

Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы // Учеб. пособие для вузов.— М.: Экология, 1991.— 320 с. [5]. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз.— М.: Лесн. пром-сть, 1972.— 440 с. [6]. Deineko I. P., Nikitina O. V. Delignification of wood in low-molecular-weight alcoholic media // TAPPI J.— 1992.— Vol. 75, N 9.— P. 136—140. [7]. Delignification by oxygen in acetone-water media / M. Ya. Zarubin, I. P. Deineko, D. V. Evtuguin, D. Robert // TAPPI J.— 1989.— Vol. 72, N 11.— P. 163—168. [8]. Evtuguin D. V., Nikandrov A. B., Zarubin M. Ya. Oxygen-organosolv high yield pulp? // Submitted for proceedings of 3rd EWLP (Stockholm, Aug. 1994). [9]. Kostukevich N. G., Deineko I. P. Delignification by oxygen in acetic acid as new method of pulping // Lignocellulosics science, technology development and use: Proceedings / Ed.: J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams.— London: Ellis Horwood Ltd., 1992.— P. 331—337. [10]. Peculiarities of papermaking properties of the oxygen-organosolv pulp / D. V. Evtuguin, J. Silvy, A. Robert, M. Ya. Zarubin // Proceeding of 7 th ISWPC (Beijing, China, 25—27 May 1993.— Vol. 3.— P. 167—173.

Поступила 31 мая 1994 г.

УДК 684.0.863.:547.458.81

Д. В. ЕВТЮГИН, Н. Г. КОСТЮКЕВИЧ, М. Я. ЗАРУБИН

С.-Петербургская лесотехническая академия



Костюкевич Наталья Гарриевна родилась в 1955 г., окончила в 1977 г. Ленинградскую лесотехническую академию, ассистент кафедры химии древесины С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 17 печатных трудов в области разработки специальных фильтровальных материалов, химии новых окислительных методов делигнификации в средах вода — уксусная кислота, общих вопросов химии древесины и целлюлозы.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ. 2. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА В УСЛОВИЯХ КИСЛОРОДНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

На основе экспериментальных данных высказано предположение, что из всех многочисленных факторов процесса кислородной варки в системах органических растворителей деструкцию получаемой целлюлозы в значительной степени определяют окислительные стадии. Невысокие показатели механической прочности кислородно-органосольвентной технической целлюлозы являются следствием сильной деполимеризации макромолекул полисахаридного комплекса.

On the basis of experimental data it has been assumed that of all numerous factors of oxygen pulping process in the systems of organic solvents the destruction of the hemicelluloses obtained is to a great extent determined by oxidizing stages. Low indicators of mechanical strength of oxygen-organosolvent technical cellulose are the results of high depolymerization of polysaccharide complex macromolecules.

Деструкция целлюлозы в процессе ее выделения из растительных материалов и отбелки является одной из основных причин снижения потребительских свойств получаемых волокнистых полуфабрикатов.

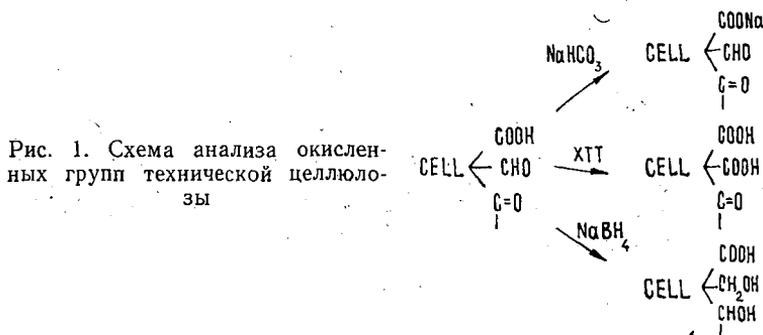
Практически по всем основным показателям механической прочности кислородно-органосольвентная техническая целлюлоза (ТЦ) существенно уступает сульфатной [2—4]. Особенно заметно это проявляется в случае кислородно-ацетоновой и кислородно-этанольной ТЦ. Невысокое качество кислородно-органосольвентных волокнистых полуфабрикатов при одновременно высоком выходе в процессе делигнификации древесного сырья объясняют, главным образом, деструкцией макромолекул полисахаридного комплекса [12, 13]. Вместе с тем, ни в одной из известных работ не приводятся данные, позволяющие всесторонне оценить степень такой деструкции и связать ее со свойствами волокнистых полуфабрикатов.

Задача нашего исследования — дать сравнительную характеристику степени деструкции полисахаридного комплекса кислородно-органосольвентной ТЦ, полученной в средах различной природы, и на основании химического анализа попытаться предположить возможные направления окислительно-гидролитического распада.

Методическая часть

В экспериментах использовали кислородно-органосольвентную небеленую ТЦ из древесины осины, полученную в средах ацетон — вода (60:40 об. %); этанол — вода (60:40 об. %) и уксусная кислота — вода (80:20 об. %) путем варки до различных степеней делигнификации. (Химический состав ТЦ приведен в предыдущей нашей статье.) Степень полимеризации (СП) по ГОСТ 25438—82 в кадоксене определяли после выделения из волокнистых полуфабрикатов холоцеллюлозы обработкой надуксусной кислотой [6, с. 102]. Для сравнения молекулярно-массового распределения (ММР) кислородно-ацетоновой и сульфатной ТЦ из осиновой щепы были получены волокнистые полуфабрикаты высокой степени делигнификации (97...98 %). После выделения из них холоцеллюлозы хлоритным методом в ацетатном буфере (рН 4,9; температура 70 °С) проведен анализ ММР ТЦ в виде трикарбонилатов целлюлозы методом эксклюзионной хроматографии с применением детектора, измеряющего малоугловое рассеяние лазерного луча (Chromatix КМХ-6) и позволяющего непосредственно определять молекулярные веса элюируемых фракций. Теоретические основы метода и практика выполнения эксперимента подробно описаны в работе [10].

Окисленные группы анализировали согласно схеме, приведенной на рис. 1. Карбоксильные группы определяли по стандарту ТАРР1



Т237от—83, содержание альдегидных групп — фотоколориметрически после реакции с хлоридом 2, 3, 5-трифенилтетразолия по Саболксу [6, с. 211]. Содержание кетонных групп рассчитывали по разнице между числом альдегидных и общих карбонильных групп, определенных коли-

чественным газометрическим способом путем восстановления с NaBH [6, с. 214]. Во всех опытах содержание окисленных групп вычисляли как среднее из 3—5 опытов после анализа на грубые промахи. Относительные ошибки определения общих карбонильных групп составляли не более 8 %, альдегидных и карбоксильных — не более 2 %.

Показатели механической прочности отливок с массой 75 г/м^2 после размола в центробежном размалывающем аппарате определяли по стандартным методикам.

Обсуждение результатов

Степень деструкции полисахаридного комплекса ТЦ может быть оценена исходя из результатов измерения их молекулярных масс и содержания окисленных групп. Нами определены значения средневязкостной СП макромолекул полисахаридов, входящих в состав исследованных волокнистых полуфабрикатов. (маркировка в табл. 1 предыдущей статьи).

Для образцов КА1, КА2, КА3, КЭ1, КЭ2, КЭ3, КУ1, КУ2, СФА получены следующие СП: 1150, 980, 680, 1100, 960, 920, 1050, 980, 1750. После удаления гемицеллюлозы из волокнистого полуфабриката для образцов КА3, КЭ3, КУ2 и СФА найдены СП, соответственно равные 1000, 1200, 1350 и 2400. Кислородно-органосольвентные ТЦ имеют невысокие значения СП, заметно уступающие при сопоставимой степени делигнификации сульфатной целлюлозе (образцы КА3, КЭ3, КУ2, СФА). Причем высокая степень деполимеризации заметна уже на ранних стадиях кислородно-органосольвентной делигнификации, когда удаляется менее 50 % лигнина, считая от исходного в древесине (образцы КА1, КЭ1).

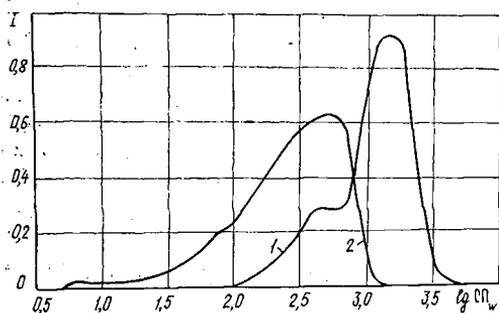


Рис. 2. Нормированные кривые молекулярно-массового распределения сульфатной 1 ($\text{СП}_w = 2400$; $\text{СП}_n = 1200$; $P = 2,00$) и кислородно-ацетоновой 2 ($\text{СП}_w = 680$; $\text{СП}_n = 130$; $P = 5,23$) технической целлюлозы (I — относительная интенсивность)

Ранее при анализе ММР кислородно-уксуснокислотной и кислородно-этанольной целлюлозы было отмечено смещение максимума кривой ММР в низкомолекулярную область по сравнению с сульфатной целлюлозой [11]. Этот факт был объяснен укорочением целлюлозных цепей в результате окислительной деструкции. Сравнение кривых ММР кислородно-ацетоновой и сульфатной ТЦ (рис. 2) обнаруживает появление у первой из ТЦ низкомолекулярных фракций полисахаридов, способствующих заметному увеличению полидисперсности образца. Полученный результат может быть следствием не только деструкции целлюлозного компонента волокнистого полуфабриката, но и, как показано в предыдущей статье, результатом высокого содержания подвергшихся распаду гемицеллюлоз, в частности глюкоманнана, обладающего даже в исходной древесине низкой молекулярной массой ($\text{СП} < 80$ [7]).

Принимая во внимание, что наличие гемицеллюлоз способно занижать величину средневязкостной степени полимеризации ТЦ, для оцен-

ки деполимеризации собственно целлюлозы из волокнистых полуфабрикатов удаляли путем щелочной экстракции по стандарту ANSI/ASTM D—1103 полиозы и вновь определяли средневязкостную СП. Полученные результаты убедительно свидетельствуют, что деполимеризация целлюлозы при кислородно-органосольвентных варках значительно выше, чем при сульфатной, а природа водно-органической среды делигнификации оказывает влияние на СП целлюлозы. В среднем СП сульфатной целлюлозы примерно в два раза выше кислородно-органосольвентной.

Очевидно, причина столь сильной деполимеризации кроется в факторах самого процесса окислительной делигнификации в средах органический растворитель — вода. Присутствие органического растворителя оказывает сильное влияние на каталитическую активность протона в реакциях гидролиза гликозидных цепей за счет уменьшения эффективной плотности водной сольватной оболочки и увеличения вероятности атаки неподеленной электронной пары атома кислорода гликозидной связи. Особенно это заметно при добавлении к воде апротонных растворителей [1]. Усиление статистического гидролиза может быть вызвано непосредственным участием органического растворителя в распаде макромолекул полисахаридов (в средах с уксусной кислотой — ацетоллиз, в средах вода — этанол — этанолиз) и образования изопропилиденов в присутствии ацетона. Хорошо известен факт ускорения гидролитических процессов в присутствии окислителей. Природа этого явления еще до конца не ясна, однако очевидно, что в каждом конкретном случае будут иметь место свои особенности. Экспериментально установлено, что присутствие в целлюлозной макромолекуле карбоксильных групп в 6-м положении элементарного пиранозного звена делает гидролиз близлежащей гликозидной связи более легким [14], по некоторым данным, примерно в два раза при аналогичных условиях гидролиза по сравнению с неокисленной молекулой [5]. Наличие окисленных групп в других положениях за счет индуктивного эффекта и изменения конформаций звеньев способно также существенно влиять на устойчивость гликозидных связей к гидролизу [16]. Как показывает анализ работ по окислению целлюлозы в водных средах, близких к нейтральным, различные активные формы кислорода могут прямо участвовать в разрыве гликозидной связи путем атаки первого углеродного атома пиранозного цикла [15]. Таким образом, деструкция полисахаридов в кислой среде в присутствии окислителя является сложным процессом, где окислительные и гидролитические стадии зачастую тесно взаимосвязаны.

Дифференцированный анализ окисленных групп оксицеллюлозы всегда помогает оценить степень их полимераналогичных превращений и предположить некоторые направления деструкции в ходе того или иного окислительного процесса. В табл. 1 приведены результаты анализа содержания различных окисленных групп в образцах кислородно-органосольвентной целлюлозы. Полученные данные свидетельствуют, что уровень содержания карбоксильных, альдегидных и кетонных групп меняется в зависимости от природы варочной среды. Содержание лактонно связанных карбоксильных групп приближенно оценивали после обработки деионизированных образцов раствором 0,01 M NaOH в течение 45 мин в атмосфере азота. Максимальная разница в определении карбоксильных групп прослеживается в случае с кислородно-этанольной ТЦ и обусловлена, помимо наличия лактонов, омылением сложных этиловых эфиров полисахаридов [13]. В случае с кислородно-уксуснокислотной целлюлозой снижение содержания карбоксильных групп после омыления объясняется удалением наиболее лабильных ацетильных групп, наличие которых завывшало первоначальное значение за счет реакции с гидрокарбонатом натрия.

Таблица 1

Образец	COOH—	COOH— после омыле- ния лак- тонов	CHO—	CO—	Всего окис- ленных групп
КА2	7,0	7,4	3,4	7,8	18,6
КА3	7,2	7,6	3,1	6,4	17,1
КЭ1	7,5	8,6	—	—	—
КЭ2	6,4	7,6	—	—	—
КЭ3	6,5	7,5	2,0	4,4	13,9
КУ1	4,0	—	2,9	—	—
КУ2	4,7	3,7	3,6	2,6	9,9
СФА	7,7	—	0,3	2,9	—

Примечание. Содержание окисленных групп в ТЦ выражается в ммоль/100 г абс. сухой целлюлозы.

Среди волокнистых полуфабрикатов с высокой степенью делигнификации, у которых влияние функциональных групп остаточного лигнина минимально, наибольшее количество карбоксильных и кетонных групп наблюдается у кислородно-ацетоновой ТЦ (сравнить данные для КА3, КЭ3 и КУ2). Это находится в соответствии с данными о самой высокой СП полисахаридов именно в системе ацетон — вода. Вне зависимости от природы водно-органической варочной среды при сопоставимом содержании остаточного лигнина прослеживается четкая зависимость между увеличением содержания окисленных групп в ТЦ и усилением деполимеризации макромолекул полисахаридов (табл. 1). Все вышесказанное позволяет предполагать, что деструкция полисахаридов

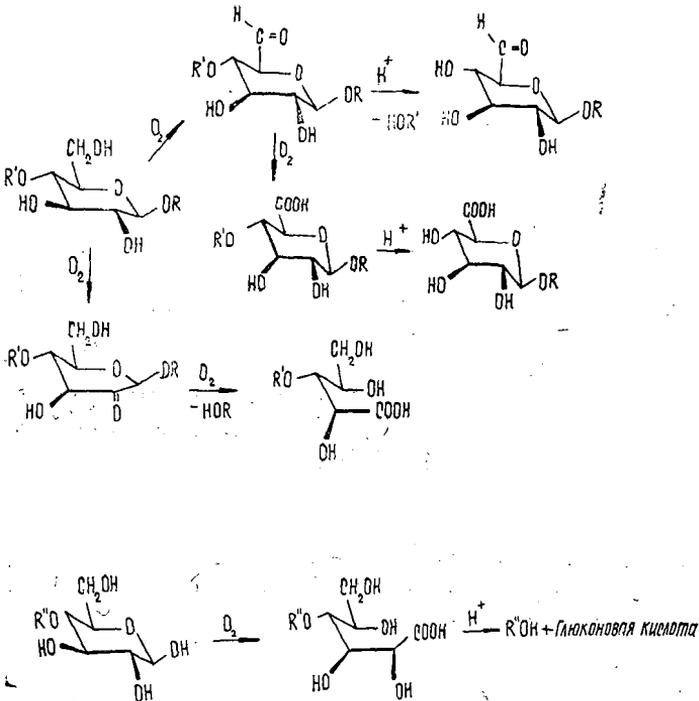


Рис. 3. Гипотетическая схема окислительно-гидролитической деструкции целлюлозы в процессе кислородно-органо-солвентной варки

в ходе кислородно-органосольвентной делигнификации включает в себя окислительную и гидролитическую стадии, причем первая из них, по-видимому, в значительной мере определяет скорость деполимеризации.

Сравнение содержания окисленных групп в сульфатной и кислородно-органосольвентной ТЦ показывает, что если количество карбоксильных и кетонных групп у них одного порядка, то содержание альдегидных групп расходится более чем на порядок (табл. 1). Вместе с тем, значения средневязкостной СП различаются лишь в 2—2,5 раза. Это позволяет утверждать, что окисление спиртовых групп до альдегидных — основной результат полимераналогичных превращений. Наиболее вероятным направлением окисления, по аналогии с известными окислительными процессами, по-видимому, является первичная спиртовая группа. На основании данных проведенного исследования, общих знаний органической химии и некоторых выводов предыдущей работы [13] может быть представлена гипотетическая схема окислительно-гидролитических превращений целлюлозы в водно-органических средах, приводящих к снижению ее молекулярной массы (рис. 3). Очевидно, более точные сведения о механизмах деструкции, в частности о влиянии ацелирования на деполимеризацию целлюлозы [13] в ходе варки, могут быть получены с использованием модельных соединений.

Таблица 2

Образец	Разрывная длина, м	Сопротивление		Плотность отливка, г/см ³	Белизна, %	Средневзвешенная длина волокна, мм	Модуль сдвига, МПа
		раздира-нию, МН	продав-ливанию, кПа				
КАЗ	7 000	210	185	0,73	40	0,56	1 060
КЭЗ	8 000	260	190	0,73	36	0,60	1 190
КУ2	8 450	250	195	0,80	25	0,63	1 300
СФА	10 350	495	350	0,82	25	0,79	1 285

Снижение СП заметно сказывается на таких показателях механической прочности целлюлозы, как сопротивление раздираению и разрывная длина [9]. При этом для волокистых полуфабрикатов, полученных даже различными методами делигнификации, наблюдается линейная зависимость между упомянутыми характеристиками и СП в определенных интервалах значений [8].

В табл. 2 приведены некоторые показатели механической прочности кислородно-органосольвентных и сульфатной ТЦ. Между разрывной длиной, сопротивлением раздираению и СП приведенных образцов имеется прямая зависимость с коэффициентами корреляции соответственно 0,986 и 0,990. Таким образом, есть основание считать, что деполимеризация макромолекул полисахаридного комплекса в процессе кислородно-органосольвентной варки является одной из основных причин снижения прочностных свойств кислородно-органосольвентной ТЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние диоксиана на скорость кислотно-каталитического расщепления о-гликозидных связей / Т. С. Селиверстова, Л. Г. Матусевич, М. А. Кушнер, В. М. Резников // *Химия древесины*.—1985.—№ 1.—С. 70—73.
- [2]. Дейнеко И. П., Евтюгин Д. В. Новый вариант кислородной варки // *Лесн. журн.*—1989.—№ 4.—С. 135—136.—(Изв. высш. учеб. заведений).
- [3]. Дейнеко И. П., Костюкевич Н. Г., Измайлова Н. Ф. Свойства кислородно-уксуснокислотной целлюлозы // *Лесн. журн.*—1990.—№ 1.—С. 100—103.—(Изв. высш. учеб. заведений).
- [4]. Дейнеко И. П., Никитина О. В. Кислородная варка щепы в водно-спиртовых растворах // *Лесн. журн.*—1989.—№ 1.—С. 128—130.—(Изв. высш. учеб. заведений).
- [5]. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ. Д. Фенгел, Г. Венгер; Предисл. Леоновича А. А.—М.: Лесн. пром-сть, 1988.—512 с.
- [6]. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по хи-