

Термодинамический расчет показал, что терпинолен должен быть стабильным продуктом. Однако изучение кинетики накопления изомерных продуктов показало лабильность терпинолена — быстрое превращение во вторичные продукты. Это дает возможность предположить, что терпинолен — промежуточный продукт на стадии изомеризации дипентен \rightleftharpoons терпинолен \rightleftharpoons α -терпинен. Возможно также, что он участвует в образовании димерных веществ. В изомерных продуктах мы обнаружили следы α - и β -фелландренов и п-ментадиена-2,4, что хорошо согласуется со значениями K_p . Отсутствие в составе изомерных веществ изолимонена, по-видимому, можно объяснить тем, что он легко подвергается дальнейшей изомеризации и полимеризации.

Следует отметить, что п-ментадиен-3,8 обнаружен только в начальный период изомеризации в виде следов, несмотря на то, что в соответствии с термодинамическим расчетом это соединение — один из наиболее стабильных продуктов изомеризации. Это, по-видимому, обусловлено кинетическими особенностями процесса.

Таким образом, при изомеризации любого из моноциклических терпеновых углеводородов ($I \dots X$) получается близкая к равновесной смесь изомерных монотерпеноидов, приводящая к образованию близких по составу продуктов полимеризации. Результаты согласуются с данными работ [9, 10], в которых показано, что дитерпены, полученные различными способами из различных монотерпеноидов, имеют одинаковые свойства.

Выражаем благодарность И. Л. Шульгину за помощь в выполнении расчетов и А. И. Ламоткину за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бардышев И. И., Попова Л. А., Лойко Ж. Ф. Об изомеризации дипентена и терпинолена в присутствии протонодонорных катализаторов // Изв. АН БССР, Сер. хим. наук.— 1974.— № 3.— С. 60—67. [2]. Караетьянц М. X. Химическая термодинамика.— 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1975.— 583 с. [3]. Равновесие изомеризации п-ментадиенов в паровой фазе / З. А. Филиппенко, О. М. Баранов, Г. Н. Роганов, Г. Я. Кабо // Химия природ. соединений.— 1985.— № 1.— С. 51—54. [4]. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Под ред. Б. И. Соколова. Пер. с англ.— Л.: Химия, 1982.— 591 с. [5]. Слободин Я. М. Изомеризация циклических углеводородов с изолированной системой двойных связей // ЖОХ.— 1936.— Т. 6.— № 1.— С. 129—136. [6]. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. Thermodynamic Properties / S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden a. o. / Chem. Rev.— 1969.— Vol. 69.— P. 279—329. [7]. Benson S. W., Buss J. H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic Properties / J. Chem. Phys.— 1958.— Vol. 29.— P. 546—572. [8]. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds / L.— N. Y.: Acad. Press.— 1970.— 643 p. [9]. Kondakov I., Saprikin S. Sur la chimie des terpenes, Diterpenes et polyterpenes synthetiques. (Recherches originales) / Bull. Soc. Chem. Ind.— 1925.— Vol. 37.— P. 1045—1069. [10]. Ritter J., J., Sharafkin J. G. Acid-polymerized dipinene. I. Dehydrogenation // J. Amer. Chem. Soc.— 1940.— Vol. 62.— P. 1508—1509.

Поступила 24 февраля 1987 г.

УДК 630*813

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТРАХИНОНА В ЩЕЛОКАХ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАССАХ

Б. Д. БОГОМОЛОВ, О. Ф. ГОРБУНОВА, В. А. ПИВОВАРОВА

Архангельский лесотехнический институт

В последние годы разработан метод щелочной делигнификации с добавками антрахинона (АХ). Использование антрахинона позволяет увеличить выход целлюлозы, сократить продолжительность и снизить температуру варки.

Технологический процесс для получения пищевых сортов бумаги уже применяется на некоторых заводах в Северной Америке [13], а в Японии 70 % заводов переведено на варку с добавками АХ и его производных [7]. Использование АХ позволит до некоторой степени решить проблему загрязнения среды дурнопахнущими выбросами сульфатного производства, однако еще не известно, какое влияние может оказать на окружающую среду сам АХ при увеличении его использования, хотя и показано, что стоки с АХ не токсичнее стоков сульфатных заводов [14, 15] и возможна регенерация отработанного АХ [9].

Механизм делигнификации с АХ рассматривается как восстановительный катализ [11, 12], однако в процессе варки АХ частично подвергается необратимым изменениям, в связи с чем он не является катализатором классического типа. АХ нерастворим в холодном водном растворе щелочи, однако в условиях варки в присутствии углеводных компонентов древесины он быстро растворяется, превращаясь в антрагидрохинон (АГХ). В процессе варки он участвует в реакциях с лигнином и углеводами, стабилизируя последние и повышая выход целлюлозной массы [2, 4, 5, 6, 8]. По окончании варки АХ может находиться в черном щелоке как в неизменном состоянии, так и в виде продуктов его восстановления (антрагидрохинона, антрона, антрацена).

Антрахинон — полярографически активное соединение. В диметилформамиде (ДМФ) и диметилсульфоксиде (ДМСО) наблюдаются две одноэлектронные волны при $-0,8$ и $-1,2$ В (относительно НКЭ). При добавлении воды регистрируется только одна волна [11]. В водно-органической среде потенциал восстановления АХ в зависимости от рН среды изменяется от $-0,2$ до $-0,8$ В [10]. При этом рН имеет большее значение, чем заместители в кольце АХ.

При действии восстановителей (боргидрид натрия, гидросульфит натрия, глюкоза) АХ в щелочной среде окрашивается в красный цвет и дает максимумы поглощения в УФ и видимой областях при длине волн λ , равной 315, 416, 501 нм [11]. В связи с вышесказанным для

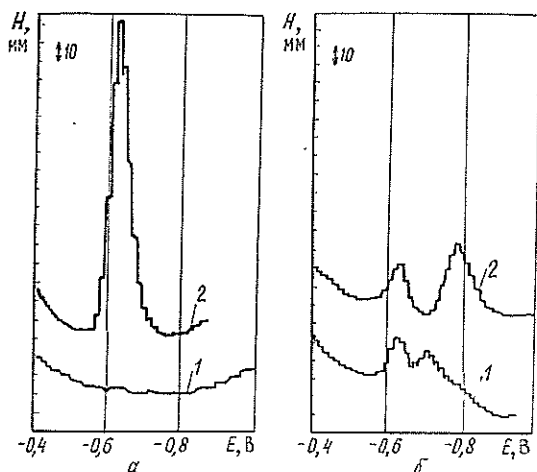


Рис. 1. Влияние рН на полярограмму антрахинона (АХ) в 50%-м водном ДМФ на фоне 0,5 М хлорида лития при чувствительности $0,25 \cdot 10^{-10}$ амплитуде 30: а — фон (кривая 1); (1) + 0,005 мг/мл АХ (кривая 2); б — 0,005 мг/мл АХ (рН 8) за счет добавки гидроксида лития (кривая 1); 0,005 мг/мл АХ (рН 9) за счет добавки гидроксида лития (кривая 2)

определения АХ при щелочной делигнификации в лабораторных условиях нами применены полярографический и фотоколориметрический методы исследования.

Для полярографических определений АХ была использована водно-диметилформаидная среда с 0,5 М хлоридом лития в качестве фонового электролита и водно-щелочная среда в присутствии гидросульфита натрия.

Ранее было показано, что АХ количественно можно определять в виде АХ в водно-диметилформаидном растворе на фоне хлорида лития и в виде АГХ после обработки объектов, содержащих АХ, гидросульфитом натрия в водном щелочном растворе. Различия в результатах можно отнести за счет присутствия промежуточных продуктов восстановления АХ, например, антрона или антранола. В случае заметных количеств антрона в исследуемых объектах отмечены различия в результатах при полярографическом анализе с использованием метода непосредственного определения АХ в среде 50 %-ный ДМФ — вода и в виде АГХ после обработки гидросульфитом натрия. Некоторое влияние при этом оказывало присутствие лигнина [3].

В наших исследованиях при использовании переменноточковой полярографии с принудительным отрывом ртутных капель в среде 50 %-ный ДМФ — вода на фоне 0,5 М LiCl наблюдались полярограммы, представленные на рис. 1, а. При увеличении рН за счет добавления гидроксида лития высота волны при $-0,60 \dots -0,62$ В снижалась, затем появлялись две волны (см. рис. 1, б).

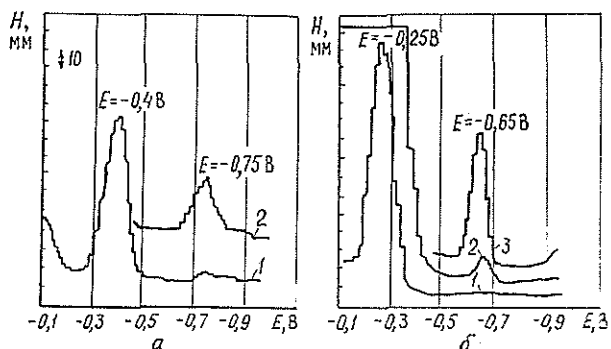


Рис. 2. Полярограммы АХ (АГХ) с гидросульфитом натрия на фоне 0,5 М гидроксида лития: а — концентрация АХ 0,002 мг/мл (1); концентрация АХ 0,009 мг/мл (2); б — гидросульфит натрия (0,2 мг/мл) в присутствии 0,2 мг/мл натронного лигнина (1); (1) + большой избыток гидросульфита натрия (2); концентрация АХ (АГХ) 0,012 мг/мл (3)

Восстановленный АХ (АГХ) при полярографировании водного щелочного раствора давал пик с потенциалом $E = -0,75$ В (рис. 2, а). Однако сам гидросульфит натрия, используемый для восстановления АХ, является полярографически активным соединением: он дает анодную волну большой величины при потенциале $-0,40$ В, имеющую диффузионный характер. При увеличении чувствительности обнаруживаются еще две волны при $-0,72$ и $1,22$ В, которые имеют характер кинетических [1]. Определенный избыток гидросульфита натрия (0,2... 0,3 мг/мл) в присутствии 0,150... 0,300 мг/мл лигнина позволяет провести анализ с приемлемой для полярографического анализа точно-

стью [3]. В присутствии лигнина основной пик гидросульфита натрия сдвигался на 100...150 мВ, а АГХ—на 50...70 мВ (рис. 2, б). В водно-ДМФ среде в присутствии лигнина пик АХ сдвигался также к положительному значению. Однако в последнем случае большее влияние на потенциал пика оказывала величина рН среды.

В качестве объектов исследования были использованы: отработанные щелока, полученные при микроварках древесины сосны при 160 °С в течение разного времени, без отделения целлюлозных масс, а также целлюлозные массы, отделенные от щелока и промытые водой, и щелока вместе с промывной водой (3 объема от щелока).

В табл. 1 представлены результаты анализа щелоков вместе с остаточными целлюлозными массами полярографическим методом после обработки их гидросульфитом натрия. Из полученных данных следовало, что с удлинением продолжительности варки при 160 °С выход остаточного антрахинона заметно снижается.

Таблица 1

Влияние продолжительности варки на расход антрахинона при 160 °С

| Количество загруженного АХ, % от древесины | Количество АХ, определенного полярографически, % | | Примечание |
|--|--|--------------|---|
| | от древесины | от исходного | |
| 0,515 | 0,510 | 99,0 | 1 ч (подъем до 160 °С) |
| 0,502 | 0,445 | 88,6 | 1 ч (подъем до 160 °С) + + 1,5 ч (варка) |
| 0,506 | 0,253 | 50,0 | 1 ч (подъем до 160 °С) + + 3,0 ч (варка) |
| 0,993 | 0,985 | 99,2 | 1 ч (подъем до 160 °С) |
| 0,997 | 0,886 | 88,9 | 1 ч (подъем до 160 °С) + + 1,5 ч (варка) |
| 1,000 | 0,530 | 53,0 | 1 ч (подъем до 160 °С) + + 3,0 ч (варка) |

Таблица 2

Результаты сравнительного полярографического определения антрахинона (АХ) в отработанных щелоках натронно-антрахинонных варок при 160 °С

| Загружено на варку АХ, от древесины | Определено АХ | | | | Примечание |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|--|
| | в виде АХ в среде: 50%-ный ДМФ — вода | | в виде АГХ после обработки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | | |
| | % от древесины | % от загруженного на варку АХ | % от древесины | % от загруженного на варку АХ | |
| 0,500 | 0,150 | 30,000 | 0,130 | 26,000 | Варка: подъем до 160 °С 1 ч + + выдержка 3 ч. Щелок отделен от массы и соединен с первой порцией промывной воды (примерно в 3-кратном объеме от щелока). |
| 0,250 | 0,077 | 30,800 | 0,070 | 28,000 | |
| 0,500 | 0,346 | 69,200 | ... | ... | Варка в автоклавах емкостью 200 мл при 140 °С по режиму: подъем температуры — 1 ч, варка — 3 ч. |
| 0,500 | 0,320 | 67,000 | ... | ... | |

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при определении АХ в виде АГХ после обработки гидросульфитом натрия получаются несколько заниженные результаты. Из сравнения данных табл. 2 с данными анализа отработанного щелока от варки в соответствующих усло-

виях (160 °С, продолжительность 1 ч + 3 ч), но не отделенного от массы (табл. 1), следует, что какая-то часть АХ удаляется с массами.

При анализе целлюлозных масс использован метод настаивания в ДМФ с последующим полярографированием. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3
Содержание АХ в целлюлозных массах*
от натронно-антрахиновых варок при загрузке АХ 0,5% от древесины

| Температура варки, °С | Определено АХ, % | | | Примечание |
|-----------------------|------------------|--------------|--------------------------|--|
| | от массы | от древесины | от загруженного на варку | |
| 140 | 0,108 | 0,061 | 12,2 | Режим варки: подъем до заданной температуры — 1 ч, варка при температуре — 3 ч |
| 160 | 0,064 | 0,028 | 5,6 | |
| 180 | 0,070 | 0,023 | 4,6 | |

* Массы полностью отмыты от щелока.

Из данных табл. 3 следует, что масса может удерживать до 0,1 % АХ.

Из сравнения результатов табл. 1..3 по количеству определяемого АХ в щелоках, не отделенных от массы, и в щелоках и промытых массах для одинаковых условий варки (160 °С; 1 ч + 3 ч) при 0,5 % загрузки АХ следует, что в щелоке после варки остается 50 % АХ. При разделении щелока и массы определено $30 + 5,6 = 35,6$ % АХ от загруженного. Следовательно, около 14 % может теряться с промывной водой. В случае варок при более низких температурах (140 °С) при загрузке 0,5 % АХ сумма определяемого АХ в отработанном щелоке и целлюлозной массе составляет в среднем $68,0 + 12,2 = 80,2$ %.

Из полученных результатов можно заключить, что на количество определяемого остаточного антрахинона влияют продолжительность и температура обработки при щелочной варке. Часть АХ остается в целлюлозных массах. При анализе щелоков после натронно-антрахиновых варок расхождения в результатах определения антрахинона по волне восстановления АХ в среде 50 %-ного водного ДМФ и по волне окисления АГХ в щелочной среде после обработки гидросульфитом натрия не превышали 10...13 %.

Следует отметить, что для отработанных щелоков, содержащих сульфид натрия и свободную серу, их полярографические волны накладываются на волну антрахинона. Учитывая это, в дальнейшем для анализа мы применяли метод фотоколориметрического определения антрахинона.

Методика эксперимента

Подготовка щелока для определения в среде ДМФ — вода — хлорид лития: 1...2 мл черного щелока в мерной колбе на 25 мл нейтрализовали 10 %-ной соляной кислотой и доводили до метки ДМФ. В электролитическую ячейку помещали 1...10 мл полученного ДМФ раствора и добавляли такое количество 0,5 М раствора хлористого лития и ДМФ, чтобы концентрация последнего составляла примерно 50 %. После продувки раствора в ячейке гелием полярограмму записывали от —0,1 до —1,0 В и измеряли высоту пика. После добавки стандартного раствора АХ в ДМФ в объеме не более 0,1...0,5 мл определяли суммарную высоту пика. Содержание АХ рассчитывали по формуле

$$АХ = \frac{ahc}{(l-h)v} \text{ мг/мл,}$$

где a — объем стандартного раствора, добавленного в ячейку, мл;
 c — концентрация стандартного раствора, мг/мл;
 v — объем исследуемого раствора в ячейке, мл;

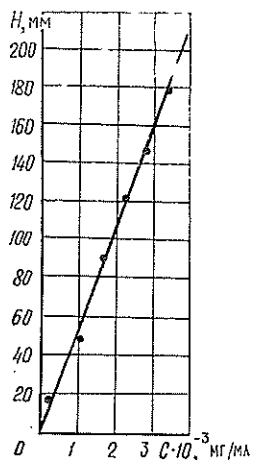
h — высота пика исследуемого раствора, мм;

l — суммарная высота пика исследуемого и стандартного растворов, мм.

Восстановление гидросульфитом натрия: пробу разбавленного щелока (1...2 мл) помещали в мерную колбу на 25 мл с притертой пробкой, добавляли 100...200 мг гидросульфита натрия, доводили до метки и выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем к 1 мл восстановленного раствора добавляли 19 мл фона, содержащего 0,5 мл раствора лигнина в 5 %-ном NaOH (4,0 мг) и 0,5 мл раствора гидросульфита натрия в NaOH, и полярограмму записывали после продувки раствора в ячейке инертным газом.

Параллельно записывали полярограмму фона. В качестве фона использовали точно такие же объемы натронного щелока, полученного варкой без АХ, или раствор

Рис. 3. Влияние концентрации АХ (АГХ) C на высоту пиков H в режиме с принудительным отрывом ртутных капель ($\tau = 5$ с, длительность задержки 1,1 с, $v = 10$ мВ/с) на фоне 0,5 М LiOH с добавкой НЛ при избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$



натронного лигнина и гидросульфит натрия. Концентрацию АХ определяли, пользуясь калибровочной линией. Калибровочную линию (рис. 3) строили на основании стандартных растворов, приготовленных следующим образом: к 1...10 мг АХ в мерной колбе на 25 мл добавляли 2 мл спирта и 200 мг гидросульфита натрия, 100 мг натронного лигнина или 2,5 мл натронного щелока, и раствор выдерживали в течение 2 ч (но не более 6 ч). Отдельно готовили раствор лигнина: 200 мг в мерной колбе на 25 мл и 200 мг гидросульфита натрия в 5 %-ном NaOH. В полярографическую ячейку помещали 0,1...0,5 мл стандартного раствора АХ и добавляли такое количество щелочного раствора лигнина и гидросульфита, чтобы избыток лигнина и гидросульфита натрия составлял 0,2 мг/мл, а содержание АХ на объем 20...25 мл — от 0,005 до 0,100 мг.

Полярографические определения проводили при использовании универсального полярографа марки ПУ-1 с ртутным капляющим катодом и хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Использовали переменноточковый режим «Таст», синхронизация с принудительным отрывом ртутной капли, при задержке 1,1. Продолжительность жизни ртутной капли при естественном ее отрыве равнялась 5 с в растворе гидроксиды лития в пределах $E = -0,5 \dots -1,0$ В, скорость вытекания 1,63 мг/с. Анализы проводили при чувствительности $0,25 \cdot 100$, амплитудах 30, 60 и $0,25 \cdot 10$, направление полярографии катодное, при скорости записи 10 мВ/с.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии.— М.: Мир, 1965.— 559 с. [2] Гермер Э. И., Галузин Н. Г. Действие антрахинона на основных стадиях натронно-антрахиноновой варки // *Химия древесины*.— 1982.— № 5.— С. 31—34. [3] Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение антрахинона и антраона // *Химия древесины*.— 1986.— № 4.— С. 45—50. [4] Московцев Н. Г., Чупка Э. И. Влияние моноэтаноламина и антрахинона на процесс щелочной варки древесины сосны // *Химия древесины*.— 1981.— № 3.— С. 31—33. [5] Применение антрахинона и родственных соединений / Р. И. Ковалевская, Ю. А. Бойко, М. А. Иванов, В. М. Крюков // *Химия древесины*.— 1981.— № 2.— С. 17—19. [6] Сравнительное исследование отработанных щелоков при делигнификации с добавками антрахинона / Б. Д. Богомолов, О. Ф. Горбунова, В. С. Буцаленко и др. // *Химия древесины*.— 1986.— № 5.— С. 48—53. [7] Целлюлоза, бумага, картон // *Экспресс-информ. Зарубежный опыт: Тенденции в области делигнификации древесины*.— М., 1986.— № 13.— 20 с. (ВНИПИЭИлеспром). [8] Щелочная делигнификация в присутствии антрахинона / Б. Д. Богомолов, О. Ф. Горбунова, В. А. Пивоварова, В. С. Буцаленко // *Химия древесины*.— 1981.— № 3.— С. 27—30. [9] Gowrang I., Karsidu R., Depse C. W. Reduction products of anthraquinone // *TAPPI*.— 1979.— N 7.— V. 62.— P. 43—47. [10] Kurt Schwabe. Polarographic and chemische konstitution organischer verbindungen.— Akademie-Verlag—Berlin, 1957.— Bd 8.— 457 p. [11] Soda pulping with Anthraquinone A mechanism / B. I. Fleming, G. J. Kubes, J. M. Macleod, N. I. Bolker // *TAPPI*.— 1978.— V. 161.— N 6.— P. 43—46. [12] Sven

Lindenfors. Additives in alkaline pulping.—What reduce what? // Svensk papperstidning.—1980.—N 6.—P. 165—173. [13]. Trevor J. Tenn. Anthraquinone pulping of wood // Process Technology Chemical Engineering.—1979.—N 3.—P. 64—65. [14]. Zanella E. F., Joyce T. W., McDonough T. J. Acute toxicity of simulated soda-anthraquinone and soda-anthraquinone borate pulping effluent // TAPPI.—1979.—N 10.—V. 62.—P. 71—74. [15]. Zanella E. F., McKelvey R. D., Joyce T. W. Effect of anthraquinone on toxicity and treatability of bleached kraft pulp mill effluent // TAPPI.—1979.—N 2.—V. 62.—P. 65—67.

Поступила 10 марта 1987 г.

УДК 676.2.02

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА В КОМПОЗИЦИИ МЕШОЧНОЙ БУМАГИ ПОНИЖЕННОЙ МАССОЕМКОСТИ

П. Ф. ВАЛЕНДО, А. В. ОСИПОВ, И. А. ЛЕМБИЕВСКАЯ

Белорусский технологический институт

Один из способов снижения массоемкости бумаги и картона — введение в композицию бумажной массы упрочняющих добавок, в частности, синтетических полиэлектролитов.

Наиболее эффективная упрочняющая добавка — полиэтиленимин (ПЭИ) и его модификации. Введение этих соединений в композицию бумажной массы дает возможность повысить прочность готовой продукции, обеспечить более полное удержание волокнистой мелочи и улучшить обезвоживание бумажного полотна [2]. Кроме того, ПЭИ и его производные, в частности, сополимер ПЭИ с акрилонитрилом (СПЭИА), — эффективные коагулянты парафиновой дисперсии, что позволяет исключить сернокислый глинозем из композиции бумажной массы и проводить процесс проклейки в нейтральной среде [1].

Однако наряду с ПЭИ и его производными в производстве бумаги и картона нашли применение и другие полиэлектролиты, и поиск в этом направлении продолжается.

Таблица 1

| парафиновой дисперсии | Массовый расход, % от абс. сухого волокна | | | Разрывная длина, м | Сопротивление продавливанию, кПа | Влагопрочность, % | Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ² |
|-----------------------|---|-------|-----|--------------------|----------------------------------|-------------------|--|
| | ПГМГ | СПЭИА | ПЭИ | | | | |
| 0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7 300 | 480 | 0,8 | 141,4 |
| 2 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 7 340 | 500 | 5,6 | 30,3 |
| 2 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 6 890 | 320 | 3,7 | 29,9 |
| 2 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 6 800 | 350 | 3,7 | 29,6 |
| 3 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 7 250 | 520 | 7,0 | 24,1 |
| 3 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 6 800 | 360 | 4,6 | 24,0 |
| 3 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 6 620 | 330 | 4,7 | 23,0 |
| 4 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 7 430 | 500 | 9,4 | 22,3 |
| 4 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 6 850 | 420 | 6,0 | 22,4 |
| 4 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 6 970 | 410 | 5,9 | 22,7 |

Нами исследовано влияние добавок полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) в бумажную массу.

Был проведен сравнительный эксперимент, в ходе которого сопоставляли влияние добавок СПЭИА, ПЭИ и ПГМГ на показатели качества бумаги, полученной в нейтральной среде без солей алюминия.