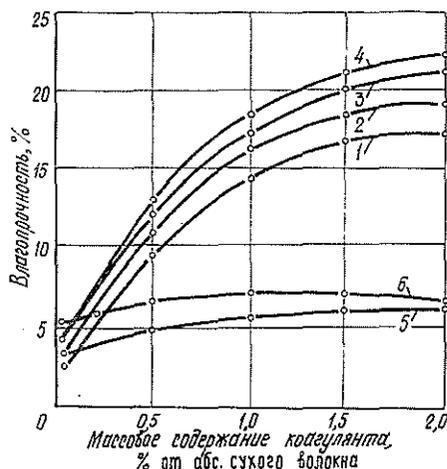


Рис. 2. Зависимость влагопрочности опытной бумаги от природы и расхода полимерных коагулянтов: 1 — ПЭИ (мол. м. 30 000 у. е., до термообработки); 2 — ПЭИ (мол. м. 30 000 у. е., термообработка — 120 °С, 900 с); 3 — ПЭИ (мол. м. 60 000 у. е., до термообработки); 4 — ПЭИ (мол. м. 60 000 у. е., термообработка — 120 °С, 900 с); 5 — амифлок (до термообработки); 6 — амифлок (термообработка — 120 °С, 900 с)



леннина происходит в меньшей степени по сравнению с классическим коагулянтом — сернокислым алюминием (табл. 2). Можно предположить, что полимерные коагулянты участвуют в образовании связей волокно — ПЭИ — дисперсные частицы — ПЭИ — волокно, блокируя тем самым отрицательное воздействие частиц полиэтиленового воска на показатели механической прочности опытной бумаги.

Таким образом, гидрофобизирующая дисперсия на основе полиэтиленового воска, стабилизированная омыленным талловым маслом, может быть рекомендована для проклейки бумаги и картона. Использование полимерных коагулянтов — ПЭИ и амифлока — взамен сернокислого алюминия позволяет осуществить проклейку в нейтрально-щелочной среде и улучшить показатели качества бумаги в сухом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 796228 СССР, МКИ³Д21Н3/00. Состав для изготовления водостойкого картона / П. Ф. Валендо, Н. Г. Цыг, Б. И. Этин и др. (СССР). — № 2697039; Заявлено 18.12.78; Опубл. 15.01.81, Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 2. — С. 122. [2]. Валендо П. Ф., Цыг Н. Г. Исследование изменения электрокинетического потенциала бумажной массы в процессе проклейки гидрофобизирующими эмульсиями // Химия и химическая технология. — Минск, 1978. — Вып. 13. — 115 с. [3]. Валендо П. Ф., Усова О. П. Исследование состава и свойств осадков проклеивающих веществ // Лесн. журн. — 1985. — № 4. — С. 83—86. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Цветков Б. Н., Седов А. В. Гидрофобизирующие вещества на неканифольной основе в производстве бумаги и картона // Обзорн. информ. — М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1973. — 44 с.

Поступила 10 мая 1986 г.

УДК 543.257.1

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ В СИСТЕМЕ ФЕРРИЦИАНИД-ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ

К. Г. БОГОЛИЦЫН, А. М. АЙЗЕНШТАДТ, Г. М. ПОЛТОРАЦКИЙ,
Ю. Г. ХАБАРОВ

Архангельский лесотехнический институт

В настоящее время для анализа компонентного состава технологических растворов ЦБП, а также для определения обобщенных параметров, характеризующих их качественные показатели, широко при-

меняют метод косвенной оксрeдметрии с использованием обратимых неорганических окислительно-восстановительных систем, например щелочных растворов феррицианида и ферроцианида калия [2—4, 7].

Область применения данного метода существенно зависит от условий приготовления ОВС (окислительно-восстановительной системы). Известно, что окислительный (восстановительный) потенциал — функция концентраций окисленной и восстановленной форм [8]. В работе [5] нами получено эмпирическое уравнение, отражающее зависимость вида $E = f(C_{ox}, C_{red}, I \text{ и } T)$ и позволяющее приготовить ОВС с заданным окислительным потенциалом (E — потенциал системы, C_{ox} и C_{red} — концентрации окс- и ред-форм, I — ионная сила раствора и T — температура). В работе [1], на основе изучения механизма окислительно-восстановительных превращений в водных растворах цианокомплексов железа (III), нами показано, что, помимо основной электрохимической реакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, протекает ряд побочных процессов, связанных с самопроизвольным восстановлением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Интенсивность данных процессов находится в зависимости от pH среды, температуры, и при определенных условиях эксперимента начальная концентрация феррицианида калия, задаваемая навеской соли, может значительно изменяться.

Цель настоящей работы — определить закономерности изменения начальной концентрации окс-формы ОВС феррицианид-ферроцианид калия в растворе при следующих переменных факторах: соотношение C_{ox}/C_{red} , время с момента приготовления системы, pH среды.

В работе [1] указано, что концентрацию $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в растворе можно фиксировать, измеряя оптическую плотность раствора феррицианида при 420 нм (коэффициент молярного погашения равен $1037 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), поэтому нами для решения поставленной задачи был использован спектрофотометрический метод.

Методика исследования заключалась в следующем. В термостатированную при $298 \pm 0,1 \text{ К}$ реакционную ячейку помещали свежеприготовленный раствор феррицианида-ферроцианида калия (концентрация феррицианида $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) и с помощью подключенного перистальтического насоса жидкость прокачивали через проточную кварцевую кювету спектрофотометра Спектод-М40. Величину оптической плотности раствора при 420 нм фиксировали в продолжении 30 мин (время наиболее интенсивного изменения концентрации $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [1]). В качестве растворителей использовали: универсальную буферную смесь (УБС) с pH 6,9, 0,1 М (pH 12,9) и 1 М (pH 13,8) NaOH. Соотношение концентраций C_{ox}/C_{red} варьировали в диапазоне от 500 до 10.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Для зависимости вида $\Delta C_{ox} = f(\lg(C_{ox}/C_{red}), \tau, \text{pH})$ аппроксимация полученных данных различными полиномами и уравнениями с логарифмическими членами позволила получить выражение:

$$\Delta C_{ox} = (1,9 + 0,68 \lg(C_{ox}/C_{red}) + 0,05\tau + 0,03 \text{ pH})^{-1}. \quad (1)$$

Средняя относительная погрешность при использовании уравнения (1) для расчета ΔC_{ox} , равная 37 %, не позволяет применять его в кинетических расчетах.

С наименьшей ошибкой описывается зависимость $C_{ox} = f(C_{ox}/C_{red})$ при постоянных значениях τ и pH. Полученное аналитическое уравнение имеет вид:

$$\Delta C_{ox} = b_0 + b_1 C_{ox}/C_{red} + b_2 (C_{ox}/C_{red})^2 + b_3 (C_{ox}/C_{red})^3. \quad (2)$$

Значения коэффициентов уравнения (2) приведены в табл. 2, а значения погрешностей уравнения (2) — в табл. 3.

Расчеты проводили на ЭВМ ЕС-1022 по программам, приведенным в работе [6].

Таблица 1
Изменение концентрации феррицианида калия в растворе (ΔC)
при 298 К (начальная концентрация $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

рН	C_{Ox}/C_{red}	ΔC , %, с момента приготовления раствора, мин						
		3	5	10	15	20	25	30
6,9	500	0,8	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,0
	300	0,6	1,0	1,2	1,2	1,4	1,6	1,6
	100	0,4	0,5	0,8	1,0	1,0	1,2	1,2
	50	0,1	0,2	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	10	0	0	0,2	0,4	0,4	0,4	0,6
12,9	500	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6	2,4
	300	0,6	0,6	0,6	1,0	1,0	1,4	2,2
	100	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	1,2	1,7
	50	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,8	1,3
	10	0,2	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,8
13,8	500	0,6	1,0	1,4	3,0	4,0	4,6	5,0
	300	0,6	1,2	1,4	1,8	2,0	2,6	4,5
	100	0,6	1,0	1,2	1,4	1,7	1,8	2,1
	50	0,4	0,7	0,8	0,9	1,4	1,4	1,4
	10	0,3	0,3	0,5	0,8	1,1	1,1	1,1

Таблица 2

рН	Коеф-фициент	Численное значение коэффициента уравнения (2) с момента приготовления раствора, мин			
		5	10	20	30
6,9	b_0	-0,16	0,08	0,33	0,53
	$b_1 \cdot 10^2$	0,82	0,90	0,99	0,99
	$b_2 \cdot 10^4$	-0,19	-0,24	-0,32	-0,32
	$b_3 \cdot 10^7$	0,16	0,23	0,36	0,36
12,9	b_0	0,41	0,41	0,62	0,61
	$b_1 \cdot 10^2$	-0,07	-0,06	-0,12	1,60
	$b_2 \cdot 10^4$	0,08	0,06	0,12	-0,52
	$b_3 \cdot 10^7$	-0,12	-0,07	-0,13	0,54
13,8	b_0	0,16	0,35	0,10	0,81
	$b_1 \cdot 10^2$	1,25	1,27	1,04	1,31
	$b_2 \cdot 10^4$	-0,42	-0,44	-0,45	-0,47
	$b_3 \cdot 10^7$	0,41	0,46	0,73	0,75

Таблица 3

рН	Средний процент погрешности уравнения (2) с момента приготовления раствора, мин			
	5	10	20	30
6,9	0,2	0,2	0,3	0,2
12,9	0,1	0,2	0,1	0,3
13,8	0,3	0,4	0,3	0,2

Таким образом, при изучении гомолитического окисления в обратной редокс-системе феррицианид-ферроцианид калия необходимо принимать во внимание изменение концентрации окислителя, определяемое с помощью уравнения (2).

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Айзенштадт А. М. Окислительно-восстановительная система феррицианид-ферроцианид калия и ее использование для контроля состава сточных вод: Автореф.

дис... канд. хим. наук.—Л.: ЛТИ ЦБП, 1986.—18 с. [2]. Исследование кинетики окисления компонентов сульфитных варочных растворов в обратимых окислительно-восстановительных системах / К. Г. Боголицын, И. М. Боховкин, Г. Ф. Прокшин и др. // Лесн. журн.—1976.—№ 6.—С. 121—127. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Кинетический метод анализа углеводов / В. Г. Крунчак, К. Г. Боголицын, И. В. Иоффе и др. // Химия древесины.—1984.—№ 6.—С. 97—103. [4]. Крунчак В. Г., Крунчак М. М., Боголицын К. Г. Кинетический метод контроля за компонентным составом сточных вод // Лесн. журн.—1985.—№ 4.—С. 86—92. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Термодинамическая характеристика обратимой окислительно-восстановительной системы феррицианид-ферроцианид калия / А. М. Айзенштадт, К. Г. Боголицын, Г. М. Полторацкий, М. М. Крунчак // ЖПХ.—1984.—Т. 57.—№ 10.—С. 2247—2250. [6]. Хабаров Ю. Г. Оценка качества продукции и параметров технологических процессов с помощью ЭВМ ЕС-1022 (методическое указание по использованию программ).—Архангельск: РИО АЛТИ, 1985.—40 с. [7]. Хачатурян О. Б. Кинетический метод определения концентрации в обратимых окислительно-восстановительных системах // Физхимия.—1964.—Т. 38.—С. 728—732. [8]. Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал. Теория и практика.—Л.: Химия, 1984.—168 с.

Поступила 8 сентября 1986 г.

УДК 674.815-41

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В. Б. СЕМЕНОВА, Л. П. КОВРИЖНЫХ, А. А. ЭЛЬБЕРТ

Ленинградская лесотехническая академия

Формоизменяемость древесно-стружечных плит (ДСП), их недостаточная устойчивость к воздействию атмосферных явлений препятствуют их широкому применению в строительстве. Поиск новых путей повышения водо- и атмосферостойкости плит на карбамидоформальдегидном связующем — актуальная задача.

Нами предложен способ увеличения водостойкости плит путем повышения гидрофобности древесных частиц [7]. Древесные частицы обрабатывали водными растворами солей поливалентных металлов в количестве 1...3 % от массы абс. сухой древесины с последующей сушкой древесины до влажности 4...6 %, осмолением и прессованием плит по существующей технологии.

В настоящей работе сделана попытка объяснить гидрофобизирующее действие солей меди и цинка. В качестве модельных соединений компонентов древесины были выбраны: диоксанлигнин березы, лигнин Бьёркмана ели и α -D-ксилоза как модель углеводной части древесины.

Результаты дифференциального термографического анализа представлены на рис. 1.

Дериватограммы диоксанлигнина, сульфата меди, механической смеси диоксанлигнина и сульфата меди, диоксанлигнина и серной кислоты снимали на дериватографе Эрлей и Паулик. Условия снятия: $t_{max} = 250$ °C, скорость нагрева 5 °/мин, масштаб ТГ 50 мг, чувствительность ДТА и ДТГ 1/5, инертное вещество Al_2O_3 , среда — воздух.

На кривых ДТА механической смеси диоксанлигнина и сульфата меди имеются два эндотермических эффекта с максимумом при температурах 105 и 125 °C. При сравнении кривых ДТА и ДТГ диоксанлигнина, сульфата меди и их механической смеси можно сделать вывод, что эти эндотермические эффекты вызваны потерей влаги лигнином и связанной воды кристаллогидрата. На кривой ДТГ механической смеси диоксанлигнина и сульфата меди в интервале температур 145...160 °C появляется интенсивный пик, соответствующий эндотермическому