

УДК 634.0.861.16:547.992

М. А. Зильберглейт, Т. В. Корнейчик, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

6. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УКСУСНОКИСЛЫХ ЛИГНИНОВ¹

Делигнификация древесины водными растворами уксусной кислоты сопровождается переходом в раствор деструктурированного лигнина, являющегося побочным продуктом процесса. Систематическое и детальное исследование его физических и химических свойств необходимо как для целенаправленного поиска путей его утилизации, так и для выполнения ряда технологических расчетов, коль скоро эти пути будут определены.

В настоящей работе были исследованы различные физические свойства уксуснокислых лигнинов (УКЛ), полученных при варке древесины хвойных (ель, сосна, лиственница) и лиственных (осина, береза) пород.

Древесину делигнифицировали водными растворами уксусной кислоты концентрацией 60, 75, 90% об., в течение 3 ч, при температуре 175°C (хвойные породы) и 160°C (лиственные породы).

Уксуснокислые лигнины высаживали из варочного раствора путем его разбавления пятикратным количеством воды. Высаженный лигнин отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили сначала при комнатной температуре, а затем в вакуум-эксикаторе над свежепрокаленным СаСl₂. УКЛ представляют собой окрашенные порошки (цвет от светло-коричневого до темно-коричневого).

Таблица 1
ВЫХОД ЛИГНИНА В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Образец лигнина*	Выход, %	
	от а.с.д.	от полученной целлюлозы
Температура варки 175°C		
ЛС-60	8,0	17,1
ЛС-75	16,8	39,9
ЛС-90	21,4	45,8
ЛЕ-60	8,6	17,2
ЛЕ-75	16,0	37,7
ЛЕ-90	17,8	36,8
ЛЛ-75	16,2	36,6
Температура варки 160°C		
ЛО-60	13,6	25,5
ЛО-75	17,6	35,2
ЛО-90	15,7	31,4
ЛБ-60	14,0	26,1
ЛБ-75	18,4	31,7
ЛБ-90	16,4	19,4

* Условные обозначения: ЛС — лигнин сосны, ЛЕ — лигнин ели, ЛЛ — лигнин лиственницы, ЛО — лигнин осины, ЛБ — лигнин березы; цифра обозначает концентрацию СН₃СООН.

Полученные данные показывают (табл. 1), что выход уксуснокислого лигнина зависит не только от породы древесины, но и от концентрации уксусной кислоты, используемой для делигнификации. Поскольку делигнифицировать древесину хвойных пород 60%-ными растворами уксусной кислоты очень трудно, выход УКЛ получается минимальным (8,0—8,6% от а.с.д., или 30,7—32,4% от лигнина Класона). Лиственные породы делигнифицируются легче, поэтому выход лигнина осины и березы выше (13,6 и 14,0% от а.с.д., 62,4 и 71,0% от лигнина Класона). Наиболее высок выход хвойных лигнинов, выделенных

¹ Сообщение 5 см. [1].

90%-ной уксусной кислотой, самый высокий выход лиственных лигнинов достигается при использовании 75%-ной кислоты. Из данных таблицы следует также, что если для делигнификации древесины применять уксусную кислоту концентрацией 75—90%, то на 1 т целлюлозы можно получить 370—450 кг хвойного или 250—300 кг лиственного лигнина.

Так как сульфатный лигнин древесины уже нашел практическое применение, здесь и далее мы считаем необходимым проводить сравнение уксуснокислого лигнина и сульфатного. В то же время УКЛ в отличие от сульфатного лигнина является продуктом ацидолиза природного лигнина, поэтому представляет интерес сравнение его свойств с наиболее исследованным аналогичным продуктом — диоксанлигнином.

Как видно из табл. 2, плотность образцов УКЛ колеблется от 1,269 до 1,309 г/см³, удельный объем образцов — от 0,761 до 0,788 см³/г, коэффициент удельного преломления уксуснокислых лигнинов — от 1,613 до 1,692, а коэффициент удельной рефракции — от 0,473 до 0,535 см³/г. При рассмотрении перечисленных свойств уксуснокислых лигнинов обнаруживается любопытная закономерность. Лигнины, полученные при использовании в качестве реагента 75%-ной уксусной кислоты, характеризуются наиболее высокими значениями коэффициента преломления и удельной рефракции, обладают меньшей плотностью и соответственно большим удельным объемом, чем лигнины, выделенные 60%-ной и 90%-ной кислотой. В последующих сообщениях мы покажем, что исключительность Л-75 проявляется и в других свойствах. Уместно также отметить, что и процесс делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой по ряду показателей является предпочтительным [2, 3], поэтому в данной работе рассматриваются в основном физические свойства Л-75.

Свойства многих бинарных растворителей не аддитивны, что принято объяснять наличием межмолекулярного взаимодействия между их компонентами [4]. Водные растворы уксусной кислоты не являются исключением. Многочисленные данные [5, 6] о свойствах водных растворов уксусной кислоты свидетельствуют, что наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия в растворах уксусной кислоты наблюдаются при ее концентрации 65—75% мас. По-видимому, это следует учитывать при объяснении отклонения свойств Л-75 от свойств других лигнинов.

Существует мнение [7], что лигнины лиственных пород должны иметь меньшую плотность, чем лигнины хвойных пород, ввиду меньшего количества метоксильных групп в последних. Как видно из табл. 2, в случае УКЛ различий по описанным показателям между лиственными и

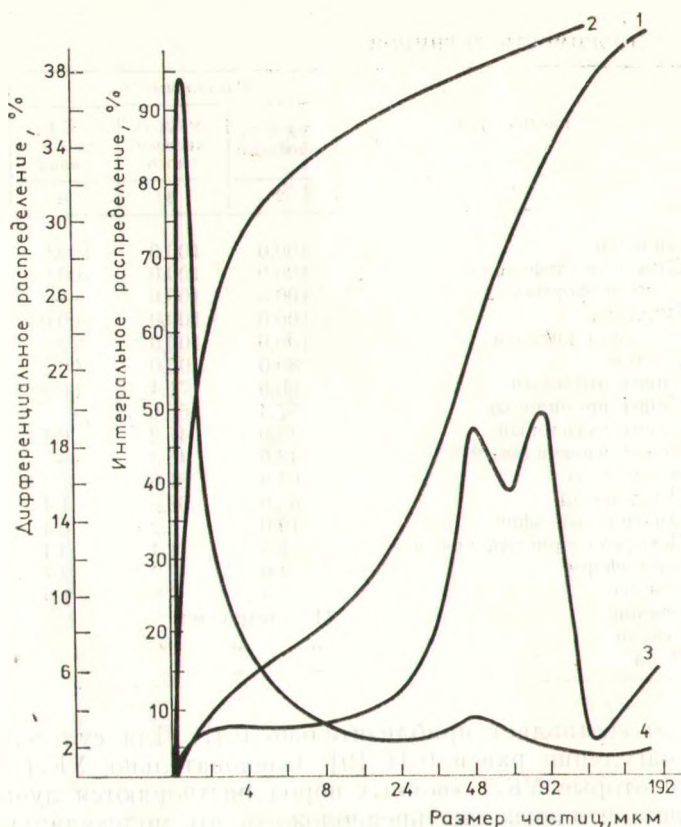
Таблица 2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УКСУСНОКИСЛЫХ ЛИГНИНОВ

Образец лигнина*	Плотность, г/см ³	Удельный объем, см ³ /г	Коэффициент преломления n_D^{20}	Удельная рефракция по Гладстону и Далою, см ³ /г
ЛС-60	1.2698	0.7876	1.6618	0.5214
ЛС-75	1.2693	0.7878	1.6796	0.5352
ЛС-90	1.2770	0.7831	1.6472	0.5069
ЛЕ-60	1.3039	0.7611	1.6649	0.5061
ЛЕ-75	1.2723	0.7860	1.6748	0.5304
ЛЕ-90	1.3059	0.7611	1.6683	0.5118
ЛО-60	1.2988	0.7699	1.6134	0.4723
ЛО-75	1.2719	0.7862	1.6673	0.5226
ЛО-90	1.2875	0.7766	1.6547	0.5085
ЛБ-60	1.3087	0.7641	1.6918	0.5286
ЛБ-75	1.2941	0.7727	1.6911	0.5340
ЛБ-90	1.3038	0.7669	1.6429	0.4931

* Условные обозначения те же, что и в табл. 1.

Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения дисперсионных частиц лигнина по их размерам (1, 3) и по поверхности (2, 4).



хвойными лигнинами не существует. Из сравнения значений плотности и коэффициентов преломления уксуснокислых лигнинов с соответствующими значениями этих показателей для сульфатного (хвойный — 1,29; 1,33 г/см³ [8], $n_D^{20}=1,635$ [8], удельный объем 0,704 см³/г [9]) и диоксанлигнина ($\rho=1,33; 1,39; 1,36$ г/см³ [10]) видно, что разница между этими показателями незначительна.

Данные, представленные на рис. 1, показывают, что основную массу частиц елового лигнина после его ультразвуковой обработки по весу составляют частицы размером от 48 до 96 мкм, а по поверхности — частицы размером от 1 до 4 мкм.

Как видно из табл. 3, растворимость листового УКЛ в органических растворителях несколько выше растворимости хвойного лигнина. Из сопоставления данных граф 2 и 3 с данными графы 4 следует, что в ряде растворителей (бутиловый спирт, дихлорэтан, диэтиловый эфир) УКЛ растворяется лучше, чем сульфатный лигнин.

Данные о растворимости уксуснокислого лигнина хорошо коррелируют с эмпирическими выводами Шурха относительно способности растворителей растворять лигнин. Нами, кроме того, обнаружена корреляция между акцепторными числами апротонных растворителей [11] и растворимостью лигнина. Растворители, имеющие акцепторное число 9—16, в большинстве случаев хорошо растворяют УКЛ. Для протонных растворителей подобная зависимость отсутствует, в частности, при равных значениях акцепторного числа для воды и уксусной кислоты растворимость лигнина в воде 0,0%, а в уксусной кислоте 100%.

Лигнины, выделенные уксусной кислотой разной концентрации, различаются порогом коагуляции. Так, при коагуляции из уксусной кислоты водой лигнинов сосны и ели порог коагуляции для препаратов Л-90 составляет 0,27—0,32, для препаратов Л-60 0,47—0,48. Для листовых лигнинов значение порога коагуляции практически не зависит от концентрации варочного реагента, и для всех препаратов лигнина

РАСТВОРИМОСТЬ ЛИГНИНОВ

Растворитель	Растворимость, %			Параметр растворимости по Гильдебранту	Акцепторное число растворителя (вычисленное)
	УКЛ-75 хвойного	УКЛ-75 лиственного	сульфатного лигнина		
1	2	3	4	5	6
Диоксан	100,0	100,0	100,0	10,4	10,8(6,0)
Диметилсульфоксид	100,0	100,0	100,0	13,4	19,3(17,6)
Диметилформамид	100,0	100,0	—	12,0	16,0(16,1)
Пиридин	100,0	100,0	100,0	10,7	14,2(11,5)
Уксусная кислота	100,0	100,0	92,7	12,6	52,9(25,7)
Ацетон	89,0	96,0	90,3	10,0	12,5(14,0)
Спирт этиловый	66,0	71,4	66,9	12,7	31,7(26,6)
Спирт пропиловый	57,4	66,0	—	11,9	37,3(25,0)
Спирт бутиловый	45,0	47,2	30,1	11,4	36,8(24,4)
Спирт изоамиловый	48,0	45,3	—	10,9	—
Этилацетат	64,0	81,0	—	9,1	9,3(8,4)
Дихлорэтан	63,0	63,6	1,1	9,1	16,7(13,6)
Диэтиловый эфир	19,0	16,2	6,4	7,4	3,9(4,2)
Четыреххлористый углерод	1,3	1,4	3,4	8,6	—
Хлороформ	4,0	6,2	2,7	9,3	23,1(10,0)
Бензол	3,2	7,6	1,9	9,2	8,2(4,1)
Бензин	Не растворяет			7,3	—
Гексан	**	**	—	—	0
Вода	**	**	—	23,4	54,8(41,0)

оно составляет приблизительно 0,47. Для сульфатного лигнина порог коагуляции равен 0,34 [9]. Следовательно, УКЛ лиственных пород и некоторые УКЛ хвойных пород растворяются лучше сульфатного лигнина, что позволяет предположить, что молекулярные массы УКЛ ниже, чем у сульфатных лигнинов.

Измерение теплоты растворения препаратов лигнина в диоксане показало, что процесс является экзотермической реакцией, причем теплота растворения составляет для ЛЕ 25,1—28,7 Дж/г, для ЛС 19,8—24,0 Дж/г, для ЛО 30,9—34,1 Дж/г, для ЛБ 29,6—30,4 Дж/г. Для диоксанлигнина и сульфатного лигнина были найдены значения 50,4 и 75,0 Дж/г соответственно [12]. Такое резкое различие результатов, возможно, связано с разной методикой эксперимента.

Полученные данные свидетельствуют о высокой адсорбционной способности Л-75 (рис. 2). Изотерма сорбции по классификации Брунауэра соответствует IV типу изотерм, характерных для сорбции газов на твердой поверхности [13]. Наличие такого типа изотермы сорбции паров воды на УКЛ указывает на полимолекулярный механизм адсорбции. Кроме того, сорбция паров воды на лигнине сопровождается капиллярной конденсацией, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на кривой сорбции. Максимальная сорбционная активность УКЛ составляет 12—14%.

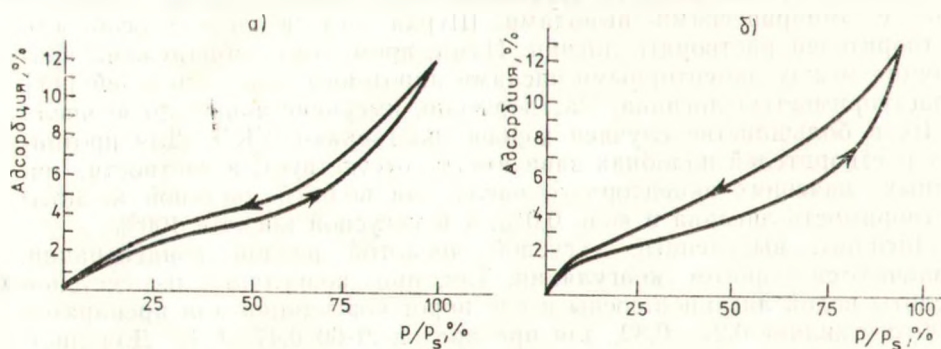
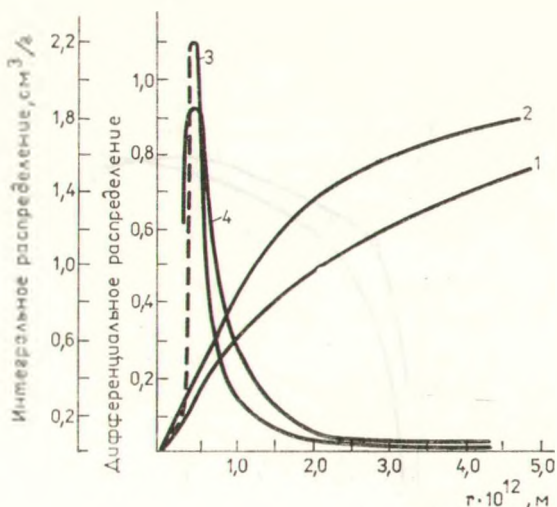


Рис. 2. Адсорбция (десорбция) паров воды на хвойном (а) и лиственном (б) лигнине.

Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор хвойного (1, 3) и листовного (2, 4) лигнина по радиусу.



Лиственные лигнины характеризуются более широким распределением пор лигнина по радиусу, причем основной сорбционный объем для хвойных УКЛ приходится на поры размером от 1 до 10 нм, а для листовных от 1 до 15 нм (рис. 3). По данным авторов работы [14], максимальная сорбционная активность сульфатного лигнина не превышает 5%, а основной сорбционный объем составляют поры диаметром от 1 до 3 нм.

Таким образом, УКЛ являются препаратами, обладающими более высокими сорбционными свойствами по отношению к парам воды, чем сульфатный лигнин.

Нами установлено, что для уксуснокислых лигнинов при относительном давлении p/p_s от 5 до 60% соблюдается прямолинейная зависимость

в координатах $\frac{p}{a(p_s - p)} - \frac{p}{p_s}$. Это позволяет применить теорию БЭТ

к расчету некоторых показателей процесса адсорбции — количества адсорбированного пара, необходимого для покрытия адсорбента мономолекулярным слоем a_m , константы, характеризующей теплоту адсорбции k , и степени заполнения поверхности лигнина $(1 - \frac{S_0}{S})$. Рассчитанные значения представлены в табл. 4. Здесь же приведены значения удельной поверхности лигнинов, вычисленные по изотермам адсорбции [15]. Как видно из полученных данных, листовный УКЛ обладает несколько более высокой сорбционной активностью, чем хвойный УКЛ и сульфатный лигнин.

Принято считать, что лигнины древесины гидрофобны. Между тем известно, что характеристикой, по которой твердую поверхность следует относить к гидрофильной или гидрофобной, является краевой угол смачивания. Образцы УКЛ, исследованные нами, обладают гидрофильными свойствами, так как предельный угол смачивания составляет 57—60°, а работа адгезии составляет $111,5 \cdot 10^3 - 108,2 \cdot 10^3$ Дж/м².

Таблица 4

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЯ БЭТ

Образец	a_m , %	k	$1 - \frac{S_0}{S}$, %	$S_{уд}$, м ² /г
УКЛ хвойный	2,5	8,0	74,0	88,2
УКЛ листовный	2,1	23,5	84,0	74,3
Сульфатный лигнин [13]	1,4	6,5	72,0	—

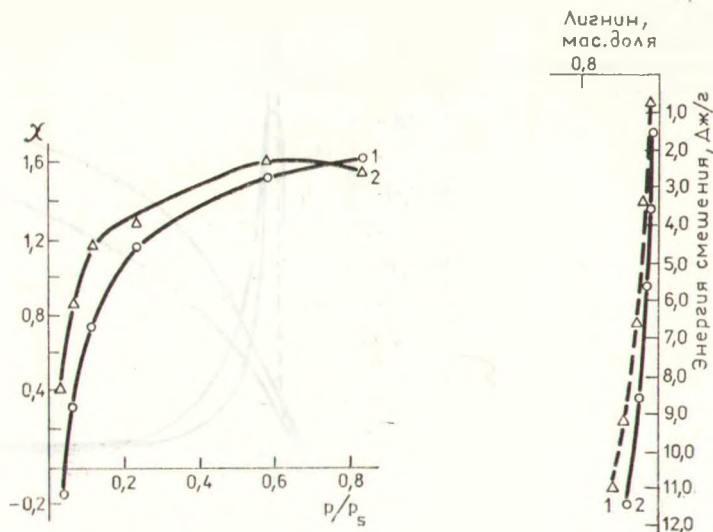


Рис. 4. Изменение параметра Флори—Хаггинса χ в зависимости от относительного давления паров воды для лиственного (1) и хвойного (2) лигнина.

Рис. 5. Изменение свободной энергии смешения системы лигнин—вода для хвойного (1) и лиственного (2) лигнина.

Чтобы дополнительно охарактеризовать гидрофильность уксуснокислых лигнинов, мы использовали уравнение Флори—Хаггинса для обсчета изотерм адсорбции [16, с. 388]. Представленные на рис. 4 зависимости параметра Флори—Хаггинса χ от относительного давления паров воды и изменение свободной энергии смешения системы лигнин—вода (рис. 5) свидетельствуют о том, что лиственный уксуснокислый лигнин более гидрофилен, чем хвойный.

Плотность образцов лигнина определяли флотационным методом по [17], коэффициент преломления по методике [18]. Распределение частиц по размерам и по поверхности определяли на ультразвуковом грануляторе 715 Е-361, порог коагуляции — титрованием водой раствора лигнина в уксусной кислоте концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ г/л [19]. Теплоту растворения лигнина в диоксане измеряли на калориметре адиабатического типа конструкции Белоусова—Полпера. Изотермы сорбции паров воды лигнином снимали по [13], краевой угол смачивания определяли по [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильбергейт М. А., Симхович Б. С., Даль И. С., Боровская Л. А., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 5. Химический состав уксуснокислых целлюлоз. — Химия древесины, 1987, № 3, с. 78—81.
2. Симхович Б. С., Зильбергейт М. А., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 1. Делигнификация древесины хвойных пород. — Химия древесины, 1986, № 3, с. 34—38.
3. Зильбергейт М. А., Симхович Б. С., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 2. Делигнификация древесины лиственных пород. — Химия древесины, 1986, № 3, с. 39—42.
4. Шахпоронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956. 508 с.
5. Фролов Г. М., Шабуров М. А. Производство уксусной кислоты. М., 1978. 238 с.
6. Белоусов В. П., Марачевский А. Е. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.
7. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М., 1977. 240 с.
8. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 399 с.
9. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг. Пер. с англ. М., 1975. 623 с.

10. *Brauns F. E.* The chemistry of lignin. N. Y., 1952. 804 p.
11. *Шмид Р., Сапунов В. И.* Неформальная кинетика. М., 1985. 263 с.
12. *Пилюгина Л. Г., Васильева Т. М., Мищенко К. П.* О возможности применения калориметрического метода исследования при взаимодействии лигнина с органическими растворителями. — В кн.: Современные методы исследования в химии лигнина. Архангельск, 1970, с. 93—98.
13. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М., 1983. 215 с.
14. *Понькина Н. А., Васильева Т. М., Мищенко К. П.* Сравнение сорбционной активности технических образцов лигнина и лигнина Бьёркмана по отношению к парам воды. — Журн. прикл. химии, 1973, с. 1853.
15. *Бобровский А. П., Батмаков И. А., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.* Структурные характеристики целлюлозы, обработанной оксидом азота (IV). — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, вып. 3, с. 39.
16. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М., 1966. 536 с.
17. Практикум по технологии переработки пластических масс / Под ред. В. М. Виноградова и Г. С. Головкина. М., 1980. 240 с.
18. *Wigand E., Veith H.-J.* Über die Bestimmung des Brechungsindex von Polymeren aus Messungen ihres Brechungsincrements. — Plaste und Kautschuk, 1969, N 9, S. 671.
19. *Шатенштейн Л. Н.* Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового определения полимеров. М.—Л., 1964. 188 с.
20. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина. Л., 1984. 392 с.

Поступило 10 VII 1986