

Общая организация работ и учета может быть следующей. Стационарные или нестационарные направляющие устанавливаются на участке выгрузки пачек из воды под углом  $\alpha$  к горизонту, который должен быть больше или равным  $\alpha_3$ . К пачкам крепят конечный выключатель для сигнализации о нахождении пачки и включения фиксирующей сопротивляющей перемещению аппаратуры. При формировании штабеля первые пачки подтягивают к гидрлотку и раскрывевают для определения масштабных коэффициентов. Поскольку углы  $\alpha$  и  $\beta$  и коэффициенты трения  $f_1$  и  $f_2$  постоянны для конкретных условий работы, то несложно вычислять коэффициенты  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  и определять фактические объемы выгружаемой древесины по нагружению каната. В настоящее время аппаратура, разработанная ЦНИИлесосплава, обеспечивает беспроводную передачу сигналов от тензодатчиков в приемное устройство с их фиксацией.

УДК 547.992.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТРОПИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

В. В. НЕКРАСОВ, И. В. НЕКРАСОВА

Архангельский лесотехнический институт

При исследовании растворов сульфатного лигнина (СЛ) установлена определенная корреляция между энергией активации вязкого течения и степенью сольватации [3—5]. Общая закономерность сводится к следующему: с ростом энергии активации степень сольватации СЛ убывает.

В настоящей работе определены плотность ( $\rho$ ), вязкость ( $\eta$ ) и скорость распространения ультразвука ( $U$ ) для СЛ в диметилформамиде (ДМФ), 1,4-диоксане (Д), диметилсульфоксиде (ДМСО), тетрагидрофуруриловом спирте (ТГФС), метилцеллюльозе (МЦ), этиленгликоле (ЭГ).

Исследования проведены на растворах промышленного СЛ, очищенного по методике [6], с массовыми концентрациями от 0 до 8 % в интервале температур от 20 до 80 °С. Плотность определяли пикнометром, вязкость — вискозиметром Оствальда, в котором время истечения растворителя при 80 °С было не менее 80 с. Скорость распространения ультразвука находили на комплексной установке при частоте 1,8 МГц с точностью до 0,5 % [5].

Из шести растворителей с двумя (ТГФС, МЦ) наблюдали небольшие аномалии. Для установления причин аномалий мы воспользовались положением [8, 9] о том, что на состоянии макромолекул лигнина в растворах заметное влияние оказывает структура растворителя.

О структуре растворителей и растворов можно судить по величине энтропии активации вязкого течения. В основу исследования энтропии активации вязкого течения положен закон Френкеля — Эйнинга

$$\eta = A \exp[-\Delta S/R] \exp[(\Delta H/R)(1/T)], \quad (1)$$

где  $A$  — коэффициент;  
 $\Delta S$  — энтропия активации вязкого течения;  
 $\Delta H$  — энтальпия активации вязкого течения;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная;  
 $T$  — абсолютная температура.

Коэффициент  $A$  оценивали из соотношения [7]

$$A = N_A h / V_\mu.$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро;  
 $h$  — постоянная Планка;  
 $V_\mu$  — мольный объем.

Принимая для чистых растворителей при 20 и 80 °С  $A = 10^{-6}$  Па·с, что соответствует вязкости при  $T \rightarrow \infty$  в газообразном состоянии, выражение (1) после логарифмирования представим в виде линейного уравнения:

$$\ln(\eta/A) = -\Delta S/R + (\Delta H/R)(1/T).$$

Обозначив  $b = -\Delta S/R$  и  $c = \Delta H/R$  и используя стандартную программу метода наименьших квадратов на ЭВМ «Искра 1256», определили коэффициенты  $b$  и  $c$ . Результаты расчетов представлены в таблице. Данные по сольватации при 20 °С взяты из работы [5].

Растворитель	$\mu$	$b_1$	$b_2$	$b_8$	$\frac{\Delta b}{\Delta \omega}$	$h_2^{20}$	$h_8^{20}$	$\Delta h^{20}$	$\frac{\Delta h}{\Delta \omega}$
ДМФ	73,1	17,1	21,7	41,7	3,3	0,835	0,782	0,053	0,883
Д	88,1	30,3	36,7	71,8	5,9	0,608	0,571	0,037	0,617
ДМСО	78,0	63,1	79,8	158	13,0	0,445	0,417	0,028	0,467
ТГФС	102	186	233	463	38,3	0,585	0,550	0,035	0,583
МЦ	76,1	414	525	1 005	80,0	0,783	0,745	0,038	0,633
ЭГ	62,1	773	840	1 320	80,0	0,323	0,303	0,020	0,333

В таблице введены следующие обозначения:

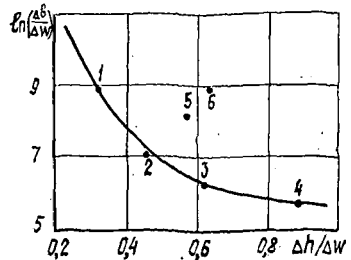
- $\mu$  — молярная масса;  
 $b_1, b_2, b_8$  — коэффициенты для растворов СЛ с массовыми концентрациями 1, 2 и 8 % соответственно;  
 $\Delta b / \Delta \omega$  — изменение энтропии при изменении концентрации раствора на 1 % (удельная энтропия),

$$\Delta b / \Delta \omega = (b_8 - b_2) / \Delta \omega = [(-\Delta S/R)_8 - (-\Delta S/R)_2] / [(8 - 2) 10^{-2}];$$

$h_2^{20}, h_8^{20}$  — сольватации при 20 °С для растворов СЛ с массовыми концентрациями 2 и 8 % соответственно;

$\Delta h / \Delta \omega$  — изменение сольватации СЛ при изменении концентрации раствора на 1 % (удельная сольватация).

Зависимость  $\ln(\Delta b / \Delta \omega)$  от удельной энтропии растворов СЛ: 1 — в ЭГ; 2 — в ДМСО; 3 — в Д; 4 — в ДМФ; 5 — в ТГФС, 6 — в МЦ



Как видно из рисунка, для четырех растворителей (точки 1—4) с ростом  $\Delta h / \Delta \omega$  величина  $\ln(\Delta b / \Delta \omega)$  монотонно убывает. Из этой зависимости выпадают значения для растворителей ТГФС и МЦ. Наибольшее значение энтропии в растворителях, молекулы которых содержат группы —ОН: ТГФС и МЦ по одной, а ЭГ — две.

Определенный интерес представляет сравнение энтропии вязкого течения в ДМФ и ДМСО, содержащих группы  $>C=O$  и  $>S=O$  соответственно. Из данных таблицы видно, что энтропия для ЛС в ДМСО в 3,7 раза ниже, чем в ДМФ, а удельная сольватация в ДМФ почти в 2 раза больше, чем в ДМСО.

Резкое различие энтропий вязкого течения растворителей (и растворов) связано с различной энергией взаимодействия молекул, а в растворах это взаимодействие обусловлено способностью образования водородных связей акцепторами протонов. Энергия связи для группы  $>C=O$  в кетонах составляет 653 кДж/моль, а для группы  $>S=O$  — 385 кДж/моль [2], т. е. чем больше энергия связи акцептора в группе, тем ниже энтропия вязкого течения растворителя (и раствора).

Представляет интерес сравнить энтропии еще двух растворителей: МЦ и ТГФС, имеющих по одной группе —ОН и по одному акцептору протонов. Величина энтропии в МЦ больше, чем в ТГФС в 2,2 раза. Это различие обусловлено положением кислорода в указанных молекулах. Сопоставляя энтропии, можно утверждать, что энергия взаимодействия атома кислорода в ТГФС значительно больше, чем в МЦ, а удельная сольватация макромолекул СЛ в МЦ в 1,5 раза больше, чем в ТГФС.

### Выводы

1. Наибольшее значение энтропии вязкого течения наблюдается в растворителях, содержащих доноры протонов (группы —ОН).
2. Энтропия выше в тех растворителях, молекулы которых имеют акцепторы протонов с меньшей энергией связи ( $=O$ ).
3. На величину энтропии вязкого течения влияет положение —O— в молекуле: чем доступнее —O—, тем ниже энтропия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние природы растворителя на удельные объемы сульфатного лигнина / В. В. Некрасов, М. М. Рюмина, К. П. Червяткина // Лесн. журн.—1976.— № 3.—

С. 119—121.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Радвели.— Л.: Химия, 1967.—182 с. [3]. Некрасов В. В., Некрасова Н. В. Исследование энергии активации вязкого течения в растворах сульфатного лигнина // Лесн. журн.—1980.—№ 3.—С. 86—90.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Некрасов В. В. Связь энергии активации вязкого течения растворителя с мольной сольватацией сульфатного лигнина в растворах // Лесн. журн.—1977.—№ 3.—С. 97—100.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Некрасов В. В., Соколов О. М., Боховкин И. М. О сольватации сульфатного лигнина в некоторых органических растворителях // Лесн. журн.—1975.—№ 2.—С. 114—117.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Опыт промышленного получения сульфатного лигнина по непрерывной технологии / Б. Д. Богомолов, П. П. Тиранов, О. М. Соколов и др. // Тр. АЛТИ.—1972.—Вып. XXXII.—С. 3—9. [7]. Тагер А. А. Физико-химия полимеров.— М.: Химия, 1968.—536 с. [8]. Lindberg J. J. Studies of the Physico Chemical Properties of Thioglignins and Related Compound // Paperi ja Puu.—1955.—Vol. 37, N 5.—P. 206—208. [9]. Lindberg J. J. Solubility and Hydrogen Band Formation of Lignins // Paperi ja Puu.—1960.—Vol. 42, N 4 a.—P. 193—196.

УДК 547.992.3

## ДЕЙСТВИЕ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ НА ДРЕВЕСИНУ ПРИ НАГРЕВАНИИ

С. Н. ГАМИДУЛЛАЕВ, Н. Е. РИХТЕР, А. А. ЛЕОНОВИЧ,  
С. Ю. СОЛОВЬЕВА, Э. И. ЧУПКА

Ленинградская лесотехническая академия  
ВНПОбумпром

Щелочная делигнификация сопровождается окислительно-восстановительными процессами с участием как лигнина, так и полисахаридов. Эффективным методом их изучения является хемилюминесценция, позволяющая непрерывно регистрировать свечение в условиях, приближающихся к процессам варки [7].

Этим методом мы исследовали влияние нейтрализованной пирогенной водорастворимой смолы — поверхностно-активной лесохимической добавки (ЛХД) на процесс делигнификации древесины. ЛХД представляет собой смесь различных фенолов и алкилфенолов в виде Са- и Na-фенолятов (25...20%), Са- и Na-солей карбоновых кислот, оксикислот и фенолоксилот (40%), левоглюкозана (20...25%). Поскольку ЛХД улучшает процесс делигнификации [3], представлялось целесообразным установить характер ее действия на основные компоненты древесины. Окислительные превращения, протекающие по радикальному механизму с образованием и распадом пероксидных и гидропероксидных соединений, сопровождаются разгоранием хемилюминесценции [2]. В случае, если ЛХД выступает в качестве антиоксиданта, можно ожидать, что введение ее при щелочной обработке древесины будет сопровождаться тушением. Однако следует учитывать, что ЛХД при контакте со щелочью подвергается окислению по аналогичному механизму с генерацией сверхслабого свечения. Это потребовало установления интервала концентрации ЛХД, в котором интенсивность свечения не осложнялась бы концентрационным тушением.

Для хемилюминесцентного исследования в качестве объектов использовали опилки древесины березы, диоксанлигнин и холоцеллюлозу, полученную с перуксусной кислотой. Образцы обрабатывали 1 М NaOH при гидромодуле 1:25 для древесины и 1:100 для ее компонентов. Эксперимент проводили при 60 °С на хемилюминесцентной установке [5]. При дальнейшем увеличении температуры окислительные процессы резко ускоряются, сохраняя тенденцию изменения в реальном процессе щелочной делигнификации, но затрудняя наблюдение за экспериментом [6].

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности хемилюминесценции ( $I$ ) от массовой концентрации ЛХД ( $C$ ) в растворе 1 М NaOH. Оказалось, что в интервале от 0 до 2 г/л наблюдается линейное возрастание  $I$ , от 2 до 3,2 г/л она достигает максимума, за пределами этих значений происходит обусловленное концентрационным тушением монотонное снижение интенсивности хемилюминесценции. Поэтому, с учетом гидромодуля и изучаемых значений расхода ЛХД, в качестве рабочей концентрации выбран интервал от 0 до 2 г/л. Следовательно, представляется возможным изучать процесс тушения хемилюминесценции в присутствии добавки ЛХД, когда ингибирующее действие оказывается значительно существеннее собственного ее свечения.

Как видно из рис. 2, добавка ЛХД при щелочной обработке древесины, несмотря на собственное свечение, интенсивно тушит хемилюминесценцию. Учитывая то обстоятельство, что график, отображающий сдвиг интенсивности хемилюминесценции в за-