

маги // Химия и технология бумаги.—1973.— Вып. 1.— С. 51—56. [12]. Ерыхов Б. П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 248 с. [13]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. О чувствительности физико-механических критериев оценки макроструктуры бумаги // Лесн. журн.— 1977.— № 5.— С. 119—124.— (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М., Смоленский С. М. О контроле качества продукции в отрасли // Бум. пром-сть.— 1979.— № 9.— С. 12—13. [15]. Иосино И., Цуно Ю., Кадоя Т. Основы физики и химии бумаги // Pulp and Paper Engineering.— 1973.— № 16.— С. 26—32. [16]. Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Микинаев А. К. Оценка вкладов механизмов пластической деформации в ударную прочность полимеров // Докл. АН СССР.— 1984.— № 2.— С. 338—342. [17]. Комаров В. И., Личутина Т. Ф. Лабораторная оценка физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы // Лесн. журн.— 1985.— № 6.— С. 85—90.— (Изв. высш. учеб. заведений). [18]. Комаров В. И., Личутина Т. Ф. Оценка качества сульфатной небеленой целлюлозы // Бум. пром-сть.— 1984.— № 8.— С. 11—12. [19]. Комаров В. И. Применение статистической теории прочности при испытании целлюлозных материалов // Бум. пром-сть.— 1987.— № 3.— С. 13—14. [20]. Комаров В. И., Хабаров Ю. Г. Обработка индикаторных диаграмм, полученных испытанием образцов бумаги на растяжение, при помощи ЭВМ // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: РИО ЛТА, 1979.— Вып. 6.— С. 94—96. [21]. Коржев В. А., Загорский В. А. Деформационные свойства многокомпонентных волокнистых материалов // Исследования в области технологии бумаги: Сб. тр. ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть.— 1979.— С. 45—55. [22]. Личман В. Ф., Высота А. М. Анализ формул жесткости и прочности, как основы стандартов гофрированного картона // Бум. пром-сть.— 1991.— № 8—9.— С. 30—32. [23]. Милагин М. Ф., Шишкин Н. И. Последовательность разрушения твердых полимеров // Проблемы прочности.— 1981.— № 1.— С. 106—111. [24]. Ратнер С. Б., Ярцев В. П. Физическая механика пластмасс.— М.: Химия, 1992.— 320 с. [25]. Ржаницы А. Р. Теория ползуемости.— М.: Изд-во литературы по строительству, 1968.— 418 с. [26]. Станкявичус Ю., Остреров М. А. Оценка плоскостной анизотропии упругих и прочностных показателей бумаги // Исследования свойств бумаги и картона: Сб. тр. ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть.— 1981.— С. 52—72. [27]. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину / М. М. Остреров, А. Б. Курятников, Г. И. Кудряшова и др. // Целлюлоза, бумага и картон.— 1993.— № 1.— С. 26—27. [28]. Финкельштейн Г. Э. Актуальные задачи совершенствования испытаний целлюлозно-бумажной продукции // Бум. пром-сть.— 1983.— № 10.— С. 21—22. [29]. Фролов М. В. Структурная механика бумаги.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 272 с. [30]. Хабаров Ю. Г., Комаров В. И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Бум. пром-сть.— 1986.— № 6.— С. 16—17. [31]. Baum G. A. Elastic properties, paper quality and process control // Appita.— 1987.— N 4.— P. 288—294. [32]. Choi D., Thorpe J. L. Progressive deformation at the crack tip during Mode I fracture, Part 1—bond paper // Tappi.— 1992.— N 100.— С. 127—134. [33]. Kallmes O. I., Stockel T. H., Bernier G. A. The elastic behaviour // Pulp and Paper Magazine of Canada.— 1963.— N 10.— P. 449—456. [34]. Page D. X., El-Hosseiny, Seth R. S. The elastic modulus of paper // Tappi.— 1980.— N 12.— P. 107—109. [35]. Page D. X. A theory for the tensile strength of paper // Tappi.— 1969.— N 4.— P. 674—681. [36]. Seth R. S. About deformation work of paper // Tappi.— 1979.— N 3. [37]. Skowronski I., Robertson A. A. A phenomenological study of the tensile deformation properties of paper // Tappi Proceedings.— 1983.— P. 95—103. [38]. Skowronski I., Szwarcztajn E. A new interpretation method of paper elasticity based on the paper strength properties // Przegląd papirniczy.— 1975.— N 2.— P. 45—49. [39]. Skowronski I., Szwarcztajn E. Badania lepszego-sprężysto-plastycznych właściwości papieru // Przegląd papirniczy.— 1980.— N 9.— P. 321—326.

Поступила 23 марта 1993 г.

УДК 630\*861.19

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ ЛИГНИНОВ

Н. Г. КОСТЮКЕВИЧ, Д. В. ЕВТЮГИН, А. Б. НИКАНДРОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

Кислородно-органо-сольвентный метод делигнификации является новым перспективным способом получения целлюлозных полуфабрика-

тов [6]. При рассмотрении различных аспектов практического применения этого процесса крайне важен выбор типа растворителя, входящего в состав варочной жидкости.

Несмотря на ряд проведенных исследований [1, 8], влияние природы реакционной среды на механизм деструкции лигнина и приобретаемые им в ходе делигнификации по данному способу свойства до конца не выяснены.

Изучение молекулярно-массовых характеристик лигнинов, выделенных из отработанных варочных растворов, позволяет дополнить сложившиеся представления о закономерностях протекания кислородно-органосольвентной делигнификации в различных средах, а также оценить новый тип технических лигнинов для выяснения возможных путей их использования.

Молекулярно-массовые характеристики лигнинов исследовали\* с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) по методике, подробно изложенной в работе [5]. В качестве детекторов использовали рефрактометр РИ-3 и УФ-спектрофотометр жидкостного хроматографа «Милихром».

Результаты сравнительного анализа хроматограмм лигнинов, выделенных по схеме [9] из отработанных варочных растворов после кислородно-ацетоновых, кислородно-этанольных и кислородно-уксуснокислотных варок древесины ели и осины, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что кислородно-органосольвентные лигнины близки по молекулярной массе и полидисперсности  $P$  к диоксан-лигнинам, но эти показатели заметно ниже, чем у технических лигнинов, полученных щелочными способами.

Таблица 1

## Результаты делигнификации древесины в различных органических растворителях

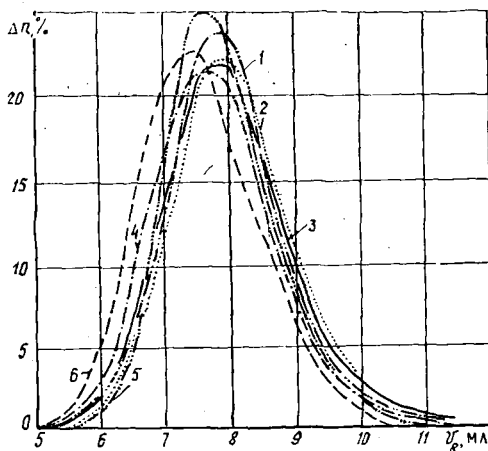
| Порода древесины, вид лигнина                  | Растворитель     | Объемная доля раствора, % | Температура, °С | Мо-дуль | Продолжительность процесса, мин | Молекулярно-массовые характеристики лигнина |       |     |
|--|------------------|---------------------------|-----------------|---------|---------------------------------|---|-------|-----|
|  |                  |                           |                 |         |                                 | $M_w$                                       | $M_n$ | $P$ |
| Ель  | Уксусная кислота | 80                        | 150             | 10      | 210                             | 3700  | 1700  | 2.2 |
|  | Ацетон           | 60                        | 150             | 10      | 300                             | 3400  | 1600  | 2.1 |
|  | Этанол           | 60                        | 155             | 10      | 270                             | 3700  | 1700  | 2.2 |
| Сульфатный лигнин                              |                  | —                         | —               | —       | —                               | 4400  | 1900  | 2.3 |
| Диоксан-лигнин                                 |                  | —                         | —               | —       | —                               | 3800  | 2000  | 1.9 |
| Осина  | Уксусная кислота | 80                        | 120             | 7       | 300                             | 3500  | 1900  | 1.9 |
|  | Ацетон           | 60                        | 150             | 7       | 300                             | 3400  | 1600  | 2.1 |
|  | Этанол           | 60                        | 155             | 10      | 300                             | 3300  | 1600  | 2.1 |
| Оксаммонидный лигнин (водно-спиртовой раствор) |                  | —                         | —               | —       | —                               | 4100  | 1400  | 2.9 |
| Диоксан-лигнин (береза)                        |                  | —                         | —               | —       | —                               | 3800  | 1700  | 2.2 |

Примечание. Варки ели проводили в 2-литровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), осины — в ЦЗЛ Котласского ЦБК.

\* Авторы выражают благодарность за оказанную помощь в проведении исследований и обсуждении результатов результатов научным сотрудникам ВНИИБ В. И. Захарову и М. А. Лазаревой.

На основании данных для сопоставимых степеней делигнификации исходной древесины можно сделать вывод, что молекулярные массы перешедших в раствор лигнинов практически не зависят от типа органического растворителя, использованного в составе варочной жидкости. Профили элюирования во всех случаях почти одинаковы (рис. 1). Наблюдается лишь небольшое увеличение доли фракции, соответствующей максимуму на нормированной кривой молекулярно-массового распределения кислородно-уксуснокислотного лигнина, по сравнению с кривыми кислородно-ацетонового и кислородно-этанольного лигнинов.

Рис. 1. Совмещенные нормированные хроматограммы лигнинов, выделенных из отработанных варочных растворов после кислородно-уксуснокислотной (1), кислородно-ацетоновой (2), кислородно-спиртовой (3) варок, щелочного лигнина (4), диоксанлигнина (5) и лигнина Бьеркмана (6)



Такой результат может показаться несколько неожиданным, поскольку органические растворители, используемые в качестве реакционных сред, обладают существенной разницей в физико-химических свойствах, и скорости делигнификации в них также заметно различаются, снижаясь в ряду уксусная кислота — ацетон — этиловый спирт [1, 8].

Растворение лигнинов в процессе делигнификации обусловлено сродством фрагментов их деструкции в реакционной среде. Иными словами, оно определяется соотношениями показателей растворимости этих природных полимеров и раствора [7, 10]. Растворимость переходящего в раствор лигнина зависит от его молекулярной массы, а также функционального состава и структурных особенностей. Близкие значения молекулярных масс как хвойных, так и лиственных лигнинов, перешедших в раствор при варках в средах различной природы (табл. 1), позволяют предположить, что подобранные экспериментальным путем варочные системы органический растворитель — вода, имеющие оптимальный состав для получения максимальной скорости делигнификации, обладают близкими значениями параметров растворимости. Лимитирующим фактором перехода лигнина в раствор является необходимость достижения определенной степени его окислительной деструкции и функционализации полученных фрагментов. Причем степень деструкции примерно одинакова и не зависит от природы лигнина. На последнее указывают данные о влиянии породы древесины на молекулярно-массовые характеристики кислородно-этанольных лигнинов (табл. 2). Несмотря на различие в химическом строении лигнинов древесины хвойных и лиственных пород, их молекулярные массы имеют одинаковый порядок.

Вероятно, предварительная мягкая радиационная обработка древесины, затрагивающая в основном лигноуглеводные связи, не оказы-

Таблица 2

**Результаты делигнификации древесины различных пород кислородом  
в водно-спиртовом растворе**

| Порода<br>древесины | Продол-<br>житель-<br>ность<br>про-<br>цесса,<br>мин | Целлюлоза                                   |                                       | Молекулярно-массовые<br>характеристики лигнина |       |     |
|---------------------|--|---|---------------------------------------|--|-------|-----|
|                     |  | Выход,<br>% абс.<br>сухой<br>древе-<br>сины | Массо-<br>вая доля<br>лигни-<br>на, % | $M_w$  | $M_n$ | $P$ |
|                     |  |   |                                       |  |       |     |
| Ель                 | 265  | 49,2  | 4,3                                   | 3700   | 1700  | 2,3 |
| Сосна               | 265  | 43,3  | 4,1                                   | 3300   | 1500  | 2,2 |
| Лиственница         | 265  | 41,9  | 6,8                                   | 3300   | 1400  | 2,3 |
| Береза              | 205  | 58,3  | 4,6                                   | 3900   | 1500  | 2,6 |
| Тополь              | 175  | 60,0  | 6,4                                   | 3400   | 1500  | 2,3 |
| Осина               | 175  | 55,1  | 3,9                                   | 3900   | 1600  | 2,5 |

Примечание. Варки проводили в 2-литровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), растворитель — 60 %-й водный раствор этилового спирта, температура  $155^\circ\text{C}$ , начальное давление кислорода 1,4 МПа, гидромодуль 10.

Таблица 3

**Влияние радиационной обработки  
на молекулярно-массовые характеристики  
кислородно-спиртовых лигнинов**

| Интен-<br>сивность<br>радиа-<br>ционного<br>облуче-<br>ния,<br>мРад | Целлюлоза                                   |   | Молекулярно-массовые<br>характеристики лигнина |       |     |
|---|---|---|--|-------|-----|
|   | Выход,<br>% абс.<br>сухой<br>древе-<br>сины | Массо-<br>вая до-<br>ля лигни-<br>на, % | $M_w$  | $M_n$ | $P$ |
|   |   |   |  |       |     |
| —   | 52,2  | 11,7                                    | 3800   | 1800  | 2,1 |
| 0,33  | 53,1  | 12,0                                    | 3200   | 1700  | 1,9 |
| 1,00  | 49,6  | 12,0                                    | 3400   | 1600  | 2,2 |

Примечания. 1. Варки еловой щепы проводили в 2-литровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), растворитель — 60 %-й водный раствор этилового спирта, температура  $155^\circ\text{C}$ , начальное давление кислорода 1,2 МПа, гидромодуль 10, продолжительность 3 ч. 2. Щепу облучали кобальтовой пушкой на лабораторной установке Института химической физики РАН, г. Черно-голова.

дает заметного влияния на молекулярные массы перешедшего в варочный раствор лигнина (табл. 3).

При увеличении продолжительности процесса с повышением степени делигнификации молекулярные массы выделенных лигнинов уменьшаются (табл. 4). Однако максимумы на кривых молекулярно-массового распределения практически не смещаются (рис. 2). При этом наблюдается снижение полидисперсности  $P$  анализируемых образцов. Не исключено, что окислительная деструкция растворенных фрагментов лигнина приводит к образованию определенных структурных единиц, устойчивых в условиях варки.

Небольшое смещение максимума хроматограммы кислородно-уксусно-кислотных лигнинов (рис. 2) после 180 мин обработки в сторону меньших удерживаемых объемов можно объяснить интенсивным переходом в раствор фрагментов лигнинов в момент сепарации волокон.

Влияние различных факторов процесса кислородной делигнификации на молекулярно-массовое распределение выделенных из варочного раствора лигнинов рассмотрены в системе вода — уксусная кислота (табл. 4).

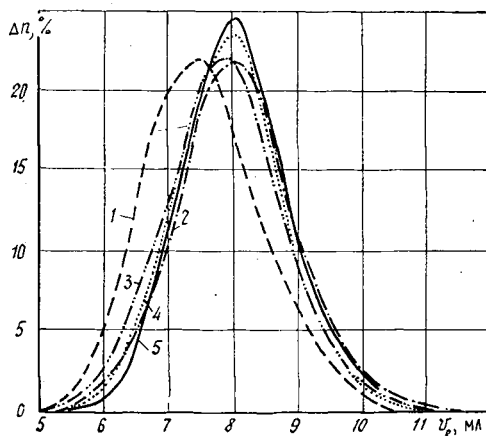
Таблица 4

## Влияние продолжительности обработки на молекулярно-массовые характеристики кислородно-органосольventных лигнинов

| Растворитель                           | Продолжительность обработки, мин | Целлюлоза                     |                                  | Молекулярно-массовые характеристики |       |     |
|--|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------|-----|
|  |                                  | Выход, % абс. сухой древесины | Массовая концентрация лигнина, % | $M_w$                               | $M_n$ | $P$ |
| 80 %-й водный раствор уксусной кислоты | 150                              | 44,8                          | 6,8                              | 3300                                | 1600  | 2,1 |
|  | 180                              | 49,7                          | 5,7                              | 4000                                | 1800  | 2,3 |
|  | 210                              | 49,6                          | 5,1                              | 3600                                | 1800  | 2,0 |
|  | 240                              | 42,4                          | 3,4                              | 3100                                | 1600  | 1,9 |
| 60 %-й водный раствор ацетона          | 210                              | 60,4                          | 16,4                             | 4100                                | 2200  | 1,9 |
|  | 300                              | 40,4                          | 2,4                              | 3800                                | 2100  | 1,8 |

Примечание. Варки еловой древесины проводили в качающихся автоклавах вместимостью 1 л — с уксусной кислотой, 2 л — с ацетоном ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), температура  $150^\circ\text{C}$ , начальное давление кислорода 1,5 МПа, гидромодуль 10, продолжительность подъема температуры (1 ч) включена в общую продолжительность варки.

Рис. 2. Совмещенные нормированные хроматограммы лигнина Бьеркмана (1) и лигнинов, выделенных из отработанных варочных растворов при различной продолжительности кислородно-уксуснокислотной варки: 2—2,5; 3—3,0; 4—3,5; 5—4,0 ч



Следует отметить, что препараты выделенных кислородно-уксуснокислотных лигнинов частично ацелированы [3]. Наличие ацетильных групп увеличивает сродство к реакционной среде, способствует переходу лигнина в варочный раствор, а также образованию стабильных в условиях варки структур.

Введение в варочную систему воды повышает скорость делигнификации, но только до определенной концентрации [4]. Большее разбавление раствора уксусной кислоты не только не способствует процессу удаления лигнина, но даже замедляет его. При этом молекулярные массы выделенных лигнинов имеют тенденцию к увеличению, что может быть следствием усиления реакций конденсации в присутствии значительных количеств воды.

Уменьшение температуры при прочих равных условиях способствует снижению скорости делигнификации [4] и увеличению молекулярной массы переходящего в раствор лигнина. Можно предположить, что это происходит за счет большего вклада в процесс реакций ацелирования (по сравнению с окислительными превращениями), а также повышения сродства к реакционной среде фрагментированного лигнина.

Снижение жидкостного модуля заметно не изменило молекулярно-массовых характеристик растворившегося лигнина (табл. 5).

Таблица 5

Влияние концентрации варочного раствора, температуры и жидкостного модуля на молекулярно-массовые характеристики кислородно-уксуснокислотных лигнинов

| Объемная доля уксусной кислоты, % | Температура, °С | Модуль | Продолжительность процесса, мин | Целлюлоза                     |                          | Молекулярно-массовые характеристики лигнина |       |     |
|-----------------------------------|-----------------|--------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|-------|-----|
|                                   |                 |        |                                 | Выход, % абс. сухой древесины | Массовая доля лигнина, % | $M_w$                                       | $M_n$ | $P$ |
| 85                                | 150             | 10     | 227                             | 52,0                          | 5,2                      | 3800  | 1800  | 2,1 |
| 80                                | 150             | 10     | 210                             | 49,6                          | 5,1                      | 3600  | 1800  | 2,0 |
| 75                                | 150             | 10     | 180                             | 46,7                          | 5,2                      | 3900  | 2100  | 1,9 |
| 60                                | 145             | 10     | 210                             | 35,6                          | 13,5                     | 3900  | 1900  | 2,1 |
| 80                                | 145             | 10     | 210                             | 56,7                          | 11,8                     | 4500  | 2100  | 2,1 |
| 80                                | 145             | 5      | 210                             | 53,0                          | 9,4                      | 4300  | 1900  | 2,3 |

Примечание. Условия проведения варок приведены в табл. 4.

Влияние окисления при делигнификации кислородом в среде уксусная кислота — вода на молекулярно-массовое распределение лигнина изучено при введении различного количества окислителя (табл. 6). При повышении давления кислорода в системе происходит интенсификация не только полимераналогичных превращений, но и деполимеризация перешедшего в раствор лигнина. Увеличение количества кислорода,

Таблица 6

Влияние начального давления кислорода на молекулярно-массовые характеристики лигнинов

| Начальное давление кислорода, Па | Целлюлоза                     |                          | Молекулярно-массовые характеристики лигнина |       |     |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|-------|-----|
|                                  | Выход, % абс. сухой древесины | Массовая доля лигнина, % | $M_w$                                       | $M_n$ | $P$ |
| —                                | Непровар                      |                          | 3500  | 1400  | 2,6 |
| 0,9                              | 41,3                          | 14,8                     | 4100  | 1200  | 3,4 |
| 2,1                              | 39,7                          | 6,2                      | 3200  | 800   | 4,0 |

Примечание. Варке подвергали еловые опилки (2...3 мм), растворитель — 80 %-й водный раствор уксусной кислоты, температура 150 °С, гидромодуль 6, продолжительность 3 ч.

по-видимому, определяет доминирующую роль окислительного расщепления лигнина, о чем свидетельствует уменьшение молекулярной массы при повышении начального давления кислорода и резкое возрастание его полидисперсности.

Таким образом, при делигнификации различных пород древесины кислородом в водно-органических средах природа органического растворителя (ацетон, этиловый спирт, уксусная кислота) значительного влияния на молекулярно-массовые характеристики лигнина, выделенного из отработанного варочного раствора, не оказывает. Кислородно-органические лигнины по сравнению с техническими обладают невысокими молекулярными массами и полидисперсностью. Это в сочетании с высокой функциональной насыщенностью [2, 6] делает их перспективными для последующей химической переработки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дейнеко И. П. Химические превращения лигнина при делигнификации древесины кислородом: Дис. ... д-ра хим. наук. — Л., 1989. — 400 с. [2]. Исследование