

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.017.55 : 535.683

Ю. И. ДЬЯЧЕНКО, Т. А. ТУМАНОВА

Дьяченко Юрий Игоревич родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградский государственный университет, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет около 40 научных трудов в области химии комплексных соединений платиновых металлов и процессов отбелики целлюлозных материалов.



Туманова Тамара Александровна родилась в 1924 г., окончила в 1947 г. Ленинградский технологический институт, доктор химических наук, профессор СПб ЛТА. Основное направление научной деятельности — целлюлозно-бумажная промышленность, производство белых целлюлоз.



### ИЗУЧЕНИЕ РЕВЕРСИИ БЕЛИЗНЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ\*

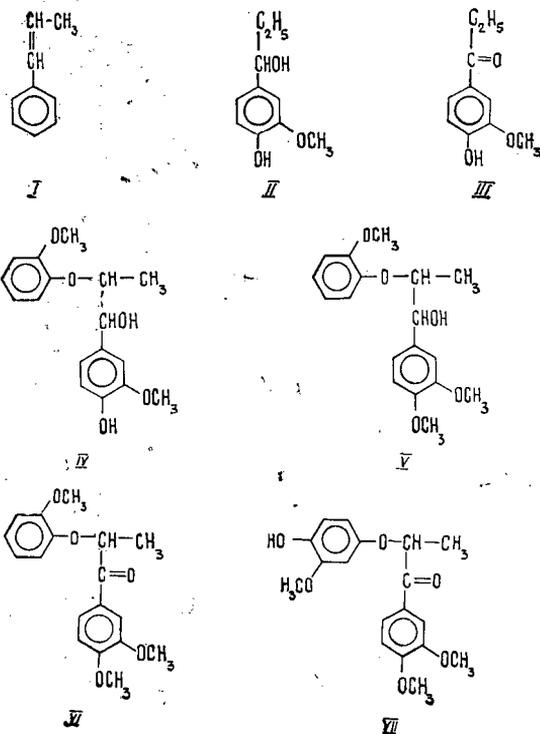
Методами спектрофотометрии и спектрометрии отражения исследована реверсия белизны целлюлозных материалов под действием УФ-облучения с использованием модельных соединений лигнина и целлюлозы, а также экстрактивных веществ, полученных из термомеханической массы. На основании сопоставления дифференциальных спектров отражения сделано предположение об участии в реверсии белизны не только лигнина, но и экстрактивных веществ и (в меньшей степени) углеводных компонентов.

By spectrophotometry and spectrometry of reflection, the whiteness reversion of the cellulose materials acted upon by UV-radiation with the use of model compounds of lignin and cellulose as well as the extractives from the thermomechanical pulp has been studied. Based on the differential spectra comparison an assumption of participating in whiteness reversion, not only lignin, but the extractives and (to a lesser extent) carbohydrates components as well, has been made.

\* Статья выполнена по тематике ГНТП России «Комплексное использование и производство древесного сырья».

Использование беленых полуфабрикатов высокого выхода ограничено их пожелтением под действием света, тепла и влаги [2]. Причиной пожелтения обычно считают влияние на лигнин кислорода [6, 7]. Однако установлено [5], что даже в растворе, полностью освобожденном от кислорода, облучение димерных модельных соединений лигнина приводит к появлению окраски. Согласно [4], действие УФ-излучения вызывает интенсивную окраску димерных модельных соединений лигнина, не содержащих карбольных и фенольных групп, в то время как мономерные модели, содержащие эти группы, дают незначительное пожелтение. Это противоречит ранее принятым теориям о механизме реверсии белизны.

Существенную помощь в изучении механизма процесса реверсии белизны могут оказать исследования следующих мономерных и димерных моделей лигнина: изоэвгенол (I),  $\alpha$ -гваяцилпропанол (II);  $\alpha$ -гваяцилпропанон (III); 1-(2-метокси-4-гидроксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-пропанол-1 (IV); 1-(3, 4-диметоксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-пропанол-1 (V); 1-(3, 4-диметоксифенил)-2-(2-метоксифенокси)-пропанол-1 (VI); 1-(3-метокси-4-гидроксифенил)-2-(3-метокси-4-гидроксифенокси)-пропанон-1 (VII)\*.



Для выяснения роли в реверсии белизны таких составных частей древесных масс, как целлюлоза и экстрактивные вещества, испытано воздействие УФ-излучения на целлобиозу (модельное соединение целлюлозы) и экстрактивные вещества, полученные из термомеханической массы (ТММ).

В качестве источника УФ-излучения использовали осветитель КФ-4 со светофильтром УФС-6 (диапазон длин волн 340...390 нм; время об-

\* Авторы выражают благодарность за предоставленные для исследований соединения II—VII, синтезированные на кафедре органической химии СПб ЛТА ст. науч. сотрудником М. Ф. Кирюшиной.

лучения 15 ч). Исследованы образцы кристаллических модельных веществ (тонкие пленки на поверхности кварцевого стекла, полученные испарением спиртовых растворов); спиртовые растворы модельных веществ (облучение проводили в закрытых кварцевых кюветках); отливки хлопковой целлюлозы с нанесенными на поверхность модельными веществами. Масса отливок 2 г; диаметр 40 мм; давление прессования 4 МПа. Эти отливки, пропитанные растворами модельных веществ в этаноле (концентрация растворов примерно  $7 \cdot 10^{-2}$  моль/л; объем раствора на одну отливку 5 мл), сушили на воздухе. При этом практически все вещество, содержащееся в растворе, переходило в отливку.

Спектры этанольных растворов модельных соединений (до и после облучения) в области 200...800 нм записаны на спектрофотометре «Spesord M 40». Тонкие пленки образцов после облучения перед измерением спектров снова растворяли в этаноле. Спектры отражения отливок целлюлозы получены на спектрофотометре «Spesord M 40» с интегрирующей сферой. По спектрам отражения отливок до и после облучения рассчитаны дифференциальные спектры, т. е. зависимости чисел относительного обесцвечивания  $DC_{\lambda}$  от длины волны  $\lambda$  [8].

Исследуемое вещество	Вид облучения	Максимумы полос поглощения, нм, при диапазоне, нм					
		205...215	215...230	225...240	235...265	275...290	295...320
Модельные соединения длинойна: I II III IV V VI VII	н; р				260	280	300 пл
	н	213		228		278 пл	303 пл
	к	206			258 пл	275	303
	р	210		228 пл		275	
	н	211				275	
	н	207		230		290 пл	303 пл
	к	207	217	234 пл	258	280 пл	305 пл
	р	207	222	233 пл	263	277	313 пл
	н	209		228		277	317
	к	206		232 пл		278	
	р	209		230 пл		275	
V	н	206		227		280	300
	к	206		228		278	313
	р	206		232 пл	256	278	
	н	205		230		278	307
VI	н	209	221 пл		254 пл	283 пл	
	к	210	227 пл		255 пл	283 пл	
	р	210			258		
VII	н	205	223				303
	к	207	223				
	р	207	223 пл				297 пл
Целлюлоза	к	206		230 пл	256 пл	288 пл	
	р	208		230 пл	248 пл		
Экстрактные	н; к	210			238 пл	277	
	р	212			237 пл	276	

Примечания: 1. До облучения целлюлоза не поглощала свет в изученной спектральной области. 2. н — не облучено; к — облучено в кристаллической форме; р — облучено в растворе; пл — пленка.

В таблице приведены значения максимумов полос поглощения модельных веществ до и после облучения. Отметим, что для веществ с концентрацией, позволяющей измерить спектр в УФ-области, поглощение в видимой области отсутствует, за исключением соединения III, слабо поглощающего после облучения в области 400...450 нм. Облучение приводит к изменению спектров всех препаратов, кроме изоэвгенола и экстрактивных веществ, что указывает на протекание фотохимических процессов. Изменения в спектрах модельных соединений лигнина касаются как числа полос поглощения, так и их интенсивности. Типичным является переход от спектров с ярко выраженными максимумами поглощения к спектрам, в которых полосы накладываются и проявляются в виде плеч. Спектры образцов, облученных в растворе, в ряде случаев отличаются от спектров образцов, облученных в виде кристаллов, что свидетельствует об участии растворителя в химических процессах, протекающих при облучении. Изменения в спектре образца II при облучении можно связать с его окислением до III. В пользу такого предположения свидетельствует появление полосы при  $\lambda = 303$  нм. Целлобиоза до облучения не поглощала в изученной спектральной области, но после облучения в ее спектре появляется ряд полос. На рис. 1 показано достаточно типичное изменение спектра после облучения образца III.

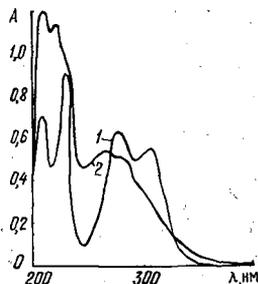


Рис. 1. УФ-спектры растворов соединения III до (1) и после (2) облучения в этанольном растворе (A — абсорбционность)

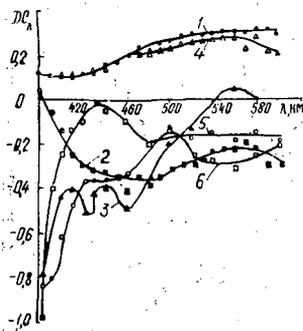


Рис. 2. Влияние УФ-облучения на изменение содержания хромофоров в контрольной отливке целлюлозы (кривая 1) и в отливках целлюлозы с нанесенными экстрактивными веществами (кривая 2), целлюбиозной (кривая 3) и мономерными модельными соединениями лигнина: 4 — I; 5 — II, 6 — III

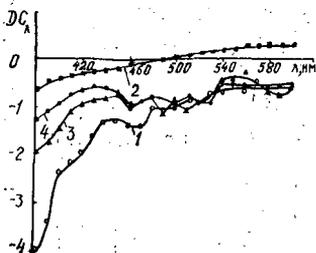
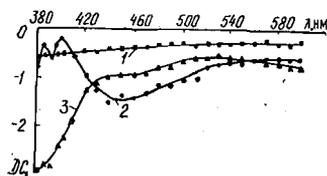


Рис. 3. Влияние УФ-облучения на изменение содержания хромофоров в отливках целлюлозы с нанесенными димерными модельными соединениями лигнина: 1 — IV; 2 — V; 3 — VI; 4 — VII

На рис. 2, 3 приведены дифференциальные спектры отражения образцов хлопковой целлюлозы, пропитанной различными веществами. Все модельные соединения лигнина (за исключением соединения I), нанесенные на хлопковое волокно, изменяются под воздействием УФ-облучения, приводя к потемнению волокна ( $DC_\lambda > 0$ ). В случае изоэвгенола, как и в случае не обработанной модельными соединениями целлюлозы (см. рис. 2), УФ-облучение приводит к уменьшению числа хромофорных групп ( $DC_\lambda > 0$ ); при этом спектры практически совпадают.

Для дифференциальных спектров целлюлозы с другими модельными соединениями лигнина характерно появление полос поглощения при  $\lambda < 400$  нм, особенно интенсивных у димерных моделей лигнина. Согласно [6], в этой области спектра поглощают такие хромофорные группы, как органические пероксиды, карбонилы алифатической природы, одноядерные *o*- и *n*-хиноны. Кроме того, в спектрах целлюлозы с нанесенными димерными соединениями проявляется полоса поглощения при  $\lambda \approx 460$  нм, которая, по данным [6], отвечает поглощению биядерных *o*- и *n*-хинонов. Особенно сильно указанные полосы выражены у соединения IV, несколько хуже — у соединений VI и VII.

Рис. 4. Влияние УФ-облучения на изменение содержания хромофоров: 1 — РДМ, отбеленная дитионитом натрия ([1], рис. 4, кривая 2, в); 2 — ТММ; отбеленная пероксидом водорода ([3], рис. 3, кривая 2); 3 — ТММ, полученная из РДМ



На рис. 4 приведен дифференциальный спектр термомеханической массы (ТММ), отбеленной пероксидом водорода, после УФ-облучения в вышеуказанных условиях (данные [3]). Сравнение этого спектра со спектрами целлюлозы с нанесенными димерными модельными соединениями лигнина показывает их сходство по числу и положению полос. Таким образом, подтверждается вывод [4], что димерные соединения, в отличие от мономерных, хорошо моделируют поведение полуфабрикатов высокого выхода при реверсии белизны. Однако соотношение интенсивностей полос при  $\lambda \sim 380$  и  $\lambda \sim 460$  нм в спектре ТММ обратное такому соотношению у модельных соединений, нанесенных на поверхность целлюлозы, что наводит на мысль об участии в реверсии белизны, помимо лигнина, других составляющих целлюлозных материалов — углеводной части и экстрактивных веществ. Дифференциальный спектр образца хлопковой целлюлозы с нанесенными экстрактивными веществами (см. рис. 2) не имеет максимума при  $\lambda < 400$  нм, но имеет широкий максимум при  $\lambda \sim 460$  нм. Причем значения  $DC_\lambda$  медленно снижаются по модулю в области 500...600 нм, как и в спектре ТММ. Таким образом, сопоставление дифференциальных спектров ТММ, отбеленной пероксидом водорода, и модельных веществ, нанесенных на хлопковую целлюлозу, наводит на мысль об участии в реверсии белизны целлюлозных материалов как лигнина, так и экстрактивных веществ и (в меньшей степени) углеводной части. Однако окончательный вывод можно будет сделать только после проведения исследования с более высокомолекулярными модельными соединениями лигнина.

Дифференциальный спектр рафинерной древесины массы (РДМ), отбеленной дитионитом натрия, после УФ-облучения (данные [1]), в отличие от спектра ТММ, отбеленной пероксидом водорода, не имеет ярко выраженных максимумов. Причиной этого может быть как различие