

авиаконструкций, 1936. [4]. Беркман Е. М., Вишневский С. М., Иоффе Л. О. Словарь целлюлозно-бумажного производства.—М.: Лесн. пром-сть, 1969.—299 с. [5]. ГОСТ 9582—75. Бумага и картон. Метод определения жесткости при статическом изгибе.—Введ. 01.01.77. Продл. до 01.01.97. [6]. Данилевский В. А. Картонная и бумажная тара.—М.: Лесн. пром-сть, 1979.—216 с. [7]. Ерыхов Б. П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов.—М.: Лесн. пром-сть, 1977.—246 с. [8]. Иоселевич Г. В., Лебедев П. А., Стреляев В. С. Прикладная механика.—М.: Машиностроение, 1985.—575 с. [9]. Комаров В. И. Исследование жесткости бумаги при изгибе: Дис. ... канд. техн. наук.—Л.: ЛТА, 1972.—160 с. [10]. Комаров В. И. К вопросу измерения модуля упругости бумаги // Химическая переработка древесины: Науч. тр. ЛТА.—1972.—№ 152.—С. 62—66. [11]. Комаров В. И., Личутина Т. Ф. Влияние производственных процессов на деформационные свойства сульфатной небеленой целлюлозы // Состояние и перспективы развития технологии и оборудования ЦБП: Материалы Всесоюз. научно-техн. конф., 29 сент.—1 окт. 1981 г.—Л.: ЛТА, 1982.—С. 87. [12]. Комаров В. И., Личутина Т. Ф. Оценка качества сульфатной небеленой целлюлозы // Бум. пром-сть.—1984.—№ 8.—С. 11—12. [13]. Комаров В. И., Фляте Д. М. Определение жесткости бумаги при изгибе // Целлюлоза, бумага и картон.—1971.—№ 30.—С. 11—13. [14]. Комаров В. И., Чижев Г. И., Пузырев С. С. Деформативность механической массы // Бум. пром-сть.—1989.—№ 10.—С. 14—15. [15]. Конопов Б. Е., Ландау Г. Е., Погребов Е. М. Гофрированный картон.—М.: Лесн. пром-сть, 1979.—216 с. [16]. Макклинток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов.—М.: Мир, 1970.—443 с. [17]. Остреров М. Н. и др. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину // Целлюлоза, бумага, картон.—1993.—№ 1.—С. 26—27. [18]. Пановко Я. Г. К расчету деревянных изгибаемых элементов с учетом пластических деформаций в сжатой зоне // Тр. МАДИ.—1937.—№ 7.—С. 78—91. [19]. Силенко П. Н. Динамика бумажного листа в транспортных системах полиграфических машин: Дис. ... докт. техн. наук.—М.: МГАП, 1993.—161 с. [20]. Тимошенко С. П. Теория упругости.—Л.; М.: ОНТИ, 1937. [21]. Фляте Д. М. Свойства бумаги.—М.: Лесн. пром-сть, 1986.—680 с. [22]. Фролов М. В. Структурная механика бумаги.—М.: Лесн. пром-сть, 1982.—272 с. [23]. Яценко В. Ф. Прочность и ползучесть слоистых пластиков (сжатие, растяжение, изгиб).—Киев: Наукова Думка, 1966.—204 с. [24]. Brecht W., Wlucst ad F. // Papierfabrikant.—1940.—Vol. 38.—S. 17. [26]. Brecht W., Muller F. Uber die Steifigkeitsprufung von Papier, Karton und Pappen // Das Papier.—1960.—Vol. 14.—S. 7—9. [27]. Kleinert R. Steifigkeits messverfahren fur Papier, Karton und Papp // Zellstoff und Papier.—1971.—N 8.—S. 228—232. [28]. Paper Testing and Process Optimization // Catalog 1994.—Lorentzen and Wettre, 1994.—201 p.

Поступила 21 марта 1994 г.

УДК 547.992.3 : 541.64

Т. Э. СКРЕБЕЦ, А. Ю. ГУРЬЕВ, Н. В. РЯБЕВА, К. Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕДЕНИЯ ЛИГНИНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Проведен аналитический обзор современных литературных данных по термодинамике взаимодействия различных препаратов лигнина с неорганическими, смешанными и органическими растворителями.

An analytical study into modern publication data on the thermodynamics of interaction between different lignin preparations and inorganic, mixed and organic solvents has been carried out.

Для интенсификации процессов делигнификации древесины растворителями различной природы, сознательного и рационального выбора растворителя для лигнина необходимы данные о характере взаимодействия лигнина как полифункционального компонента древесины с неорганическими, органическими и смешанными растворителями. Объективную, независящую от гипотез и моделей, картину поведения таких

систем может дать их характеристика с помощью основных термодинамических функций (энтальпии, энергии Гиббса и энтропии) и других термодинамических параметров.

Особенности лигнина, обусловленные его природой

Природный лигнин, представляющий из себя трехмерный сетчатый полимер, должен подчиняться общим закономерностям образования и существования высокомолекулярных соединений, в том числе, и закономерностям взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями (растворителями). Образование растворов лигнина связано с процессами адсорбции, набухания, сольватации, ассоциации и др. Применяя к ним законы термодинамики, можно оценивать термодинамическое сродство растворителя к полимеру; понять причины сродства, определить температурные границы термодинамической устойчивости бинарной системы полимер — растворитель и связать термодинамические параметры растворения со структурой полимера (фазовым состоянием, молекулярной массой, гибкостью цепей и др.): Однако лигнин является одним из наиболее трудных для изучения природных полимеров вследствие того, что в результате его биогенеза происходит образование полифенольных разветвленных полимеров, не имеющих регулярного чередования повторяющихся единиц в отличие, например, от целлюлозы или белков [17]. Любой из выделенных препаратов лигнина отличается от лигнина в древесине (протолигнина), поскольку последний входит в состав сложного комплекса клеточной стенки, неоднородного как по морфологической и субмикроскопической структуре, так и по характеру взаимосвязи компонентов на молекулярном и надмолекулярном уровнях [8].

Лигнин является многофункциональным полимером, содержащим различные функциональные группы: ароматические кольца, гидроксильные, карбонильные, винильные группы, простые эфирные группы и др., состав которых зависит от многих факторов [9]. Поскольку макромолекула лигнина обладает трехмерной пространственной структурой, то различные функциональные группы могут быть в разной степени доступны для реагирующего агента, в том числе и растворителя.

Еще одной особенностью лигнина как полимера является тот факт, что лигнин обладает свойствами полиэлектролита.

Таким образом, перечисленные особенности лигнина, характеризующие его как пространственный гетероцепной хаотически смешанный природный полимер [8], в значительной степени должны влиять на термодинамику поведения его в различных растворителях.

Растворители лигнина

Известные и применяемые в настоящее время растворители лигнина можно подразделить на две большие группы.

Первая группа растворителей, используемых в процессе делигнификации древесины, включает в себя неорганические и смешанные растворители: водные растворы гидроксида, сульфида, карбоната и сульфата натрия, оксида серы (IV), а также смеси вода — этанол, вода — уксусная кислота и др. [10, 17]. Процесс растворения лигнина в этом случае влечет за собой деструкцию и, зачастую, химическое взаимодействие протолигнина с растворителем. Регенерированные из растворов препараты лигнина значительно отличаются от лигнина в древесине как по физическим, так и по химическим свойствам.

Ко второй группе растворителей, применяющихся для выделения лигнина из древесины с целью получения его малоизмененных препаратов, относятся органические растворители: диоксан, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), спирты и др. [3]. Раство-

ренный в них лигнин может сохранять близкие к протолигнину физико-химические свойства. Однако, как правило, эти «мягкие» реагенты способны растворить небольшую часть лигнина, находящегося в древесине.

*Основные термодинамические характеристики
системы лигнин — растворитель и структура лигнина*

Для получения полной термодинамической картины бинарной системы лигнин — растворитель необходимо определить значения трех основных параметров, характеризующих состояние этой системы: изменение энтальпии (ΔH), изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) и изменение энтропии (ΔS). Первая попытка была предпринята Брауном [21] в 1967 г. для сульфатного лигнина в ДМСО, ДМФА, диоксане. Однако значения искомым параметрам были им найдены не по экспериментально измеренным тепловым эффектам взаимодействия лигнина с растворителями, а из величин логарифмов активностей растворителей.

К. П. Мищенко с сотрудниками применили [12, 13] принципиально иной подход. Изучая энергетику взаимодействия сульфатного и медно-аммиачного лигнина, а также диоксанлигнина с диоксаном при температуре 25 °С [13], они впервые использовали калориметрический метод для измерения тепловых эффектов в такого рода системах и показали, что он достаточно чувствителен и точен. Ими установлено, что растворимые в диоксане сульфатный лигнин и диоксанлигнин имеют аналогичные зависимости теплот взаимодействия от массовой доли лигнина: экзотермичность процесса возрастает с увеличением содержания диоксана в системе до концентрации, при которой происходит образование энергетически насыщенного сольватного слоя. Для нерастворимого в диоксане медно-аммиачного лигнина экзотермичность процесса возрастает незначительно при добавлении малых количеств диоксана, но если доля лигнина в смеси составит 0,9, процесс становится эндотермичным. Поскольку измеренные тепловые эффекты взаимодействия являются суммарными величинами, трудно четко представить роль каждого компонента и структурные изменения в системе, располагая только ΔH . Поэтому уже в первых работах [12, 13] для получения полной термодинамической характеристики системы лигнин — растворитель кроме калориметрии использован метод статической сорбции паров растворителя [15], позволяющий на основании экспериментальных данных рассчитывать ΔG (растворитель — диоксан [12]). Затем получали ΔS из известного уравнения

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S,$$

где T — температура, К.

На рис. 1 показаны зависимости изменения основных термодинамических параметров системы лигнин — растворитель от состава. Для системы сульфатный лигнин — диоксан (рис. 1, а) все кривые, отражающие изменение термодинамических функций, лежат в отрицательной области. Это указывает на самопроизвольность процесса растворения сульфатного лигнина в диоксане. Медно-аммиачный лигнин нерастворим в диоксане, и из рис. 1, б видно, что экзотермичный процесс имеет место при добавлении к лигнину небольших (до массовой доли 0,2) количеств диоксана. Проникновение значительных количеств растворителя в плотную трехмерную структуру медно-аммиачного лигнина сопровождается поглощением энергии (увеличением энтальпии). Таким образом, данные работ [12, 13] наглядно показывают, что в системах с одним и тем же растворителем (в данном случае диоксаном) структура лигнина существенно влияет на изменение термодинамических пара-

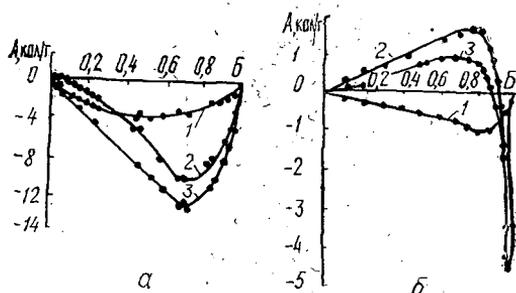


Рис. 1. Зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG (1), энтропии ΔS (2) и энтальпии ΔH (3) смешения диоксана и лигнина от состава в системах сульфатный лигнин — диоксан (а) и медно-аммиачный лигнин — диоксан (б) (по оси А — ΔH , $T\Delta S$, ΔG ; Б — состав системы в весовых долях)

метров. Экзотермичность процесса взаимодействия разных типов лигнина с диоксаном возрастает при увеличении содержания в них фенольных и карбоксильных групп (соответственно 3,24 и 2,26 мг-экв/г для сульфатного и 1,74 и 0,00 мг-экв/г для медно-аммиачного лигнина).

Такой же вывод был сделан при исследовании взаимодействия технических лигнинов с водой [2], оценка которого была также проведена калориметрическим методом и по изотермам сорбции паров (табл. 1).

Таблица 1
Функциональный состав и энтальпия взаимодействия с водой технических лигнинов [6]

Образец	Массовая доля функциональных групп, %			— ΔH , кДж/кг
	Кислые	Карбоксильные	Фенольные	
ШСВ-БИ-81С	11,4	2,2	9,2	59,4
Л-63	9,5	1,2	8,3	69,8
ГЛ	2,4	0,0	2,4	47,4
Л-ШСВ-БС-77-ПН ₃ -80	12,3	3,0	9,3	80,6

В табл. 1 использованы следующие обозначения: ШСВ-БИ-81С — шлам, полученный при биохимической очистке сточных вод сульфатцеллюлозного производства Байкальского завода; Л-63 — сульфатный лигнин, выделенный из черного щелока углекислотой под давлением; ГЛ — гидролизный лигнин; Л-ШСВ-БС-77-ПН₃-80 — лигнин, выделенный из шлама сточных вод путем дополнительных обработок с целью освобождения от волокна и минеральных веществ.

Исследование взаимодействия лигнина механического размола (ЛМР восстановленный и метилированный) и моделей веществ с водными растворами NaOH показывает [20], что в этом случае основными реагирующими группами являются также спиртовые и фенольные гидроксилы. В реакциях лигнина, не содержащего фенольных и спиртовых OH-групп, наблюдается довольно значительный тепловой эффект (—59,0 кДж/кг) [19]. Авторы объясняют это вкладом в энтальпию процесса карбонильных групп эфирного кислорода, а также конформационными и конфигурационными изменениями макромолекулы лигнина, которая в растворе приобретает высокую подвижность и может реализовывать большее число микросостояний. Подтвердив известные данные [5, 25] о том, что процесс взаимодействия ЛМР с водными растворами NaOH при температуре 25...46 °С имеет «кинетический» характер и протекает в две стадии, авторы [20], однако, не смогли по измеренным тепловым эффектам предложить корректную схему взаимодействия

лигнина с растворителем. Они нашли, что первая (быстрая) стадия взаимодействия является обратимой, и объяснили ее образованием фенолята. Вторая (медленная) необратимая стадия, продолжающаяся более 24 ч, по мнению авторов, включает в себя не только химические процессы, но и изменение физической структуры глобулы лигнина.

В работе [6] также отмечается, что при изучении процессов взаимодействия лигнина с различными растворителями надо учитывать кинетические факторы, которые позволяют получить более строгую картину многостадийного процесса.

В. М. Резников с соавторами [18] предлагает рассматривать растворимость лигнина как функцию содержания кислорода.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что структура лигнина, его функциональный состав бесспорно относятся к одним из основных факторов, от которых зависит термодинамика поведения его в растворителях.

Термодинамическое качество растворителей лигнина

Термодинамическое качество растворителя определяется величиной термодинамического сродства его к полимеру [16], в данном случае к лигнину. Критериями термодинамического сродства, а следовательно, и направленности процесса, являются свободная энергия Гиббса смешения (ΔG) и химический потенциал ($\Delta \mu_i$). Причем $\Delta G < 0$, $\Delta \mu_i < 0$ и чем больше абсолютные значения этих величин, тем больше термодинамическое сродство между полимером и растворителем и, соответственно, выше термодинамическое качество растворителя.

Мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру служат второй вириальный коэффициент A_2 , связанный с осмотическим давлением раствора π и $\Delta \mu_i$ [16], и параметр взаимодействия Флори-Хаггинса χ_1 . Идеальный растворитель имеет $A_2 = 0$, $\chi_1 = 0,5$, хороший — $A_2 > 0$, $\chi_1 < 0,5$, плохой — $A_2 < 0$, $\chi_1 > 0,5$.

В ранних работах [23, 24] было установлено, что растворяющая способность растворителя по отношению к лигнину — функция плотности энергии когезии и способности растворителя к образованию водородных связей. Шурх [24] определил, что максимальная растворяющая способность наблюдается у растворителей, параметр Гильдебранда [22] которых, определяемый как корень квадратный из величины плотности энергии когезии, равен $10 \dots 11$ (кал/см³)^{0,5}. В этом диапазоне растворяющая способность по отношению к лигнину увеличивается с ростом тенденции растворителя к образованию водородных связей, мерой которой служит сдвиг в ИК-спектре полосы — ОД при смешении растворителя с СН₃ОД [23]. Однако впоследствии было высказано предположение [12, 21] о недостаточности параметра Гильдебранда для характеристики растворимости лигнина; поскольку термодинамические пара-

Таблица 2

Молекулярные массы
и вторые вириальные коэффициенты
в растворах крафт-лигнина [21]

Растворитель	\bar{M}_n	$A_2 \cdot 10^4$
Диоксан	1520/1920	0,7/отрицат.
Диметилформамид	990/980	4,5/2,5
Диметилсульфоксид	740/860	12,5/8,5

Примечание. В числителе данные при температуре 65 °С, в знаменателе — 39 °С.

метры растворения определяются скорее изменениями в структуре растворителя, чем природой взаимодействия лигнин — растворитель.

Браун [21] рассчитал вторые вириальные коэффициенты, характеризующие взаимодействие сульфатного лигнина с ДМСО, ДМФА и диоксаном. Сравнение A_2 с молекулярными массами \bar{M}_2 , определенными в соответствующих растворителях (табл. 2), показывает, что если растворитель становится «лучше», то ассоциация лигнина уменьшается. Это, в свою очередь, приводит к снижению молекулярной массы. Здесь же рассчитан параметр χ_1 для тех же растворителей. Из рис. 2 видно, что χ_1 зависит от концентрации лигнина в растворе. Для ДМСО и ДМФА эти зависимости идентичны и при максимальной исследованной концентрации лигнина практически приближаются к 0,5. Для диоксана $\chi_1 < 0,5$ только при малых концентрациях лигнина, но с ростом концентрации параметр χ_1 превышает это значение.

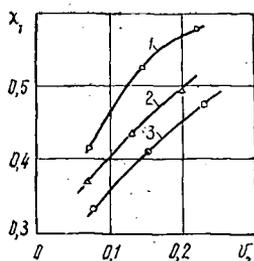


Рис. 2. Параметр взаимодействия Флори — Хаггинса как функция объемной доли ν_2 лигнина в различных растворителях: 1 — диоксан; 2 — ДМФА; 3 — ДМСО

Таким образом, термодинамическое качество растворителя для лигнина в ряду ДМСО > ДМФА > диоксан ухудшается, что подтверждают рассчитанные значения A_2 и χ_1 . Это объясняется природой растворителя, в частности, диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом [14], которые обусловлены строением молекулы.

Оценка термодинамического качества ДМФА и диоксана для диоксанлигнина, проведенная при исследовании температурной зависимости характеристической вязкости растворов лигнина, также показала, что лучшим растворителем для лигнина является ДМФА [1], причем, с повышением температуры качество обоих растворителей ухудшается, так как ДМФА — лигнин и диоксан — лигнин относятся к системам, характеризующимся нижней критической температурой растворения. То же самое можно сказать и о системе ДМСО — лигнин [7]. Полученные значения второго вириального коэффициента показывают, что ДМСО явля-

Таблица 3

Донорные числа
и энтальпии взаимодействия щелочного
лигнина с органическими
растворителями при температуре 298 К [19]

Растворитель	$DN \text{ SbCl}_5$	$-\Delta H,$ кДж/кг
Нитрометан	2,7	49,4
Ацетонитрил	14,1	65,3
Метилловый спирт	18,9	60,7
Ацетон	17,0	69,1
Диоксан	20,0	77,0
Диметилформамид	26,6	118,5
Диметилсульфоксид	29,8	102,6
Пиридин	33,1	119,3
Этилендиамин	50,0	304,4

ется хорошим растворителем для лигнина, однако добавка даже небольшого (до 5% масс.) количества воды резко ухудшает его качество (A_2 становится величиной отрицательной).

Следовательно, можно сказать, что способность растворителей к растворению лигнина определяется электронодонорно-акцепторными свойствами системы. Еще одним доказательством этому служит полученная в работах [4, 19] корреляция между энтальпией взаимодействия лигнина с растворителями и величиной донорного числа (DN_{SbCl_5}) [11] растворителя. Обнаружено, что при взаимодействии лигнина с полярными растворителями ΔH по абсолютной величине возрастает в ряду ацетон < диоксан < ДМФА < пиридин < этилендиамин (табл. 3). Если $DN_{SbCl_5} < 20$, то ΔH мало зависит от природы растворителя и определяется, по-видимому, влиянием его на конформационные и конфигурационные характеристики лигнина. Смещение лигнина со стерически затрудненными и малополярными растворителями (изопропиловый и *n*-бутиловый спирты, уксусная кислота, толуол) сопровождается незначительными тепловыми эффектами. Растворимость лигнина в них мала, очевидно, из-за плохой совместимости компонентов.

Выводы

1. Структура и функциональный состав лигнина являются одним из основных факторов, определяющих термодинамику поведения его в различных растворителях, однако экспериментальные попытки доказать это положение имеют частный характер и не позволяют систематизировать имеющийся материал.

2. Взаимодействие лигнина с растворителем определяется электронодонорно-акцепторными свойствами системы. Термодинамическое качество растворителя для лигнина тем выше, чем более он полярен. Корреляция ΔH лигнина с величиной донорного числа растворителя позволяет разработать шкалу термодинамического качества растворителей для различных препаратов лигнина.

3. Для характеристики взаимодействия лигнина с растворителем недостаточно знать изменение какой-либо одной термодинамической функции: необходимо располагать данными об изменении всех основных термодинамических функций (ΔH , ΔS , ΔG).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние температуры на термодинамические свойства растворов лигнина / А. П. Карманов, В. Ю. Беляев, В. Д. Давыдов, В. А. Демин // Химия древесины.— 1991.— № 1.— С. 69—73. [2]. Влияние фенольных и карбоксильных групп лигнина на его термодинамические свойства / И. И. Осовская, И. В. Кудрявцева, А. Д. Иванченко и др. // Международ. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины», 9—12 июня 1992 г.: Тез. докл.— Архангельск, 1992.— С. 101—102. [3]. Грушников Ю. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина.— М.: Наука, 1973.— 296 с. [4]. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах / Под ред. К. Б. Яцимирского; Пер. с англ.— М.: Химия, 1971.— 220 с. [5]. Исследование кинетики процесса поглощения щелочи диоксан-лигнином / Г. В. Чуйко, Э. И. Чупка, А. В. Оболенская, В. М. Никитин // Химия древесины.— 1971.— Вып. 10.— С. 133—136. [6]. Калориметрическое исследование взаимодействия целлюлозы и лигнина с растворителями / Г. М. Полторацкий, В. Е. Гусев, Н. Н. Волкова и др. // Десятое всеююз. совещание по термическому анализу, Ленинград, сент. 1989 г.: Тез. докл.— Л., 1989.— С. 163. [7]. Карманов А. П., Давыдов В. Д., Богомолов Б. Д. Свойства разбавленных растворов и структурные особенности некоторых препаратов лигнина // Химия древесины.— 1981.— № 4.— С. 50—57. [8]. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.— Рига: Зинатне, 1972.— 510 с. [9]. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканена и К. Л. Людвиг; Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 632 с. [10]. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1976.— Т. 1.— 625 с. [11]. Особенности сольватации лигнина, лигносульфонатов, гуминовых кислот / А. П. Гурбатова, Е. П. Коновалова,

Г. В. Наумова и др. // Шестая всесоюз. конф. по термодинамике орган. соединений, Минск, 24—26 апреля 1990 г.: Тез. докл.— Минск, 1990.— С. 236. [12]. Пилюгина Л. Г., Васильева Т. М., Мищенко К. П. Взаимодействие сульфатного и медно-аммиачного лигнинов с диоксаном при 25° // Журн. приклад. химии.— 1972.— № 9.— С. 2017—2023. [13]. Пилюгина Л. Г., Васильева Т. М., Мищенко К. П. О возможности применения калориметрического метода исследования при взаимодействии лигнина с органическими растворителями // Современные методы исследования в химии лигнина: Материалы Всесоюз. семинара, Архангельск, 3—7 июля 1968 г.— Архангельск, 1970.— С. 93—99. [14]. Справочник химика.— М.: Химия, 1964.— Т. 2.— 1168 с. [15]. Тагер А. А. Термодинамическая устойчивость систем полимер—растворитель и полимер—полимер // Высокмолекулярные соединения.— 1972.— Т. 14 (А), № 12.— С. 2690—2706. [16]. Тагер А. А. Физикохимия полимеров.— М.: Химия, 1978.— 544 с. [17]. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина: химия, ультраструктура, реакции.— М.: Лесн. пром-сть, 1988.— 512 с. [18]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.— М.: Наука, 1976.— 368 с. [19]. Энтальпии взаимодействия лигнина с органическими растворителями / Г. М. Тельшева, В. Г. Цветков, Г. Н. Лебедева, Е. П. Коновалова // Химия древесины.— 1987.— № 2.— С. 81—83. [20]. Якобсон М. К., Эриньш П. П., Закис Г. Ф. Микрокалориметрическое исследование взаимодействия лигнина механического размола березовой древесины с растворами щелочи // Химия древесины.— 1976.— № 2.— С. 88—95. [21]. Brown W. Solution properties of lignin. Thermodynamic properties and molecular weight determination // J. Appl. Pol. Sc.— 1967.— Vol. 11.— P. 2381—2396. [22]. Hildebrandt J. H., Scott R. L. The solubility of nonelectrolytes.— Reinhold: N. Y., 1950.— 378 p. [23]. Lindberg J. J. The physicochemical properties of thioliignins and related compounds. 1. H-bond formation of spruce thioliignins and some monomeric quaiacyl derivatives in dioxane-carbontetrachloride mixtures // Paper Timber.— 1955.— V. 5.— P. 206—208. [24]. Schuerch C. Fr. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin // J. Am. Chem. Soc.— 1952.— Vol. 74.— P. 5061—5067. [25]. Screation R. M., Mason S. G. Sorption of alkali on spruce lignin, holocellulose and wood // Svensk papperstidn.— 1957.— H. 60, N 10.— P. 379—387.

Поступила 10 января 1994 г.