

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.164.8.022.6.014.34 : 547.992.3

КОНЦЕПЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
ПРИ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Э. И. ГЕРМЕР

ВНПОбумпром

В настоящее время уже не вызывает дискуссии необходимость разработки и скорейшего внедрения новых экологически приемлемых способов получения целлюлозных полуфабрикатов, которые могли бы заменить традиционные и составить основу безотходной или малоотходной технологии. При этом от правильности подхода к исследованию химизма варки, в частности, ее основной составляющей — процесса делигнификации, в значительной степени зависит результативность способа, выбор путей его дальнейшего совершенствования и катализа.

До сих пор изучение химизма и механизма реакций, приводящих в процессе варки к делигнификации, главным образом базируется на идентификации продуктов превращения соединений, модельных основным структурам лигнина *in situ*. Важная и необходимая информация, получаемая при этом, позволяет, однако, лишь написать ряд реакционных схем, иллюстрирующих возможные, но не обязательно реализуемые в реальной варке пути превращения лигнина. Она мало что может сказать и о том, какие из этих реакций являются определяющими на отдельных стадиях процесса. Такая ограниченная информативность традиционных методов исследования химизма делигнификации — это следствие множества причин, приводящих к существенным отличиям в поведении изучаемых структур в модельных соединениях и в составе лигнина *in situ*. К ним прежде всего относятся взаимное влияние функциональных групп протолигнина, интра- и интермолекулярные связи отдельных структур, а также многочисленные связи между лигнином и другими компонентами древесины (преимущественно углеводами). Сразу после начала варки картина еще более усложняется вследствие разрушения одних и образования других функциональных групп, связей и т. д. Причем все это происходит при непрерывном взаимодействии их друг с другом в составе весьма сложной и специфической системы, которую представляет собой древесная лигно-углеводная матрица.

Достаточно серьезные ошибки в химизме делигнификации, установленные только на основе экспериментов с модельными соединениями, могут возникнуть из-за существенных различий в значениях ряда важнейших параметров режимов обработки моделей и варки. Например, весьма заниженная температура (для сохранения интермедиатов), завышенный гидромодуль обработки моделей, иной характер изменения pH и т. д.

Для получения более полной и объективной картины химизма делигнификации исследование модельных соединений стали дополнять изучением продуктов, полученных при обработке препаратов лигнинов, модельных протолигнину, или даже непосредственно древесины. Однако к существенному повышению достоверности химизма превращения лигнина это не привело, поскольку во многих случаях оказалось невозможно установить, какие именно структуры лигнина ответственны

за появление тех или иных продуктов. Кроме того, поведение препарата лигнина при обработке, моделирующей варку, существенно отличается от поведения лигнина *in situ* в самой варке отсутствием уже упоминавшихся связей с другими компонентами древесины, влиянии локализации лигнина в конкретных морфологических элементах древесной лигно-углеводной матрицы, определяющей такие важные факторы, как доступность лигнина, его концентрацию, степень сшивки и даже химический состав [6]. В случае изучения продуктов варки непосредственно древесины дополнительные сложности возникают вследствие образования широкой гаммы одинаковых алифатических продуктов при деструкции не только лигнина, но и полисахаридов. Причем часть из них в условиях варки разрушается или появляется уже в щелоке.

Безусловно, общее развитие химии, использование современных инструментальных методов анализа и вычислительной техники, осознание роли физико-химических исследований в последние годы внесли значительный вклад в методологию изучения химизма и механизма делигнификации. В частности, эти методы стали шире сочетаться с кинетическими исследованиями, с изучением характера реагирующих частиц и т. п. Однако такой подход по-прежнему оставляет значительный элемент варочности при установлении химизма делигнификации в реальном варочном процессе. Достаточно сказать, что на сегодняшний день нет единой теории, в рамках которой можно было бы без принципиальных допущений описать как процесс формирования неоднородно сшитой надмолекулярной структуры лигнина в древесине, так и интересующие нас процессы его фрагментации и превращения при делигнификации [6, 12]. Плодотворность же использования кинетики для установления химизма и, особенно, механизма реакций, приводящих к делигнификации, тесно связана с решением проблемы описания истинной структурной организации лигнинов. Сегодня идет полезная, но не предвещающая конца дискуссия о преимуществах и недостатках нескольких кинетических моделей [4]. Применение результатов кинетических исследований для установления химизма делигнификации усложняется еще и тем, что делигнификации предшествуют весьма важные химические превращения лигнина в составе древесины. Методы кинетики способны лишь констатировать сам факт наличия этого скрытого процесса без сколько-нибудь подробной его характеристики.

Определение вида реагирующих частиц, важное для раскрытия механизма реакций, недостаточно информативно для выявления химизма делигнификации. Это связано с тем, что одни и те же реакции фрагментации и превращения лигнина могут быть реализованы как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму с участием частиц разных видов.

Из вышеизложенного видно, что большая сложность объекта (лигнина), системы (древесины), в которой он локализован, и интересующего нас процесса (делигнификации) при взаимном наложении делают задачу установления химизма реальной варки гораздо более сложной, чем это многим представляется даже при использовании современных методов исследования, моделирования и обработки результатов.

Тем не менее, можно предложить методологию, которая позволяет из значительного числа возможных реакций лигнина выявить те, которые фактически имеют место в реальной варке и доминируют на отдельных ее стадиях. Для этого методы, используемые обычно при изучении химизма, необходимо дополнить исследованием изменения функционального состава лигнина на всем протяжении варочного процесса, что является отражением реакций, в которых он участвует по мере углубления варки. Работ такого плана немного. Подавляющее большинство исследователей ограничивается определением функционально-

го состава лигнина по завершении варки, но этого недостаточно для решения обсуждаемой задачи.

Предложенный нами подход будет особенно результативен для тех способов варки, при которых функциональный состав лигнина заметно меняется, в частности, для кислородно-щелочного (КЩ). Данный способ варки близок к промышленной реализации благодаря изобретению оригинального варочного аппарата [10].

Существует целый ряд условий, без выполнения которых предложенный подход может быть практически полностью дискредитирован. В частности, неполную или даже ошибочную картину можно получить, если при изучении изменения функционального состава лигнина идти традиционным путем, исследуя только лигнин, выделенный из щелока. Это становится ясно, если рассмотреть причины, по которым одна часть лигнина на данный момент варки еще находится в составе древесного остатка, а другая уже перешла в раствор. Даже если перечень причин ограничить только неодинаковой доступностью лигнина в разных морфологических элементах древесной ткани, то легко предположить, что более доступный лигнин может подвергнуться более глубокому превращению. Если же еще учесть возможность превращения лигнина и после его перехода в раствор, то различие между лигнином древесного остатка (ЛДО) и лигнином щелока (ЛЩ) усугубляется. На рис. 1, а справедливость изложенного иллюстрируется на примере изменения содержания СООН-групп в первой половине КЩ варки.

Однако на заключительной стадии варки возможна обратная картина: остаточный, трудно удаляемый ЛДО может претерпеть более глубокие изменения, чем соответствующий ему ЛЩ. Это происходит, по-видимому, вследствие того, что его невозможно удалить из твердой фазы на предшествующих стадиях варки или он оказался прочно связанным с углеводами древесного остатка. На рис. 1, б это показано на примере изменения содержания СО-групп.

Упомянутые расхождения в содержании тех или иных функциональных групп в ЛЩ и ЛДО, соответствующих одной и той же стадии варки, могут иметь место не только по величине и характеру изменения (см. рис. 1, а и б), но даже по направленности, как это видно из кривых изменения содержания фенольных гидроксиллов (рис. 1, в).

Для получения более полных и правильных представлений о химизме делигнификации необходимо рассматривать совместно результаты изменения функционального состава ЛДО и ЛЩ. Только в этом

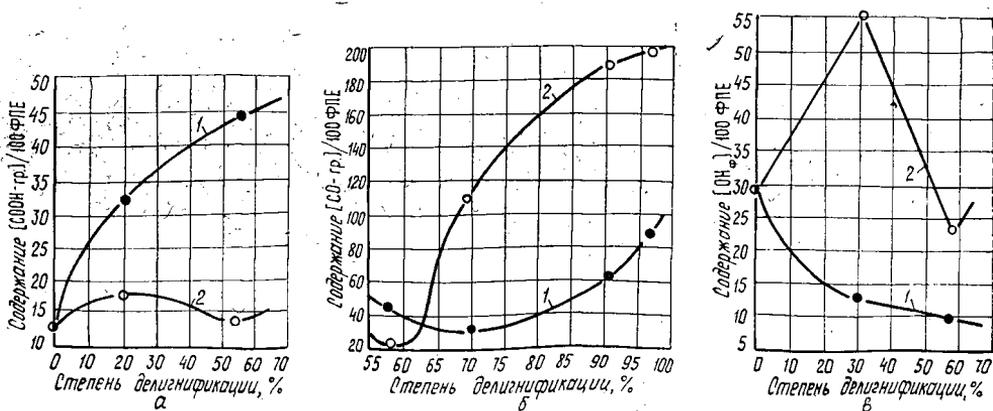


Рис. 1. Изменение при КЩ варке содержания СООН-групп (а), СО-групп (б), ОН-групп (в) в лигнинах щелока (1) и древесного остатка (2): а — ель; б, в — осина; а, в — первая половина процесса; б — вторая половина процесса

случае появляется возможность более ясно понять направленность превращения лигнина на данной стадии варки и наблюдать процесс превращения лигнина в развитии.

Еще одним важным условием, выполнение которого необходимо для корректной реализации предлагаемой методологии, является представительность исследуемых препаратов ЛДО и ЛЩ. Оно гарантируется главным образом правильным выбором методики выделения лигнина из древесных остатков и щелоков. В первом случае вопрос может быть решен при использовании известных способов выделения лигнина из древесины: получение лигнина Бьеркмана, диоксанлигнина (лигнин Пеппера) в атмосфере азота, современные варианты ферментативного гидролиза полисахаридов с выходом продукта 80...90 %. Вследствие частичного повреждения древесной ткани в древесном остатке выделение из него лигнина может быть осуществлено более полно и в более мягких условиях, чем из древесины. Поэтому можно ожидать и меньшего изменения функционального состава лигнина при его выделении. Причем различие между протолигнином и лигнином, выделенным из исходной древесины будет меньше еще и потому, что часть легкогидролизуемых связей, обычно расщепляемых в процессе ферментативного выделения лигнина из древесины (например некоторые простые бензилэфирные связи), в данном случае будет отсутствовать в ЛДО ввиду разрушения уже на данной стадии варки.

В исследованиях, иллюстрирующих положения настоящей работы, лигнин из древесных остатков выделяли в виде диоксанлигнина в атмосфере азота, очищенного от кислорода. При легком, относительно низкотемпературном ацидолизе, сопутствующем выделению диоксанлигнина, и при отсутствии кислорода исключается образование кетонов Гибберта и протекание процессов повышения молекулярной массы. Полученный препарат по функциональному составу и другим характеристикам практически не отличается от лигнина Бьеркмана, считающегося наиболее близким аналогом протолигнина.

Самостоятельной, весьма важной, а зачастую и достаточно сложной проблемой является получение представительных препаратов лигнина из щелоков различных стадий варки. Если для традиционных щелочных варок высаживание лигнина относительно легко осуществляется подкислением щелоков, то для варок, приводящих к осуществлению деструкции лигнина, в частности для КЩ варки, положение намного сложнее. В этом случае значительная часть ЛЩ приходится на долю относительно низкомолекулярных водорастворимых фракций, не высаживаемых даже в сильно кислой среде, или удаляемых при водной отмывке лигнина от низкомолекулярных продуктов его деструкции, углеводов и солей [5, 7]. Поэтому препараты лигнина, полученные из щелоков таких варок обычными способами, будут состоять преимущественно из относительно высокомолекулярных фракций, функциональный состав которых может существенно отличаться от состава ЛЩ в целом, причем не только количественно, но и даже качественно. Отличия возможны и по таким важным характеристикам, как степень конденсированности и ароматичности, загрязненность углеводами и солями и т. д. Выводы, сделанные на основе исследования таких препаратов и экстраполированные на весь ЛЩ, могут оказаться ошибочными. На рис. 2 сказанное выше иллюстрируется существенным различием не только в содержании $\text{СН}_3\text{О}$ -групп, но и в направленности его изменения в процессе КЩ варки, наблюдаемой при анализе кислотно-высаженных лигнинов и лигнинов, в которых сохранены низкомолекулярные фракции [8].

Предлагаемая методология (с привлечением данных об изменении в процессе варки также ряда других свойств лигнина), дополнившая

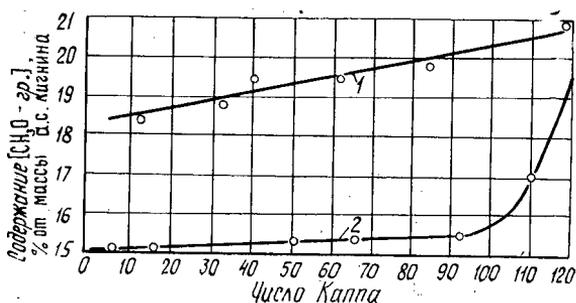


Рис. 2. Изменение при КЩ варке ели содержания СН₂О-групп в лигнине щелока: 1 — осаждение лигнина подкислением щелока до pH 1 в виде высокомолекулярной фракции; 2 — выделение лигнина без разделения на фракции в виде диоксанлигнина [8] с сохранением низкомолекулярных фракций

традиционные методы исследования химизма делигнификации, позволила из достаточно большого ряда реакций превращения и фрагментации лигнина, возможных при его окиснении в щелочной среде, определить те, которые реализуются в процессе КЩ варки и характеризуют основные ее стадии. Кроме того, выявлен ряд неизвестных ранее процессов [1, 9] и даны практические рекомендации по сокращению расхода кислорода на КЩ варку, позволяющие повысить выход целлюлозы и некоторые ее прочностные характеристики [2].

Методика эксперимента*

В качестве объекта исследования была выбрана одноступенчатая КЩ варка (щелочной агент — карбонат натрия) с понижающейся в течение всего варочного процесса щелочностью (все количество основания, участвующего в варке, содержится в исходном растворе). Это достаточно типичный вариант одноступенчатой КЩ варки, поскольку даже при более оптимальных вариантах с поддержанием постоянного значения pH (обычно находящегося в диапазоне pH 8...9) в течение большей части варки, начальная ее стадия все равно проходит при снижении щелочности от исходного значения pH 10...13 (в зависимости от вида щелочного агента) до вышеуказанной величины, поддерживаемой в дальнейшем неизменной введением в систему свежего раствора варочного агента.

Варки выполняли в батарейной качающейся установке, имеющей три стальных автоклава вместимостью по 860 мл, каждый из которых снабжен автономным электрообогревателем. Древесный материал — стружка 15 × 20 (0,5...0,8) мм. Исходный раствор содержал 10 г/л Na₂CO₃, гидромодуль варки 20, продолжительность подъема 40 мин до температуры варки (160 ± 0,5) °С, продолжительность варки при конечной температуре зависела от требуемой степени делигнификации древесного остатка, исходное давление кислорода 1,47 МПа (кислород и варочный раствор подавали в автоклавы однократно перед началом нагрева), свободный объем автоклава заполнен кислородом на 40 %.

Лигнин из древесины и древесных остатков выделяли по Пепперу [11] в атмосфере очищенного азота. Препараты лигнина из щелоков получали по разработанной нами методике, целесообразной для любых варок, сопровождающихся заметной деструкцией лигнина [8].

В препаратах лигнина метоксилы определяли по Цейзелю — Фибеку — Шваппаху, карбонилы — оксимированием при 80 °С, карбоксилы — метилированием диазометаном с последующим омылением сложных метиловых эфиров, фенольные группы — методом дифференциальной ионизационной УФ-спектроскопии по Б. Д. Богомолу, Г. Б. Штрейсу и Е. Д. Гельфанду [3], несколько модифицированным нами,

* В экспериментах принимал участие О. В. Шагаев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э. И., Шагаев О. В. Взаимосвязь изменения функционального состава лигнина и делигнификации в процессе кислородно-щелочной варки целлюлозы // Тез. докл. 7-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина—Рига, 1987.— С. 94—97. [2]. Гермер Э. И., Шагаев О. В. Экологически безопасный кислородно-щелочной способ варки: повышение прочностных свойств и выхода полуфабриката при сокращении расхода кислорода // Бум. пром-сть.—1989.—№ 2.— С. 8—9. [3]. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных.—Рига, 1987.— 230 с. [4]. Зильберглейт М. А., Резников В. М. Принципы кинетической оценки превращений лигнина в химических реакциях // Химия древесины.—1988.— № 6.— С. 62—68. [5]. Изменение химического состава щелоков кислородно-щелочной варки древесины. 2. Групповой состав эфиринозвлекаемых соединений / Л. Н. Петрушенко, С. А. Медведева, В. А. Бабкин и др. // Химия древесины.—1980.—№ 1.— С. 71—74. [6]. Кокоревич А. Г., Гравитис Я. А., Озоль-Калнин В. Г. Развитие склейлинового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина. Лигнин как фрактальный объект (Обзор) // Химия древесины.—1989.—№ 1.— С. 3—24. [7]. Пасечник Н. И., Грушенко М. М. Методика выделения лигнина из щелоков кислородно-щелочной делигнификации // Химия древесины.—1980.—№ 4.— С. 111—112. [8]. Шагаев О. В., Гермер Э. И. Изучение кислородно-щелочного лигнина. 4. Получение представительных препаратов лигнина из щелоков // Химия древесины.—1991.—№ 1.— С. 81—86. [9]. Germer E. I., Shagaev O. V. Conversion of lignin in a process of real oxygen-alkaly pulping // 5-th Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.—Raleigh, NC, USA, 1989.—Poster sessions.—P. 71—82. [10]. Oxygen-alkaly delignification of wood / L. O. Joffe, Yu. S. Ivanov, Yu. P. Vorobyev и др. // Pulp and Paper International.—1989.—N 12.—P. 50—52. [11]. Pepper I. M., Baylis P. E. T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxanewater medium // Can. J. Chem.—1959.—Vol. 37.—P. 1241—1248. [12]. Yan I. F. Kinetics of delignification: a molecular approach // Science.—1982.—Vol. 215, N. 4538.—P. 1390—1392.

Поступила 24 января 1992 г.

УДК 541.64 : 543.42

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. И. КОРШУНОВА, В. В. ГЛУХИХ, С. А. ОРЛОВ,
В. М. БАЛАКИН

Уральский лесотехнический институт

В производстве древесных композиционных материалов во всем мире широко используют связующие на основе термореактивных карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО). Изделия из них имеют высокий уровень выделения токсичного формальдегида и неудовлетворительную устойчивость к термогидролитической деструкции.

Известно, что на свойства полимерных композитов значительное влияние оказывает структура отвержденного полимера, которая, в свою очередь, зависит от химического строения исходных компонентов, направления и скоростей реакций отверждения связующего.

Установлено [1], что использование для отверждения КФО вместо хлористого аммония (ХА) реагента ОХА, выпускаемого Нижнетагильским ПО Уралхимпласт (ТУ 6-00-5651766-2—88) и содержащего до 5 % мас. полиэтиленполиаминов, позволяет изготавливать древесностружечные плиты и фанеру пониженной токсичности.

Цель данной работы — изучить структуры продуктов отверждения промышленных образцов КФО в композиции с ХА и реагентом ОХА методом ИК-спектроскопии.

При исследовании использовали промышленные образцы наиболее широко применяемых в производстве древесностружечных плит и фа-