

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Валендо П. Ф. Проклейка бумаги и картона в нейтрально-щелочной среде // Состояние и перспектива развития технологии проклейки бумаги: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещания.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986.— С. 8—9. [2]. Валендо П. Ф., Усова О. П. Исследование состава и свойств осадков, проклеивающих веществ // Лесн. журн.— 1985.— № 4.— С. 83—86.— (Изв. высш. учеб. заведения). [3]. Иванов С. Н. Технология бумаги.— М.: Лесн. пром-сть, 1970.— 695 с. [4]. Соломко В. С. Основные показатели развития целлюлозно-бумажной промышленности в мире // Обзор. информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986.— 40 с. [5]. Фляте Д. М. Свойства бумаги.— 3-е изд., перераб.— М.: Лесн. пром-сть, 1986.— 679 с.

Поступила 29 апреля 1988 г.

УДК 630\*861.16

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ЕЛОВЫХ ОПИЛОК, МЕТИЛИРОВАННЫХ ДИМЕТИЛСУЛЬФАТОМ

И. П. ДЕЙНЕКО, С. И. КОЛОТОВ

Ленинградская лесотехническая академия

При окислительном аммонолизе древесины окислению подвергается, в основном, лигнин, что обеспечивает довольно селективное протекание делигнификации. Как известно [5], макромолекула лигнина содержит большое число разнообразных функциональных групп, участие которых в реакциях окисления точно не определено. Установление природы реакционных центров, принимающих участие в реакциях с кислородом, полезно для выяснения механизма окисления лигнина, без понимания которого совершенствование окислительных методов делигнификации затруднено.

В настоящей работе представлены результаты исследования окислительного аммонолиза метилированных диметилсульфатом еловых опилок. Поскольку диметилсульфат метилирует практически все гидроксильные группы лигнина [3], обработка древесины названным реагентом позволяет произвести замену этих группировок на метоксильные группы. Можно ожидать, что изменение реакционной способности модифицированного таким образом субстрата позволит сделать определенные выводы об участии в окислительных реакциях как гидроксильных, так и других функциональных групп лигнина.

При метилировании опилок (0,25...0,50 мм) использовали методику, предложенную для обработки нерастворимых лигнинов [3], причем для достижения максимальной степени замещения обработку проводили три раза.

Выход метилированной древесины составил 89,3 %, содержание метоксильных групп — 27,5 %. Поскольку метоксильных групп в исходной древесине было 5,35 %, количество прореагировавших гидроксильных групп древесного вещества составило 13,9 %. Учитывая, что общее содержание гидроксильных групп в еловом лигнине равно 12,3 %, можно считать, что метилирование лигнина прошло с достаточной полнотой. Степень метилирования гидроксильных групп полисахаридов не столь велика, поскольку их содержание в исходных пентозанах составляет 25,8 %, а в гексозанах — 31,5 %. По-видимому, в ходе обработки метилированию подвергаются, в основном, полисахариды, не входящие в труднодоступные для реагента кристаллические участки. Отсутствие прироста содержания метоксильных групп после третьего метилирования позволяет считать, что, как и в случае лигнина, метилирование углеводов, находящихся в аморфных областях, также дало высокую степень замещения.

В модифицированных опилках содержание лигнина, определенное в виде негидролизуемого остатка после удаления экстрактивных веществ (2,0 %), составило 30,1 %; в исходных опилках содержалось 27,4 % лигнина и 2,0 % экстрактивных веществ.

Окисление опилок (5 г) в 5 %-м водном растворе аммиака (0,5 л) проводили в однолитровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ) при  $130^\circ \text{C}$ . Длительность выхода на режим (0,5 ч) включали в общую продолжительность процесса. Начальное давление кислорода при комнатной температуре составляло 1,0 МПа (165 %  $\text{O}_2$  от массы опилок). Анализ газовой фазы и древесного остатка осуществляли известными методами [1, 4].

Результаты окислительного аммонолиза еловых опилок

Продолжительность процесса, ч	Выход древесного остатка, %	Содержание экстрактивных веществ, %	Содержание лигнина, %	Расход $\text{O}_2$ , % от а. с. д.	Выход $\text{CO}_2$ , % от а. с. д.
1	<u>78,4</u>	<u>0,45</u>	<u>22,4</u>	<u>14,0</u>	<u>7,3</u>
	93,3	1,87	30,3	5,2	1,9
2	<u>67,7</u>	<u>0,48</u>	<u>16,6</u>	<u>22,1</u>	<u>9,3</u>
	—	—	—	—	—
3	<u>58,8</u>	<u>0,51</u>	<u>9,8</u>	<u>24,9</u>	<u>11,3</u>
	83,9	3,16	30,0	9,4	2,9
4	<u>54,6</u>	<u>0,56</u>	<u>6,3</u>	<u>30,1</u>	<u>13,6</u>
	—	—	—	—	—
5	<u>50,8</u>	<u>0,59</u>	<u>3,6</u>	<u>33,2</u>	<u>16,1</u>
	65,4	6,90	32,2	14,0	5,1
6	<u>49,7</u>	<u>0,75</u>	<u>3,5</u>	<u>38,5</u>	<u>18,1</u>
	60,7	7,38	31,5	15,2	6,2

Примечание. В числителе приведены результаты окисления необработанных опилок; в знаменателе — предварительно метилированных опилок.

Результаты исследования (см. табл.) показали, что метилированные опилки менее реакционноспособны по сравнению с неметилированными. При окислении содержание остаточного лигнина в метилированных опилках в ходе процесса практически не менялось. Скорость окисления метилированного лигнина ( $2,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ), выраженная через константу скорости реакции первого порядка, в 5,3 раза меньше скорости окисления нативного лигнина ( $13,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ). Это свидетельствует о том, что при окислительном аммонолизе древесины реакционная способность гидроксилсодержащих фрагментов лигнина значительно выше, чем структурных элементов, имеющих простые эфирные связи. Вывод о довольно высокой устойчивости простых эфирных связей подтверждается также и тем, что содержание метоксильных групп в метилированных опилках мало меняется в ходе процесса. Так, если после часового окисления метоксильные группы в нерастворившемся продукте составляли 27,7 %, то после шестичасового окисления их количество было равно 27,2 %.

Полученные результаты показали, что окислительная деструкция лигнина, в основном, обеспечивается участием в окислении гидроксилсодержащих функциональных групп. В отсутствие гидроксильных групп окисление хотя и сильно замедляется, но не совсем прекращается (рис. 1). По-видимому, окислительные превращения метилированного лигнина протекают с участием карбонилсодержащих структур, причем

с кислородом реагируют не только альдегидные, но и кетонные группы. Хотя кетонные группы и являются более устойчивыми к окислению, чем альдегидные [2], малая концентрация последних [3], по-видимому, не может обеспечить накопления достаточного для растворения лигнина числа гидрофильных групп.

Кроме этого, на реакции кислорода с кето-группами указывает также и накопление большого количества в древесном остатке (до 7,4 %) экстрактивных веществ (см. табл.), которые являются продуктами частичной деструкции лигнина. Содержание в экстрактивных веществах продуктов распада полисахаридов, по-видимому, можно исключить, если учесть хорошую растворимость моносахаридов и их метиловых эфиров в воде [6]. Малая скорость окисления метилированного лигнина связана со сравнительно невысокой концентрацией карбонильных групп в макромолекуле.

Как и следовало ожидать, количество потребленного кислорода и выход конечного продукта окисления — диоксида углерода — при окислительном аммонолизе метилированных опилок ниже, чем в случае окисления неметилированного субстрата (см. табл.) Однако скорость расходования кислорода при окислении первоначально необработанной древесины ( $0,95 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ), выраженная через константу скорости реакции первого порядка, лишь в 2,8 раза выше скорости потребления кислорода метилированным образцом ( $0,34 \pm 0,09 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ). Отличие между отношениями скоростей растворения лигнина и потребления кислорода при окислении метилированных и неметилированных опилок объясняется дополнительным потреблением кислорода в случае, связанном с окислением углеводов.

В отличие от лигнина окисление полисахаридов после обработки древесины диметилсульфатом ускоряется (рис. 2). Лишь в начальный период окислительного аммонолиза скорость растворения полисахаридов неметилированного субстрата выше, чем метилированного образца, что связано с удалением из древесного комплекса водорастворимых компонентов, которые в метилированных опилках были удалены во время предварительной обработки. Принимая скорости окисления полисахаридов в метилированном и в неметилированном (после 2 ч) образцах постоянными, нетруд-

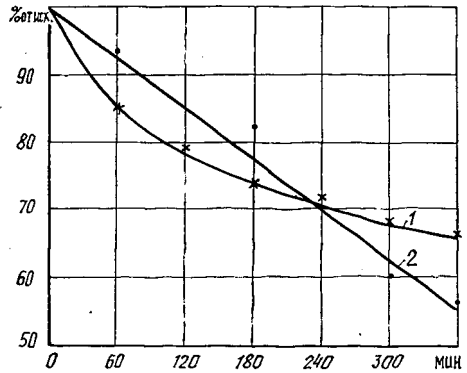


Рис. 1. Кинетические кривые растворения лигнина при окислительном аммонолизе предварительно необработанных (1) и метилированных (2) опилок

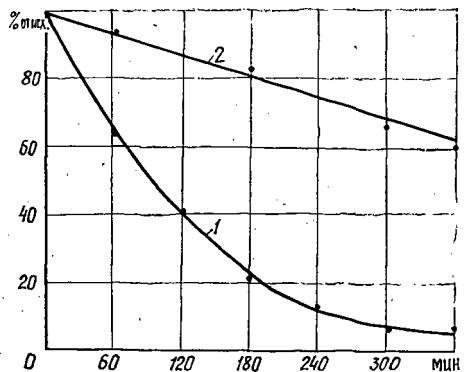


Рис. 2. Кинетические кривые растворения полисахаридов при окислительном аммонолизе предварительно необработанных (1) и метилированных (2) опилок

но определить, что предварительная обработка еловых опилок диметилсульфатом приводит к увеличению скорости окислительной деструкции углеводов примерно в 2,5 раза.

Меньшая устойчивость полисахаридов метилированной древесины к окислению обусловлена отсутствием в системе фенольных соединений (лигнина и продуктов его деструкции), выполняющих при окислении немодифицированной древесины роль ингибиторов окислительной деструкции целлюлозы. Снижение устойчивости полисахаридов к окислению — косвенное подтверждение незначительной роли реакций, приводящих к расщеплению простых эфирных связей, поскольку протекание таких реакций должно сопровождаться образованием фенольных соединений. Однако повышение реакционной способности метилированных углеводов, вероятно, отчасти связано и с повышением их доступности к действию окислителя. Тем не менее, представляем, что большее влияние на реакционную способность углеводов оказывают химические факторы, поскольку сравнительно невысокое, как уже отмечалось, снижение скорости потребления кислорода, а также довольно заметное количество образующегося в ходе процесса диоксида углерода (см. табл.) свидетельствуют о значительном развитии реакций окисления непосредственно в растворе.

Итак, рассмотренные данные показывают, что основные реакционные центры лигнина, обеспечивающие его деструкцию в ходе окислительного аммонолиза, — гидроксилсодержащие функциональные группы, суммарная скорость окисления которых примерно в пять раз выше, чем всех других функциональных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Дейнеко И. П., Никольский С. Н., Зарубин М. Я. О количественном определении расхода кислорода при кислородной варке // Химия древесины. — 1983. — № 1. — С. 54—57. [2]. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. — Минск: Наука и техника, 1975. — 336 с. [3]. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. — Рига: Зинатне, 1987. — 230 с. [4]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др. — М.: Лесн. пром-сть, 1965. — 411 с. [5]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины. — М.: Лесн. пром-сть, 1975. — 632 с. [6]. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. B. 1. — Berlin, 1918. — 982 s.

Поступила 8 августа 1988 г.

УДК 676.481

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СУБСТРАТА С ВОДОЙ РЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ

Б. П. ЕРЫХОВ, М. Г. КРЫМЕР, А. С. ГОЛОВҚОВ,  
А. В. МОРЕВ, М. А. ПИЛИЯ

Ленинградская лесотехническая академия

В народном хозяйстве широко применяют высокоскоростные системы автоматизированного поиска и обработки информации. Отображение и малотиражное размножение необходимой информации осуществляют на материале-носителе — специальной электрографической бумаге.

Электрографическая бумага — это целлюлозный композиционный материал, состоящий из целлюлозного субстрата и ряда функциональных слоев: наружного (наличие которого обуславливает специфические эксплуатационные свойства бумаги и область ее применения) и про-