

Эффективные экологически безопасные процессы химической переработки древесины в волокнистые композиционные материалы

А. И. Михайлов, Л. Д. Каплун, С. И. Кузина, И. А. Шилова, Е. А. Кузнецов, А. А. Сажин

АЛЬФА ИВАНОВИЧ МИХАЙЛОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий отделом Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: химическая физика природных и синтетических полимерных материалов, экологически безопасные процессы химической переработки растительного сырья.

ЛЮДМИЛА ДМИТРИЕВНА КАПЛУН — старший научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: химические и технологические процессы целлюлозно-бумажной промышленности, высокоэффективные экологически безопасные технологии.

СВЕТЛАНА ИГНАТЬЕВНА КУЗИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: свободнорадикальные и электрон-транспортные процессы в природных и синтетических полимерах.

ИРИНА АЛЬФОВНА ШИЛОВА — научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: свободнорадикальные процессы в природных полимерах, кинетика и молекулярные механизмы химических процессов в полимерах.

142432 Московская обл., Черноголовка, ИПХФ РАН, тел. (096)522-18-69, факс (096) 515-54-20, E-mail alfaim@icp.ac.ru

ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КУЗНЕЦОВ — кандидат технических наук, генеральный директор ОАО «Волжский НИИ ЦБП». Область научных интересов: технологические процессы целлюлозно-бумажной промышленности.

АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ САЖИН — научный сотрудник ОАО «Волжский НИИ ЦБП». Область научных интересов: органосольвентное получение волокнистых полуфабрикатов.

Респ. Мари-Эл, г. Волжск, ул. Щорса, д. 4, тел. (83631)63410, факс (83631)63365, E-mail vniicbp1@mail.ru

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) — одна из наиболее многотоннажных и экологоемких отраслей химической переработки растительного сырья (в том числе древесины). При этом создание научно обоснованных концепций новых эффективных технологий и процессов ЦБП невозможно без фундаментальных исследований физико-химических процессов на молекулярном, субмолекулярном и структурно-динамическом уровнях. В статье рассмотрены процессы получения и модифицирования компонентов древесины с позиций физической химии твердого и высоковязкого состояния; изучены особенности кинетики и механизмов процессов химической переработки древесины, целлюлозы и лигнина; рассмотрена концепция комплекса экологически безопасных технологий делигнификации древесины (в том числе окислительно-сольволизными методами), отбелки целлюлозы, производства древесной массы и получения новых материалов на основе целлюлозы и лигнина.

Кинетика процессов делигнификации древесины

Для управления химическими процессами и их эколого-экономической оптимизации необходимо создание адекватных кинетических моделей. В связи с этим были изучены характерные особенности кинетики, молекулярной динамики и механизмов химиче-

ских и диффузионных процессов в твердых и вязких средах, к которым относятся, в частности, природные и синтетические полимерные материалы (в том числе древесина, целлюлоза и ее производные), связанные с сильной ограниченностью молекулярных движений и структурной нано- и микронеоднородностью твердой матрицы. Для исследования и описания химических процессов в таких системах часто недостаточно представлений обычной классической кинетики, поэтому в работе развиты нетрадиционные подходы так называемой полихронной кинетики, учитывающие дисперсию кинетических параметров, использование которых позволяет адекватно описать кинетику физико-химических процессов в микро- и нанонеоднородных средах. Такие подходы были адаптированы для описания некоторых природных и синтетических полимерных материалов и композитов [1—7], в том числе для древесины, целлюлозы и ее производных. Они позволили описать кинетику делигнификации, оценить количество остаточного лигнина, цветность и белизну целлюлозы при варке и отбелке.

Высокая микро- и нанонеоднородность химического строения, морфологической и супрамолекулярной структуры древесины и целлюлозы определяет кинетическую неоднородность диффузии и реакционной способности в процессах варки и отбелки и при-

водит к широким спектрам кинетических констант (K). В работе были развиты аналитические и компьютерные методы интегральных решений обратной кинетической задачи, был разработан алгоритм определения спектров кинетических параметров и интегральных функций распределения по энергиям активации E и предэкспоненциальным множителям K_0 . Скорость полихронных процессов резко падает со временем уже на начальной стадии процесса. Кинетические кривые имеют неэкспоненциальный характер и выходят на почти горизонтальный участок при малых степенях конверсии ($C(t)/C_0$). На практике спектры кинетических констант обычно реализуются как функции распределения по энергии активации E и/или по предэкспоненциальному множителю K_0 (часто по энтропии S). Таким образом, интегрирование наблюдаемых процессов необходимо проводить по всем элементарным изокинетическим зонам (где $K = \text{const}$ и выполняются классические законы обычной монокронной кинетики). При этом согласно функциональному анализу обычные интегралы Римана (по объему образца) можно заменить интегрированием «в смысле Лебега» по E и/или S (в общем случае по $\ln K$) с соответствующими функциями распределения. Кинетика таких процессов будет описываться с помощью интегральных уравнений полихронной кинетики [1, 3, 5–7]:

$$C(t)/C_0 = \int_{\ln K_{\min}}^{\ln K_{\max}} f(\ln K) G(K, t) d \ln K = \quad (1)$$

$$= \int_{\ln K_{\min}}^{\ln K_{\max}} F(\ln K) dG(K, t) \approx \quad (2)$$

$$\approx \int_{\ln K_{\min}}^{\ln K^*} f(\ln K) d \ln K = F(\ln K^*) \quad (3)$$

где $K = K_0 \exp(-E/RT)$; $f(\ln K)$ — функция распределения; $F(\ln K) = \int_{\ln K_{\min}}^{\ln K} f(x) dx$ — ее первообразная, то есть интегральная функция распределения; (K_{\min}, K_{\max}) — интервал, где $f(\ln K) \neq 0$. Это так называемый носитель функции $f(\ln K)$, обозначаемый как $\text{supp}\{f(\ln K)\}$. Ядро $G(K, t)$ описывает кинетику процессов в пределах изокинетической зоны (микро- и нанообластей, где $K \approx \text{const}$). Уравнение (1) является интегральным уравнением Фредгольма первого рода, связанное с постановкой так называемых некорректных обратных задач, имеющих часто неустойчивые решения из-за конечных экспериментальных ошибок в $C(t)$ и нуждающихся в различных процедурах регуляризации. Так как существенная неустойчивость и увеличение «шума» обычно связаны с оператором дифференцирования, более устойчивые результаты могут быть получены при решении задачи с уравнением подобным уравнению (2), которое использует интегральную функцию распределения F (здесь дифференцирование переносится на аналитическую функцию ядра G и не увеличивает «шум»). При условии «сильной полихронности», когда

$$\ln(K_{\max}/K_{\min}) > 1, tK_{\min} \ll 1; tK_{\max} \gg 1 \quad (4)$$

ядро $G(K)$ может быть приближено «ступенькой» Хевисайда $H(x, x^*) = 1$ при $x < x^*$ и $H(x, x^*) = 0$ при $x > x^*$. При этом dG будет δ -функцией от $x - x^*$, а интегральные уравнения (1) и (2) могут быть преобразованы в функциональное уравнение (3) для $F(\ln K^*)$. В самом простом случае $G(K, t) = \exp(-Kt)$ и $K^* = 1/t$. Если

$f(\ln K)$ аппроксимировать «прямоугольной» функцией на интервале $\{\ln K_{\min}, \ln K_{\max}\}$, т. е. $f(\ln K) = [H(\ln K, \ln K_{\min}) - H(\ln K, \ln K_{\max})]$, то в приближении «сильной полихронности»

$$C(t, T)/C_0 = [\ln K_{\min}/K_{\max}]^{-1} \cdot \ln K_{\min} t \quad (5)$$

Здесь кинетические кривые имеют логарифмический характер, и процесс полихронной кинетики характеризуется их спрямлением в координатах $C(t)/C_0, \ln t$. Как видно из уравнения (3), функции $C(\ln t)_{T=\text{const}}$ и $C(T)_{t=\text{const}}$ представляют форму интегральной функции распределения $F(\ln K)$. Алгоритмы полихронной кинетики позволяют определять совместные интегральные функции распределения по E и K_0 [2–4]. Сочетание методов полихронной кинетики с подходами традиционной кинетики представляется наиболее эффективным для исследования процессов химической переработки древесины и ее компонентов, поскольку они обладают значительной химической, структурной и морфологической нано- и микрогетерогенностью. Понятия полихронной кинетики позволяют более полно (по сравнению с другими подходами) описать кинетику удаления лигнина и гемиполисахаридов из матрицы древесины [2].

В работе показан полихронный характер процессов делигнификации при варке древесины (сульфатная, азотнокислая, натронная, натронная с антрахиноном (АХ), органосольвентная и др.) и перекисной отбелки сульфатной целлюлозы. Было показано [2], что процесс делигнификации при обработке древесины 6%-ой азотной кислотой характеризуется широким спектром энергий активации от $E_{\min} = 10$ кДж/моль до $E_{\max} = 120$ кДж/моль. При этом спектральное распределение предэкспоненциального множителя K_0 находится в интервале $10^1 - 10^9 \text{ с}^{-1}$. Такие низкие величины K_0 свидетельствуют о диффузионно-лимитирующем характере процесса делигнификации при распределении средних величин диффузионных путей $l \approx \lambda(v_0/K_0)^{1/2}$ в интервале от $l_{\min} \sim 10^{-6}$ см до $l_{\max} \sim 10^{-2}$ см в различных изокинетических зонах, где $v_0 \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см. Было продемонстрировано соответствие размеров изокинетических зон l и наблюдаемых величин спектра E с микроскопическими и субмикроскопическими структурами клеток древесины и энергиями активации, специфическими для диффузионных процессов в таких средах. На основе полученных результатов была разработана топохимическая картина удаления продуктов деструкции лигнина из древесинной матрицы. Удаление первых 20% лигнина с энергией активации 10–30 кДж/моль происходит относительно легко с поверхности стенок структурных элементов. Выход следующих 30% лигнина с энергией активации 30–60 кДж/моль продолжается из стенок клеток древесины. Затем следующие 20% деструктированного лигнина удаляются, главным образом, из межклеточного пространства с энергией активации 60–80 кДж/моль. Оставшееся количество лигнина удаляется из наиболее жестких областей клеточных стенок и срединных пластин с размерами изокинетических зон $l \sim 10$ нм [2].

На рис. 1 представлены кинетические данные по удалению лигнина при различных способах варки (натронная, натронно-антрахиноновая, сульфатная) и при отбелке целлюлозы (экспериментальные точки и расчетные кривые, см. ниже). Анализ экспериментальных

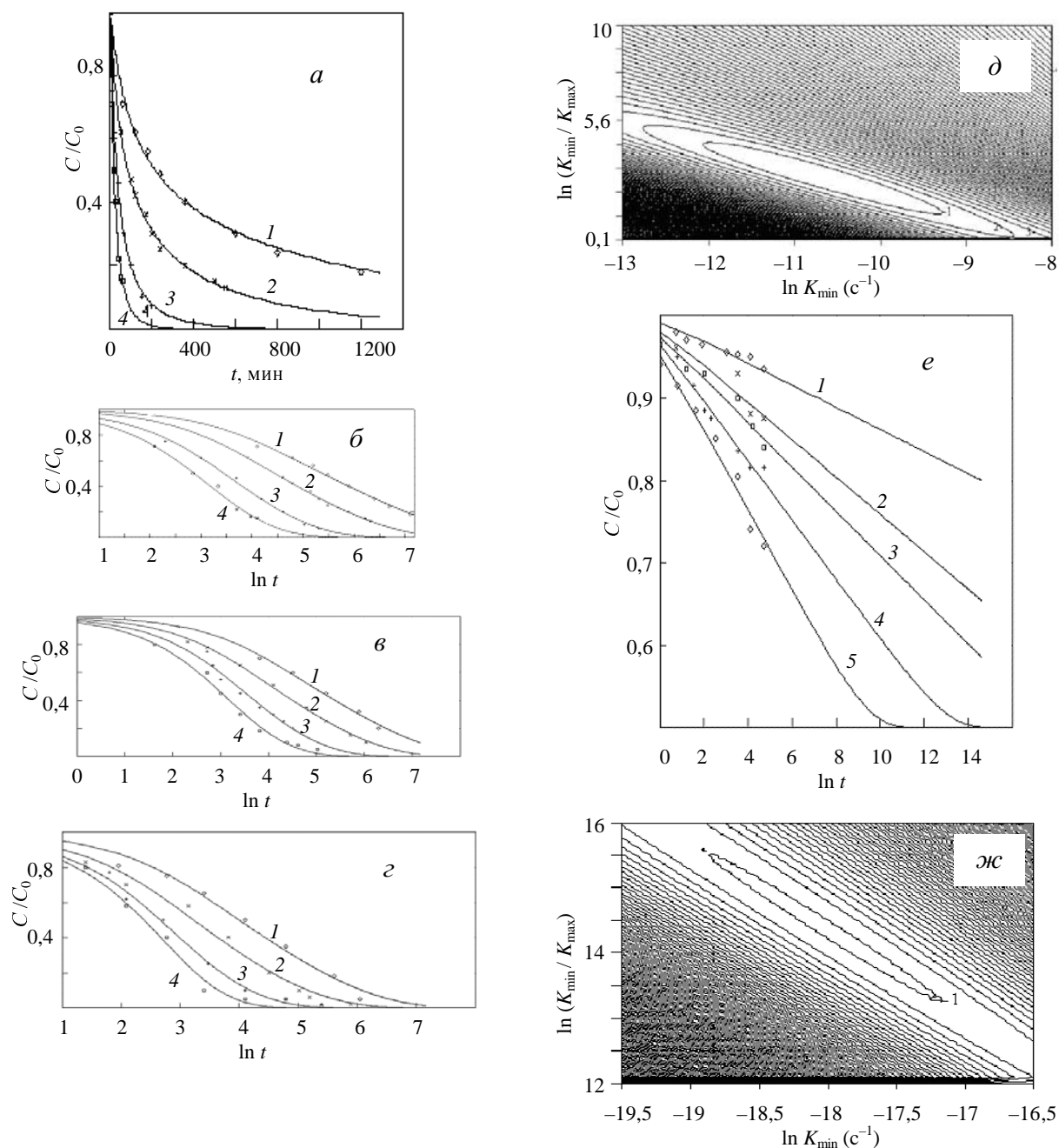


Рис. 1. Кинетические кривые удаления лигнина при варке (а, б, в, г) и отбелке (е) целлюлозы:

а, б — натронная варка; в — антрахинон-натронная варка; г — сульфатная варка при $T = 150$ (1), 160 (2), 170 (3), 180 °С (4); е — отбелка сульфатной целлюлозы перексидом водорода при $T = 40$ (1), 65 (2), 74 (3), 85 (4), 100 °С (5). Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые — результат компьютерного моделирования; «д» и «жс» — семейства функций отклонения δ для среднеквадратичных отклонений $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ расчетных кинетических кривых $C(t)/C_0$ от экспериментальных точек при различных значениях K_{\min} и K_{\max} . Для рис. «д» использованы данные рис. «в», кривая (2), для рис. «жс» — данные рис. е, кривая (5). Обозначенные контуры на рис. «д» соответствуют значениям $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle} = 0,047$ (1), $0,067$ (2), $0,082$ (3), $0,39$ (4). Для рис. «жс» использованы данные рис. «е» (5); контуру «жс» (1) соответствует $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle} = 0,025$. Минимум функции $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle} = 0,012$ получен при $\ln K_{\min} (\text{с}^{-1}) = -10,61$ и $\ln K_{\max} = -6,68$ для рис. «д», и при $\ln K_{\min} = -17,26$, $\ln K_{\max} = -3,756$ и $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle} = 0,019$ для рис. «жс», соответственно.

данных по уравнению псевдопервого порядка показал значительные отклонения от экспоненциальной зависимости. При дальнейшем уменьшении температуры варки эти отклонения растут, и при 140 °С происходит фактически полная кинетическая остановка процесса удаления лигнина на небольшой глубине превращения (приблизительно 40% его начального содержания в древесине). Явление такой кинетической остановки, как уже говорилось, — отличительная особенность полихронной кинетики. Спрямление кинетических кривых в координатах (C/C_0 , $\ln t$) также подтверждает полихронный характер процесса и свидетельствует о том, что $f(\ln K)$ близка к прямоугольной функции. Для определения спектров кинетических параметров (K) и интегральной функции распределения θ (где $\theta = C/C_0$ — доля удаленного лигнина, для которой константа скорости K меньше K^*) необходимо в соответствии с алгоритмом полихронной кинетики [2—4] произвести горизонтальное рассечение кинетических кривых, представленных на рис. 1. Это позволяет оценить параметрические функции $E(\theta)$ и $K_0(\theta)$ и, соответственно, обратные им совместные интегральные функции распределения $\theta(E)$ и $\theta(\ln K_0)$ при выполнении условия сильной полихронности $\ln(K_{\max}/K_{\min}) > 1$.

Реализация этого алгоритма с последующей минимизацией среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от расчетных кривых $C(t)$ позволяет достичь более точного соответствия с экспериментом [3, 7]. Определенные таким образом спектры значений констант скорости делигнификации древесины сосны находятся в интервале от $\ln K_{\min} (\text{с}^{-1}) = 39,8 - 178 (\text{кДж})/RT$ до $\ln K_{\max} (\text{с}^{-1}) = -4,2 - 8 (\text{кДж})/RT$ для сульфатной варки; от $\ln K_{\min} = 49,4 - 217/RT$ до $\ln K_{\max} = 11,5 - 65/RT$ для натронной варки; от $\ln K_{\min} = 40,2 - 182/RT$ до $\ln K_{\max} = 6,2 - 47/RT$ для натронно-антрахиноновой варки; и от $\ln K_{\min} = 86,2 - 316/RT$ до $\ln K_{\max} = -0,7 - 9,2/RT$ для перекисной отбелки сульфатной целлюлозы. Как отмечалось выше, малые значения предэкспоненциальных множителей ($K_0 \ll v_0 \approx 10^{12} \text{с}^{-1}$) связаны с большой длиной (l) путей диффузии ($K_0 \approx v_0 \cdot (\lambda/l)^2$, где $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{см}$). Большие же значения $K_0 \gg v_0$ и, соответственно, большие значения E появляются, благодаря компенсационному эффекту в полимерах при температурах, близких к температуре размягчения матрицы (стеклование, плавление) [8, 9].

Как видно из рис. 1, кинетические кривые, рассчитанные в соответствии с уравнением (1) и вышеприведенными параметрами (K_{\min} , K_{\max}) хорошо согласуются с экспериментальными точками вплоть до практически полного удаления лигнина (на 95—97%). Таким образом, дано адекватное кинетическое описание процессов делигнификации в широком временном (5—1000 мин) и температурном интервалах при варке древесины (110—180 °С) и отбелке целлюлозы (20—100 °С). Далее была исследована устойчивость полученных решений относительно экспериментальных ошибок. На рис. 1д и 1ж приведены семейства функций отклонения (δ) в зависимости от среднеквадратичного отклонения между расчетной кривой и экспериментальными данными ($\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$). Как видно, полученные спектры (K_{\min} , K_{\max}) находятся в соответствии с абсолютным минимумом среднеквадратичного отклонения при $\delta \sim 1\text{—}3\%$ («дно озера»). Однако, при

$\delta > 10\%$ δ -уровни перестают быть замкнутыми, минимум исчезает, превращаясь в «долину» и устойчивость решения нарушается.

Таким образом, высококачественные кинетические экспериментальные данные и алгоритмы полихронной кинетики позволяют однозначно находить корректные устойчивые решения обратной задачи для адекватного описания кинетики и прогнозирования процесса делигнификации в микронеоднородной матрице древесины при варке (вплоть до 3—5% содержания остаточного лигнина) и в целлюлозе при отбелке (до 80—90%-ной белизны). Полученное феноменологическое компьютерно-аналитическое описание кинетических зависимостей в широком диапазоне управляющих параметров и аргументов может быть использовано в программах АСУ ТП.

Для количественного сравнения кинетики делигнификации в различных типах варок древесины были определены времена 50- и 90%-ного удаления лигнина (см. табл. 1). Видно, что, например, при 150 °С добавки AX и Na₂S (0,1 и 34% от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.), соответственно) уменьшают время достижения 50%-ной делигнификации в 1,8 и 4,4 раза, соответственно, по сравнению с чисто натронной варкой. Для 90%-ной делигнификации эти величины составляют 1,9 и 5,2, соответственно. С увеличением температуры различия в скоростях нивелируются. Так, при 180 °С отношения времен составляют, соответственно, 1,4 и 2,0, а также 1,1 и 2,25 для 50- и 90%-ной делигнификации. Рассчитанные времена t_0 фактически являются временами достижения заданной степени провара древесного сырья (θ) и могут быть использованы для оценки эффективности добавок и режимов проведения делигнификации.

Исследование распада полисахаридов показало, что кинетика этих процессов также имеет полихронный характер [5]. Однако зависимость от способов варки слабая, и наблюдаемое на практике увеличение выхода целлюлозы при варке с добавками, ускоряющими делигнификацию (Na₂S, AX и др.), обусловлено в основном уменьшением времени варки t_0 , т.е. уменьшается время деструкции целлюлозы в жестких условиях высокотемпературного варочного процесса.

Для повышения эффективности процессов делигнификации использован метод предварительного радиационно-химического модифицирования древесины. При этом наибольший эффект получен для органосольвентных варок. Время варки при этом сокращается в 1,5—2,0 раза, а выход целлюлозы увеличивается на 2—3% [10] (см. также табл. 1). Физико-механические показатели этой целлюлозы сохраняются на высоком уровне.

Окислительные и электрон-транспортные процессы при химической переработке древесины и ее компонентов

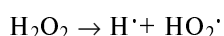
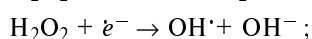
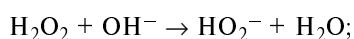
Для рассмотрения механизма процессов химической переработки растительного сырья на молекулярном, субмолекулярном и структурно-динамическом уровнях в работах [11—16] проведен анализ электрон-транспортных и свободно-радикальных реакций при делигнификации древесины. Проведены термодинамические оценки и показано ослабление β -эфирной связи в активном реакционном центре лигнина за счет делокализации неспаренных электронов в свободно-

Таблица 1

Температура, °С	Время (мин) варки древесины сосны до 50%-й ($t_{0,5}$) и 90%-й ($t_{0,9}$) степени делигнификации							
	Натронная варка (сосна)		Натронно-антрахинонная варка (сосна)		Сульфатная варка (сосна)		Органосольвентная варка (осина)	
	$t_{0,5}$	$t_{0,9}$	$t_{0,5}$	$t_{0,9}$	$t_{0,5}$	$t_{0,9}$	немодифицированная	радиационно модифицированная
150	190	1890	110	1020	44	365	330	310
160	8	628	54	430	25	175	225	165
170	37	240	27	180	15	83	135	90
180	20	90	14	80	10	40	—	—

радикальных продуктах по сопряженным системам ароматических и хинон-метидных структур, а также за счет образования делокализованных состояний фенолят-анионов в синхронных многоцентровых электрон-инжективных процессах деструкции. Показано, что в случае уксуснокислых варок источником электронной инъекции на активный деструктивный центр лигнина может являться синхронное терморазложение уксусной кислоты с элиминацией CO_2 .

Процессы делигнификации обычно эффективно идут в окислительных средах. Поэтому рассмотрены некоторые новые подходы к механизмам окислительно-щелочных и окислительно-сольволизных процессов. Последние представляются в экологическом отношении особо перспективными, так как позволяют проводить варку практически без вредных минеральных реагентов. При делигнификации, отбелке и предсозревании вискозы важное место занимают реакции щелочного окисления и деструкции. При окислении в щелочной среде может происходить образование различных форм активных кислородсодержащих частиц [12–16]:



В модельных условиях были выделены спектры ЭПР ряда таких частиц (рис. 2) и рассмотрены реакции их дальнейшего превращения. При облучении (γ -лучами или УФ-светом) водных растворов щелочей прежде всего образуются радикалы H^\cdot и OH^\cdot . Как известно, спектр ЭПР радикала H^\cdot представляет собой дублет с большой величиной сверхтонкого (СТ) расщепления (505 Гс) и шириной индивидуальной компоненты $\Delta\text{H}_\text{и} = 5$ Гс (рис. 2, спектр 1); спектр радикала OH^\cdot — анизотропный по g -фактору дублет с константой СТ расщепления $a_{\text{H3O}} = 42$ Гс, шириной индивидуальной линии $\Delta\text{H}_\text{и} = 15$ Гс (рис. 2, 2) [12]. При низкотемпературном (-196 °С) фотолизе концентрированного пероксида водорода наблюдается радикал HO_2^\cdot , спектр которого (рис. 2, 6) представляет собой дублет с константой сверхтонкого расщепления на атоме водорода $a_\text{H} = 13$ Гс и значениями анизотропного g -фактора $g_1 = 2,0035$; $g_2 = 2,0090$; $g_3 = 2,0350$ [17]. Такой радикал может образовываться в термических реакциях окисления атома H^\cdot , распада H_2O_2 и др.

В концентрированных растворах щелочей (≥ 3 моль/л) уже при -196 °С эффективно идет реак-

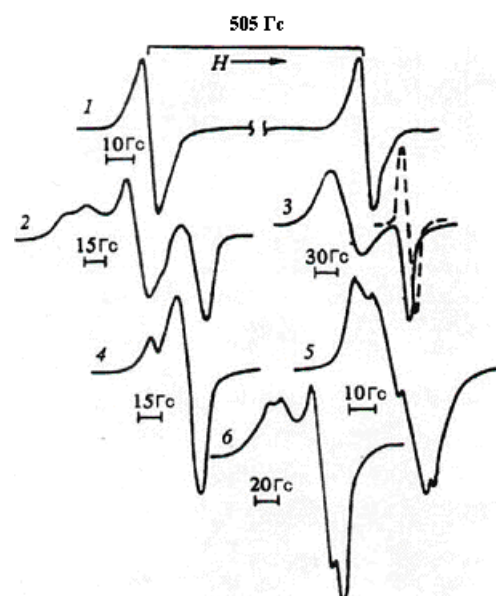
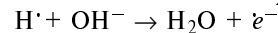
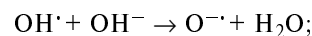
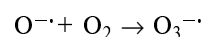


Рис. 2. Спектры ЭПР атомарного водорода (1) и радикалов OH^\cdot (2), $\text{O}^{\cdot-}$ (3), $\text{O}_3^{\cdot-}$ (4), HO_2^\cdot (5) в γ -облученном растворе NaOH и HO_2^\cdot (6) в УФ-облученном перексиде водорода

ция с образованием частицы $\text{O}^{\cdot-}$ и стабилизированного электрона e^- :

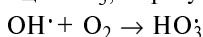


Спектры ЭПР генерированных частиц приведены на рис. 2, 3 (анизотропный по g -фактору синглет для $\text{O}^{\cdot-}$ и изотропный синглет для e^- [17]). В результате взаимодействия этих частиц с кислородом образуются озонидные ион-радикалы, которые имеют анизотропный спектр (рис. 2, 4), его параметры совпадают со спектром $\text{O}_3^{\cdot-}$; приведенным в [18, 19]:



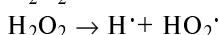
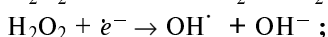
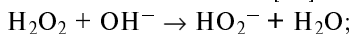
В облученных щелочных растворах, насыщенных кислородом (5 моль/л), где частично стабилизируются OH^\cdot радикалы, в области температур -120 °С удалось выделить анизотропный по g -фактору дублетный спектр, имеющий заметную СТ с $a_{\text{H3O}} = 9$ Гс (рис. 2, 5), который, по-видимому, можно отнести к ради-

кальной частице HO_3^{\cdot} , образующейся по реакции:

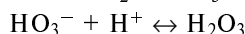
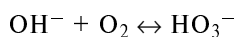


Заметим, что величина сверхтонкого расщепления $a_{\text{изо}}$ в дублете уменьшается в ряду радикалов: OH^{\cdot} ($a_{\text{изо}} = 42$ Гс), HO_2^{\cdot} ($a_{\text{изо}} = 13$ Гс [17]), HO_3^{\cdot} ($a_{\text{изо}} = 9$ Гс).

При разложении пероксида водорода в щелочных средах могут реализовываться как свободно-радикальные, так и ионные механизмы [16]:



При этом ионный канал более селективен относительно окислительного разрушения лигнинной составляющей лигно-целлюлозного комплекса. Поэтому его используют при интенсификации реакций делигнификации в процессах варки и бесхлорной отбелики целлюлозы. В роли стабилизаторов HO_2^- могут выступать различные анионы и соли: фосфаты, пирофосфаты, сульфаты, комплексные соединения, соли магния и, наиболее распространенный в производстве, силикат натрия. Они же, как правило, в значительной степени подавляют свободно-радикальный канал деструкции (в том числе деструкции целлюлозы). В щелочных средах возможны также ионные реакции типа:



Образующиеся при этом частицы могут быть интермедиатами в процессах окисления. Таким образом, в реакциях окисления, проводимых в щелочных средах, могут участвовать активные частицы радикальной, ион-радикальной и ионной природы: R^{\cdot} , RO_2^{\cdot} , H^{\cdot} , OH^{\cdot} , HO_2^{\cdot} , HO_3^{\cdot} , O^{\cdot} , O_2^{\cdot} , O_3^{\cdot} , HO_3^- , комплексы типа H_2O_3 и др.

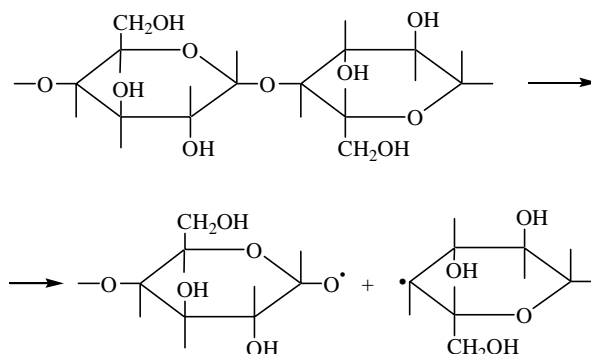
Поскольку эфирные связи в лигнине соединяют фенилсодержащие звенья [20], а в целлюлозе — насыщенные глюкопиранозные кольца, важно оценить реакционную способность лигноцеллюлозного комплекса в условиях делигнификации. Для оценки реакционной способности лигно-целлюлозного комплекса рассмотрена зависимость энергии (E) разрыва связи $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$ от природы заместителей. Термодинамическими расчетами показано, что по мере увеличения делокализации неспаренной электронной плотности величина E резко уменьшается за счет увеличения энергии стабилизации образующихся свободнорадикальных продуктов R^1 и OR^2 (табл. 2).

Таблица 2

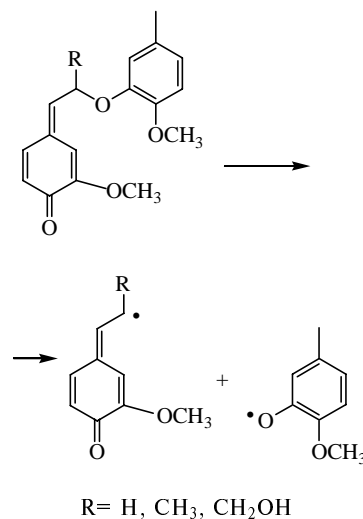
Энергия гомолитического разрыва связей углерод—кислород в молекулах эфиров

Соединение	$E_{\text{C-O}}$, кДж/моль
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	500
$\text{H}_3\text{CC}(\text{O})-\text{OCH}_3$	410
$\text{C}-\text{O}$ в целлюлозе	360
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	340
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	350
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$	350
$\text{PhCH}_2-\text{OCH}_3$	280
$\text{H}_3\text{C}-\text{OPh}$	255
PhCH_2-OPh	200

Так, в воде ($\text{H}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{H}^{\cdot} + \text{OH}$) E равно 500 кДж/моль; в простых и сложных эфирах с насыщенными радикалами E равно 330—340 и 360 кДж/моль, соответственно [21]. При этом в целлюлозе $E = 360$ кДж/моль:

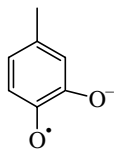


Термодинамическая же оценка для β -эфирной связи хинонметидной структуры лигнина:



показала, что для такого реакционного центра $E = 190-210$ кДж/моль. Таким образом, энергия β -эфирной связи $\text{C}-\text{O}$ в лигнине на ≈ 170 кДж/моль меньше аналогичной величины для целлюлозы. Такая селективность деструкции β -эфирной связи в хинонметидном реакционном центре лигноуглеводного комплекса обусловлена резким снижением энергии разрыва связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ за счет энергии стабилизации образующихся свободнорадикальных продуктов R^1 и OR^2 при делокализации неспаренной электронной плотности по ароматическим ядрам. Поэтому термическая деструкция лигнина протекает быстрее, чем целлюлозы, что позволяет разрушать лигноуглеводный комплекс селективно по лигнину, практически не затрагивая целлюлозную составляющую. При этом полученные значения константы скорости деструкции лигнина в широком интервале температур согласуются с наблюдаемыми на практике характерными временами процессов делигнификации. Инжекция электрона на активный центр в щелочных средах еще больше может снизить энергию синхронного разрыва связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ за счет дополнительной энергии стабилизации образующегося фенолят-иона в окислительных средах щелочных варок.

Рассмотрены реакции лигноуглеводного комплекса в щелочных средах. Обнаружено спонтанное образование свободных радикалов уже при криогенных температурах $\approx -70^\circ\text{C}$. С помощью новой ЭПР-спектроскопии 2-миллиметрового диапазона показана феноксильная (семихинонная) природа ион-радикального парамагнитного центра [22]:



Спектр ЭПР его в 2-миллиметровом диапазоне представляет собой характерный анизотропный синглет с аксиальной анизотропией g -фактора при $g_{\parallel} = 2,0023$ и $g_{\perp} = 2,0052$ (рис. 3, 2). При регистрации ЭПР в обычном 3-сантиметровом диапазоне такая анизотропия g -фактора не разрешается и спектр представляет собой симметричный синглет (рис. 3, 5). При $T = -15^\circ\text{C}$ концентрация радикалов достигает максимума и, например, для гидролизного лигнина в 10–20 раз превышает начальную фоновую величину, которая обусловлена сопряженными системами и дает симметричный синглетный спектр ЭПР как в 3-сантиметровом, так и в 2-миллиметровом диапазонах (рис. 3, 1, 4). Таким образом, в [22] впервые удалось идентифицировать семихинонные (феноксильные) ион-радикалы лигнина на фоне сигналов от высокосопряженных систем.

В реальных условиях делигнификации деструкция лигнинного компонента древесины происходит в активной окислительной среде. Причем особое значение имеют процессы, связанные с транспортом электрона, инжекция которого на структурный фрагмент лигнина приводит к образованию устойчивых продуктов его деструкции. Источниками электронов в процессах окисления при делигнификации являются ионы D^- типа: OH^- и S^{2-} в щелочных (в том числе сульфатных) варках, а также RCOO^- и RO^- в варках с органическими растворителями (спирт, уксусная кислота и др.). При этом электрон транспортируется непосредственно в виде D^- и/или посредством переносчика (каталитической добавки А): $D^- + A \rightarrow A^- + D$ через

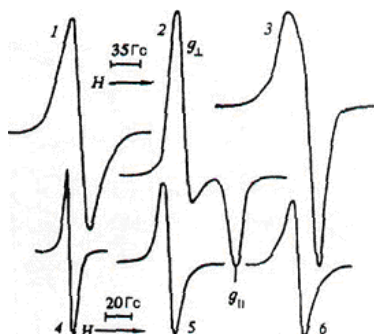


Рис. 3. Спектры ЭПР исходного лигнина (1, 4) и после его обработки в криогенных условиях раствором NaOH (2, 3) и молекулярным хлором (3, 6).

Регистрация спектров в 2-миллиметровом (1–3) и 3-сантиметровом (4–6) диапазонах длин волн при -196°C

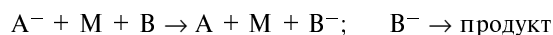
сложную гидрофильно-гидрофобную среду, которая представляет собой дисперсную систему лигноуглеводный комплекс—вода.

В этой связи изучена роль механизма переноса электрона, характерного для многих каталитических и биокаталитических реакций в процессах переработки и модифицирования растительных полимеров. Проанализирована вероятность стадии «срыва» электрона с редуцированной формы активного центра и туннельный перенос его в диффузионно недоступный реакционноспособный структурный фрагмент глобулы лигнина. Избирательность и скорость переноса электрона зависит от параметра затухания (a) волновой функции электрона под потенциальным барьером (шириной r) и от фактора Франка—Кондона (β), зависящего от дефекта резонанса электронно-колебательных уровней. При этом константа скорости туннельного перехода будет

$$K_T = \nu_0 \beta \exp(-2r/a),$$

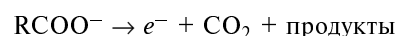
где $\nu_0 = 10^{15} \text{ c}^{-1}$ — частотный фактор.

В вязких средах, несмотря на интенсивную трансляционную подвижность молекул, туннельный переход электронов может опережать диффузионное сближение реагентов. При этом «срыв» электрона осуществляется на расстоянии r_c , когда время диффузионного скачка $\tau_D \equiv \lambda^2/2D$ сравнивается с временем туннельного перехода $\tau_T(r_c) = K_T^{-1}$ ($\tau_D \geq \tau_T(r_c)$). При вязкостях $\eta \geq 10^4$ Пз (и коэффициентах диффузии $D \leq 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{c}$), типичных для полимерных сред, в том числе древесины, расстояния «срыва» могут достигать $r = 20\text{--}30 \text{ \AA}$, что значительно превосходит расстояния непосредственных ван-дер-ваальсовых контактов ($\lambda \equiv 5 \text{ \AA}$). Таким образом, транспорт электрона и дальнейшая его реакция происходит без «химического» участия переносчика:



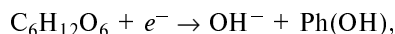
Эта схема подчеркивает тот факт, что в момент переноса e^- реакционный центр В окружен молекулами матрицы М и не имеет геометрических контактов с A^- . Физические основы такого подхода по e^- -транспорту были развиты и описаны в работах [23–25].

Таким образом, процессы делокализации спиновой плотности и транспорта электрона управляют реакционной способностью реакционных центров лигнина и позволяют проводить селективную химическую переработку компонентов древесины и другого возобновляемого растительного сырья в волокнистые полуфабрикаты (целлюлоза, полуцеллюлоза, древесная масса и пр.) и другие полимерные материалы. При этом в случае органосольвентной делигнификации перспективным источником инжекции e^- являются уксусная и некоторые другие карбоновые кислоты:



Далее для повышения эффективности переноса e^- можно использовать каталитические электрон-транспортные добавки в виде соответствующих молекулярных акцепторов (антрахинон, фенантролин и др.) или комплексов металлов переменной валентности с учетом их взаимодействий и транспортных характеристик в полярных и неполярных вязких полимерных средах. Более того, электрон-транспортные процессы играют определяющую роль не только в деструкционных про-

цессах делигнификации, но и в направлении созидательных процессов фотосинтеза. Так, если *in vitro* в электрон-избыточных средах (в щелочных, Нааммиачных и др.) можно провести процессы ароматизации углеводов (в том числе до фенолов, полифенолов и смол) [26, 27]:



то *in vivo* изменение элементарных процессов от биосинтеза полиуглеводов к синтезу лигнина также, по видимому, связано с изменением соответствующих направлений электронного транспорта, например при сезонной лигнификации зеленых растений, биосинтезе древесины и т.п.

Органосольвентная химическая переработка растительного сырья и производство волокнистых полуфабрикатов

В последнее время наблюдается расширение рынка целлюлозы различных видов волокнистых полуфабрикатов и бумаг на их основе. Однако, используемая, как правило, в ЦБП технология сульфатной (СФА) и сульфитной (СФИ) варок целлюлозы создает значительную экологическую нагрузку на окружающую среду, так как при этом способе варки выделяется большое количество меркаптанов и других высокотоксичных соединений серы, хлора, фенолов, диоксинов и др. Производство сульфатной целлюлозы требует дорогостоящего оборудования для регенерации основных реагентов $Na_2S + NaOH$ (стоимостью до 30% от всего варочного оборудования); сильно различаются технологии варки при производстве целлюлозы и химико-термомеханической массы (ХТММ)* [11, 28–30]. В связи с этим активно разрабатываются органосольвентные технологии производства волокнистых полуфабрикатов как наиболее экологически безопасные [10, 13–15, 31–35]. Они позволяют: максимально замкнуть водооборот и сократить потребление свежей воды (на 1 т целлюлозы до 5–10 м³ вместо 50–100 м³ по традиционным технологиям); предотвратить выбросы серосодержащих и других токсичных веществ в атмосферу и стоки; исключить образование хлорфенолов и хлордиоксинов в сточных водах и в товарной продукции (при использовании пероксидной отбелки); упростить схему производства и регенерации варочных реагентов, исключив из технологической схемы содорегенерационные котлы и заменив их на более дешевые и простые ректификационные аппараты; сократить промышленные площади и капитальные затраты на 15–20%. Работа направлена на реализацию критических технологий федерального уровня: переработка и воспроизводство лесных ресурсов, производство полимеров и композитов, природоохранные технологии, переработка и утилизация техногенных образований и отходов, энергосберегающие технологии.

Разработанный подход к органосольвентной делигнификации древесины и прямой химической переработке растительного сырья в ценные волокнистые ма-

териалы и пластмассы основан на осуществлении ряда многоцентровых синхронных реакций с участием процессов переноса электронов, протонов, атомов водорода. Так, деструкция и модифицирование лигнина идут через синхронное формирование хинонметидных структур с синхронным переносом H (H⁺), а также через синхронные электрон-инжективные реакции разрыва β-эфирных связей с образованием высокосопряженных свободнорадикальных, ионных и ион-радикальных интермедиатов. Обнаружены и изучены процессы практически безактивационного генерирования свободных радикалов при низких температурах вплоть до 77 К и ниже (в том числе при воздействии щелочей и хлора на фенолы и лигнины). Эти реакции явились моделями процессов варки и отбелки целлюлозы и химического модифицирования лигнина (в том числе для реакций Вильямсона при карбоксиметилировании, бензилировании и т.д.) [26].

В настоящее время ИПХФ РАН совместно с ОАО «Волжский НИИ ЦБП» при поддержке Минпромнауки России создана экспериментальная линия для разработки процессов органосольвентной технологии производства волокнистых полуфабрикатов (целлюлоза, древесная масса). Линия включает варочное, отбельное, размольное и другое оборудование (с реакторами от 25 до 200 л) и экспериментальную бумагоделательную машину (типа РАМА).

Обычно температура варки древесины составляет около 180 °С. При этом давление в системе этанол—уксусная кислота—вода достигает 20 атм и более.

В то же время в традиционных варочных системах СФА, СФИ основным растворителем реакционной среды является вода; давление в реакторе при этих температурах не превышает 7–10 атм. Поэтому для использования стандартного варочного оборудования ЦБП необходимо было интенсифицировать и оптимизировать процесс делигнификации таким образом, чтобы условия его проведения соответствовали максимальному давлению в варочном реакторе 7–9 атм.

При проведении опытных варок было показано, что добавление каталитических количеств надуксусной кислоты и пероксида водорода интенсифицирует процессы окислительно-сольволизной делигнификации и позволяет снизить температуру варки до 160–165 °С, тогда как давление в реакторе не превышает 9–11 атм. Это условие уже приемлемо для проведения технологического процесса на варочном оборудовании ЦБП. Проведена отработка режимов окислительной органосольвентной варки древесины осины. После окончания варки полученную целлюлозу отмывали растворителями от деструктированного лигнина, промывали водой и доводили до нейтральных величин рН. Получена органосольвентная целлюлоза из древесины березы с высокими физико-механическими показателями. Как видно из табл. 3, 4, полученные физико-механические показатели качества органосольвентной целлюлозы близки, а по некоторым параметрам превосходят показатели ГОСТ для целлюлозы, полученной при обычной сульфатной варке. Для исследования характеристик и функций молекулярно-массового распределения целлюлозы, древесины и других нерастворимых и плохо растворимых полимеров и композитов был разработан специальный метод, основанный на изучении термомеханических свойств полимерной матрицы [36–39].

* Химико-термомеханическая масса (ХТММ) — один из наиболее прогрессивных видов волокнистых полуфабрикатов высокого выхода (до 80 — 90% от массы абсолютно сухой древесины). ХТММ получают при размоле древесины после ее химической предобработки (для стандартной ХТММ посредством бисульфитной варки).

Таблица 3

Показатели качества небеленой органосольвентной целлюлозы из древесины осины и березы

Параметры качества	Органосольвентная целлюлоза из осины	Органосольвентная целлюлоза из березы	Сульфатная целлюлоза из осины
Выход целлюлозы, %	53,1	52,3	48
Содержание лигнина, %	3,9	3,7	3,6
Степень помола, °ШР*	60	61	60
Время размола, мин	55	70	65
Масса 1 м ² отливки, г	74,8	75,0	75,1
Разрывная длина, м	8730	9130	7800
Сопrotивление излому (ч.д.п.**)	320	890	360
Сопrotивление раздиранию, мН	940	1100	380
Сопrotивление продавливанию, кПа	325	375	362
Зольность, %	0,27	0,03	2,6

* °ШР — градусы Шопера—Риглера, измеряющие степень помола волокна по динамической вязкости протекания водной дисперсии волокна («пульпы») в специально стандартизированных условиях.

** Ч.д.п. — число двойных перегибов

Таблица 4

Показатели качества беленой органосольвентной целлюлозы из древесины ели

Отбелка проводилась в три ступени по 50 мин при 75–80 °С, расход H₂O₂ — 4% на абсолютно сухую древесину (а.с.д.), NaOH — 2% а.с.д., Na₂SiO₃ — 3% а.с.д.

Параметры качества	Небеленая	Ступени отбелки		
		1	2	3
Степень помола, °ШР	60	60	60	60
Масса 1 м ² отливки, г	74,2	74,2	74,5	74,8
Толщина отливки, мкм	105,2	103,0	109,0	111,0
Разрывная длина, м	8545	7321	6636	7000
Сопrotивление излому (ч.д.п.)	574	357	—	429
Сопrotивление продавливанию, кПа	415	213	210	310
Сопrotивление раздиранию, мН	340	260	280	320
Белизна, %	—	54	74,4	77,5

Как следует из представленных в табл. 5 данных, образцы органосольвентной древесной ХТММ значительно превышают по своим физико-механическим показателям стандартную ХТММ. При этом можно получить волокнистый полуфабрикат, по свойствам близкий к полуцеллюлозе.

Применение радиационно-химического модифицирования древесины [10] перед органосольвентной химической обработкой позволяет повысить выход целлюлозы (на 2–4%), сократить время варки в 1,3–1,5 раза и уменьшить оборот варочного котла (увеличив, соответственно его производительность). Энергоемкость процесса размола щепы, подвергнутой предварительному радиационно-химическому модифицированию при получении химико-термомеханической древесной массы (ХТММ), уменьшается на 15–20%. Процесс радиационно-химического модифицирования щепы на отечественных ускорителях электронов является экологически безопасным и экономически выгодным. Причем радиационно модифицированная масса обладает более высокими физико-механическими показателями, чем стандартная ХТММ из исходной щепы.

Из полученной органосольвентной целлюлозы и древесной массы в лабораторных и экспериментальных условиях разработан широкий ассортимент бумажной продукции различного назначения, в том числе писче-печатной, газетной, альбомно-рисовальной, фильтровальной (в том числе для тонкой очистки авиационного топлива) [40], а также материалов специфического назначения с пониженным содержанием ионов металлов и др. Для создания полиолефин-целлюлозных композиционных материалов были разработаны методы свободно-радикальной и каталитической прививки синтетических мономеров (этилен, пропилен, метилметакрилат, стирол и др.) на поверхность целлюлозных и древесных волокон [14, 41, 42]. Получаемые материалы и композиции удовлетворяют требованиям ГОСТ, ИСО 9000 и ИСО 14000, а по некоторым показателям превосходят их.

Таблица 5

Показатели качества небеленой органосольвентной ХТММ

Показатели качества	Образцы		
	контрольный*	осина	ель
Степень помола, °ШР	66	62	63
Содержание костры, %	4,6	3,9	3,8
Прочность во влажном состоянии, г	96	101	148
Масса 1 м ² отливки, г	74,9	74,4	76,6
Плотность отливки, г/см ³	0,36	0,41	0,48
Разрушающее усилие, Н	41,2	43,47	54,6
Разрывная длина, м	3800	4180	5100
Сопrotивление излому, ч.д.п.	14	32	72
Сопrotивление раздиранию, мН	430	452	496

* ХТММ из осины, обработанной стандартным бисульфитным способом.

Таким образом, показана возможность получения из древесной массы высококачественной органосольвентной целлюлозы, превосходящей по своим физико-механическим показателям традиционные сульфатные волокнистые полуфабрикаты. Проведена интенсификация, оптимизация и адаптация процессов делигнификации к технологическим условиям и традиционному оборудованию ЦБП. Разработаны методы получения новых композиционных материалов как непосредственно из целлюлозных полуфабрикатов, так и путем прививки на них синтетических полимеров и создания гидрофильно-гидрофобных «интерфейсов» (молекулярных переходных слоев).

Разрабатываемая энерго-, ресурсосберегающая, экологически безопасная органосольвентная технология позволит:

— повысить эффективность и рентабельность производства волокнистых полуфабрикатов за счет повышения выхода целевого продукта, снижения удельного расхода древесного сырья, энерго- и теплотрат, сокращения времени варки, упрощения технологической схемы регенерации варочных реагентов и ее удешевления;

— повысить качество волокнистых полуфабрикатов (физико-механические показатели, отсутствие ионов металлов, пониженная зольность) и их конкурентоспособность за счет исключения образования хлорфенолов и хлордиоксинов в готовом целевом продукте;

— повысить экологическую безопасность технологических процессов за счет использования нетоксичных растворителей и гомогенных катализаторов, регенерации используемых органических реагентов, исключения из производственного цикла сера- и хлорсодержащих соединений, сокращения потребления свежей воды и создания практически замкнутого водооборота, снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А.И., Большаков А.И., Гольданский В.И., Лебедев Я.С. Физика твердого тела, 1972, т. 13, № 4, с. 1172—1179.
2. Белькова Л.П., Громов В.С., Михайлов А.И. Химия древесины, 1980, № 6, с. 50—58; 1980, № 6, с. 59—64; 1982, № 1, с. 76—76.
3. Kuzina S.I., Mikhailov A.I. Eur. Polym. J., 1990, v. 26, № 1, p. 105.
4. Плотников О.В., Михайлов А.И., Раяев Э.Л. Высокомолекул. соед., 1977, т. 19А, с. 2528—2535.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988, 368 с.
6. Mikhailov A.I., Goldanskii V. I., Plotnikov O.V., e.a. IV Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., April 27—30, 1987, Paris, v. 2, p. 69—73.
7. Mikhailov A.I., Demin V.A., Kaplun L.D., e.a. Proc. of 5-th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, University of Aveiro, 1998, p. 79—82.
8. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969, 415 с.
9. Михайлов А.И., Лебедев Я.С. Ж. физ. химии, 1968, т. 17, № 4, с. 1005—1007.
10. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Shilova I.A. e.a. Proc. of 6-th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordo, France, September 4—6, 2000, p. 174—178.
11. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная пром-сть, 1981, 295 с.
12. Михайлов А.И., Каплун Л.Д., Кузина С.И. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 1993, № 1, с. 323—330.
13. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Kuzina S.I., Demidov S.V. Proc. of The 8-th Int. Symp. On Wood and Pulping Chemistry, 1995, Finland, v. III, p. 449—451.
14. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Shilova I.A. e.a. Proc. of 10-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, Japan, 1999, v. 3, p. 490—495.
15. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Shilova I.A. e.a. Proc. of 5-th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Portugal, University of Aveiro, 1998, p. 501—503.
16. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Успехи химии, 1999, т.68, № 12, с. 1029—1050.
17. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970.
18. Shimizu Y., Shiga T., Kuwata K. Phys J. Chem., 1970, v. 74, p. 2929.
19. Дубовицкий А.В., Манелис Г.Б. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 828.
20. Сарканиен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М.: Лесная пром-сть, 1975, 630 с.
21. Денисов Е.Т., Туманов К.Н. Энергия связей в простых и сложных эфирах. Нефтехимия, 2004.
22. Кузина С.И., Демидов С.В., Брезгунов А.Ю. и др. Высокомолекул. соед., 1993, т. 35А, № 7, с. 798—802.
23. Михайлов А.И. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 136—139.
24. Mikhailov A.I., Stovbun S.V., Goldanskii V.I. IV Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. Paris, 1987, p. 1667—1669.
25. Каплун Л.Д., Шилова И.А., Аниколенко В.А., Михайлов А.И. Тез. 5-ой Всерос. конф. «Физика и химия элементарных химических процессов». Черногловка, ИХФ РАН, 1997, с. 223—226.
26. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. М.: Госиздат, 1931, 726 с.
27. Шорыгина Н.Н. Ж. прикл. химии, 1949, т.22, № 8, с. 865—873; № 10, с. 1037—1043; № 11, 1214—1224; Ж. общей химии, 1949, т. 19, № 6, с. 1101—1107; т.19, № 8, с. 1558—1562; 1950, т. 20, № 7, с. 1199—1203; 1953, т.23, № 2, с. 593—595; 1953, т. 23, № 8, с.1593—1597; Изв. АН СССР, отдел химии, 1962, с.2058—2062.
28. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1976, 623 с.; 1990, т. 2, 597 с.; 1994, т. 3, 590 с.
29. Шамко В.Е. Полуфабрикаты высокого выхода. М.: Лесная пром-сть, 1989, 320 с.
30. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М.: Лесная пром-сть, 1990, 224 с.
31. Rydholm, S.A. Pulping Processes, Interscience, New York, cf. «Solvent Pulping», 672, 1965, 1269 pp.
32. Aziz, S., Sarkanen K. Organosolv Pulping — A Review. Tappi Journ., 1989, v. 72, № 3, p. 169.
33. Kaplun L.D., Shilova I.A., Kuzina S.I. e.a. Proc. of 6-th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Bordo, France, September 4—6, 2000, p. 25—28.
34. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Shilova I.A. e.a. 12-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Madison, USA, 2003, v. II, p. 189—192.
35. Михайлов А.И., Каплун Л.Д., Шилова И.А. и др. ИТР (Инженер, технолог, рабочий), ООО НТП Виращцентр, 2004, вып. 11, (в печати).
36. Ol'khov Yu. A., Filonenko Yu. A., Chernikov S.S. e.a. 7-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Beijing, China, 1993, p. 520.
37. Ольхов Ю.А., Черников С.С., Михайлов А.И. Химия растительного сырья, 2001, № 2, с. 83—96.
38. Ol'khov Yu.A., Chernikov S.S., Mikhailov A.I. 11-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Nice, France, 2001, v. III, p. 629.
39. Mikhailov A.I., Ol'khov Yu.A., Shilova I.A. e.a. Ibid., 2001, v. II, p. 335—338.
40. Иртегова Л.Ф., Жалобова Л.В., Кузнецов Е.А. и др. Сб. докл. Межд. научно-технич. конф. «Проблемы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности», М., 2003, с. 119.
41. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Shilova I.A. e.a. Proc. of 6-th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Bordo, France, September 4—6, 2000, p. 45—48.
42. Mikhailov A.I., Kaplun L.D., Prokhorova T.G. e.a. 11-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Nice, France, 2001, v. II, p. 145.