). В случае H_2SO_4 , MgSO_4 и CuSO_4 ζ -потенциал целлюлозы с увеличением концентрации монотонно уменьшается, в остальных случаях имеются максимумы. По приросту отрицательного заряда анионы можно расположить в следующий ряд $\text{SO}_4^{2-} > \text{CNS}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \Gamma^-$ в области концентраций $3 \cdot 10^{-6}$ - 10^{-5} М. При добавлении катионов в виде нитратов – K^+ , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} наблюдается максимум лишь в растворах солей одновалентных катионов; Sr^{2+} , Al^{3+} монотонно снижают ζ -потенциал, а Ce^{3+} , Th^{4+} – быстро перезаряжают поверхность. При этом подтверждается правило Шульце-Гарди. Схожие зависимости наблюдаются на образцах хлопка, древесной целлюлозы и ваты.

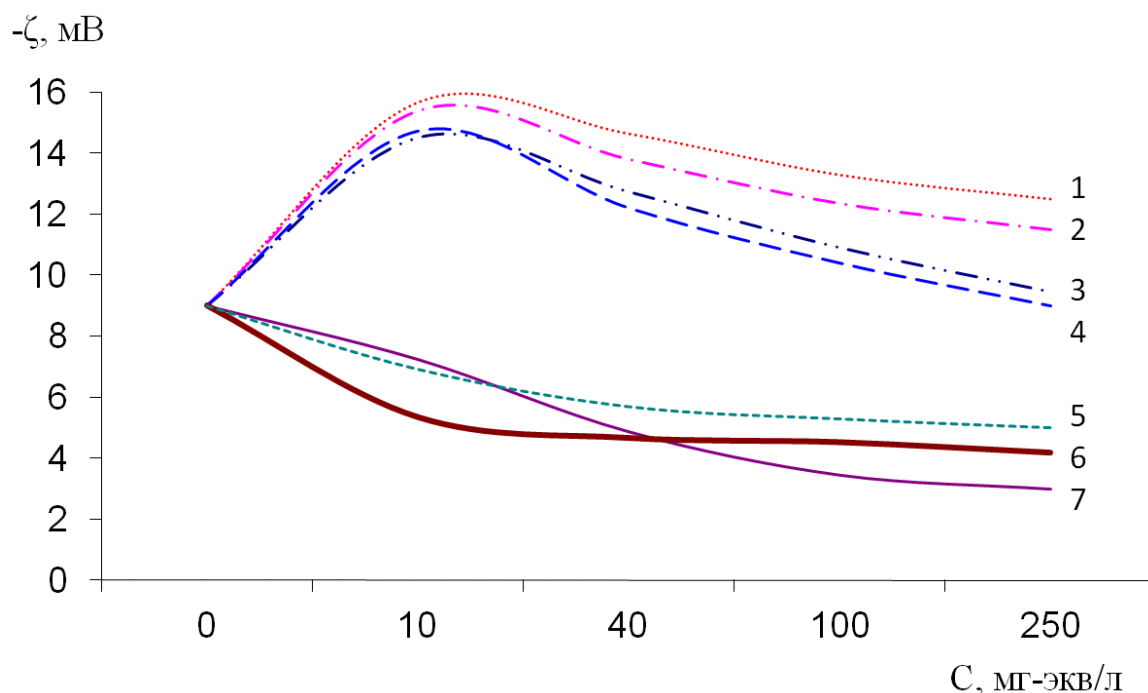


Рис. 12. Влияние природы катионов на ζ -потенциал сульфитной целлюлозы в растворах сернокислых солей: 1 - Li_2SO_4 ; 2 - Na_2SO_4 ; 3 - K_2SO_4 ; 4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 5 - H_2SO_4 ; 6 - MgSO_4 ; 7 - CuSO_4 [12]

4.8. Влияние гидратации под действием продолжительного хранения волокнистых полуфабрикатов во влажном состоянии

Со временем хранения волокнистых полуфабрикатов ζ -потенциал монотонно снижается (рис. 13), причем самое большое его падение наблюдается у лиственной целлюлозы и химико-термомеханической массы. Самые стабильные значения ζ -потенциала отмечаются у хвойной целлюлозы и древесной дефибрерной массы. Снижение ζ -потенциала связано с более сильной гидратацией, вследствие высокого содержания гемицеллюлоз в лиственной целлюлозе по сравнению с волокнистым полуфабрикатом из хвойных пород. Это вызывает снижение величины ζ -потенциала вследствие развития гидратационного слоя на поверхности растительных волокон и перемещение границы скольжения вглубь диффузионного слоя.

Низкая температура хранения способствует процессу гидратации растительных волокон, поскольку он является экзотермическим и усиливается при снижении температуры. Кинетику набухания можно выразить следующей формулой:

$$-\ln \frac{\zeta - \zeta_{\infty}}{\zeta_0 - \zeta_{\infty}} = kt, \quad (9)$$

где ζ_0 — ζ -потенциал при первом контакте с водой;
 ζ_{∞} — предельное значение ζ -потенциала;
 k — константа, зависящая от свойств волокон.

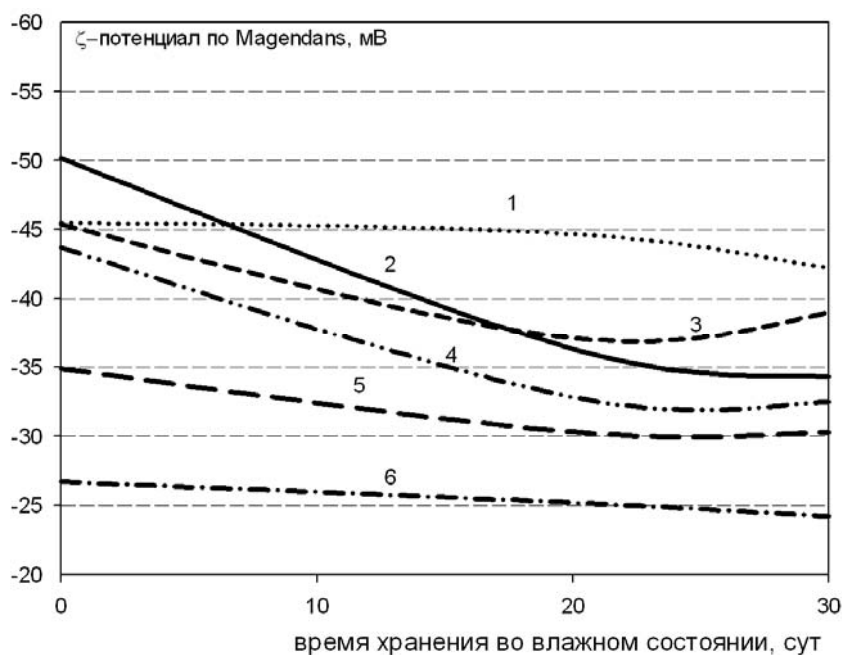


Рис. 13. Влияние продолжительности хранения волокнистого полуфабриката во влажном состоянии на ζ -потенциал по Magendans: 1 - ЦСФАХБ; 2 - ЦСФАЛБ; 3 - ХТММ; 4 - ЦСФАХ; 5 - БДДМ; 6 - ДДМ.

4.9. Влияние других факторов

Природа дисперсионной среды. Многочисленные проведенные исследования показали, что ζ -потенциал дисперсионной фазы возрастает с повышением полярности растворителя, что подтверждается результатами исследований при суспензировании целлюлозы в нитробензоле. Величина ζ -потенциала оказалась во много раз выше средних значений, получаемых в воде (-148 мВ) [8].

Поверхностно-активные вещества (ПАВ). В результате добавления ПАВ в сульфатную хвойную целлюлозу со степенью помола 25 °ШР происходит уменьшение ζ -потенциала [13]. Эффективность снижения определяется степенью гидратации полярных групп ПАВ и связанной с ней величиной критической концентрации мицеллообразования, а именно: чем меньше гидратирована полярная группа, и чем ниже этот показатель, тем ближе молекула ПАВ подходит к поверхности волокна, и тем эффективнее способствует снижению величины ζ -потенциала.

Присутствие загрязнений на целлюлозных волокнах. О взаимосвязи электроотрицательности мембран из растительных волокон и их химической чистоты предположил еще Бриггс в 1928 г. [4]. Некоторые исследователи хлопковой текстильной целлюлозы предлагают использовать ζ -потенциал и степень гидрофильности в качестве показателей химической чистоты растительных волокон [14]. Взаимосвязь степени химической однородности и электрокинетического потенциала особенно интересует исследователей, занимающихся вопросами модификации растительных волокон и их

использования в текстильной промышленности и автомобилестроении. Результаты различных обработок с целью очистки целлюлозной поверхности показали, что повышение однородности и чистоты поверхности приводит в возрастанию величины ζ -потенциала.

Присутствие красителя. Известно, что растительные волокна хорошо окрашиваются отрицательно заряженными субстантивными красителями и плохо – основными, заряженными положительно. Установлено [15], что при увеличении концентрации кислотного субстантивного красителя обработанного и нативного хлопка в кислой среде (при pH 4,5) происходит повышение абсолютной величины ζ -потенциала.

Выводы. На основании представленных данных можно постулировать следующие основные представления о ζ -потенциале целлюлозы:

1) не существует единой теории происхождения ζ -потенциала и образования ДЭС на поверхности немодифицированных целлюлозных волокон;

2) целлюлоза с более упорядоченной структурой и меньшим содержанием карбоксильных групп обладает большей величиной ζ -потенциала;

3) на величину ζ -потенциала оказывает влияние большое количество факторов;

4) не существует физического эталона величины ζ -потенциала.

5. СОДЕРЖАНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ И АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП В ВОЛОКНИСТОМ ПОЛУФАБРИКАТЕ

Содержание COOH-групп снижается с ростом химической чистоты волокнистого препарата (табл. 11). Самое низкое значение наблюдается у хлопковой целлюлозы – линтера, а самое высокое – у полуфабриката высокого выхода – беленой химико-термомеханической массы, где также содержится значительное количество сульфоновых групп, их содержание может достигать $\frac{1}{4}$ от содержания всех кислотных ионогенных групп. Хвойная целлюлоза содержит меньше COOH-групп, чем лиственная, вследствие более низкого содержания гемицеллюлоз. Основными источниками COOH-групп в древесной целлюлозе выступают глюкуроновые и галактуроновые кислоты, несравнимо меньшая доля ионогенных кислотных групп приходится на окисленный лигнин и природное содержание самой целлюлозы. Отбелка с использованием производных хлора (ECF) в большей степени снижает содержание COOH-групп по сравнению с бесхлорным способом (TCF), отбеливающие реагенты которого показывают меньшую селективность по отношению к лигнину и остаточным хромофорным группам, компенсируя это деструкцией полисахаридов. Сульфитная хвойная целлюлоза имеет более высокий показатель альфа-целлюлозы, чем сульфатная, по причине более высокого содержания самой целлюлозы и большей степени удаления гемицеллюлоз. Величина альфа-

целлюлозы зависит не только от типа волокнистого полуфабриката, но и от условий его получения, соблюдения технологического регламента и особенностей растительного сырья. Сульфатная целлюлоза содержит больше глюкуроноксирана и меньше глюкоманнана, чем сульфитная целлюлоза. Лиственная целлюлоза содержит больше СООН-групп из-за большего содержания глюкуроноксирана. Хлопковые волокна могут содержать более 10 % пектиновых веществ, гемицеллюлоз, протеинов, смол и т.д., таким образом, низкая величина альфа-целлюлозы объясняется высоким содержанием инструктирующих веществ, что соответствует более низкой марке хлопкового сырья.

Таблица 11. Содержание карбоксильных групп, альдегидных групп и альфа-целлюлозы в растительных волокнах, ммоль/кг

Волокнистый полуфабрикат	СООН-группы			СОН-группы	α-целлюлоза, %
	алкалиметрическим методом	колориметрическим методом			
		сорбцией МГ рН 7	сорбцией МГ рН 8,5	сорбцией 3,5,7-ТФТ	
ЦСФАЛБ	29,4	39,7	-	17,6	80,9
Окисленная ЦСФАЛБ	-	-	48,5 (100 меш)	-	-
ЦСФАХБ ТСФ	23,3	28,8	28,3	20,7	84,8
ЦСФАХБ ЕСФ	16,9	19,2	26,6	17,6	82,9
Линтер	6,5	5,9	4.4 (100 меш)	20*/40†	96,2*/92†
Окисленный линтер	-	-	13 (100 меш)	-	-
БХТММ	38,3	93,3	97,9	48,3	-
ЦСФИ	-	-	-	86,9	-
ЦСФИБ	-	16,8	-	60,0	88,6
ТММ	-	38,1	-	37,9	-
ЦСФАХ	-	26,3	-	25,5	-
Макулатура марки МС5Б	-	-	-	44,1	-

*/† – после/до кипячения в 0,1 н. NaOH.

Из приведенных данных следует, что несмотря на разные величины содержания СООН-групп, получаемые разными аналитическими методами, результаты определения всех методов демонстрируют одинаковую тенденцию. Следует учитывать, что результаты любого химического анализа содержания СООН-групп целлюлозных материалов невозможно проверить, так как не существует препарат целлюлозы с точно известным их количеством. Метод определения содержания СООН-групп следует выбирать в зависимости от типа растительных волокон, по-видимому, алкалиметрический способ не подходит для анализа полуфабриката высокого выхода при проведении испытания в данных условиях. К простым и надежным методам определения содержания СООН-групп в беленой

целлюлозе относится сорбция МГ, поскольку кондуктометрические и потенциометрические методы очень долгие и требуют вначале перевести целлюлозу в Н-форму. В качестве других факторов, которые могут влиять на определение СООН-групп в целлюлозе, можно отметить фактор сушки, который может снижать их содержание вследствие снижения доступности пор и образования лактонов. Подробный физико-химический состав целлюлозы приводится в книге «Handbook of pulp» [16].

5.1. Определение содержания карбоксильных групп

Существует два объяснения присутствия карбоксильных групп в целлюлозе: наличие в природной целлюлозе спутников и окисление в результате действия света или других типов облучения в присутствии кислорода. Стоит заметить, что подвергнутые облучению препараты целлюлозы начинают обладать катионообменными свойствами, которыми не обладает исходная неочищенная целлюлоза. Содержание СООН-групп можно определить химическими или физическими способами, однако следует помнить, что результаты, полученные разными методами, могут не совпадать друг с другом, поэтому в последнее время появился особенный интерес к разработке высокоточных количественных физических методов анализа.

В химии бумаги содержание СООН-групп (поверхностный заряд) определяют теоретическим грамм-эквивалентом целлюлозных волокон на основе потенциометрического, кондуктометрического или коллоидного титрования, а также колориметрически сорбцией основных красителей. В классической теории кислотность целлюлозы и оксигеллюлозы связывают с СООН-группами у свободного атома углерода, константа кислотности (K_a) которых точно не определена и по разным данным составляет от $2,8 \pm 0,1$ до $4,0 \pm 0,2$. Таким образом, целлюлозную кислоту можно считать достаточно сильной. Содержание СООН-групп в облагороженной древесной целлюлозе, предназначенной для химической переработки, колеблется в пределах от 10 до 40 ммоль/кг. В хлопке эта величина может составлять от 2 до 10 ммоль/кг. В небеленой целлюлозе содержание СООН-групп зависит от степени делигнификации (более 100 ммоль/кг). Такие повышенные значения объясняются присутствием ксилана и окисленного лигнина. Приведенные данные получены алкалометрическим титрованием после перевода целлюлозы в Н-форму и в результате обменных реакций с основным красителем. В этом случае эксперимент реализуется в гетерогенных условиях, при отсутствии полной доступности этих групп. В литературе [17] приводятся данные титрования окисленной целлюлозы в гомогенных условиях, после её растворения в подходящем безводном и не образующем с ней производных растворителе из диметилсульфоксида, метиламина и этаноламина. Выяснилось, что более 85 %, а в некоторых случаях и все 100 % от общего содержания СООН-групп остаются доступными и в гетерогенных

условиях. Столь незначительное количество СООН-групп подтверждают Ван-дер-Вик и Стадер¹, которые очищали древесную и хлопковую целлюлозу от примесей путем переосаждения из медноаммиачного раствора в отсутствие кислорода и уголекислоты и затем определяли содержание СООН-групп титрованием. Несмотря на такие неоспоримые доказательства, многие ученые продолжают объяснять причину электрокинетических явлений целлюлозы содержанием карбоксильных групп и вообще всех функциональных групп кислотного характера, хотя в препаратах древесной целлюлозы их содержание составляет всего 0,03-0,04 %. Из-за низкой способности к окислению самих целлюлозных макромолекул появление кислотных групп связывают с гемицеллюлозами и уроновыми кислотами (табл. 12). Кроме ксиланов, уроновые кислоты содержатся и в пектиновых веществах. В самой древесине лиственные породы содержат больше уроновых кислот (5 %), чем хвойные (2,5-3 %).

Природное содержание СООН-групп в целлюлозе очень мало (табл. 13) и составляет менее одной группы на 100 глюкозных единиц. В процессе варки и отбелки их содержание не должно сильно увеличиваться из-за слабого окисляющего действия используемых окислителей и непродолжительного времени контакта. Оно даже несколько снижается из-за удаления гемицеллюлоз. Вместе с удалением лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ и снижением числа Каппа, снижается и содержание СООН-групп, определенное количественно по содержанию Ca^{2+} или Al^{3+} в целлюлозе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также потенциометрическим и коллоидным титрованием.

Таблица 12. Типы кислотных групп в древесине и степень их ионизации

Кислотные группы	Структура	pK_a (25 °C)	α при pH 7, %
Карбоксильные	R-COOH	4-5	99-99,9
	R-CH(OR')COOH	3-4	99,9-99,99
Фенольные	R-CO-Ph-OH	7-8	10-50
	R-Ph-OH	9,5-10,5	0,03-0,3
Спиртовые	R-CH(OH)-R'	15-17	10^{-8} - 10^{-6}
	R-CH(OR')CH(OH)-R''	13,5-15	10^{-6} - $3 \cdot 10^{-5}$

Таблица 13. Данные химического анализа технической целлюлозы

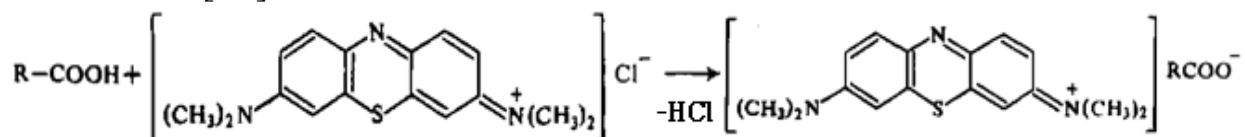
Вид целлюлозы	СОН-группы, ммоль/кг	СООН-группы, ммоль/кг
Хлопковый линтер (для ацетилирования)	$5,0 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$
Сульфитная (для ацетилирования)	$6,7 \pm 0,2$	$16,2 \pm 0,1$
Предгидролизная СФА (для шинного корда)	$7,2 \pm 0,2$	$14,8 \pm 0,2$
СФИ (березовая, вязкая)	$16,7 \pm 0,1$	$44,2 \pm 1,6$
СФИ (для бумаги)	$12,4 \pm 1,4$	$55,3 \pm 0,3$
СФИ (жиронепроницаемая)	$27,5 \pm 0,1$	$72,6 \pm 4,7$

¹ - Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные / пер. с англ. – М. : Мир, 1974. Т. 2: – С. 426-427.

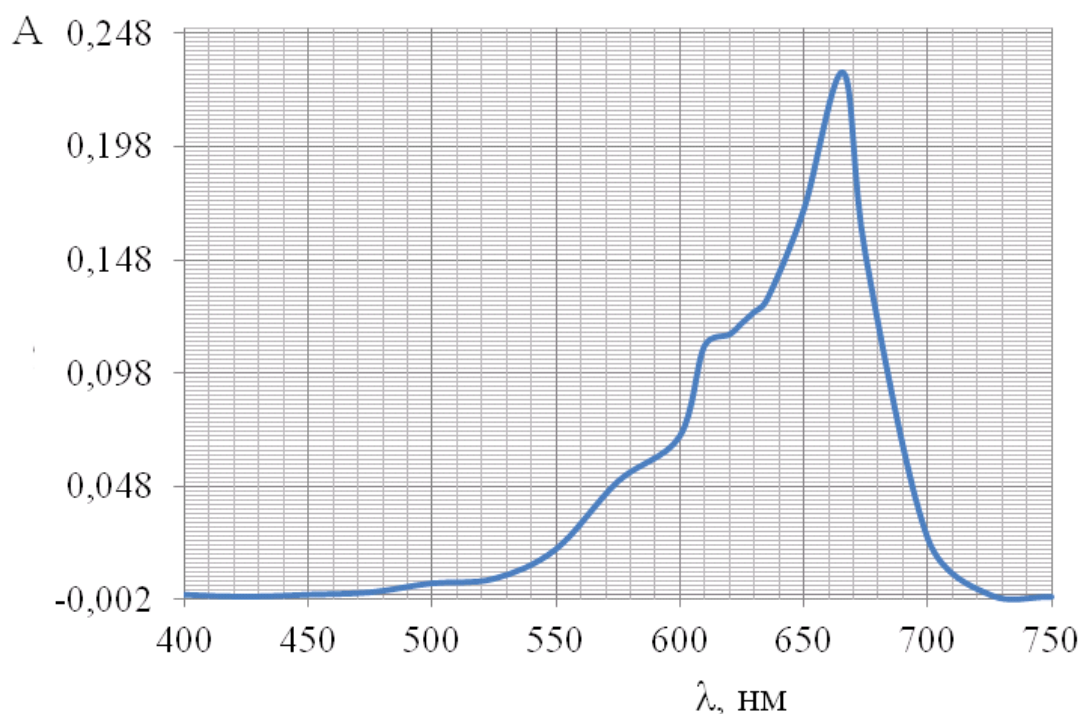
Таким образом, беленые виды целлюлозы не проявляют существенных катионообменных свойств и содержат ничтожные количества ионогенных кислотных групп.

5.1.1. Определение колориметрическим методом¹

Метод основан на связывании COOH-группами основного красителя метиленового голубого с последующим вытеснением связанного красителя HCl и колориметрическим определением этого количества [18]:



Недостатком метода является нейтральный pH среды при проведении эксперимента и неполная при этом диссоциация всех COOH-групп. Количество прореагировавшего индикатора МГ определяется последовательным его вытеснением из целлюлозного препарата раствором HCl при разном разбавлении. Оптическую плотность фильтрата определяют на спектрофотометре, например, UNICO или СФ, при длине волны $\lambda = 666$ нм в кювете толщиной 10 мм. При выбранной длине волны происходит максимальное поглощение в видимом диапазоне спектра оптической плотности водного раствора сравнения (рис.14).



¹ Перед определением содержания COOH-групп любым из приведенных методов образцы целлюлозы выдерживают несколько часов в 0,1 н. HCl для удаления связанных катионов металла и перевода их в H-форму.

Рис. 14. Спектр поглощения водного раствора МГ (150 мг/дм³).

Определение COOH-групп по методу ASTM или по Филиппу при pH 8,5 считается более точным методом. Модификация такого метода выполнена Штуммом, который добавил этап центрифугирования. Для определения содержания COOH-групп отбирают навеску около 0,20 г а.с.в. отжаты влажной целлюлозной массы (либо уже известной влажности, либо определенной параллельно) и помещают в стакан на 500 см³. К исследуемой пробе добавляют 50 см³ буферного раствора бората. Для приготовления буферного раствора бората используют 1,24 г борной кислоты и 21 см³ 0,1 н. NaOH с разбавлением деионизированной водой в колбе с узким горлышком на 1000 см³. В стакан с целлюлозой, обработанной буферным раствором бората, добавляют 50 см³ 0,003 н. водного раствора МГ. Для его приготовления растворяют 0,959 г. МГ в дистиллированной воде в колбе на 1000 см³. Целлюлозу выдерживают в стакане в течение 2 ч, затем центрифугируют в течение 30 мин при скорости 5000 об/мин. По окончании разделения отбирают 5 см³ фильтрата в колбу на 250 см³ с добавлением 10 см³ 0,1 н. HCl и доводят объем в колбе до метки деионизированной водой. Оптическую плотность фильтрата определяют при длине волны, при которой наблюдается максимальное поглощение ($\lambda = 666$ нм) в кювете толщиной 10 мм. За содержание COOH-групп принимают количество прореагировавшего МГ. Количество COOH-групп рассчитывают по формуле:

$$\text{COOH} = [(E_o - E_m \times x) \times 2500] / [m \times 72,586], \quad (10)$$

где COOH – содержание всех COOH-групп в образце целлюлозы, ммоль/кг;

E_o – оптическая плотность раствора сравнения, А;

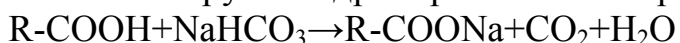
E_m – оптическая плотность фильтрата, А;

x – фактор влажности, $x = [(100 + H_2O_{\text{в препарате}}) \text{см}^3 / 100 \text{см}^3]$;

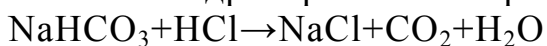
m – навеска целлюлозы (а.с.в.), г.

5.1.2. Определение гидрокарбонатным методом

Данный метод приводится в литературе (метод Вильсона) и является методом TAPPI. Метод основан на обратном титровании карбоксильных групп гидрокарбонатом натрия:



Избыток гидрокарбоната натрия титруют соляной кислотой:



5.1.3. Определение кондуктометрическим методом

Помещают 1,5 г а.с.в. целлюлозы в 300 см³ 0,1 н. HCl и перемешивают в течение часа, затем целлюлозные волокна обезвоживают и промывают желательной деионизированной (дистиллированной) водой до получения

электропроводности, соответствующей качеству деионизированной (дистиллированной) воды, после чего к промытой целлюлозе добавляют 250 см³ 0,001 н. NaCl для создания «фоновой проводимости» и 1,5 см³ 0,1 н. HCl. Титруют 0,05 н. NaOH при перемешивании якорем магнитной мешалки, при каждом добавлении 0,25 см³ которого снимают показания электропроводности, после чего строят график. Количество COOH-групп рассчитывают по формуле:

$$R\text{-COOH} = [(A - B) \cdot 50] / m, \quad (11)$$

где COOH – содержание всех карбоксильных групп в образце, ммоль/кг;

A – средний результат титрования целлюлозы, см³;

B – холостая проба, см³;

m – навеска целлюлозы (а.с.в.), г.

5.2. Влияние времени размола целлюлозы на содержание карбоксильных групп

С увеличением времени размола снижается содержание ионогенных кислотных групп во фракционированных препаратах лиственной и хвойной целлюлозы (рис. 15). Это объясняется удалением нецеллюлозных компонентов клеточной стенки, которые уходят при фракционировании, и общим разрушением наружных слоев клеточной стенки, имеющих повышенное содержание гемицеллюлоз и лигнина. Содержание COOH-групп у волокон хлопковой целлюлозы, наоборот, несколько повышается со временем размола, что можно объяснить окислением целлюлозных макромолекул кислородом воздуха. Такие процессы особенно усиливаются в отсутствие легкоокисляемых гемицеллюлоз (высокая химическая чистота препарата).

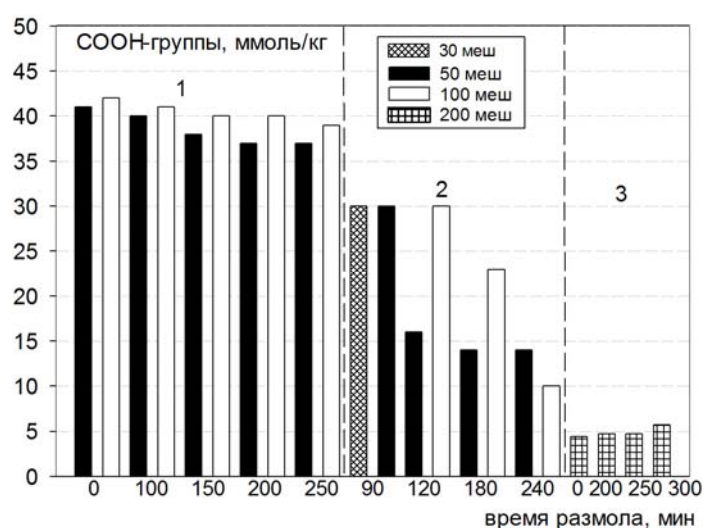


Рис. 15. Влияние размола на содержание карбоксильных групп у разных видов фракционированных целлюлозных волокон (сорбцией МГ по Филиппу), ммоль/кг: 1 - ЦСФАЛБ; 2 - ЦСФАХБ; 3 - Линтер

Такое явление вызвано удалением нецеллюлозных компонентов клеточной стенки, уходящих вместе с мелочью при фракционировании, и вообще разрушением ее наружных слоев, которые имеют повышенное содержание гемицеллюлоз. Волокнистая мелочь содержит больше гемицеллюлозы и лигнина – основных носителей кислотных ионогенных групп. Содержание COOH-групп волокон хлопковой целлюлозы, показывает незначительное повышение со временем размола, что объясняется окислением макромолекул кислородом воздуха. В литературе указывается на присутствие окислительной деструкции при длительном и интенсивном размоле целлюлозы [19]. В отсутствие легкоокисляемых гемицеллюлоз реакция окисления кислородом воздуха может интенсифицироваться.

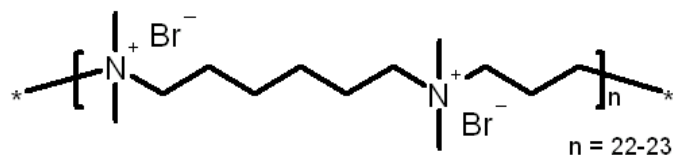
5.3. Определение альдегидных групп по Саболюксу

Для определения содержания альдегидных групп в целлюлозных образцах можно воспользоваться относительно простым методом Саболюкса по сорбции 3,5,7 – трифенилтетразолия (3,5,7-ТФТ) [18].

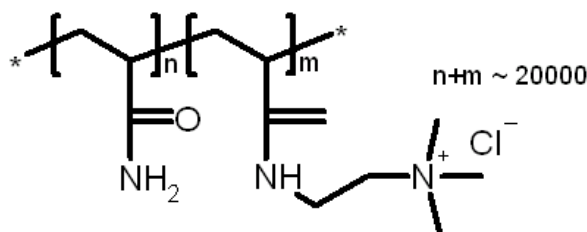
6. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В ЦБП

Катионные полиэлектролиты:

– 6,3-ионен бромид, используется в медицине для облегчения проникновения ретровирусов через клеточную стенку и нейтрализации антикоагулянта крови – гепарина, ММ ~ 8000, пр-во Sigma Aldrich (США);

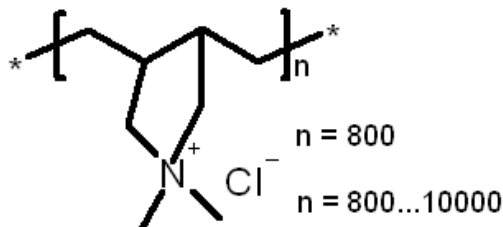


– катионный полиакриламид (*К-ПАА*), имеет разную молекулярную массу и степень замещения, широко используется для водоочистки, в ЦБП применяют для повышения удержания наполнителя, мелкого волокна и проклеивающих веществ. Может применяться взамен катионного крахмала, что способствует снижению содержания растворённого крахмала, осветлению и очистке оборотной воды;



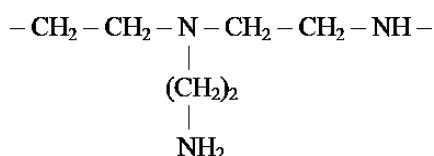
– полидиаллилдиметиламмоний хлорид (*ПДАДМАХ*), имеет разную молекулярную массу, препарат средней молекулярной массы (ММ ~ 107 тыс.) является стандартным катионным титрантом для проведения коллоидного

титрования. ПДАДМАХ и его аналоги выпускаются многими фирмами, в том числе ОАО «Каустик» (Россия), которая выпускает промышленный продукт под названием ВПК-402 – водорастворимый полиэлектролит катионный с широким молекулярно-массовым распределением ММ ~ 100...300 тыс. (часто используется для водоочистки). Другие названия этого продукта – Перкол 1697, Мерк 261 CAS #26062-79-3;



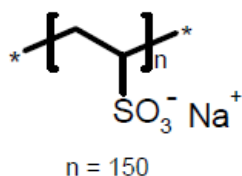
– полиамидполиаминэпихлоргидридная смола, применяется для придания прочности бумаги и картона во влажном состоянии, добавляется в массу при производстве влагопрочных видов бумаги;

– полиэтиленимин, первичные, вторичные, третичные полиамины в водных растворах ведут себя как слабые полиоснования. Аминосоединения, содержащие четвертичный азот в основной цепи или боковой группе, являются сильными полиоснованиями.



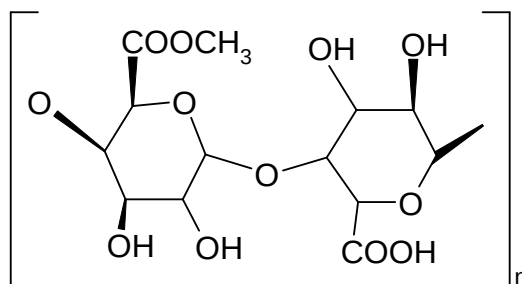
Анионные полиэлектролиты:

– поливинилсульфонат натрия (ПВСН), является стандартным анионным титрантом для проведения коллоидного титрования, ММ ~ 19700;



– натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na), является порошковым материалом белого цвета, хорошо растворимым в воде. Используется в качестве пленкообразующего; при высокой вязкости – для нанесения жиронепроницаемых плёнок, при низкой вязкости, – для снижения пылимости и выщипывания. В массу добавляют в составе многокомпонентной системы;

– пектины – полисахариды, образованные остатками главным образом галактуроновой кислоты. Присутствуют во всех высших растениях, особенно много во фруктах и в некоторых водорослях, являясь структурным элементом растительных тканей. Используются в пищевой промышленности в качестве загустителей, а также в медицинской и фармацевтической промышленности — в качестве физиологически активных веществ с полезными для организма человека свойствами;



- альгинат натрия – производное альгиновой кислоты. Природный полисахарид, получаемый из бурых морских водорослей. В технологии бумаги используется в качестве пленкообразующего для повышения жиростойкости подпергаменты. В массу может добавляться для повышения удержания;

- лигносульфонаты – побочный продукт переработки древесины. Технические лигносульфонаты представляют собой смесь солей лигносульфоновых кислот, получаемых из щелоков сульфитных способов варки целлюлозы.

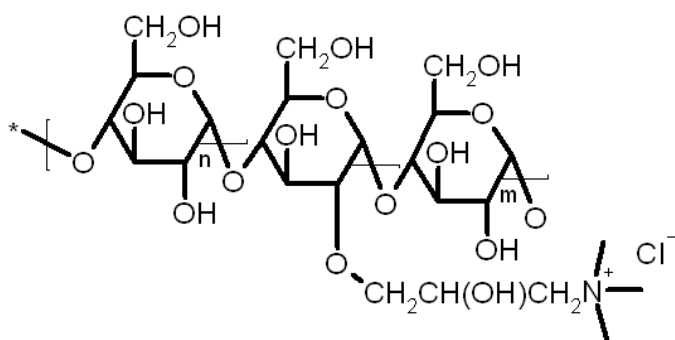
7. КРАХМАЛ – ПРИРОДНЫЙ КОАГУЛЯНТ

Крахмал является одним из самых распространенных *ПЭ* в природе, нативный крахмал и его многочисленные производные широко используются в ЦБП. Крахмал не является индивидуальным веществом. Он представляет собой смесь полисахаридов. В независимости от своего происхождения (кукурузный, картофельный, пшеничный и т.д.), его полисахариды можно разделить на две фракции: амилоза и амилопектин, различающиеся по степени полимеризации и пространственному расположению макромолекул. По способу приготовления крахмал бывает холодного и горячего растворения. Наибольшее использование в технологии бумаги нашел картофельный и кукурузный крахмал. Первый имеет некоторые технологические преимущества, одним из которых является низкое содержание липидов. Из-за незначительного содержания фосфатных групп ($СЗ \sim 0,003$, или 1 группа на 300 глюкозных единиц) нативный картофельный крахмал проявляет свойства слабозаряженного *ПЭ*, что следует принимать во внимание при его использовании в мокрой части БДМ.

При модификации крахмала в его макромолекулы разными методами вводят необходимые функциональные группы. Наиболее часто крахмал катионируют, поскольку это позволяет повысить его удержание на растительных волокнах. Обычно степень замещения ($СЗ$) промышленного катионного крахмала ($КК$) находится в диапазоне 0,01...0,07. Катионный крахмал используется для улучшения физико-механических свойств бумаги и картона. $КК$ различается по степени замещения, происхождению и способу приготовления. Поскольку $КК$ проявляет свойствами полиэлектролита, и при его добавлении к отрицательно заряженной коллоидной системе происходит

снижение проявления электрокинетических свойств, то его можно отнести к коагулянтам, причем, чем выше СЗ, тем больше будут проявляться катионные свойства *КК*. Меняя дозировку или СЗ *КК*, можно привести систему в изoeлектрическое состояние или даже перезарядить её. Использование *КК* с высокой СЗ, т.е. крахмала, обладающего сильно выраженными катионными свойствами, направлено исключительно на повышение удержания компонентов бумажной массы на сетке БДМ. При этом дозировки существенно ниже, чем дозировки, направленные на повышение прочности. Для оценки адсорбции *КК* на растительных волокнах можно определять изменение их ζ -потенциала.

Получают *КК* обработкой нативного крахмала в течение 8-16 ч щелочным раствором 2,3-эпоксипропилтриметилхлорида аммония. Приобретенные крахмалом катионные свойства слабо зависят от изменения рН бумажной массы. Катионный крахмал (гидроксипропилтриметилхлорид аммония).



Нативный крахмал горячего приготовления используется для приготовления гофроклея, например, кукурузный крахмал «Гофротек» производства ОАО ГПК «Ефремовский» (Россия).

7.1. Приготовление крахмального раствора

Рабочий раствор крахмала готовят растворением 1 г крахмала в 100 см³ теплой дистиллированной воды при перемешивании на магнитной мешалке. Клейстер варится в течение 20-30 мин при 92...95 °С с регулированием температуры путем добавления свежей дистиллированной воды. Можно варить в пробирке на водяной бане. Готовый раствор белого однородного цвета имеет низкую вязкость. Приготовленный раствор вносят в градуированную колбу на 100 см³ и доводят водой до метки. Колбу остужают под струей водопроводной воды. Раствор желательно использовать свежеприготовленным (время жизни клейстера 8-10 ч.).

7.2. Анализ остаточного содержания катионного крахмала

Метод основан на образовании специфического голубого цвета при взаимодействии I₂-KI с макромолекулами амилозы (стандарт TAPPI T419).

Методика:

Для приготовления рабочего раствора с «фоновой проводимостью» переносят 50 см³ 0,1 М NaCl (5,844 г/дм³) в колбу на 500 см³, таким образом создают проводимость 0,01 М NaCl ($\chi = 1,17$ мСм/см). Для приготовления комплекса KI-I₂ используют стеклянный стакан объемом не более 100 см³. Комплекс KI-I₂ готовят разбавлением 0,75 г KI в 1 см³ воды с последующим добавлением 0,5 г I₂. Пропорцию соблюдают очень строго! Разбавляют приготовленный комплекс KI-I₂, перенося содержимое стакана, где был приготовлен комплекс, в колбу на 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. Добавляют нужный объем крахмала (1 см³ концентрацией 10 г/л) в пластиковый стакан в 500 см³ 0,01 М (0,5844 г/л) NaCl ($\chi = 1,17$ мСм/см). Отбирают 50 см³ и вносят при перемешивании медицинским дозатором 0,2 см³ KI-I₂. Перед добавлением ионного комплекса к крахмалу тщательно его перемешивают. Колориметрирование проводят при длине волны 580 нм, холостая проба – дистиллированная вода (табл. 14). Затем полученные данные переносят на градуировочную кривую (рис. 16).

Таблица 14. Зависимость оптической плотности (А) от концентрации катионного крахмала (С)

С _{КК} , г/дм ³	Объем пробы, см ³	Объем KI-I ₂ , см ³	А
0,01	50	0,2	0,0535
0,02	50	0,2	0,1099
0,04	50	0,2	0,1738
0,06	50	0,2	0,2775
0,08	50	0,2	0,3563

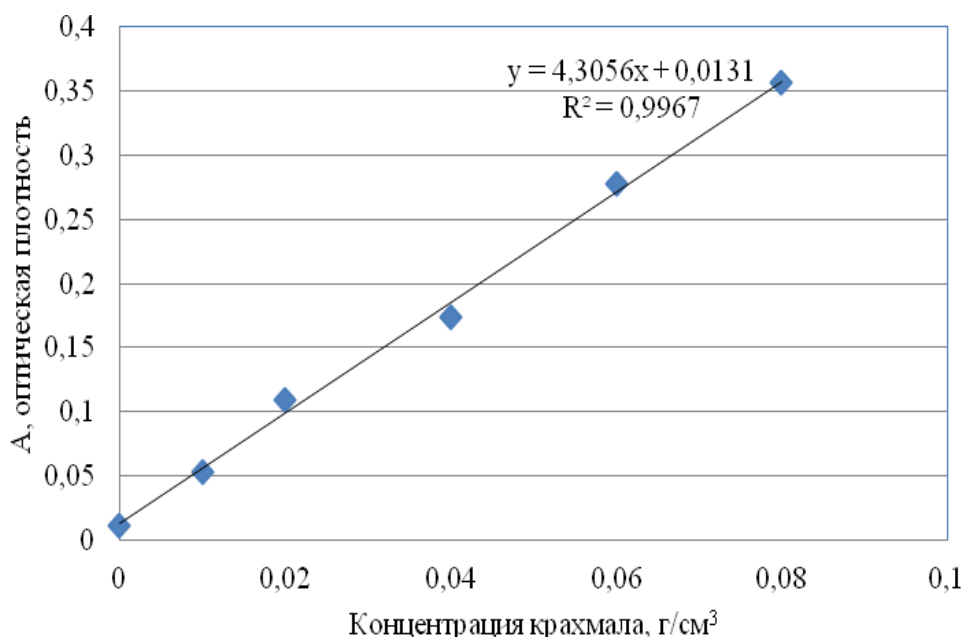


Рис. 16. Градуировочная кривая КК СЗ 0,015

8. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ И АДсорбЦИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Полиэлектролитами называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации на ионы. *ПЭ* могут быть природного, искусственного и синтетического происхождения. Различают сильно заряженные и слабо заряженные *ПЭ*. В сильно заряженных макромолекулах ионизирована большая часть звеньев, поэтому их свойства в основном определяются электростатическими (кулоновскими) взаимодействиями. В слабо заряженных макромолекулах ионизирована меньшая часть звеньев, их свойства определяются как электростатическими, так и неэлектростатическими взаимодействиями – столкновением заряженных звеньев, гидрофобным взаимодействием и т.д. Слабозаряженные *ПЭ* можно представить системой клубков, последовательно связанных между собой жесткими связями или гармоническими пружинами, их макромолекулы в предельно разбавленных растворах вытянуты меньше, чем сильно заряженные макроионы. Увеличение концентрации электролита из-за экранирования сегментальных зарядов приводит к релаксации макромолекулы *ПЭ* и образованию «узлов» и «хвостов».

Наиболее современной теорией, разработанной для теоретической интерпретации адсорбции всех типов полимеров, является теория Схойтенса-Флира, из которой следует, что *ПЭ* адсорбируются на противоположно заряженных поверхностях в плоской конформации, в то время как при адсорбции на одноименно заряженных или нейтральных поверхностях их макромолекулы принимают более вытянутые формы. В первом случае результат можно объяснить электростатическим притяжением между поверхностью и полимерной цепью, во втором – отталкиванием между цепями. Диссоциация ионогенных групп приводит к возникновению одноименных зарядов вдоль цепи, взаимно отталкивающихся и тем самым влияющих на конформацию и длину цепи. Это, соответственно, приводит к большим величинам характеристической вязкости, значительной её зависимости от скорости сдвига, а также к появлению других свойств. Характерной особенностью *ПЭ* является то, что в условиях разбавления их растворов приведенная вязкость не является линейной функцией от концентрации, а при больших разбавлениях резко возрастает. Объяснение такой аномалии вязкости *ПЭ* заключается в том, что по мере разбавления раствора усиливается диссоциация и некоторые подвижные сегменты выходят за пределы областей, занятых цепями. При этом цепи приобретают заряды, и макромолекулы растягиваются, увеличивая свои размеры. Увеличение концентрации *ПЭ* усиливает адсорбцию в связи с экранированием зарядов макромолекул, уменьшая отталкивание между ними. В обычных системах, подчиняющихся теории ДЛФО и содержащих ионы малых размеров, дополнительное введение электролита почти всегда приводит к уменьшению отталкивания. В системах, содержащих *ПЭ*,

возможно противоположное явление, поскольку концентрация соли напрямую влияет на конформацию макромолекул *ПЭ* и их адсорбцию на поверхности. Относительную долю или вклад того или иного вида сил можно оценить изменением содержания простых электролитов (рис. 17). В случае присутствия только электросорбционного процесса (случай 1), экранирование солями заряженных групп макромолекул *ПЭ* приводит к снижению адсорбции. Для высокозаряженных *ПЭ* электросорбция дополняется сорбцией за счет сродства с поверхностью (случай 2) и может усиливаться с ростом концентрации электролита, что является результатом снижения взаимного отталкивания между заряженными сегментами. На кривой зависимости адсорбции *ПЭ* от содержания соли может находиться максимум, в этой точке начинается их конкуренция с простыми ионами. Кривая 3 отражает пример низкозаряженного *ПЭ* с низкой степенью диссоциации, где электростатический фактор доминирует в механизме адсорбции.

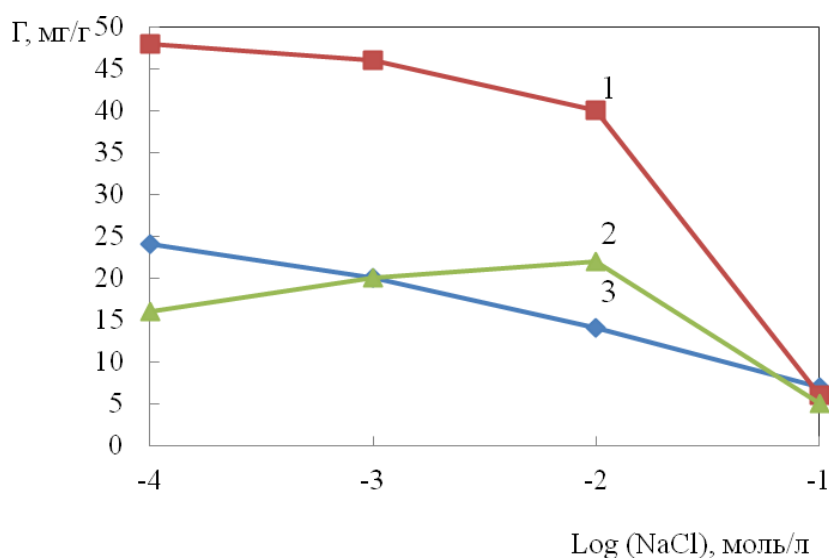


Рис. 17. Зависимость адсорбции *КК* СЗ 0,037 от содержания соли в гидросуспензиях растительных волокон, 62,5 мг/г. $S_{\text{целлюлозы}}$ 0,5 %. Время адсорбции 30 мин при слабом перемешивании (пояснения в тексте)

На адсорбцию *ПЭ* в гидросуспензиях растительных волокон оказывают влияние следующие параметры – количество ионогенных групп, их распределение, константа диссоциации, длина макромолекул, конформация, доступность водородных связей, время контакта и действующие сдвиговые усилия. Известно, что *ПЭ* адсорбируются практически необратимо за ограниченный промежуток времени, а чтобы полимер десорбировался с поверхности, надо, чтобы все его сегменты, закрепленные на поверхности, открепились одновременно от нее. При отсоединении от поверхности только небольшой части сегментов высока вероятность адсорбции других сегментов, прежде чем произойдет десорбция всей макромолекулы.

Специфичным для растворов *ПЭ* является мембранное равновесие, или равновесие Доннана. Равновесие Доннана устанавливается в системах, имеющих границу и содержащих ионы и полиионы, способные и неспособные переходить через эту границу. Такое равновесие существует в биологических клетках. Учитывать присутствие потенциала Доннана, связанного с карбоксильными группами, в целлюлозных препаратах оправданно при их содержании не менее 2,5-3 %.

9. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

9.1. Метод коллоидного титрования

Оценка концентрации или остаточного содержания полиэлектролитов основывается на методах коллоидного титрования или титрования полиэлектролитами. В результате межмолекулярной реакции противоположно заряженных полиионов образуется полиэлектролитный комплекс (ПЭК). Такие реакции имеют ярко выраженный кооперативный характер. Случайные столкновения полиионов приводят к возникновению точечных контактов в виде солевых связей, вслед за которыми возникают солевые связи соседних ионных пар, наподобие сцепления звеньев застежки молнии. Описание этого процесса можно встретить в монографиях посвященных высокомолекулярным соединениям [20]. Коллоидное титрование известно с 1950-х гг., одним из первых разработчиков данного метода является японский исследователь Х. Тераяма [21].

В технологии бумаги в качестве стандартных титрантов для проведения коллоидного титрования используют следующие *ПЭ*: катионные – *полиглицольхитозан*, *х,у-ионены*, различные модификации полиэтиленаминов, *ПДАДМАХ* и т.д.; анионные – *полиэтиленсульфонат (ПЭСН)* или *поливинилсульфонат натрия (ПВСН)* и т.д. Детектирование точки эквивалентности осуществляют: индикаторным (по изменению окраски индикатора), турбодиметрическим (по изменению мутности), потенциометрическим (по изменению рН), кондуктометрическим (по изменению проводимости) или электрокинетическим (по достижению изоэлектрического состояния) способами.

9.2. Определение плотности заряда и адсорбции полиэлектролитов индикаторным титрованием

Методика основывается на цветовом взаимодействии между индикатором ОТГ и анионным *ПЭ*. Предполагается, что взаимодействие индикатор-*ПЭ* слабее, чем взаимодействие *ПЭ-ПЭ*, поэтому изменение цвета наблюдается только при избытке анионного *ПЭ*. Индикатор ОТГ является основным индикатором и имеет природный синий цвет, который не меняется

при нахождении в среде без ПЭ или только с катионным ПЭ. В присутствии избытка анионного ПЭ меняет свой цвет на сиреневый (рис. 18).

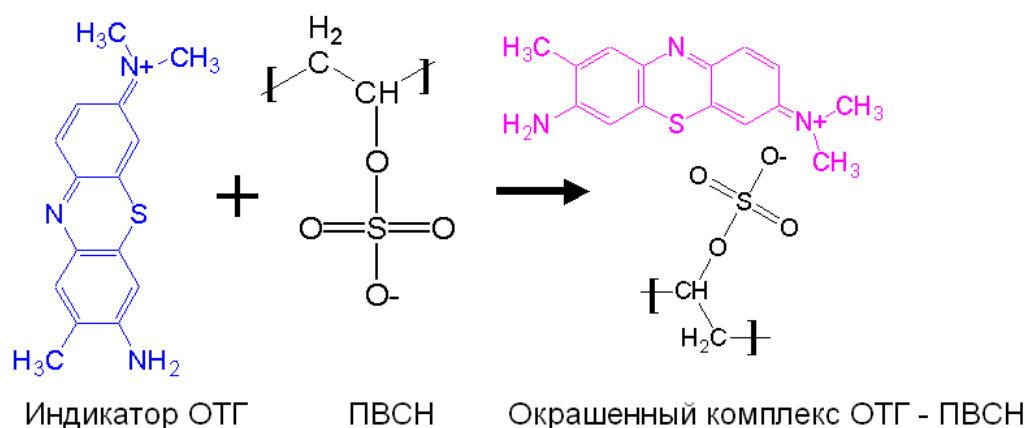


Рис. 18. Образование окрашенного комплекса (сиреневый) в результате взаимодействия индикатора ОТГ (голубой) с анионным ПЭ.

В качестве индикаторов наибольшее применение нашли ортотолуидиновый голубой, флуоресцентный толуидиновый, эозин желтый и т.д. Используют даже хромофорные препараты *ПДАДМАХ*. В дисциплине высокомолекулярных соединений метод используется для оценки концентрации ионогенных групп.

Методика определения плотности заряда ПЭ

Плотностью заряда называют эквивалентное количество полиэлектролита в 1 г. его массы [ммоль/г]. Приготовить раствор ПЭ концентрацией 1 г/дм³. В лабораторный стеклянный стакан вместимостью 50 см³ вносят при помощи цилиндра на 25-50 см³ 10 см³ дистиллированной воды и 1 см³ анализируемого раствора ПЭ стеклянной пипеткой. В стакан с пробой помещают якорь, затем включают двигатель магнитной мешалки и полученную смесь тщательно перемешивают. Переносят остатки фильтрата из пипетки в стакан путем промывания пипетки полученной смесью 3-4 раза. Добавляют 3 капли индикатора 0,1 % ОТГ. В зависимости от окраски индикатора, принимают решение проводить прямое или обратное титрование, если окраска стала сиреневой, или если известно, что плотность заряда больше 1 ммоль/г, следовательно, можно выполнять прямое титрование. Медицинским дозатором вносят по 1 см³ раствора катионного или анионного стандарт-титра *ПДАДМАХ* или *ПВСН* (0,001 н.) до изменения окраски. Если изменение наблюдается при добавлении 2 см³ титранта, то вносят в следующий раз 1 см³ титранта, а затем титруют при помощи медицинского дозатора с шагом 0,05 см³ до достижения точки эквивалентности. Параллельно проводят холостое титрование. При плотности заряда меньше 0,1 ммоль/г производят разбавление титрантов или увеличивают время взаимодействия с избытком титранта перед добавлением индикатора. Плотность заряда ПЭ прямым или обратным титрованием определяют по следующим формулам:

$$\sigma = \frac{(P - X) * N}{m} \text{ или } \sigma = \frac{X * N}{m}, \text{ ммоль/г,} \quad (12)$$

где P – объем $ПЭ$, израсходованного на титрование холостой пробы, см^3 ;
 X – объем $ПЭ$, израсходованного на титрование рабочей пробы, см^3 ;
 N – концентрация $ПЭ$, ммоль/см^3 ;
 m – масса $ПЭ$ в пробе, г.

Методика определения плотности заряда целлюлозы

Пробу целлюлозы ($0,200 \pm 0,020$ г а.с.в.) хорошо промывают и отжимают, затем добавляют к ней 50 см^3 дистиллированной воды и 5 см^3 6,3-ионена. Целлюлозу перемешивают в течение получаса и центрифугируют до полной седиментации при 3000 об/мин в течение 30 мин. Осветленный фильтрат (10 см^3) титруют стандарт-титром (0,001 н.) $ПВСН$ с ОТГ (1 капля 0,1 %) до достижения точки эквивалентности при помощи автоматического титратора со скоростью титрования $300 \text{ мкдм}^3/\text{мин}$. При титровании раствора изменяется окраска ОТГ от светло-голубой до светло-фиолетовой. После точки перехода цвета наблюдается интенсивное микрофлокулирование. Адсорбцию $ПЭ$ на грамм волокна определяют как разницу между добавляемым и остаточным количествами. После каждого эксперимента пробу фильтруют и определяют точную массу высушиванием в сушильном шкафу при 105 ± 2 °С. Параллельно титруют холостую пробу в тех же условиях. Перед испытаниями определяют оптимальную концентрацию 6,3-ионена построением градуировочной кривой заряда 6,3-ионена от его равновесной концентрации при индикаторном титровании. При концентрации COOH -групп около 30 ммоль/кг предельная адсорбция 6,3-ионена (90 %) наступает при равновесной концентрации более 40 мг/дм^3 (рис. 19), а с ростом их содержания в производных целлюлозы возрастает и адсорбция 6,3-ионена (табл. 15).

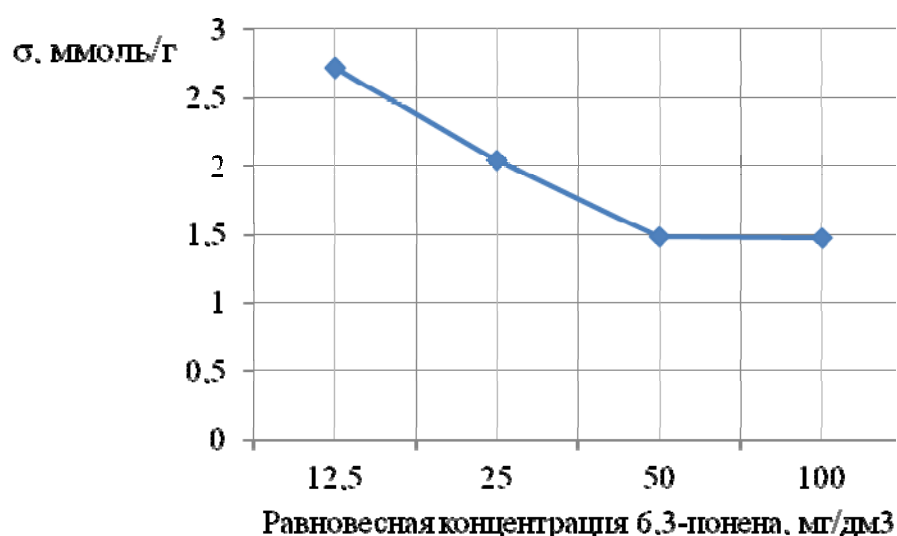


Рис. 19. Зависимость плотности заряда 6,3-ионена от его равновесной концентрации (мг/л) при индикаторном титровании

Табл. 15. Зависимость степени замещения целлюлозы от плотности заряда индикаторным (σ_1) и кондуктометрическим титрованием (σ_2) [22]

СЗ	σ_1 , ммоль/100 г	σ_2 , ммоль/100 г
0	0,80	3,0
0,013	12,5	13,8
0,029	21,7	24,9
0,052	36,1	38,9
0,086	56,6	58,7

Плотность заряда целлюлозы определяют по следующей формуле:

$$\sigma = (X-P) \cdot N/m, \text{ ммоль/кг}, \quad (13)$$

где X – расход *ПВСН* на титрование холостой пробы, см³;
 P – расход *ПВСН* на титрование фильтрата целлюлозы, см³;
 N – концентрация *ПВСН*, 0,001 н.;
 m – навеска целлюлозы (а.с.в.), г.

9.3. Определение потенциометрическим титрованием

При определении плотности заряда потенциометрически используют рН-метр или иономер, например, Мультитест ИПЛ-111. Перед началом измерений вымачивают стеклянный электрод в 0,1 н. HCl , между определениями электрод хранят погруженным нижней частью с шариком-мембраной в 0,1 н. HCl ; хлорсеребряный электрод сравнения заполняют насыщенным при комнатной температуре 3 н. KCl , внутри электрода должно всегда находиться небольшое количество кристаллов KCl . Градуирование осуществляют по буферным растворам для рН-метрии. Из набора стандарт-титров выбирают два с таким расчетом, чтобы ожидаемые значения рН находились между значениями рН стандартов. Так, для контроля рН в диапазоне от 7 до 9 выбираем фосфатный (рН 6,86 при 25 °С) и боратный (рН 9,18 при 25 °С). Способы приготовления образцовых буферных растворов описаны в инструкции к стандарт-титрам.

После подготовки и настройки прибора готовят пробу для анализа исследуемого *ПЭ*. В градуированную колбу 25 см³ вносят 10 см³ *ПЭ*. Если исследуемый *ПЭ* анионный, то вносят 1 см³ 0,1 н. NaOH , если – катионный, то 1 см³ 0,1 н. HCl , и доводят дистиллированной водой до метки. Точную концентрацию NaOH определяют титрованием 0,1 н. HCl , приготовленного из фиксаля. Полученный раствор переливают в стеклянный стакан объемом 150 см³, помещают на магнитную мешалку, опускают электроды в раствор и титруют до точки эквивалентности. Параллельно проводят титрование холостой пробы. После завершения эксперимента получают ряд точек, которые обрабатываются с помощью специального программного обеспечения (рис. 20 и 21). Результатом обработки является построение кривой титрования (зависимость рН от объема титранта) и построение

кривой, имеющей вид производной (зависимость dpH/dV от объема титранта). Из этих кривых находят расход NaOH или HCl в пределах точки эквивалентности. Полученные расходы NaOH или HCl в пределах точки эквивалентности используют для расчета плотности заряда. Поскольку дистиллированная вода хорошо поглощает CO_2 из воздуха, который растворяется в воде, повышая кислотность, то определяют концентрацию угольной кислоты и учитывают её в формуле плотности заряда:

$$pH = \frac{1}{2} * (pKa - \lg Ca), \quad (14)$$

где pKa – кажущаяся константа кислотности равная 6,37;
 $\lg Ca$ – логарифм концентрации угольной кислоты.

Выражают из уравнения концентрацию и получают следующее выражение: $-\lg Ca = 2 * pH - pKa$.

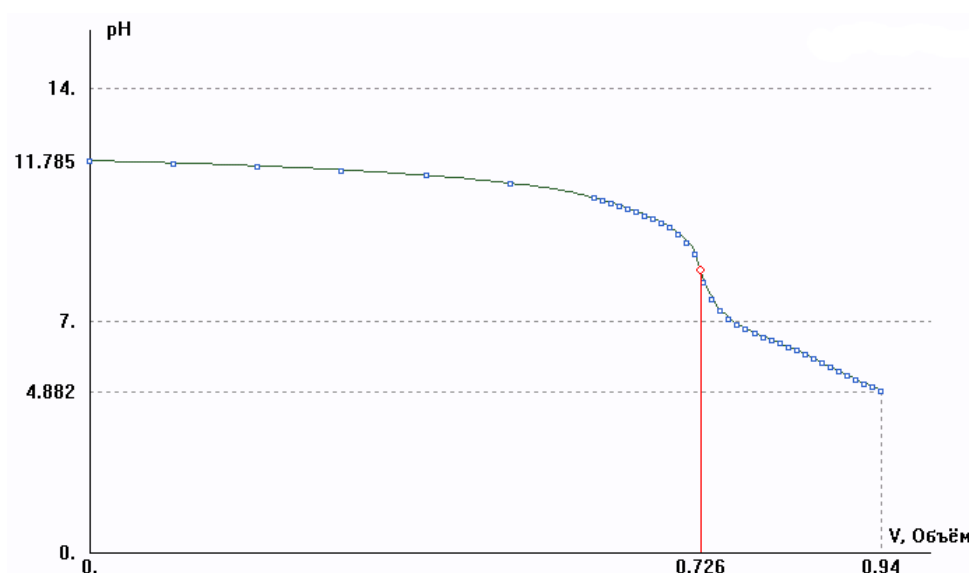


Рис. 20. Кривая титрования и первая производная Na-КМЦ, 1 г/л.

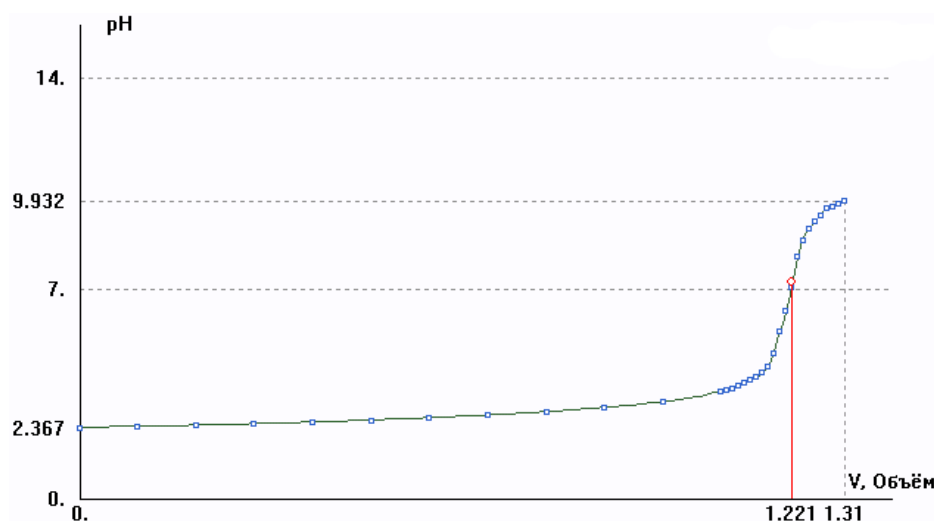


Рис. 21. Кривая титрования и первая производная К-ПАА, 0,1 г/л.

Расчет плотности заряда производят по закону эквивалентов для обратного титрования:

$$\sigma = (V_1 \cdot C_1 - V_2 \cdot C_2 - V_3 \cdot C_3) / m, \text{ ммоль/г} \quad (15)$$

где C_1 – концентрация NaCl или HCl холостой пробы, н.;
 C_2 – концентрация NaCl или HCl, израсходованного на титрование, н.;
 C_3 – концентрация угольной кислоты, н.;
 V_1 – объем холостой пробы, см³;
 V_2 – объем NaCl или HCl, израсходованного на титрование, см³;
 V_3 – объем дистиллированной воды, см³;
 m – масса исследуемого образца в пробе, г.

9.4. Сравнительный анализ результатов определения плотности заряда полиэлектролита разными методами

Сравнение разных методов определения плотности заряда показывает (табл. 16), что результаты титрования по определению плотности заряда зависят от выбранного метода, условий проведения анализа, от вида титранта и концентрации исследуемого ПЭ. Это объясняется особенностями пространственного расположения макромолекул, особенностями распределения функциональных групп, степенью их диссоциации и т. п. Тем не менее, наблюдается схожая зависимость результатов определения плотности заряда для одного образца. Таким образом, следует сравнивать только результаты определения плотности заряда ПЭ, полученные одним методом и в одних условиях.

Таблица 16. Сравнение плотности катионных и анионных полиэлектролитов, определенной разными методами

Плотность заряда, ммоль/г	Альгинат натрия, г/л	Na-КМЦ, г/л	Лигносультфонаты, г/л	Пектин, г/л	Катионный крахмал СЗ 0,03, 10 г/л
Индикаторном титрованием с ВПК-402	8,085	5,985	0,997	3,727	0,015
Индикаторном титрованием с ПДАДМАХ	5,17	3,29	0,793	2,291	0,04
Потенциометрическим титрованием	1,739	0,699	2,209	2,289	0,093

9.5. Влияние вида целлюлозы на адсорбцию катионных полиэлектролитов

Полиэлектролит средней молекулярной массы (ПДАДМАХ) ~ 100 тыс. не адсорбируется на поверхности хлопковых волокон, зато адсорбируется на

поверхности лиственной целлюлозы (табл. 17). Катионный *ПЭ* низкой ММ (*6,3-ионен*) ~ 8 тыс. сорбируется как линтером, так и лиственной целлюлозой, причем в большем количестве по сравнению с *ПДАДМАХ*. Такое поведение *6,3-ионена* можно объяснить проникновением его макромолекул во внутренние слои целлюлозных микрофибрилл, причем, чем выше содержание COOH -групп и водоудерживающая способность, тем выше степень проникновения. Окисление линтера способствует этому процессу, что связано с увеличением содержания COOH -групп и повышением водоудерживающей способности. Из-за своих небольших размеров (радиус инерции 26 – 225 Å) *6,3-ионен* может проникнуть в мельчайшие поры целлюлозной структуры. Макромолекулы *ПДАДМАХ* имеют достаточно высокую молекулярную массу (ММ более 10^5) и не могут проникнуть во внутреннюю структуру целлюлозы. В настоящее время при помощи определения полноты адсорбции катионных *ПЭ* внедряется способ прогнозирования расхода катионных смол при производстве влагопрочных видов бумаги.

Таблица 17. Адсорбция катионных *ПЭ* разной ММ на целлюлозных волокнах, $C_{6,3\text{-ионен}} 100 \text{ мг/л}$, $C_{\text{ПДАДМАХ}} 156 \text{ мг/л}$, масса целлюлозы 2 г, pH 7

Волокнистый полуфабрикат	$\Gamma_{6,3\text{-ионен}}$, ммоль/кг	$\Gamma_{\text{ПДАДМАХ}}$, ммоль/кг
ЦСФАЛ 100 меш	2,84	1,86
ЦСФАХБ ТСФ	2,84	0
ЦСФАХБ ЕСФ	2,84	0
Окисленный линтер 100 меш	1,48	0
Линтер 100 меш	1,41	0

9.6. Влияние времени размола на адсорбцию катионных полиэлектролитов разной молекулярной массы

Процесс размола приводит к развитию удельной поверхности и связанным с этим повышением адсорбции высокозаряженных катионных *ПЭ* разной молекулярной массы (рис. 22). Поскольку содержание COOH -групп, наоборот, снижается, то повышение адсорбции полиоснований достаточно сложно объяснить с позиций электростатических взаимодействий. Из-за меньших размеров макромолекул *6,3-ионен* может проникать в меньшие поры, чем макромолекулы *ПДАДМАХ*. Такое поведение обуславливает более высокую адсорбцию *6,3-ионена* по сравнению с *ПДАДМАХ* как до размола, так и после него. Адсорбция *ПДАДМАХ* на хлопковой целлюлозе до начала размола отсутствует вовсе. Механическое воздействие увеличивает удельную поверхность, что приводит к повышению адсорбции полиэлектролитов. На слабый характер взаимодействия целлюлозных волокон с катионными реагентами в отсутствие COOH -групп указывается в литературе [23]. Таким образом, взаимодействие растительных волокон с *ПЭ* и их последующая адсорбция

обусловлены не только действием электростатических сил и присутствием поверхностных ионогенных групп, но и действием чисто адсорбционных сил, связанных с разработкой поверхности и фибрилляцией. С практической точки зрения, раскрытие поверхности влечет за собой повышение расхода катионных реагентов при подготовке бумажной массы. Процесс размола можно противопоставить процессу сушки, при котором происходит прямо противоположный эффект. При сушке поры блокируются и остаются закрытыми даже при последующем продолжительном набухании. После сушки происходит снижение способности волокна к адсорбции ПЭ.

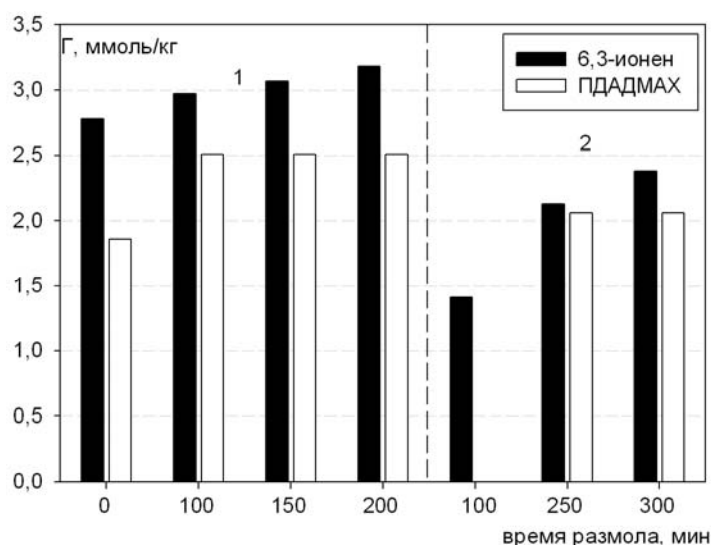


Рис. 22. Влияние времени размола на адсорбцию катионных ПЭ разной молекулярной массы, $C_{\text{ПДАДМАХ}} 156 \text{ мг/дм}^3$, $C_{6,3\text{-ионен}} 100 \text{ мг/дм}^3$, pH 7:
1 – ЦСФАЛБ 100 меш; 2 – линер 200 меш

10. ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Химические вспомогательные вещества вводятся в бумажную композицию на этапе ее подготовки. Для того чтобы их добавка оказалась эффективной, они должны адсорбироваться на компонентах бумажной массы, для которых они предусмотрены (растительные волокна, волокнистая мелочь, индивидуальные макромолекулы, коллоидные частицы, частички наполнителя и т.д.). Зачастую они вступают во взаимодействие со всеми компонентами сразу. Поскольку известно, что вид кривой зависимости поверхностного заряда коллоидных систем от концентрации ($\sigma_s(c)$) близок в виду изотерм адсорбции Ленгмюра [24], то это определяет возможность количественной интерпретации ζ -потенциала для оценки адсорбции простых ионов и макроионов. На практике это означает успешное управление дозировками химических реагентов и возможность изучения особенностей их взаимодействия с растительными волокнами.

10.1. Влияние катионного крахмала разной степени замещения

При последовательном добавлении низкозамещенного *КК* (СЗ 0,015) наблюдается снижение отрицательности мембран из растительных волокон (рис. 23), что объясняется общеизвестным влиянием электролитов на электрокинетические явления. Однако, зависимость изменения ζ -потенциала лиственной и хвойной сульфатной беленой целлюлозы приобретает сложный вид, её можно разделить на два участка: (i) резкого снижения отрицательности мембраны при первых дозировках, и (ii) медленного повышения при последующих. Результаты иодного теста показывают полную адсорбцию крахмала. Снижение проявления электрокинетических явлений связано с нейтрализацией отрицательного поверхностного заряда вследствие адсорбции *КК*, но его повышение не укладывается в рамки известной теории адсорбции *ПЭ* и может быть обусловлено сродством целлюлозы с крахмалом. Степень замещения 0,015 является очень невысокой и соответствует замещению $\sim 0,5$ % первичных гидроксильных групп в макромолекулах амилопектина и амилозы. Следовательно, в этом случае катионные свойства крахмала не должны превалировать над остальными факторами адсорбции. Более того, крахмал с целлюлозой имеет сильное сродство, обусловленное гидрофильной природой и схожим химическим составом, а гидроксильные группы макромолекул крахмала представляют центр избыточной электронной плотности на поверхности целлюлозы, что должно приводить к повышению ζ -потенциала. Отрицательность мембран из древесной массы постоянно снижается при увеличении расхода *КК*, поскольку в такой системе проявляются его коагулирующие свойства.

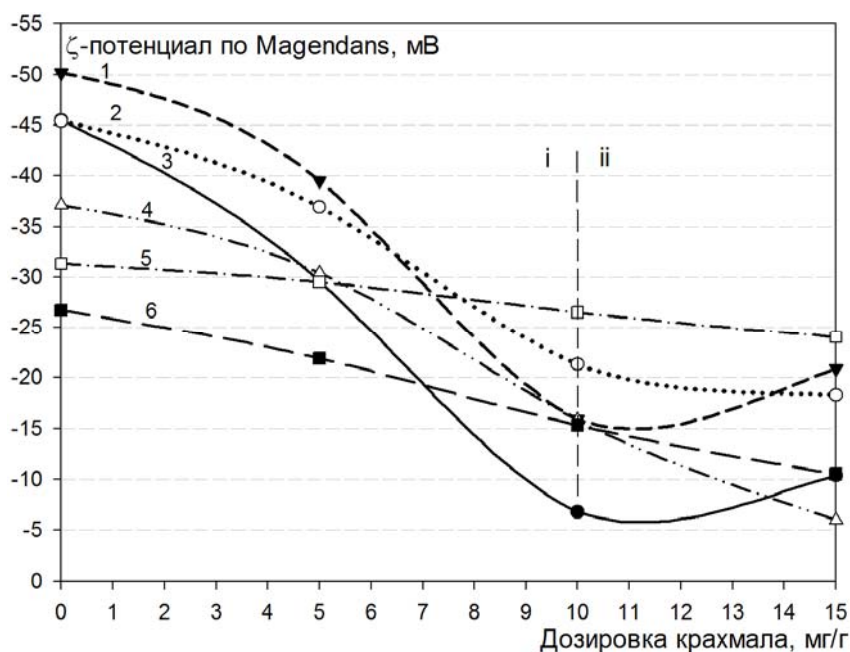


Рис. 23. Влияние низкозамещенного *КК* (СЗ 0,015) на изменение ζ -потенциала разных видов волоконистых полуфабрикатов:
1 - ЦСФАЛБ; 2 - ЦСФАХ; 3 - ЦСФАХБ; 4 - ХТММ; 5 - БДДМ; 6 - ДДМ

При дозировке средне- и высокозамещенного *КК* (рис. 24 и 25) наблюдается плавное снижение отрицательности мембраны из лиственной целлюлозы вплоть до достижения изoeлектрического состояния. При добавлении среднезамещенного (*СЗ* 0,035) и высокозамещенного (*СЗ* 0,047) крахмала зависимость изменения ζ -потенциала от дозировки меняется еще более резко, что вызвано снижением поверхностного заряда целлюлозных материалов под действием природного *ПЭ*, такой ход кривой наблюдается вплоть до перезарядки всей системы. У беленых видов целлюлозы перезарядка поверхности происходит быстрее, чем у других видов полуфабриката, что обусловлено их более низкой величиной удельной поверхности. При увеличении степени замещения *КК* перезарядка поверхности наступает быстрее, а именно с 1,5 % (*СЗ* 0,017) до 0,5 % (*СЗ* 0,047). Древесную массу сложно привести в изoeлектрическое состояние, только добавляя крахмал, из-за сложности химического состава и высокой величины удельной поверхности волокон.

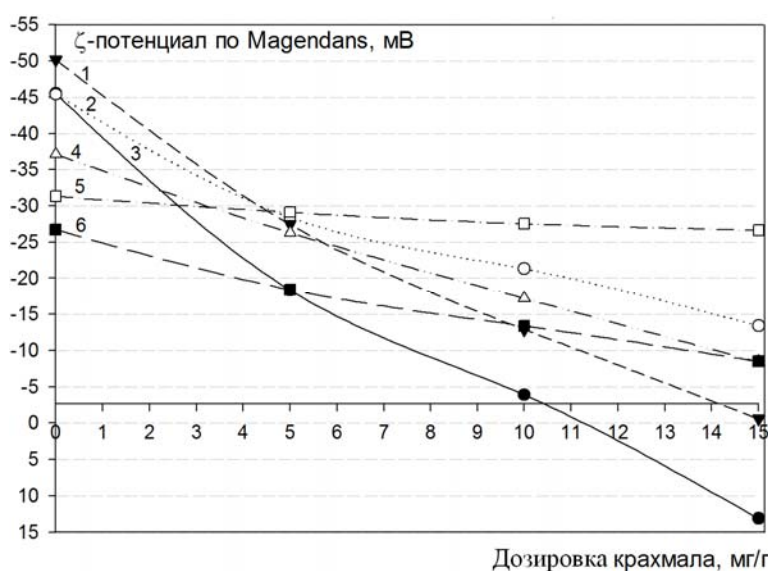


Рис. 24. Изменение ζ -потенциала разных типов волоконистых полуфабрикатов при дозировке Влияние среднезамещенного *КК* (*СЗ* 0,035) на изменение ζ -потенциала разных видов волоконистых полуфабрикатов:
1 - ЦСФАЛБ; 2 - ЦСФАХ; 3 - ЦСФАХБ; 4 - ХТММ; 5 - БДДМ; 6 - ДДМ

Для исключения воздействия неадсорбированного крахмала на получаемые результаты определения ζ -потенциала целлюлозную массу отжимают после дозирования и перемешивания реагентов. Стоит помнить, что промывать целлюлозную массу деионизированной водой нельзя, так как *КК* легко десорбируется с поверхности. В литературе [25] приводятся данные, что равновесная адсорбция *КК* на целлюлозе наступает через 11 мин после взаимодействия, а десорбция в результате промывки дистиллированной воды может составлять до половины от всего поглощенного крахмала. Таким образом, 10 мин перемешивания достаточно для достижения равновесной адсорбции *КК*. Взаимодействие *ПЭ* происходит с образованием

полиэлектrolитных комплексов и формированием прочных ковалентных связей, хотя при взаимодействии *КК* с целлюлозными волокнами этого не наблюдаются. Таким образом, природу взаимодействия крахмала с целлюлозой можно отнести к совместному действию адсорбционных и электростатических сил.

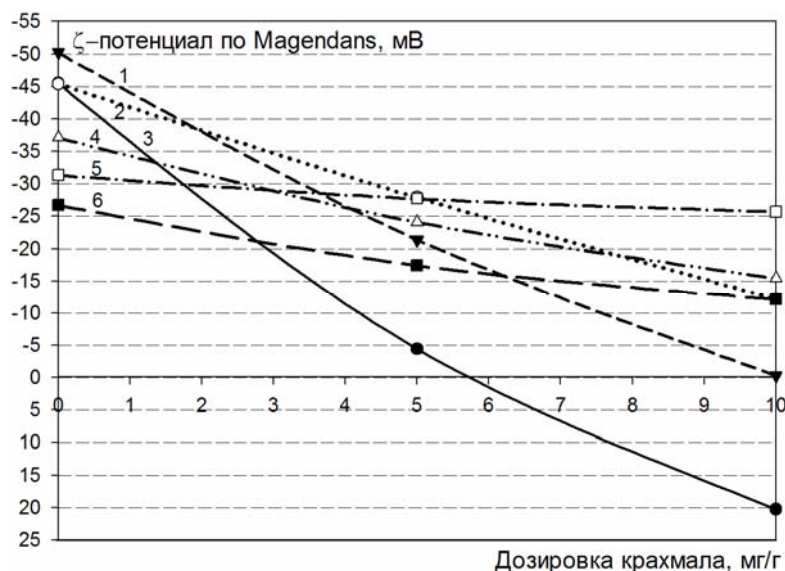


Рис. 25. Влияние высокозамещенного *КК* (СЗ 0,047) на изменение ζ -потенциала разных видов волоконистых полуфабрикатов:
1-ЦСФАЛБ; 2-ЦСФАХ; 3-ЦСФАХБ; 4-ХТММ; 5-БДДМ; 6-ДДМ

10.2. Влияние анионного крахмала

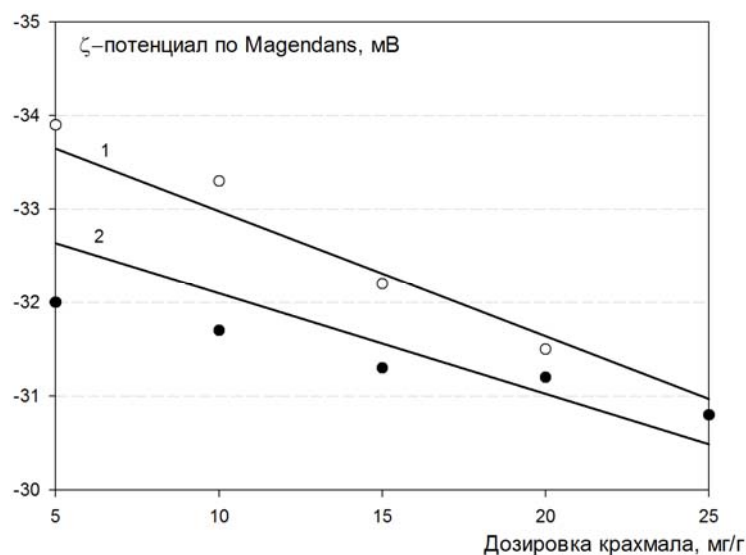


Рис. 26. Влияние нативного картофельного (1) и окисленного кукурузного крахмала (2) на изменение ζ -потенциала по Magendans ЦСФАЛБ, 0,02 н. NaCl, $\rho < 0,2 \text{ г/см}^3$

К анионному крахмалу можно отнести нативный картофельный и окисленный кукурузный крахмал. Нативный картофельный крахмал

содержит фосфатные группы (см. п. 7). Исходя из теории ПЭ, добавка этих веществ к электроотрицательным волокнам должна приводить к повышению электроотрицательности системы. Однако, добавление анионного крахмала (рис. 26) вызывает незначительное снижение ζ -потенциала лиственной целлюлозы. Таким образом, природа заряда анионного крахмала слабее природы заряда целлюлозных волокон, что в конечном итоге и приводит к его снижению. Отрицательно заряженные макромолекулы с высоким содержанием COOH -групп блокируют гидроксильные группы целлюлозы, которые вносят больший вклад в величину ζ -потенциала, чем COOH -группы.

10.3. Влияние других полиэлектролитов

Электрокинетический потенциал при добавлении ПЭ изменяется в зависимости от скорости диффузии, молекулярно-массового распределения, времени взаимодействия, условий перемешивания и удельной поверхности волокна. Полученные данные показывают (рис. 27), что с каждой последующей дозировкой синтетического флокулянта катионного полиакриламида происходит снижение ζ -потенциала. Изoeлектрическое состояние достигается при дозировке 120-140 мкг/г целлюлозы, что обосновывает принятую дозировку полиакриламида на производстве около 150-200 г/т.

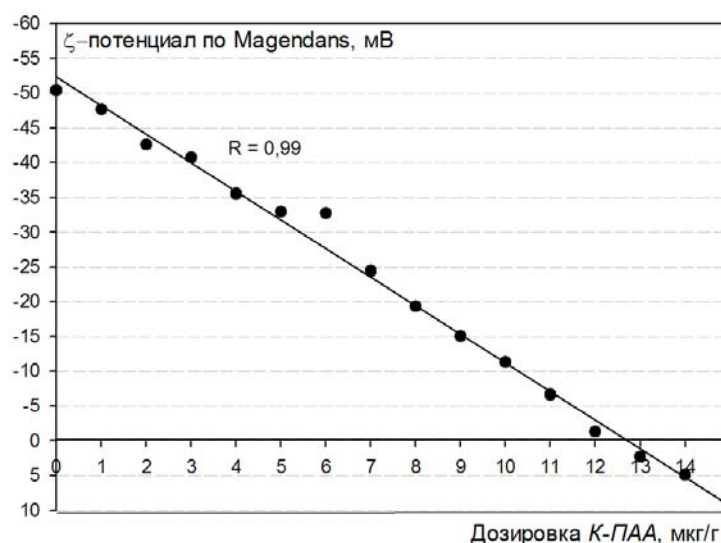


Рис. 27. Влияние К-ПАА на изменение ζ -потенциала ЦСФАЛБ по Magendans, $\sim 0,002$ н. NaCl , $\sigma = 5,7$ ммоль/г

При добавлении в сульфитную целлюлозу 0,1 мг/г полиоксихлорида алюминия наступает полная перезарядка с изменением ζ -потенциала с -50 до +50 мВ. При добавлении 3,6-ионена, после 24 ч седиментации, ζ -потенциал разных видов целлюлозы изменялся незначительно (табл. 18), что можно объяснить полной диффузией его макромолекул в волокнистую структуру и отсутствием влияния на поверхностный заряд, который определяет

ζ-потенциал. Следовательно, подобный реагент не повлияет на флокуляцию, в отличие от *ПОХА*.

Таблица 18. Влияние расхода 3,6-ионена на ζ-потенциал, 4 г/дм³, 0,02 н. NaCl, 24 ч седиментации, ρ<0,2 г/см³

Вид целлюлозы	Расход 3,6-ионена, мг/г	ζ-потенциал, мВ
ЦСФАХБ ЕСФ	1,25	-11,5
	2,5	-12,1
ЦСФАЛБ 100 мин 100 меш	1,25	-19,7
	2,5	-19,3
ЦСФАЛБ 150 мин 100 меш	1,25	-21,0
	2,5	-20,5
ЦСФАЛБ 200 мин 100 меш	1,25	-20,3
	2,5	-20,2

11. ПАРАМЕТР ИОННОЙ (КАТИОННОЙ И АНИОННОЙ) ПОТРЕБНОСТИ

Величина показателя ионной потребности качественно и количественно характеризует содержание растворенных заряженных частиц в бумажной массе. До перехода на нейтральный способ производства бумаги бумажная масса имела избыточный катионный заряд (анионную потребность), а после перехода в большинстве случаев приобрела избыточный анионный заряд (катионную потребность). Показатель катионной потребности (*КП*) является мерой содержания интерферирующих веществ в волокнистом полуфабрикате и в потоке бумажной массы. Анионная потребность проявляется в системах, избыточно насыщенных катионными реагентами. Величина показателя катионной потребности и характер его изменения во многом определяют эффективность дозировки химических реагентов (рис. 28).



Рис. 28. Графическое представление величины катионной потребности

Термин «катионная потребность» появился в отечественной технологии относительно недавно, после повсеместного снижения расхода сульфата алюминия и перехода на максимально замкнутый цикл водопользования, но уже стал достаточно важным параметром бумажной массы, особенно при использовании макулатуры и полуфабрикатов высокого выхода. Результатом таких действий стало повышение содержания в потоке растворенных высокомолекулярных ионогенных отрицательно заряженных компонентов. Накапливание таких нежелательных веществ связано с диффузией и переходом в раствор производных галактуроновых и глюкуроновых кислот, а в макулатурном потоке и в потоке брака ещё и с присутствием окисленного крахмала, гуминовых кислот и т.д. Известно, что повышенная концентрация этих компонентов негативно сказывается на протекании основных технологических процессов и приводит к ухудшению процессов удержания и обезвоживания бумажной массы, повышению содержания взвешенных веществ в подсеточной воде, увеличению колебаний влажности бумажного полотна и т.д. Показатель *KП* обычно выражается в единицах концентрации мкмоль/дм³ (мкмоль/кг, г-экв/ дм³) или объема – см³ и показывает объем стандартного катионного *ПЭ* потребляемого при обратном титровании фильтрата до достижения точки эквивалентности. Чем выше плотность заряда или концентрация стандартного титранта, тем меньше его потребуется для нейтрализации пробы. В качестве титрантов можно использовать органические и неорганические *ПЭ*. Существует скандинавский нормативный документ на определение показателя *KП* на приборе типа SCD «SCAN-W 12:04. Process Waters. Cationic Demand. Polyelectrolyte titration with a screaming current detector» [26].

11.1. Методы определения величины катионной потребности

11.1.1. Электрокинетический метод

Электрокинетический метод определения величины катионной потребности осуществляется при помощи анализатора заряда частиц типа SCD. Для определения показателя *KП* в условиях бумажной фабрики используют анализаторы с автоматическими и полуавтоматическими системами титрования, следующих фирм: Мютек PCD, CAS и т.д. (рис. 29). Принцип работы таких приборов заключается в генерировании переменного потенциала протекания при помощи поршня и цилиндра, а затем титровании стандартным катионным или анионным *ПЭ* до точки эквивалентности. Жидкость, находящаяся в измерительной ячейке, приводится в движение поршнем, совершающим возвратно-поступательные движения с частотой 4 Гц, саму ячейку изготавливают из инертного материала – тефлона, а электроды – из драгоценных металлов.

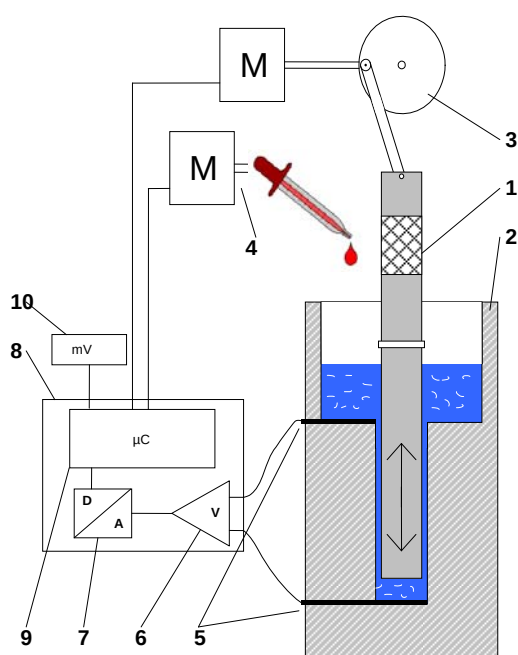


Рис. 29. Схема и общий вид анализатора заряда частиц SCD

- 1 – поршень;
- 2 – измерительная ячейка (из тефлона);
- 3 – мотор;
- 4 – дозатор – титратор;
- 5 – металлические электроды;
- 6 – высокочувствительный усилитель;
- 7 – аналого-цифровой преобразователь;
- 8 – электронный блок;
- 9 – микроконтроллер;
- 10 – дисплей

Данный метод был впервые предложен для автоматического определения дозировки коагулянта при водоподготовке сотрудником компании Dow Chemicals Жердесом в 1966 г. Тогда же этот метод впервые был применен в технологии бумаги Кардвеллом для анализа содержания избытка полиэлектролита при его добавлении в бумажную массу с последующим обратным титрованием. Несмотря на то, что приборы подобной конструкции используются уже более 40 лет, они всё ещё недостаточно хорошо изучены с фундаментальной точки зрения, но отлично зарекомендовали себя для решения многих практических задач. При помощи таких приборов можно определять плотность заряда полиэлектролитов, подбирать эффективную дозировку коагулянта и флокулянта и осуществлять их автоматический контроль, определять изоэлектрическую точку коллоидных зелей кислотно-основным титрованием. Использование таких приборов повышает уровень автоматизации производства и устраняет человеческий фактор.

Общий порядок работы: получают фильтрат путем разделения волокнистой массы при помощи металлического сита или центрифугированием, затем 1 или 10 см³ переносят в измерительную ячейку. Аккуратно устанавливают в измерительную ячейку плунжер и включают прибор в сеть. На дисплее сразу же начинается отражаться потенциал протекания (мВ) и характер среды (катионный; анионный). Через минуту стабилизации потенциала (задается вручную) прибор начинает автоматически дозировать титрант до точки эквивалентности. Величину показателя *KП* берут как среднее двух измерений. После каждого испытания ячейку тщательно очищают щеткой и очищающим раствором (вода/KBr + ацетон 125/50/50) и ополаскивают дистиллированной водой. Для определения показателя *KП* используют следующую формулу:

$$КП = [V_1 \times C] / V_2, \text{ мкмоль/л,} \quad (16)$$

где V_1 – расход *ПДАДМАХ* на титрование фильтрата, см³;
 C – концентрация *ПДАДМАХ*, 0,001 н.;
 V_2 – объем пробы, взятой на анализ, см³.

Влияние разных параметров на уровень сигнала SCD.

На уровень сигнала SCD влияют те же параметры, что и на величину ζ -потенциала, при повышении кислотности его отрицательность снижается, при снижении кислотности становится более отрицательной, что обусловлено повышением степени ионизации кислотных групп. Добавление катионов и анионов снижает уровень получаемого сигнала, причем, чем выше их валентность, тем больше происходит снижение сигнала. Ионы хлора снижают уровень сигнала. Уровень мутности в большинстве случаев связан с уровнем сигнала, однако не отражает содержание липофильных частиц, например, смолы. Результаты титрования (точку эквивалентности) следует сравнивать только при близком уровне электропроводности, например, от 400 до 2000 мСм/см, которые являются средними показателями для БКДМ. При электропроводности выше 2 и до 10 мСм/см определить точку эквивалентности становится все сложнее и сложнее в зависимости от природы *ПЭ*, а от 18 мСм/см (встречается при замкнутом цикле водооборота на бумажной фабрике) определить точку эквивалентности вообще не удастся.

11.1.2. Метод индикаторного обратного титрования

В лабораторный стеклянный стакан вместимостью 50 см³ вносят стеклянной пипеткой 5, 15 или 50 см³ предварительно разделенного при помощи сита фильтрата бумажной массы. Объем выбирают в зависимости от уровня катионной потребности. В стакан с пробой помещают якорь, затем включают двигатель магнитной мешалки и полученную смесь тщательно перемешивают. Медицинским дозатором вносят 1 см³ раствора катионного стандарт-титра *ПДАДМАХ* (0,001 н.). Добавляют 3 капли индикатора 0,1 % ОТГ. Например, если изменение наблюдается при добавлении 2 см³ титранта, то вносят в следующий раз 1 см³ титранта, а затем титруют при помощи медицинского дозатора с шагом 0,05 см³ до точки эквивалентности, принимаемой за изменение окраски раствора. Параллельно проводят холостое титрование, заменяя фильтрат дистиллированной водой. Мутный фильтрат обязательно осветляют. Недостатком метода является сложность в его использовании при производстве окрашенных видов бумаги. Для определения показателя *КП* используют следующую формулу:

$$КП = (X - P) \cdot N / V, \text{ мкмоль/л,} \quad (17)$$

где X – расход *ПВСН* на титрование холостой пробы, см³;
 P – расход *ПВСН* на титрование фильтрата массы, см³;
 N – концентрация *ПВСН*, 0,001 н.;
 V – объем пробы, взятой на анализ, 10 см³.

11.2. Влияние некоторых факторов на величину катионной потребности

11.2.1. Влияние типа растительных волокон, концентрации и точки отбора массы

Экспериментальные данные (табл. 19) показывают, что величина *КП* зависит от типа волокнистого полуфабриката, способа получения, а также концентрации волокна. У полуфабрикатов высокого выхода этот показатель увеличивается пропорционально концентрации массы. Такое повышение связывается с диффузией и растворением производных галактуроновых и глюкуроновых кислот, которые не полностью удаляются при производстве механической массы.

Показатель *КП* зависит не только от типа полуфабриката, но и точки отбора, например, для машинного бассейна и регистровой воды на Сясьском ЦБК этот показатель составляет, соответственно, 100 и 160 мкмоль/л. У макулатурного потока (преимущественно марки МС-5Б) в машинном бассейне его величина составила 500 (ЗАО «Картонтара») и 540, для регистровой воды – 320, напорный ящик – 360 (ООО «Окуловская БФ») мкмоль/л. Регистровая вода с хлопкового потока – 50 мкмоль/л (банкнотные виды бумаги). В условиях промышленного производства для ежедневного контроля, при использовании титранта одинаковой концентрацией, показатель *КП* выражают в мл используемого титранта. При повышенных дозировках катионных реагентов *КП* может смениться на анионную потребность, по-своему влияющую на основные технологические процессы.

Таблица 19. Величина показателя *КП* в зависимости от точки отбора и композиции бумажной массы

Композиция по волокну	Название предприятия	Точка отбора	КП, мкмоль/л
100 % целлюлоза	ОАО «Сясьский ЦБК»	Машинный бассейн	100
		Сборник регистровой воды	160
80% макулатура МС-5Б 20% ХТММ	ЗАО «Картонтара»	Машинный бассейн	500
		Сборник регистровой воды	540
100% макулатура марки МС-5Б	ООО «Окуловская БФ»	Машинный бассейн	540
		Сборник регистровой воды	320
100% макулатура марки МС-5Б	БФ Коммунар	Сгуститель	-200*
100% обесцвеченная макулатура разных марок	ЭсСиЭй, Светогорский филиал	Сборник регистровой воды	330
100% целлюлоза (линтер)	Малинская фабрика	Сборник регистровой воды	50

* Избыточная анионная потребность.

11.2.2. Влияние условий титрования и типа титранта

При титровании растворов *К-ПАА*, *ВПК-402* и *6,3-ионена*, с добавлением трех капель 0,1 % ОТГ, расход 0,001 н. *ПВСН* увеличивается практически эквивалентно увеличению концентрации титрантов (табл. 20). При титровании раствора *ПОХА* разной концентрации расход 0,001 н. *ПВСН* оказался непропорционален изменению концентрации при любой дозировке индикатора. При изменении концентрации *К-ПАА* и *6,3-ионена*, с добавлением двух или четырех капель 0,1% ОТГ расход 0,001 н. *ПВСН* изменяется крайне непропорционально, и результаты могли различаться в 1,5 раза. Результаты титрования растворов *ВПК-402* разной концентрации не зависели от дозировки индикатора. Непропорциональное изменение расхода *ПВСН* в зависимости от дозировки индикатора при титровании *ПЭ* низкой и высокой молекулярной массы можно объяснить изменением скоростей образования полиэлектролитного и окрашенного комплексов. В ходе эксперимента было определено, что показатель *КП* фильтрата, полученного при помощи бумажного фильтра, оказался от 10 до 30 % ниже, чем фильтрата, полученного при помощи металлического ситечка.

Таблица 20. Влияние индикатора 0,1 % ОТГ и концентрации катионных *ПЭ* на расход 0,001 н. *ПВСН*

Тип <i>ПЭ</i>	С, г/л	Расход 0,001 н. <i>ПЭСН</i> при дозировке 0,1% ОТГ, $\pm 0,1 \text{ см}^3$		
		2 капли	3 капли	4 капли
<i>К-ПАА</i>	0,1	3,4	6,0	3,9
	0,2	9,6	9,7	10,3
<i>6,3-ионен</i>	0,1	3,4	4,8	2,7
	0,2	9,6	9,9	15,0
<i>ВПК-402</i>	0,2	8,2	7,9	8,0
	0,4	16,6	15,8	16,3

11.2.3. Влияние химических реагентов и цикла переработки бумажной массы

Поскольку после удаления волокнистой мелочи при фильтровании на листоотливном аппарате *КП* не выросла, можно сделать вывод, что в значительной мере её величина обусловлена содержанием или удалением волокнистой мелочи (рис. 30). *ПОХА* в большей степени снижает показатель *КП*, чем *КК*, таким образом, соли алюминия могут выступать в качестве уловителей анионных загрязнений.

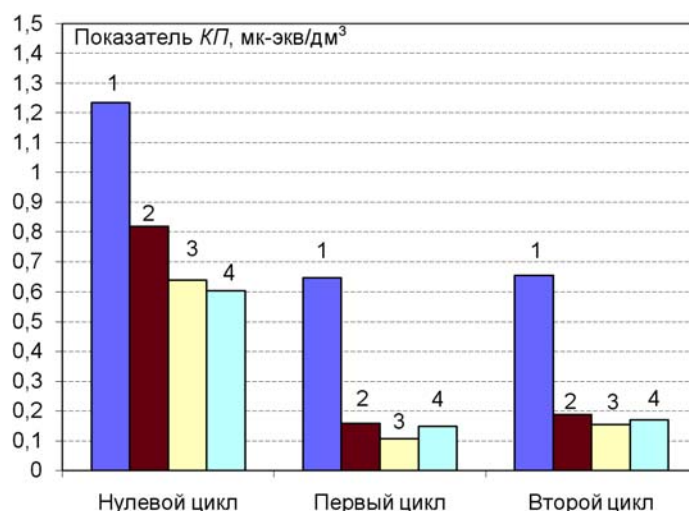


Рис. 30. Влияние дозировки химических реагентов и цикла переработки на *КП* бумажной массы при производстве крафт-лайнера в лаборатории: 1 - ЦСФАХ/ХТММ; 2-ЦСФАХ/ХТММ+ПОХА; 3 - (ЦСФАХ/ХТММ +ПОХА) + (КК+АКД); 4 - (ЦСФАХ/ХТММ +ПОХА+КК+АКД) + ПАА

12.2.4. Влияние водородного показателя (рН), концентрации электролита и температуры фильтрата

Повышение величины рН вызывает повышение показателя *КП*, полученного индикаторным обратным титрованием при использовании в избытке двух титрантов – стандартного *ПДАДМАХ* и промышленного продукта на его основе *ВПК-402* (рис. 31), в качестве стандартного титранта используют 0,001 н. *ПВСН*. Такие зависимости объясняются увеличением степени диссоциации анионных загрязнений. При титровании фильтрата химико-термомеханической массы показатель *КП* не изменяется в обоих случаях, а при титровании фильтрата лиственной целлюлозы – возрастает при использовании *ВПК-402* и снижается при титровании фильтрата избытком *ПДАДМАХ*. Такие закономерности объясняются разной природой происхождения анионных загрязнений в механической массе и целлюлозе. На результаты коллоидного титрования влияет и разница в молекулярно-массовом распределении катионных *ПЭ*, взятых в избытке.

При незначительном повышении концентрации одновалентной соли наблюдается некоторое увеличение показателя *КП* (рис. 32) при использовании обоих реагентов *ПДАДМАХ* и *ВПК-402*, хотя в дальнейшем происходит его снижение. Такая зависимость объясняется снижением степени диссоциации кислотных групп, вызванным экранированием зарядов полиионов и изменением конформации их макромолекул по мере изменения проводимости: вытянутая форма – клубок. Такой процесс не зависит от типа волокнистого полуфабриката или катионного реагента, это подтверждается измерением вязкости растворов *ПЭ* при разной проводимости. Из теории коллоидного титрования известно, что изменение рН или концентрации электролита не должно влиять на результат титрования.

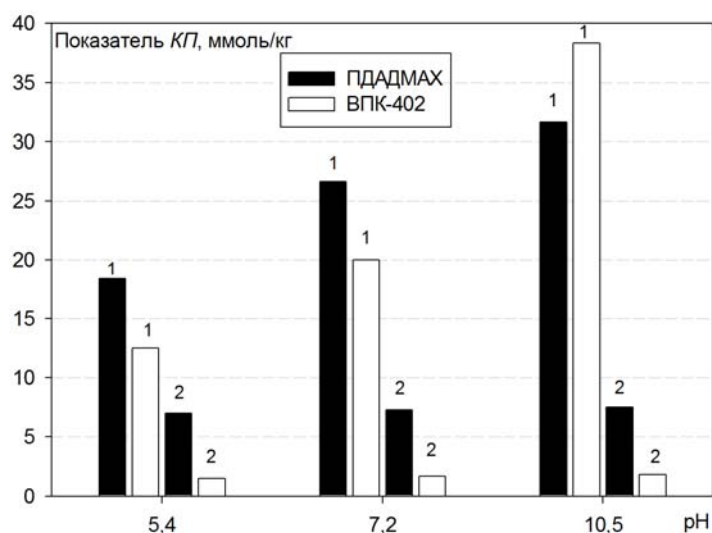


Рис. 31. Влияние pH фильтрата на показатель *KП*, 20 г/л:
1 - ЦСФИ; 2 - БХТММ

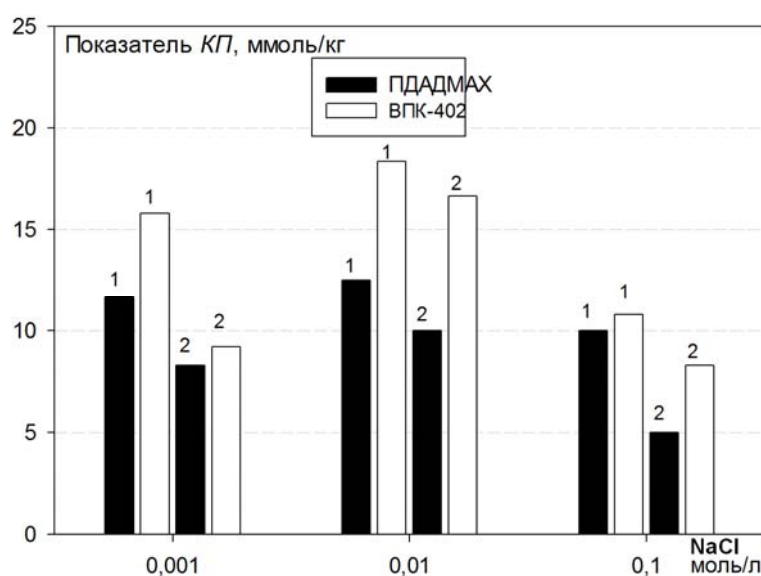


Рис. 32. Влияние NaCl на показатель *KП*, 20 г/л: 1 - ЦСФИ; 2 - БХТММ

Температура фильтрата оказывает сложное влияние на результаты титрования в зависимости от вида массы (рис. 33). С повышением температуры наблюдается снижение показателя *KП* целлюлозы и повышение *KП* полуфабриката высокого выхода. Причем при низких температурах его показатель *KП* становится даже ниже *KП* целлюлозы. Такие зависимости можно объяснить изменением подвижности кинетических сегментов макромолекул, скорости образования полиэлектролитного и окрашенного комплексов, а также термодеструкцией производных уроновых и галактуриновых кислот, нестойких к повышению температуры, и увеличением суммарной концентрации поликислот. В условиях бумажного производства это может привести к повышению расхода химических реагентов в связи с сезонными колебаниями температуры производственной воды.

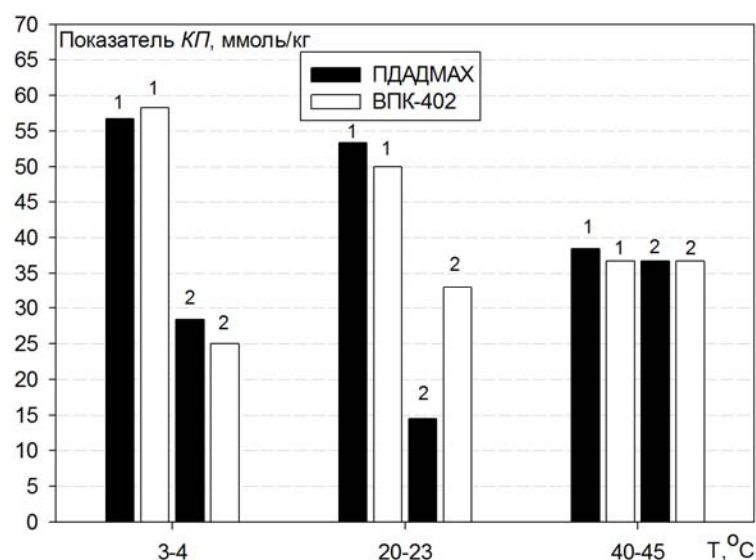


Рис. 33. Влияние температуры фильтрата на показатель $KП$, 20 г/л:
1 - ЦСФИ; 2 - БХТММ.

Известно [27], что при коллоидном титровании изменение рН или ионной силы не должно влиять на положение точки эквивалентности при титровании стандартными полиэлектролитами, однако, при титровании фильтрата бумажной массы наблюдается такая зависимость.

11.2.5. Влияние времени размола на величину катионной потребности

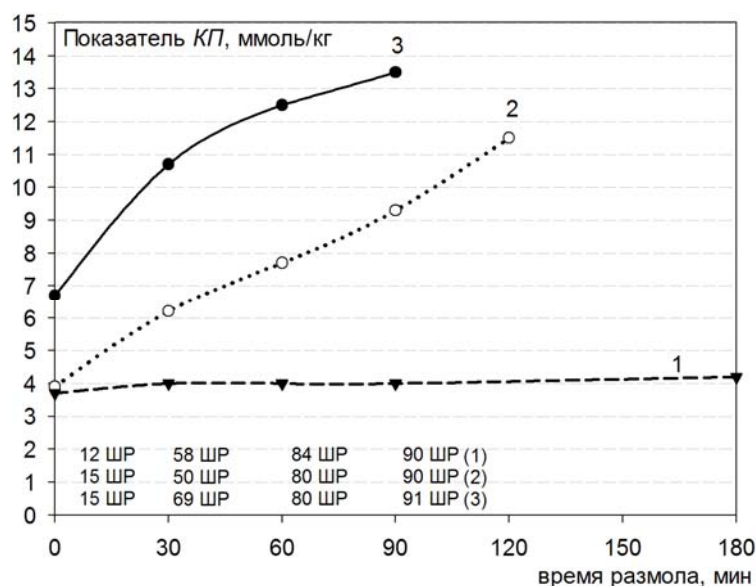


Рис. 34. Влияние времени размола в ролле «Вэли» на показатель $KП$ нефракционированной целлюлозы: 1 - ЦСФАХБ; 2 - ЦСФАЛБ; 3 - ЦСФАХ

Экспериментальные данные показывают (рис. 34), что при размоле сульфатной древесной целлюлозы в ролле «Вэли» показатель $KП$ возрастает, но у беленой хвойной целлюлозы его величина практически не меняется.

Степень помола у целлюлозы при этом составила более 90 °ШР. Такие результаты объясняются тем, что во время размола происходит два процесса, влияющих на результаты определения величины *КП*: 1) появление волокнистой мелочи в результате механического действия размольной гарнитуры; 2) диффузия и переход в раствор анионных загрязнений в результате фибриллирования. Предполагается, что при размоле беленой хвойной целлюлозы волокнистая мелочь практически не образуется, а содержание анионных загрязнений достаточно низкое из-за низкого содержания урсонных кислот в клеточной стенке. С другой стороны, макромолекулы *ПДАДМАХ* не могут адсорбироваться на волокнистой мелочи вследствие развитого гидратационного слоя на их поверхности и из-за больших размеров своих макромолекул, что не позволяет им проникнуть в поры волокнистой структуры, даже несмотря на высокую удельную поверхность мельштафа (волокнистой мелочи).

11.2.6. Влияние гидратации под действием продолжительного хранения волокнистых полуфабрикатов во влажном состоянии

Показатель *КП* со временем хранения повышается практически для всех типов полуфабриката, кроме лиственной целлюлозы (рис. 35). Известно, что при набухании растительных волокон в водную среду диффундируют растворимые отрицательно заряженные вещества из клеточной стенки, также возможна деструкция полисахаридов, при которой показатель *КП* увеличивается за счет увеличения общего количества макроанионов. Их активность зависит от проводимости среды, температуры, pH и времени хранения. Следует отметить, что вместе с повышением величины *КП* повышается электропроводность фильтрата, что связано с диффузией остаточных варочных реагентов из клеточной стенки.

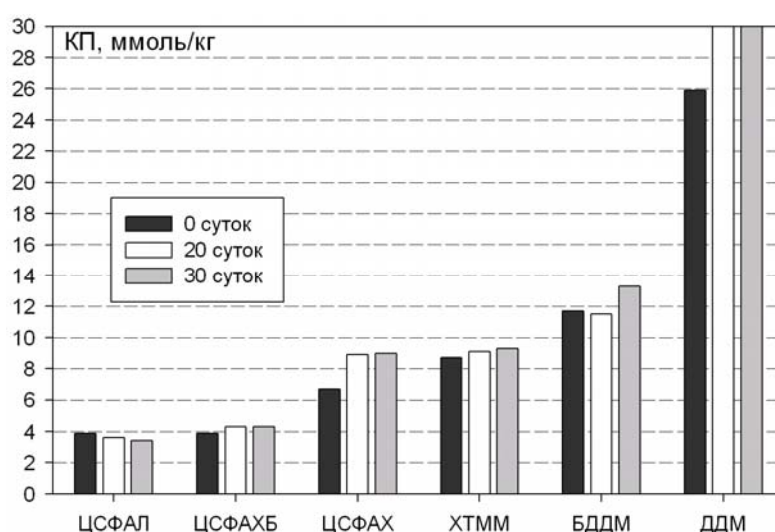


Рис. 35. Влияние гидратации под действием продолжительного хранения волокнистых полуфабрикатов во влажном состоянии на показатель *КП*

11.2.7. Влияние степени замещения катионного крахмала

При добавлении *КК* происходит не только снижение ζ -потенциала растительных волокон, но и снижение содержания анионных загрязнений, причем чем выше степень замещения, тем сильнее происходит снижение их содержания (рис. 36). При её увеличении с 0,015 до 0,048 происходит снижение показателя *КП* в 1,5 раза. Величина *КП* снижается за счет образования полиэлектролитного комплекса между крахмалом и анионными загрязнениями. С увеличением расхода *КК* показатель *КП* сначала резко снижается, а затем несколько стабилизируется при высоких дозировках. По-видимому, полностью убрать из системы все интерферирующие вещества он не может. Таким образом, при добавлении *КК* в бумажную массу он может вступить во взаимодействие с анионными загрязнениями и снизить тем самым эффективность своего использования.

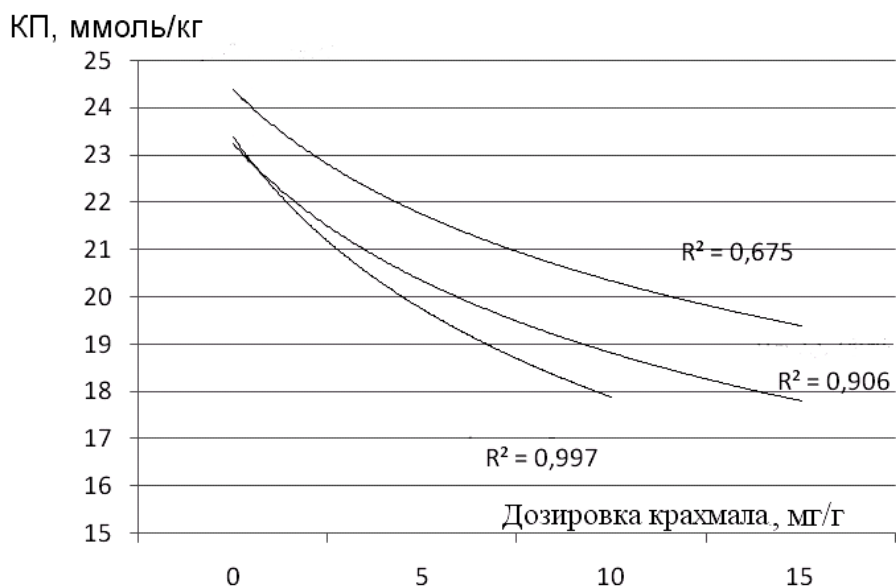


Рис. 36. Влияние *КК* на показатель *КП* древесной массы
СЗ *КК*: 1 - 0,015; 2 - 0,035; 3 - 0,048

12. ОСНОВЫ ХИМИИ МОКРОЙ ЧАСТИ БДМ

12.1. Введение в химию мокрой части БДМ

Поведение волокнистых материалов в воде определяется не только их химическим строением, но в значительной степени особенностями их физической структуры. Наличие отрицательного ζ -потенциала на поверхности волокна характерно для растительных волокон, причем электрический потенциальный барьер достигает такой величины, что в нормальных условиях исключается возможность приближения любого отрицательного иона к волокну.

За последние несколько десятилетий в отечественном и мировом

производстве бумаги произошли серьезные изменения, связанные с переходом от кислой к слабо нейтральной среде в основных технологических процессах – массоподготовки и отлива. Снизилось использование минеральных коагулянтов (например, сульфата алюминия), увеличилось использование синтетических органических флокулянтов-коагулянтов, значительно выросла доля использования вторичного волокна и полуфабрикатов высокого выхода при снижении использования целлюлозы, возросло использование всевозможных химических реагентов. Задача регулирования их дозировки и получения продукции со стабильными свойствами, общая экономия сырья и энергии, ужесточение экологического законодательства заставляют производителей бумаги пересматривать принятые методы анализа волокнистых полуфабрикатов и широко использовать дополнительные параметры, например, электрокинетические параметры бумажной массы. В последнее время контролю изменений этих параметров стали уделять повышенное внимание, в том числе при помощи стандартных приборов. Такое повышенное внимание в отрасли обуславливает необходимость разработки таких приборов, интерпретации получаемых на них данных, а также особенностей воздействия внешних факторов, например, влияния основных факторов технологии на показатель катионной потребности. Получение такой информации повысит точность регулирования параметров мокрой части БДМ. Вопросами изучения процесса формирования бумаги и взаимодействия компонентов бумажной массы занимается такая узкая дисциплина, как химия мокрой части БДМ^{1,2} (Wet End или Papermaking Chemistry в англоязычной литературе).

Характер взаимодействия в этой системе определяется, прежде всего, межфазными характеристиками самих компонентов, самыми важными из которых являются удельная поверхность и заряд поверхности. Волокнистая мелочь, наполнитель (при определенных условиях), нативный крахмал, смоляной клей, частицы печатной краски, все эти вещества несут при нормальных условиях отрицательный заряд, это снижает их удержание на целлюлозных волокнах, тоже заряженных отрицательно.

Электрокинетические явления, наравне с реологическими свойствами целлюлозных гидросуспензий, оказывают значительное влияние на ход процессов производства бумаги и, в конечном итоге, на свойства готовой продукции. И если процесс отлива бумажного полотна из бумажной массы можно отнести к гидромеханическим процессам, то сопутствующие процессы флокуляции, обезвоживания и удержания следует относить к дисперсионным явлениям. Известно, что бумажная масса состоит не только из целлюлозных волокон, но и включает в себя большое количество химических реагентов, наполнителя, проклеивающих веществ, флокулянтов, функциональных и процессных химикатов, кроме того, в бумажной массе

¹ Paper chemistry / J. C. Roberts (ed.) // London : Blackie Academic and Professional, 1996. – 267 p.

² Scott W. E. Principles of wet end chemistry. – TAPPI Press, 1996. – 185 p.

присутствуют растворенный воздух, простые катионы и анионы, взвешенные вещества. Таким образом, бумажная масса представляет собой многокомпонентную грубогетерогенную систему растворенных, коллоидных и взвешенных (суспензированных) веществ.

Нежелательным компонентом бумажной массы являются интерферирующие вещества, или анионные загрязнения. Эти вещества приходят из волокнистого полуфабриката, потока брака, макулатуры в микроколичествах, но накапливаются в оборотной воде. Эти вещества являются высокомолекулярными ионогенными растворенными соединениями, отрицательно заряженными олигомерами и полимерами, неионными гидроколлоидами, уроновыми и галактуроновыми кислотами. Состав этой группы веществ может быть разнообразным и включает в себя глюкуроновые и галактуроновые кислоты, глюкопротеины, лигнаны, смоляные и жирные кислоты, крахмал и прочие (табл. 21). Анионные загрязнения снижают или нивелируют действие добавляемых полезных химикатов, что приводит к затруднениям нормального функционирования основных процессов производства бумаги. Для оценки содержания интерферирующих веществ в потоке бумажной массы оперируют показателем *катионной потребности (КП)*, оценка уровня которого относится к важному этапу подготовки бумажной массы и определяет оптимальную дозировку полезных реагентов. Повышение этого показателя говорит о повышении активности анионных загрязнений в потоке, что при определенной своей величине приводит к ухудшению процесса удержания и обезвоживания бумажной массы, а также усилению образования отложений на одежде БДМ, а также повышению колебаний влажности бумажного полотна. К сожалению, этот показатель не всегда отражает мутность подсеточной воды. Достижение некоего критического значения содержания анионных загрязнений приводит к ухудшению потребительских свойств и повышению себестоимости продукции.

Таблица 21. Состав коллоидных и растворенных соединений в пероксидной термомеханической массе (газовая хроматография), С, мг/дм³

Арабиноза	Глюкуроновая кислота	Ксилоза	Галактуроновая кислота	Галактоза	Глюкоза	Манноза	Свободные жирные кислоты	Смоляные кислоты	Триглицериды	Глюкопротеины	Лигнаны
7,7	0,7	5,1	16,7	12,5	12,3	16,0	1,3	4,7	9,7	4,7	2,6

При анализе мокрой части БДМ определяют не только показатель *КП* или в общем случае – заряда («charge demand»), а непосредственно сам ζ -потенциал волокон («zeta potential»). Обе техники дополняют друг друга, а

информация, полученная при помощи обоих методов, более ценная для предсказания действия химических реагентов, чем информация, полученная только по одному из них. Поверхностные электрохимические явления сказываются на всех процессах подготовки бумажной массы, а также на формировании макроструктуры бумажного полотна и на конечных свойствах товарного продукта. Такое всестороннее влияние электрокинетических явлений на процессы бумажного производства замечено достаточно давно, а проводить соответствующие измерения начали еще с середины прошлого столетия. Контролировать ζ -потенциал рекомендуется и при использовании ПЭ (полиэтиленимин, ПАА и др.), которые повышают удержание на сетке мелких волокон и частиц наполнителя. При положительной величине рекомендуется введение анионных ПЭ, в противном случае возможно проявление отрицательных эффектов.

При ζ -потенциале, близком к нулю, чаще всего наблюдается максимальное удержание бумажной массы, при этом также должно улучшаться обезвоживание (снижение показателя $KП$ также способствует усилению водоотдачи за счет повышения эффективности работы катионных химических реагентов). Лучшее удаление воды увеличивает сухость полотна на гауч-вале, что позволяет повысить скорость машины, её производительность и сократить расход пара на сушку. Оптимизация ζ -потенциала и снижение показателя $KП$ улучшает проклейку, удержание мелкого волокна и наполнителя, улучшает просвет бумажного полотна, сокращает содержание взвешенных веществ в оборотной воде, это снижает слизееобразование и нагрузку на очистные сооружения. Чем выше по абсолютному значению ζ -потенциал, тем сильнее частицы отталкиваются друг от друга и тем меньше они имеют склонность к хлопьеобразованию. Так как хлопьеобразование является основным процессом при отливе бумажного полотна, то очевидно, что для обеспечения оптимального режима формования бумажного полотна и получения максимального удержания компонентов массы необходимо довести массу, подаваемую на сетку, до изоэлектрической точки. Существует корреляция между колебаниями ζ -потенциала в напорном ящике и скоростью БДМ: чем выше колебания, тем ниже скорость. Для снижения этой вариативности определяют и регулируют электрокинетические характеристики бумажной массы в композиции напорного ящика.

Таким образом, анализируя ζ -потенциал и показатель $KП$ при подготовке бумажной массы, можно решить следующие технологические задачи:

- определить оптимальную дозировку функциональных, или процессных химикатов;
- улучшить обезвоживание на сетке и повысить скорость БДМ;
- снизить расход пара в сушильной части;
- снизить мутность оборотной воды;
- наладить контроль смоляных отложений;

- оптимизировать распределение волокнистой мелочи и наполнителя в z-направлении, повысить сопротивление выщипыванию и улучшить печатные свойства;
- повысить стабильность свойств получаемой бумаги (картона);
- существенно снизить БПК;
- оптимизировать процесс крашения и подцветки;
- повысить удержание клея АКД, а также улучшить равномерность проклейки;
- повысить эффективность крепирования санитарно-гигиенических видов бумаги;
- снизить пено- и слизееобразование;
- повысить устойчивость к старению и улучшить диэлектрические свойства бумаги.

Большинство исследователей принимают величину ζ -потенциала, близкую к изоэлектрической точке за оптимальную. В. А. Александр полагает [28], что поддержание ζ -потенциала при производстве бумаги в кислой среде в пределах от -3 до +5 мВ обеспечивает оптимальное протекание всех процессов мокрой части БДМ и позволяет увеличить удержание наполнителя на 10...20 %, сократить расход клея на 5 % и красителя на 75 %, и в целом сократить затраты на производство бумаги на 10...25 %. В другом источнике [29] указывается оптимальный диапазон ζ -потенциала в пределах +1 до +6 мВ, при котором все исследуемые параметры максимальны. В этом диапазоне снижалась двусторонность и пылимость бумажного полотна. При производстве бумаги в нейтральной среде преимущества только возрастают, а оптимальный диапазон величин электрокинетических параметров должен определяться в каждом конкретном случае индивидуально.

В связи с таким обширным влиянием электрокинетических явлений на основные процессы получения бумаги и ее свойства рекомендуется также осуществлять онлайн-мониторинг этих показателей. Выполнение поставленных задач по контролю электрокинетических параметров придаёт бумаге более высокую прочность, однородность степени проклейки, удержание наполнителя и волокнистой мелочи, улучшает стабильность основных процессов производства бумаги, что является наиважнейшим аспектом всей технологии.

Хотя величина или изменение ζ -потенциала и не определяет процесс в целом, однако оказывает существенное влияние на характер адсорбции химических реагентов. Если технологический процесс построен без учета этого влияния, то электрокинетические свойства поверхности волокна могут оказать решающее влияние на конечный результат всего технологического процесса. К недостаткам использования электрокинетических методов можно отнести следующие положения: 1) ожидаемые результаты достигаются только через определенное время после составления электрокинетического баланса и оценки краткосрочного влияния изменений процессов массоподготовки и получения бумаги на БДМ; 2) из-за высокого удержания

повышается абразивность бумажного полотна; 3) возрастает дополнительная нагрузка на привод; 4) сложности интерпретации результатов при отсутствии должной подготовки персонала; 5) условиям поддержания технологического процесса в оптимальном режиме не всегда соответствует нахождение всей системы вблизи нулевой точки или нулевого показателя *KП*; 6) для каждой БДМ существует свой собственный диапазон оптимальных электрокинетических параметров, который изменяется со временем; 7) при помощи данных, полученных на стандартных приборах SCD, нельзя ничего сказать про содержание гидрофобных незаряженных частиц; 8) ко всем этим недостаткам можно прибавить высокую стоимость приборного инвентаря. Таким образом, измерение изменений ζ -потенциала и других параметров поверхности является лишь ***косвенной оценкой эффективности основных технологических процессов***. Широкое применение также нашли полуавтоматические установки для обезвоживания и удержания, работающие по типу стакана Бритта или «джар-тестеров», которые строят в режиме реального времени кривую обезвоживания при динамическом режиме фильтрования бумажной массы. Ниже приводится приблизительный список параметров мокрой части (табл. 22). Знание об электроповерхностных явлениях гидросуспензий растительных волокон может помочь выявлять и поддерживать благоприятные условия протекания основных технологических процессов при подготовке бумажной массы.

Таблица 22. Параметры мокрой части БДМ и их интерпретация

1. ζ -потенциал (мВ), чаще всего определяют на установках типа Magendans
2. Показатель <i>катионной или анионной потребности</i> , для определения используют методы коллоидного титрования
3. Мутность (NTU, FTU), мера содержания всех коллоидных частиц
4. Удержание крахмала, йодный тест, глюкозный тест
5. Проводимость (мСм/см) или ионная сила (М), мера содержания простых электролитов, а также зольность, ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , общая жесткость, ионы - SO_4^{2-} и Cl^- т.д.
6. Кислотность – основность (рН)
7. Концентрация, температура и расход массы
8. Содержание воздуха
9. ХПК и БПК
10. Редокс-потенциал, общее микробное число

12.2. Принципы регулирования электрокинетическими параметрами мокрой части БДМ

Для анализа и регулирования электрокинетическими параметрами проводится комплексное исследование потоков бумажной массы отбирается образец массы до и перед каждой точкой дозирования химических веществ, перемешивания потоков и формирования композиции (рис. 37). Для волокна

определяется ζ -потенциал, в мВ, для фильтрата – *катионная потребность*. Известно, что показатель *КП* снижается при нейтрализации анионных загрязнений. Электрокинетический потенциал снижается при взаимодействии химических добавок с растительными волокнами. Эти изменения вызывают положительно заряженные химические реагенты. Например, отрицательный заряд волокна снижается под действием катионного крахмала: чем больше степень замещения последнего, тем быстрее происходит наступление изоэлектрического состояния. Однако большую эффективность *катионного крахмала* можно достичь нейтрализацией анионных загрязнений предварительным дозированием более дешёвого фиксатора-уловителя. На некоторых потоках нет необходимости контролировать оба показателя, выбор показателя определяется композиционным составом и условиями технологического процесса.

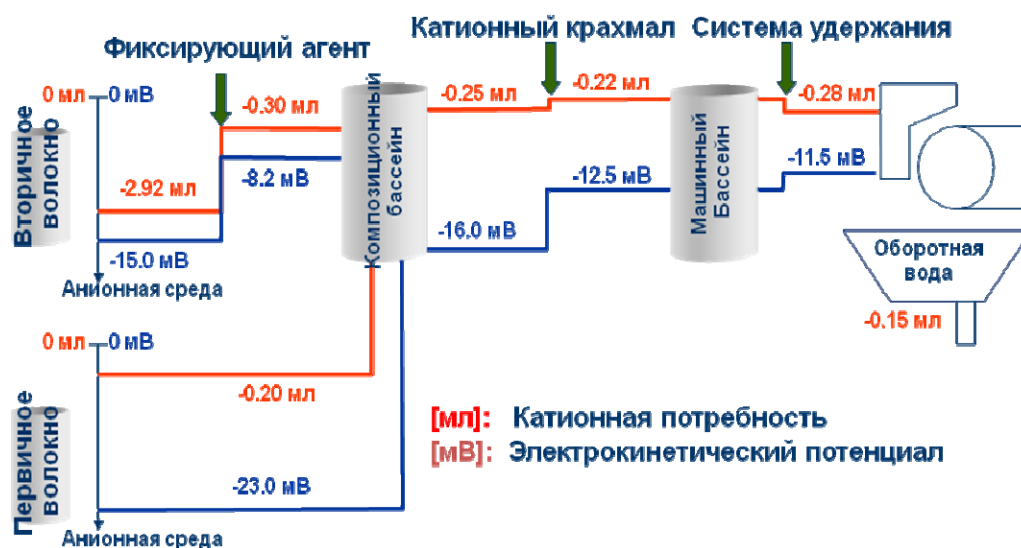


Рис. 37. Стратегия регулирования электрокинетических параметрами мокрой части БДМ [30]

Стратегия работы с мокрой частью БДМ:

- поиск по возможности наибольшего количества точек отбора проб, до и после дозирования химикатов, с текущим контролем поступающего полуфабриката;
- составление материальных потоков во всех точках отбора, а также точек дозирования химикатов и бассейнов массы.

Зачастую проведение такого исследования является трудоемким и кропотливым трудом, а использование анализаторов электрокинетических параметров может оказаться затруднительной из-за некоторой субъективности результатов, отсутствие стандартов, сложность в подготовке и отборе пробы. Возникают трудности при интерпретации результатов и выборе правильной методики проведения анализа, но выгода от повышения

стабильности технологического процесса и снижение расходов на химические реагенты только подтверждает высокую эффективность таких методов.

12.3. Оценка способности бумажной массы к обезвоживанию и удержанию

Эффективность работы химических добавок на стадии массоподготовки принято оценивать ζ -потенциалом целлюлозных волокон и показателем катионной потребности, что является косвенным индикатором удержания и обезвоживания на БДМ. Для прямой оценки влияния химических добавок на эти показатели используют установки DFA, DFS и т.п. типа «джар-тестер» Бритта (стандарт TAPPI T261) которые применяются для получения кривой обезвоживания (рис. 38), и максимально симулирует условия напуска бумажной массы на формирующую сетку для определения удерживаемости волокна, наполнителей и т.д.

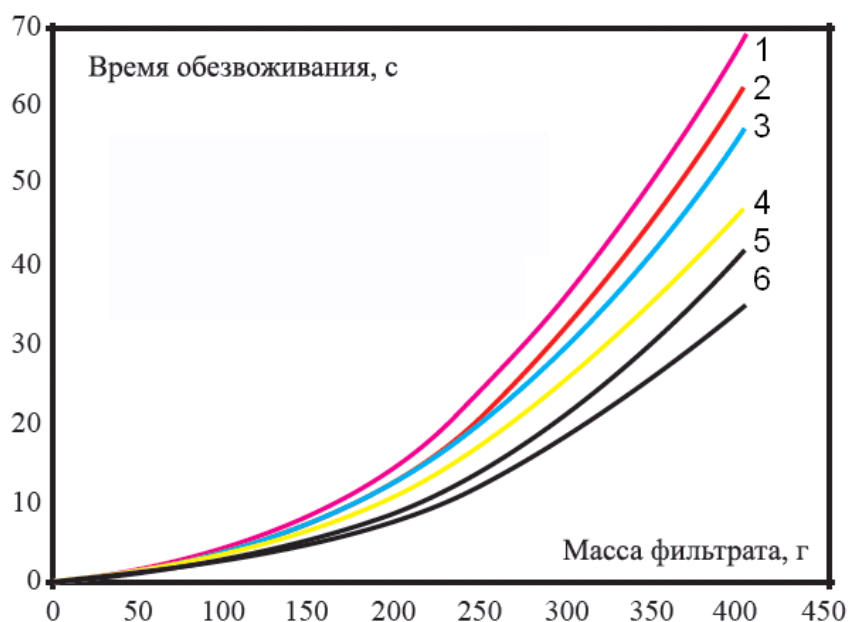


Рис. 38. Кривые обезвоживания бумажной массы: 1 – без добавок, турбулентный режим; 2 – без добавок, ламинарный режим; 3 – 0,1 кг/т ПАА, турбулентный режим; 4 – 1 кг/т ПЭИ, турбулентный режим; 5 – 1 кг/т ПЭИ, ламинарный режим; 6 – 0,1 кг/т ПАА, ламинарный режим [30]

При помощи таких приборов, меняя дозировку, тип сетки и гидродинамические условия, можно менять условия обезвоживания и удерживаемости для определения влияния таких факторов, как сдвиговое усилие, температуру, расход флокулирующих и упрочняющих добавок, уровня анионных загрязнений и дозировки наполнителя, при разной композиции бумажной массы по волокну. Волокнистая масса фильтруется при постоянном перемешивании без образования фильтровального слоя.

Определив содержание твердых веществ в фильтрате, при помощи воронки Бюхнера или мутномера, и зная концентрацию волокнистой массы, можно рассчитать общее удержание. В методике по построению кривой обезвоживания после заполнения загрузочной камеры волокнистой массой вносятся химические вспомогательные вещества, а затем в камере создается перемешивание. После завершения перемешивания по заранее выбранной программе открывается электромагнитный клапан, и начинается процесс обезвоживания. Установка подходит для оптимизации дозировки химических добавок для решения следующих производственных задач:

- 1) повышение скорости БДМ;
- 2) обоснование эффективности используемых добавок, контроля качества и выполнении исследовательских работ (англ. - R&D);
- 3) оптимизация обезвоживания активного ила.

Зачастую скорость БДМ ограничена только недостаточной сухостью бумажного полотна при его передаче в прессовую часть, поэтому наиболее важным шагом при увеличении производительности является эффективное удаление воды на сеточной части. Для повышения скорости БДМ и увеличения производительности при помощи таких установок исследуют влияние на обезвоживание разных комбинации химических добавок, которые ускоряют обезвоживание бумажной массы.

12.3. Влияние плотности заряда полиэлектролита на закрепление прямого красителя

Существенная зависимость плотности заряда катионного полиэлектролита – закрепителя прямых красителей на целлюлозе проявляется при составлении композиции санитарно-гигиенических видов бумаги. После отбора волокнистой массы при её перемешивании пропеллерной мешалкой вводят закрепитель, обычно в каком-либо соотношении к красителю, например, 1:2, затем вводят сам краситель. Оценка закрепления красителя производится посредством сбора фильтрата при обезвоживании массы под вакуумом на воронке Бюхнера (табл. 23).

Таблица 23. Зависимость плотности заряда полиэлектролитов от закрепления голубого прямого красителя на бумажной композиции из 100 % целлюлозы (20 % сульфатная хвойная, 80 % сульфатная лиственная)

Реагент	Плотность заряда, σ , ммоль/г	Соотношение дозировки закрепителя к красителю
Полиамин ПК-2	2,6	1:4
Закрепитель 1	1,43	1:2
Закрепитель 2	1,15	1:1
Ультрафикс 127	1,27	1:1
Закрепитель 3	0,92	1:1

Простейшая установка для оценки удержания (рис. 39), например, красителя, состоит из фарфоровой или стеклянной воронки с перфорированной перегородкой — воронки Бюхнера (2), специальной конической колбы с боковым отводом — колбы Бунзена (1), предохранительной ловушки (называемой склянкой Вульфа) (3) и водоструйного (4) или вакуумного насоса. Предохранительная склянка Вульфа необходима в случае фильтрования больших объемов суспензии и для того, чтобы при случайном снижении давления вода из водоструйного насоса не попала в колбу Бунзена.

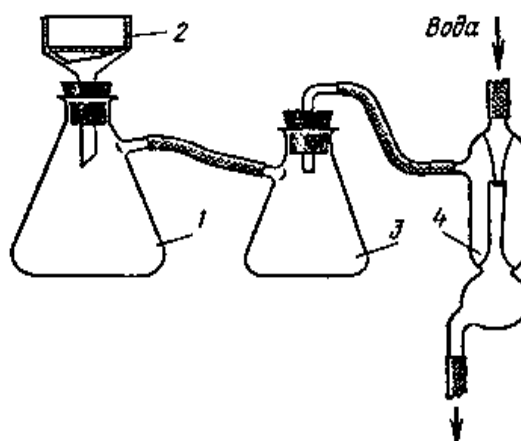


Рис. 39. Простейшая установка для изготовления лабораторной бумаги и оценки удержания химических реагентов и наполнителя

12.4. Влияние электрокинетического потенциала на скорость обезвоживания и прочность бумаги

Как показывают лабораторные опыты, макулатурная масса, находясь в изoeлектрическом состоянии, обладает повышенными показателями прочности и скорости обезвоживания. Такое улучшение показателей реализуется только за счет изменения ζ -потенциала при помощи высоко заряженного катионного реагента без использования вспомогательных химических реагентов на основе крахмалопродуктов, которые повышают прочность в сухом состоянии за счет образования дополнительных водородных связей. Отливки 100 г/м^2 изготавливались из 100 %-й старой ящичной макулатуры марки МС-5Б. Степень помола ($38\text{--}40^\circ\text{ШР}$) поддерживались на постоянном уровне. Затем с определенным шагом в бумажную массу вводился катионный реагент с высокой плотностью заряда — Ультрафикс 127 (см. п. 12.3) и выполнялись соответствующие измерения. Как видно на рис. 40, на графиках изменения показателей от дозировки Ультрафикса 127, в изoeлектрической точке наблюдается максимальная скорость обезвоживания, а при слегка отрицательной величине ζ -потенциала (-5 мВ) — максимальная прочность. Таким образом, при помощи ζ -потенциала можно оценивать эффективность использования химических реагентов.

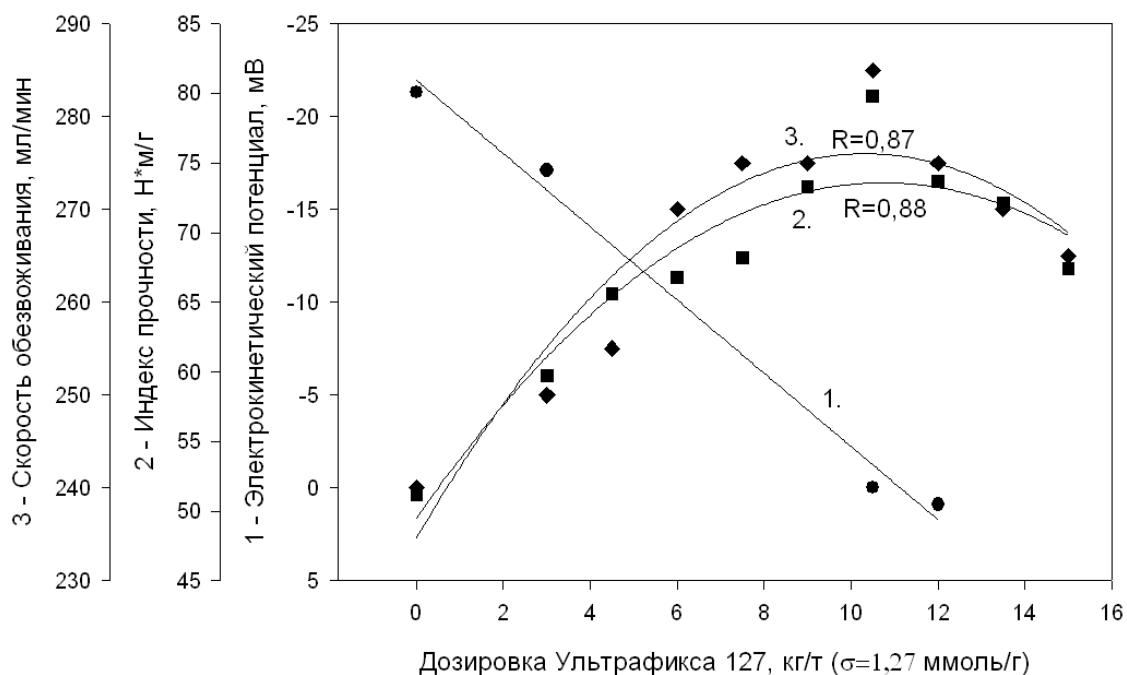


Рис. 40. Зависимость прочности, скорость обезвоживания и ζ -потенциала от дозировки фиксатора анионных загрязнений Ультрафикса 127 с высокой плотностью заряда, 100 % МС-5Б

12.5. Влияние катионной потребности на степень проклейки

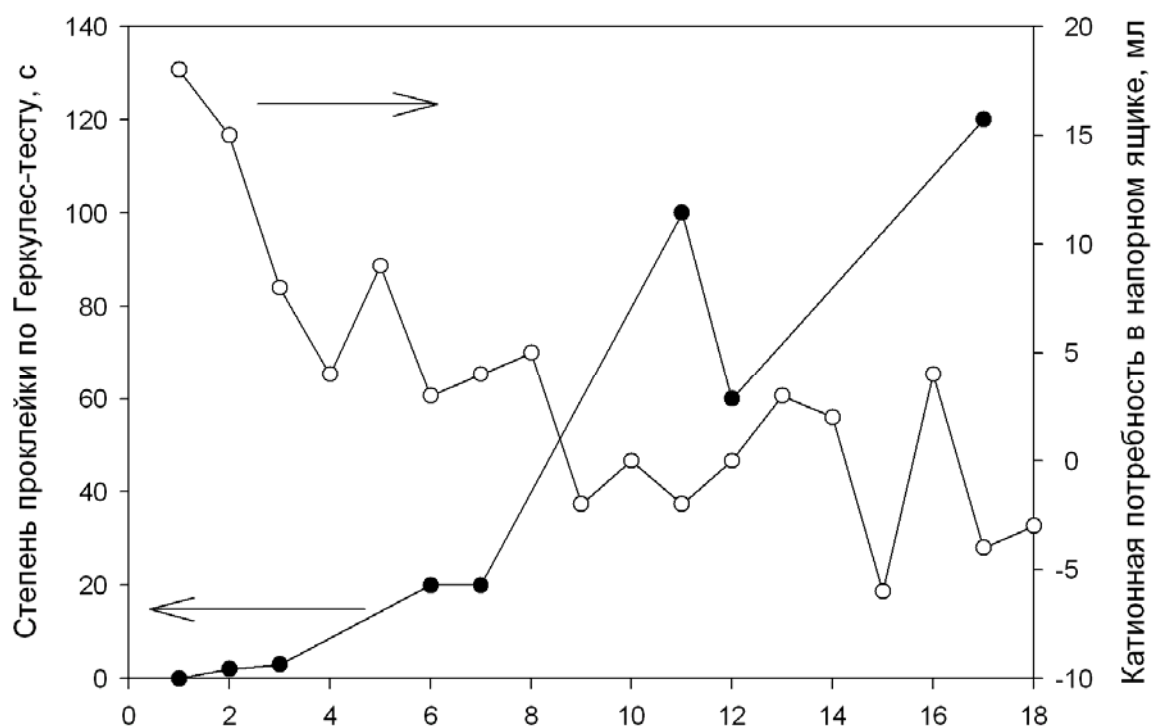


Рис. 41. Стабилизация степени проклейки по Геркулес-тесту при снижении показателя $KП$ в напорном ящике. Время указано в сутках [29]

При снижении показателя $KП$ и его стабилизации происходит выравнивание степени проклейки по Геркулес-тесту, что показано на примере

производства офисной бумаги в слабощелочной среде (рис. 41).

Зависимость степени проклейки от величины катионной и анионной потребности подтверждена в лабораторных условиях при изготовлении отливок из 100 % макулатуры с последующим испытанием на впитывающую способность при одностороннем смачивании по Коббу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Krässig A.H. Cellulose: structure, accessibility and reactivity. – Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers, 1993. – P. 168-187.
2. Григоров О. Н. Электрокинетические явления: – Л: Изд-во ЛГУ, 1973. – 520 с.
3. Юрьев В.И. Электрокинетические явления. Химия древесины и целлюлозы / под ред. И.Н. Никитина, – М-Л: Изд-во акад. наук СССР, 1962. – С. 110-121.
4. Briggs D.R. The Determination of the zeta-potential on cellulose. – a method // J. Phys. Chem. 1928. 33(5). – P. 641-675.
5. Schempp W. Einflußparameter auf ZP- und PET-Meßwerte // PTS Grenzflächenchemie Symposium / ed. R. Grenz, J. Weigl. – München, 2001. – S. 6.1-6.11.
6. Delgado A.V. et al. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2005. 77 (10). – P. 1753-1805.
7. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсионных систем. – Киев: Наукова думка, 1975. – 246 с.
8. Иванов С.Н. Технология бумаги – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
9. Аксельрод Г.З. и др. О природе электрокинетического потенциала целлюлозы. вып. 65. Л.: Сб. науч. тр. ВНИИБ, 1973. – С. 69-77.
10. Фляте Д.М. Свойства бумаги – 5-е изд. – СПб: Лань, 2012. – 680 с.
11. Jaycock M.J. Pearson J.L. Colloidal aspects of paper formation // Svensk Pappers. 1975. 5. – P. 167-171.
12. Хрипунова Т.Е., Юрьев В.И., Позин С.С. Влияние анионов на электрокинетический потенциал целлюлозы // Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсионных структур и материалов: материалы конференции 18-21 мая 1965 г. – Рига: Зинатне, 1967. – С. 624-628.
13. Агеев А.Я. и др. Влияние эмульгаторов на электрокинетический потенциал целлюлозы, химия и технология волокнистых полуфабрикатов различного назначения // Химия и технология волокнистых полуфабрикатов различного назначения: межвуз. сб. науч. тр. – Л., 1990. – С. 48-49.
14. Bellmann C., Caspari A., Albrecht V. Electrokinetic properties of natural fibres // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. 267. – P. 1-3.

15. Ramesh Kumar A., Teli M.D. Electrokinetic studies of modified cellulosic fibers // *Colloids a. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. 301. – P. 462-468.
16. Handbook of pulp / ed. H. Sixta – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 1316 p.
17. Klemm D. et al. Comprehensive cellulose chemistry / Vol. 1. Fundamentals and analytical methods. – Weinheim : Wiley-VCH, 2004. – P. 175-176
18. Оболенская А.В., Ельницкая З. П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
19. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
20. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2005. – 367 с.
21. Terayama H. Method of colloid titration // *J. Polymer Sci.* 1951. 8. – P. 243-253.
22. Wågberg L., Winter L. Lindström T. Determination of ion-exchanged capacity of carboxymethylated cellulose fibers using colloid and conductometric titration // *Papermaking Raw Materials*, trans. of 8th fundamental research symposium. Oxford: Mechanical Eng. Publ. Ltd., 1985. – P. 917-923.
23. Sanders N.D., Bashey A.R. Strengths of interactions between papermaking polymers and particles: wet end control and paper microstructure // *International paper physics TAPPI conference*. – Atlanta (USA), 1991. – P. 473-482.
24. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. / под ред. М.П. Сидоровой – 4-е изд., СПб: Лань, 2010. – 416 с.
25. Nedelcheva M.P., Stoilkov G.V. Cationic starch adsorption by cellulose: I // *J. Colloid a. Interface Sci.* 1978. 66 (3). – P. 475-482.
26. Process Waters. Cationic Demand. Polyelectrolyte titration with a screaming current detector.: SCAN-W 12:04. 2004. – 4 p.
27. Tanaka H., Sakamoto Y. Polyelectrolyte titration using fluorescent indicator. I. Direct titration of anionic and cationic polyelectrolytes with 10⁻⁴ N standard solutions // *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* 1993. 31. – P. 2687-2691.
28. Александр В.А. Влияние электрокинетического потенциала волокнистой массы на процессы производства бумаги: обзор. – М: ВНИПИЭИ леспром, 1975. – 40 с.
29. Retention of Fines and Fillers during papermaking. / ed. J.M. Gess – 2nd edition, Atlanta : TAPPI Press, 1998. – 357 p.
30. Каталог приборов для контроля качества целлюлозы, бумаги и картона фирмы "Сигма Микрон. – СПб, 2009. – 38 с.

Учебное издание

Руслан Олегович Шабиев
Александр Семенович Смолин

**АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
БУМАЖНОЙ МАССЫ**

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2012 г., поз. 107

Подп. к печати 25.12.12 Формат 60×84/16.

Бумага тип. №1.

Печать офсетная. Уч.-изд. л.; 5,25; усл. печ. л. 5,25

Тираж 50 экз. Изд. № 107. Цена «С». Заказ 2974

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.