

УДК 676.1.022

**М.Ф. Кирюшина, Т.Г. Федулина, М.Я. Зарубин**

С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

Кирюшина Муза Фроловна родилась в 1934 г., окончила в 1957 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет более 60 печатных научных трудов, 5 авторских свидетельств на изобретения в области органической химии и химии древесины.  
Тел.: (812) 550-06-98 доб. 361 или 362.



Федулина Татьяна Германовна родилась в 1951 г., окончила в 1973 г. Ленинградский государственный университет, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет более 50 печатных научных трудов в области органической химии и химии древесины.  
E-mail: [fedulin@home.ru](mailto:fedulin@home.ru).



Зарубин Михаил Яковлевич родился в 1930 г., окончил в 1954 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии С.-Петербургской государственной лесотехнической академии, академик Международной академии наук о древесине, заслуженный деятель науки РФ. Имеет около 300 научных трудов в области органической химии и химии древесины.  
Тел.: (812) 550-06-98 доб. 361 или 362.



## **ЩЕЛОЧНАЯ ВАРКА ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА**

Установлено положительное влияние добавок соединений фосфора (трифенилфосфин, трибутилфосфин и фосфат натрия) при щелочной делигнификации древесины ели и осины на выход, содержание остаточного лигнина и степень полимеризации волокнистого продукта; для древесины сосны добавка фосфата натрия неэффективна.

*Ключевые слова:* модельные соединения, β-эфирная связь, фенилгликозид, целлобиоза, целлюлоза, лигнин молодой древесины ели, древесина ели, осины и сосны, щелочная варка, трифенилфосфин, трибутилфосфин, фосфат натрия.

Один из самых простых путей совершенствования варки целлюлозы из древесины, не требующих принципиальных изменений технологического оборудования и режимов, – введение в традиционные варочные растворы дополнительных реагентов, способствующих делигнификации и стабилизации полисахаридов древесины. Исходя из принципов предложенной нами ранее концепции о делигнификации древесины [11, 12, 16], такими реагентами могут быть электроно-донорные и электроно-акцепторные соединения, обладающие свойствами «мягких» оснований или кислот [10, 14]. В частности, донорами электронов со свойствами «мягких» оснований, согласно Пирсону, являются производные фосфора, которые по параметрам «жесткости–мягкости» близки сульфидам, гидросульфидам и иодидам [10, 15].

Эффект иодидов был подтвержден нами при щелочных варках древесины в присутствии NaI и  $\text{CH}_3\text{I}$  [3].

Данная работа посвящена изучению влияния трифенилфосфина ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ), трибутилфосфина ( $\text{Bu}_3\text{P}$ ), а также фосфата натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) на щелочную делигнификацию древесины.

Условия проведения эксперимента с модельными соединениями лигнина, лигнин-углеводного комплекса и целлюлозы представлены в работах [1, 2, 13], экспериментальные результаты щелочной обработки лигнина молотой древесины ели и технической сульфатной целлюлозы из древесины сосны – в [4, 5]. Образцы древесины в виде щепы ели, осины и сосны с содержанием лигнина Класона соответственно 27,9; 20,5 и 26,6 % обрабатывали в автоклаве при жидкостном модуле 1:5 варочными растворами исследуемого состава при температуре 160 или 170 °С. Для варок использовали водные растворы гидроксида натрия (концентрация 1,250 моль/л) или смеси гидроксида и сульфида натрия (из расчета получения 30 %-й сульфидности белого щелока) с добавлением или без добавления в качестве электронодонорного реагента трифенилфосфина, трибутилфосфина или фосфата натрия (0,1...2,0 % от абс. сухой древесины). Было проанализировано влияние добавок на выход, содержание остаточного лигнина и степень полимеризации (СП) волокнистого продукта в каждой серии варок по сравнению с соответствующими показателями варок без добавок. Степень полимеризации рассчитывали по вязкости в растворе кадоксена [4].

Нами на модельных соединениях лигнина, лигнин-углеводного комплекса и целлюлозы было изучено влияние добавок тризамещенных фосфинов ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Bu}_3\text{P}$ ) на разрыв  $\beta$ -эфирной, фенилгликозидной и гликозидной связей (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что в присутствии указанных добавок увеличивается константа скорости разрыва  $\beta$ -эфирной связи  $K_{\text{ср}}$  в димерных моделях лигнина и заметно снижается энергия активации  $E_a$  этого процесса ( $K_{\text{ср}}$  и  $E_a$  рассчитывали по [8]), что должно способствовать фрагментации лигнина по  $\beta$ -эфирным связям. Фенилгликозидная и гликозидная связи в исследуемых моделях сравнительно устойчивы, присутствие тризамещенных фосфинов не оказывает влияния на их разрыв, если сравнивать результаты щелочных обработок с добавкой и без добавки.

Аналогичный эффект проявляют замещенные фосфины ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Bu}_3\text{P}$ ) по отношению к лигнину молотой древесины ели (ЛМД<sub>Е</sub>) и целлюлозе. Деструкция ЛМД<sub>Е</sub> возрастает в присутствии  $\text{Bu}_3\text{P}$ . При варке [5] ЛМД<sub>Е</sub> в растворе с концентрацией NaOH, равной 1,250 моль/л (жидкостный модуль 1:100, температура 170 °С, продолжительность 2 ч), выход низкомолекулярных продуктов (мономеры и димеры) составил: без добавки  $\text{Bu}_3\text{P}$  – 10,78 %, а с добавкой (0,016 моль/л) – 35,70 %, в том числе мономеров 12,38 %; содержание фенольных гидроксидов возросло с 5,51 до 5,91 % (определено методом дифференциальной УФ-спектроскопии [6]).

8 Влияние добавок трифенил- и трибутилфосфина на энергию активации и скорость разрыва связей в модельных соединениях лигнина, фенилглюкозиде и целлобиозе

Таблица 1

Показатель	Модель лигнина (0,0328 моль/л)			Фенил-β-D- глюкопиранозид (0,039 моль/л)	Целлобиоза (0,030 моль/л)
	A	B	C		
Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	160	144	164	107	32
	123	117	138	106	32
Средняя константа скорости $K_{cp} \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup> :					
	23,94	25,67	19,82	4,26	5,03
$K_1$	81,67	61,60	19,30	4,26	5,03
	5,23	6,50	4,15	0,87	2,79
$K_2$	25,38	20,23	62,36	0,87	2,79
	1,02	1,49	0,75	–	–
$K_3$	7,24	6,11	18,56	–	–

Примечания. 1. А – 1-(3-метокси-4-гидроксифенил)-1-гидрокси-2-(2'-метоксифеноксид)-пропан, В – 1-(3, 4-диметоксифенил)-1-гидрокси-2-(2'-метоксифеноксид)-пропан, С – 1-(3, 4-диметоксифенил)-2-(2'-метоксифеноксид)-пропан-1-он. 2. При натронных варках соединений А, В и С без добавок концентрация NaOH составляла 1,25 моль/л, а с добавками фосфинов (0,016 моль/л) – 1,234 моль/л. 3. При натронных варках фенилглюкозида и целлобиозы без добавок концентрация NaOH составляла 0,5 моль/л, а с добавками фосфинов (0,016 моль/л) – 0,484 моль/л. 4. В числителе приведены значения констант при натронных варках без добавок, а в знаменателе – с добавками. 5. Для А, В, С константы  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  определены соответственно при температуре 170, 155 и 140 °С, для фенилглюкозида константы  $K_1$  и  $K_2$  – при 140 и 120 °С, для целлобиозы – при 50 и 35 °С.

Деструкцию целлюлозы оценивали по выходу и степени полимеризации нерастворившегося после обработки целлюлозного остатка. Согласно полученным данным, влияние трифенил- и трибутилфосфина незначительно при обработке в течение 30 мин при температуре 170 °С. Так, выход и СП целлюлозного остатка в водном растворе NaOH (расход 1,250 моль/л) без добавки составляют 79,9 % и 960, а в присутствии трибутилфосфина – соответственно 78,4 % и 900 [6].

Из приведенных выше данных (табл. 1) видно, что трифенил- и трибутилфосфин даже в незначительных количествах способствуют разрыву β-эфирных связей в лигнине и мало влияют на разрыв гликозидных связей в целлюлозе.

Щелочные варки древесины с добавкой тризамещенных фосфинов (0,1...1,0 % от а.с.д.) подтвердили высокую способность этих добавок уско-

рять процесс делигнификации древесины [9]. При этом повышается выход целлюлозы и избирательность процесса делигнификации, сокращается его продолжительность.

Таблица 2

**Результаты щелочных варок древесины ели и осины  
в присутствии трибутилфосфина**

Показатель	Значение показателя при добавке $\text{Bu}_3\text{P}$ , %						
	0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	2,00
Древесина ели							
Выход, %	43,8	43,7	–	46,3	45,6	44,3	44,3
	47,7	47,4	47,5	–	47,8	46,9	47,0
Остаточный лигнин, %	5,7	5,6	–	5,7	5,9	4,6	4,6
	4,8	4,5	3,7	–	3,8	4,5	4,5
Степень полимеризации	1310	1320	–	1500	1600	1460	1440
	2095	2095	2100	–	2330	1940	1975
Древесина осины							
Выход, %	50,9	50,5	50,4	50,8	51,6	51,3	51,8
	54,2	53,8	53,3	54,1	53,5	53,5	53,0
Остаточный лигнин, %	4,8	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1
	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
Степень полимеризации	1765	1780	1835	1860	1805	1775	1780
	2225	1990	2015	2270	2290	2085	2115

Примечание. В числителе приведены данные для натронных варок с расходом щелочи 22 %, в знаменателе – для сульфатных варок с расходом активной щелочи 20 % ( $\text{NaOH} + 27 \% \text{Na}_2\text{S}$ ).

Наиболее благоприятный эффект наблюдается (табл. 2) при расходе трибутилфосфина 1...2 % от а.с.д. При этом в случае натронной варки выявлена тенденция к повышению выхода, снижению остаточного лигнина древесины ели, увеличению СП волокнистого продукта. Для древесины осины тенденция к повышению выхода выражена слабее, а к снижению содержания остаточного лигнина – сильнее. При сульфатной варке как ели, так и осины влияние фосфина перекрывается действием большого избытка сульфида натрия. В целом трибутилфосфин более эффективен для древесины ели, чем для осины.

Другой реагент, содержащий фосфор, – фосфат натрия, заметно способствует снижению содержания остаточного лигнина при варке, особенно, осины. Добавка фосфата натрия в тех же количествах, что трибутилфосфина, также мало влияет на выход волокнистого продукта, хотя некоторая тенденция к повышению наблюдается при его расходе 1...2 % от а.с.д. Присутствие фосфата натрия при варке древесины сосны не ускоряет делигнификацию и не повышает выход волокнистого продукта (табл. 3).

Тризамещенный фосфин и фосфат-анион – «мягкие» основания и должны благоприятствовать разрыву некоторых лигнинных связей, если судить по содержанию мономерной и димерной фракций в продуктах деструкции лигнина молотой древесины после его обработки щелочью

Таблица 3

8\* **Результаты натронных варок древесины ели, осины и сосны в присутствии фосфата натрия**

Показатель	Значение показателя при добавке Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %								
	0	0,005	0,01	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Древесина ели									
Выход, %	45,19	–	46,30	46,00	46,86	44,78	45,31	45,35	45,41
	–		–	–	–	–	–	–	–
Остаточный лигнин, %	7,99	–	7,27	6,42	6,30	7,43	6,91	6,68	6,80
	–		–	–	–	–	–	–	–
Древесина осины									
Выход, %	52,25	52,26	–	51,68	–	52,33	51,55	52,12	52,38
	56,88	56,41		55,77		56,41	57,02	56,28	56,58
Остаточный лигнин, %	2,57	2,55	–	1,27	–	1,08	1,16	1,16	1,30
	3,83	3,05		1,78		1,72	1,73	2,71	3,02
Древесина сосны									
Выход, %	46,37	47,35	–	47,06	–	46,92	–	–	–
	47,10	–		–		–	47,62	47,70	47,72
Остаточный лигнин, %	10,20	10,14	–	9,56	–	8,82	–	–	–
	10,08	–		–		–	10,42	10,47	10,50

Примечание. Для древесины ели и осины в числителе приведены данные по варкам с расходом щелочи 25 %, в знаменателе – 20 %; для сосны (расход NaOH – 25 %): в числителе – данные серии 1, в знаменателе – серии 2.

с добавкой фосфина [5] и поведению β-эфирной связи в димерных моделях лигнина [13]. Вероятно, поэтому добавка тризамещенного фосфина, как и фосфата, заметнее сказывается на снижении содержания остаточного лигнина в волокнистом продукте, а не на его выходе. Различия в эффекте влияния замещенных фосфинов и фосфат-аниона на делигнификацию древесины, по-видимому, обусловлены тем, что первые по своим параметрам «мягкости» близки к сульфиду, гидросульфиду и иодиду [15], тогда как фосфат-анион проявляет себя как более «жесткое», по сравнению с фосфинами, основание. Для повышения выхода добавляемый реагент должен стабилизировать углеводную часть древесины. Вероятно, данные соединения фосфора в исследуемых количествах не обеспечивают стабилизации полисахаридов древесины.

*Выводы*

Добавка в водные щелочные варочные растворы электронодонорных соединений, обладающих свойствами «мягких» оснований (трифенилфосфин, трибутилфосфин, фосфат натрия), в количестве 1...2 % способствует растворению лигнина, но слабо отражается на выходе волокнистого продукта. Эффект зависит от породы древесины. Проверяемая нами концепция о роли кислотно-основных взаимодействий в процессе делигнификации справедлива. Эффект введения добавок может быть увеличен за счет проведения варок в среде водных органических растворителей, аналогично варкам с иодидом натрия [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беннасер, Э.-М. Влияние «жестких» и «мягких» оснований и систем органических растворителей на скорость расщепления фенол-β-D-гликозидной связи [Текст] / Э.-М. Беннасер, М.Ф. Кирюшина, М.Я. Зарубин // Химия древесины. – 1987. – № 2. – С. 59–70.
2. Влияние природы оснований на скорость расщепления гликозидной связи в целлюлозе [Текст] / Э.-М. Беннасер [и др.] // Химия древесины. – 1988. – № 4. – С. 70–73.
3. Делигнификация древесины в растворах гидроксида натрия с добавкой йодсодержащих реагентов [Текст] / М.Ф. Кирюшина [и др.] // Материалы 4-го Междунар. симп. РКСД «Строение, свойства и качество древесины'04». – СПб, 2004. – Т. 1. – С. 244–246.
4. Деструкция целлюлозы в растворах повышенной основности [Текст] / М.Ф. Кирюшина [и др.] // Химия древесины. – 1991. – № 1. – С. 38–42.
5. Ермакова, М.И. Влияние оснований разной природы на сольволиз лигнина молотой древесины [Текст] / М.И. Ермакова, М.Ф. Кирюшина, М.Я. Зарубин // Химия древесины. – 1988. – № 4. – С. 64–69.
6. Закис, Г.Ф. Методы определения функциональных групп лигнина [Текст] / Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Тельшева. – Рига: Зинатне, 1975. – 174 с.
7. Кирюшина, М.Ф. Делигнифицирующий эффект иодида натрия при щелочной варке [Текст] / М.Ф. Кирюшина, Т.Г. Федулina // Изв. СПб ЛТА. – 2004. – Вып. 171. – С. 109–113.
8. Панченков, Т.М. Химическая кинетика и катализ [Текст] / Т.М. Панченков, В.П. Лебедев – М., 1985. – 588 с.
9. Пат. 3916518 СССР. Способ получения целлюлозы [Текст] / Савов К.А., Троицкий В.В., Кирюшина М.Ф., Ермакова М.И., Зарубин М.Я. – № 1266913; приоритет 28.06.1985; опубл. 01.07.1986, Бюл № 40. – С. 86.
10. Пирсон, Р.Д. Жесткие и мягкие кислоты и основания [Текст] / Р.Д. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 7. – С. 1259–1282.
11. Роль кислотно-основной природы лигнина при химической переработке древесины [Текст] / М.Я. Зарубин [и др.] // Химия древесины. – 1983. – № 5. – С. 3–24.
12. Саввов, К.А. Соотнесение «жесткости» и «мягкости» структурных единиц лигнина и их интермедиа тов с реакционной способностью лигнина при кислотно-основных взаимодействиях [Текст] / К.А. Саввов, М.Ф. Кирюшина, М.Я. Зарубин // Химия древесины. – 1984. – № 2. – С. 19–30.

13. *Bennacer, E.-M.* Effect of organic solvents on cleavage of beta-Buyl-O-Arylic bond kinetics [Text] / E.-M. Bennacer, M.F. Kiryushina, M.Ya. Zarubin // Proceedings of 5<sup>th</sup> ISWPC. – Raleigh, USA. – 1989. – P. 139–146.

14. *Clopman, G.* Chemical reactivity and the concept of charge and frontier-controlled reactions [Text] / G. Clopman // Phys. and Inorg. Chem. – 1968. – Vol. 90, N 2. – P. 223–234.

15. *March, J.* Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure [Text] / J. March, M.B. Smith // 6<sup>th</sup> Edition. – 2007. – P. 377–379.

16. *Zarubin, M.Ya.* Ways of acceleration of the wood delignification according to the modern ideas of acid-base interactions [Text] / M.Ya. Zarubin, M.F. Kiryushina // Proceedings of 4<sup>th</sup> ISWPC. – Paris, France, 1987. – Vol. 1. – P. 407–413.

Пос тупила 08.09.08

*M.F. Kiryushina, T.G. Fedulina, M.Ya. Zarubin*  
Saint-Petersburg Forest-Technical Academy

#### **Alkaline Pulp Cooking in Presence of Phosphorus Compounds**

The positive effect of phosphorus compounds additives (triphenylphosphene, tributylphosphene and sodium phosphate) under alkaline delignification of spruce and aspen is established for the yield, residual lignin concentration and degree of fiber product polymerization; the phosphorus compounds additive has no effect for pine.

Keywords: model compounds,  $\beta$ -ether bond, phenylglucoside, pulp, lignin of milled spruce timber, spruce, aspen, pine, alkaline cooking, triphenyl- and tributylphosphene, sodium phosphate.

---