

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ СОСНОВЫМ ЛИГНИНОМ

К. А. ИОЙЛЕВА, Н. И. КОСТЕНКО

Петрозаводский государственный университет

И. Л. ЛАПИДЕС, Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

В последнее время были сделаны интересные попытки применить лигнин в качестве наполнителя для некоторых пластмасс и резин [1, 2, 5]. При таком направлении в использовании лигнина необходимы более полные знания о свойствах его поверхности. Между тем адсорбционные свойства лигнина изучены недостаточно. Немногочисленные работы в этой области относятся главным образом к лигнинам, близким к природному [3, 7].

Весьма интересным представлялось поэтому изучение адсорбции паров воды сульфатным и гидролизным лигнинами сосны. Лигнины подготавливались следующим образом: сульфатный лигнин выделялся из предварительно уплотненных черных шелоков Сегежского целлюлозно-бумажного комбината действием 30-процентной серной кислоты, промывался горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и высушивался на воздухе. Гидролизный лигнин, полученный с Сегежского гидролизного завода, также промывался горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и высушивался на воздухе. Воздушно-сухой продукт просеивался через сито 0,25.

Перед исследованием адсорбционных свойств лигнин высушивался до постоянного веса при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ , а непосредственно перед измерениями откачивался до давления  $10^{-4}$  мм ртутного столба в течение 8—10 ч при комнатной температуре. При этом использовалась установка и методика, описанные в нашей предыдущей работе [6]. Все изотермы снимались при температуре адсорбента  $20^{\circ}$ .

Изотерма I (рис. 1) получена при адсорбции паров воды на свежем образце сульфатного лигнина. После снятия изотермы вода десорбировалась, а затем образец откачивался в течение 8—10 ч до давления  $10^{-4}$  мм ртутного столба при комнатной температуре.

При этом было замечено, что не вся адсорбированная вода удаляется с лигнина. Точное количество ее определить не удалось. Приблизительная оценка дает величину, меньшую  $0,2$  мг на 1 г адсорбента.

Следующая изотерма (кривая 2) проходит выше первой. Далее вновь следовала десорбция и откачка при температуре  $20^{\circ}$ . Изотермы, полученные при адсорбции паров воды на том же образце лигнина после двукратной, трехкратной и т. д. десорбции и откачки, на графике идут выше второй изотермы и совпадают (кривая 3).



Рис. 1. Изотермы адсорбции водяного пара на сульфатном (1—3) и гидролизном (4) лигнинах сосны.

$\Gamma$  — удельная адсорбция;  $\frac{P}{P_s}$  — отношение равновесного давления водяного пара над адсорбентом к давлению насыщающих паров воды при температуре адсорбента.

Все три изотермы по классификации Брунауэра [4] относятся к одному типу — II или S-образному, что говорит о том, что обработка сульфатного лигнина парами воды при комнатной температуре не изменяет структуры его пор.

Однако пары воды несколько «активируют» лигнин, т. е. при заданных  $\frac{P}{P_s}$  адсорбция больше для лигнина, предварительно промытого водяными парами.

По изотермам можно вычислить удельную поверхность лигнина по точке перегиба В [4]. Эти подсчеты дают  $42 \frac{M^2}{g}$  по изотерме 1,  $49 \frac{M^2}{g}$  по изотерме 2,  $70 \frac{M^2}{g}$  по изотерме 3. «Посадочная площадка» для одной молекулы воды принималась равной  $10,51 \cdot 10^{-20} M^2$  [4].

Лигнин является гидрофильным веществом, в связи с чем при малых относительных давлениях изотерма имеет выпуклую форму относительно оси  $\frac{P}{P_s}$ .

По мере «активации» заполнение поверхности монослоем сдвигается в область меньших относительных давлений от  $\frac{P}{P_s} = 0,25$  до



$\frac{P}{P_s} = 0,16$ . Это явление и увеличение удельной поверхности указывают на то, что в результате «активации» либо становятся доступными поры с высоким адсорбционным потенциалом, либо произошло увеличение адсорбционных центров.

При относительных давлениях  $\frac{P}{P_s} = 0,60 - 0,65$  начинается резкий подъем изотермы за счет капиллярной конденсации.

В отличие от сульфатного лигнина гидролизный лигнин не дал эффекта «активации» в результате сорбции, десорбции и откачки паров воды при комнатной температуре. Изотерма адсорбции водяных паров на гидролизном лигнине (кривая 4) принадлежит к IV типу по Брунауэру. Вычисление удельной поверхности гидролизного лигнина дает величину  $106 \frac{m^2}{g}$ .

Гидролизный лигнин тоже является гидрофильным веществом, поэтому форма изотерм сульфатного и гидролизного лигнина до точки заполнения монослоя одинакова. Но в отличие от сульфатного лигнина на гидролизном лигнине вслед за заполнением монослоя начинает заполняться второй слой, причем резкого возрастания изотермы нет, и насыщение наступает при больших относительных давлениях (около 0.8). Все это указывает на то, что гидролизный лигнин не имеет крупных пор, в которых могла бы происходить капиллярная конденсация.

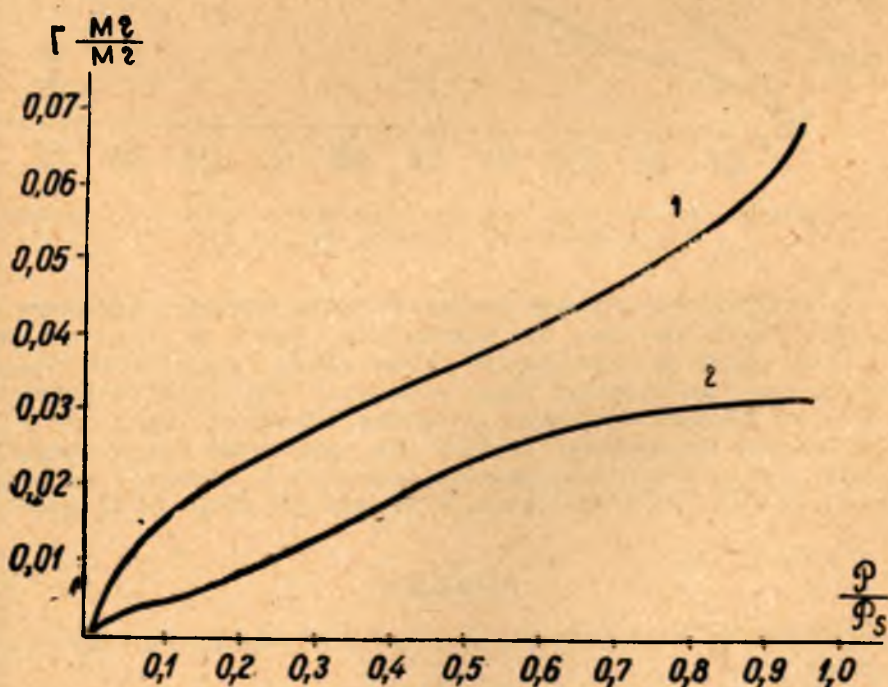


Рис. 2. Адсорбция водяного пара на чистом сульфатном лигнине (1) и на лигнине, предварительно сорбиравшем сафранин (2).

Некоторые дополнительные сведения можно получить, анализируя изотермы адсорбции водяных паров на лигнинах, предварительно сорбиовавших краситель сафранин.

На сульфатном лигнине краситель блокировал поры, в которых происходит капиллярная конденсация, поэтому изменился тип изотермы (рис. 2), перейдя из II в IV (по Брунауэру).

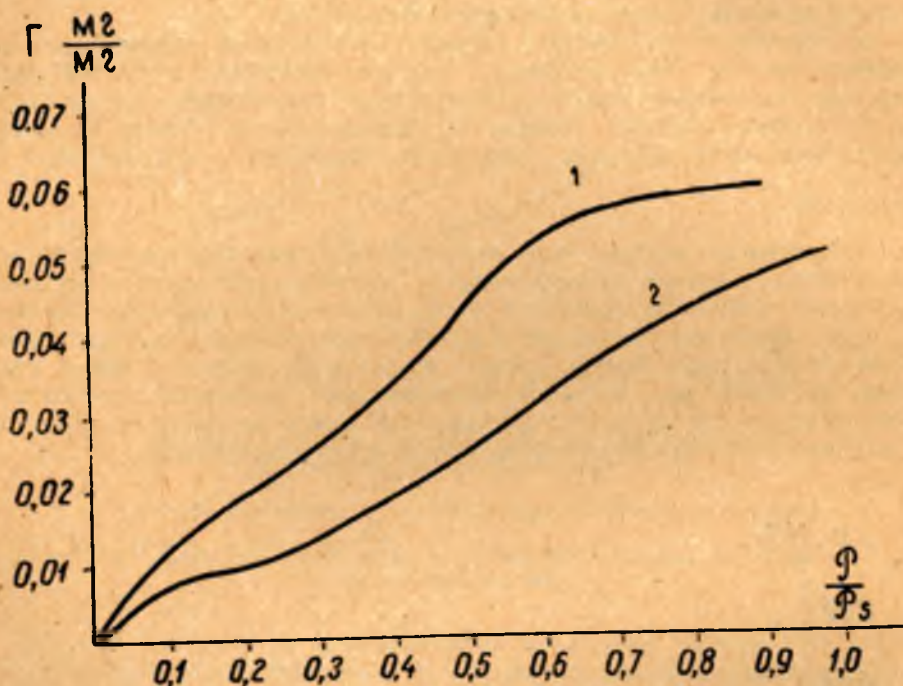


Рис. 3. Адсорбция водяного пара на чистом гидролизном лигнине (1) и на лигнине предварительно сорбиовавшем сафранин (2).

На гидролизном лигнине предварительная сорбция сафранина не изменила формы изотермы, что подтверждает вывод об отсутствии пор, в которых могла бы происходить капиллярная конденсация. Можно предположить, что сафранин лишь «сгладил» поверхность гидролизного лигнина, не изменив механизма адсорбции. Возможно также, что улучшение свойств гидролизного лигнина как наполнителя после предварительной сорбции некоторых основных красителей [5] связано с высказанным предположением о механизме «сглаживания» поверхности (рис. 3).

#### ВЫВОДЫ

1. Изучалась адсорбция паров воды на сульфатном и гидролизном лигнинах сосны.

2. Подсчитано, что удельная поверхность сульфатного лигнина  $70 \frac{m^2}{g}$ , гидролизного  $106 \frac{m^2}{g}$ .



3. Показано, что сульфатный и гидролизный лигнины сосны имеют неодинаковую структуру пор.

4. Краситель сафранин, предварительно сорбированный на сульфатном лигнине, блокирует поры, препятствуя капиллярной конденсации. Тот же краситель на гидролизном лигнине «сглаживает» поверхность, не меняя механизма адсорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов Б. Д., Лазарянц Э. Г., Щербакова Н. В., Румянцева З. М., Емельянова Д. П. Использование щелочного сульфатного лигнина в качестве усиливающего наполнителя для синтетических каучуков. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1959, № 5, стр. 150.

2. Богомолов Б. Д., Кирпичников П. А., Москва В. В., Чумаков Н. С. Щелочной сульфатный лигнин как усилитель искусственной кожи. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1960, № 1, стр. 143.

3. Браунс Ф. Э. Химия лигнина. В сб.: «Химия древесины», т. I. М.-Л., Гослесбумиздат, 1959, стр. 347.

4. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, т. I. М., Изд-во иностр. лит., 1948.

5. Ванина В. И., Гутман А. М., Закошиков А. П., Закошиков С. А., Ротлейдер В. М. Гидролизный лигнин как активный наполнитель поливинилхлоридной смолы и микропористых резин. «Гидролизн. и лесохим. пром.», 1959, № 5, стр. 8.

6. Витоль Р. К., Иойлева К. А., Степанова Г. А., Лапидес Й. Л. Адсорбционные свойства углей хвойных и лиственных пород, произрастающих в Карелии. В данном сборнике.

7. Одинцов П. Н. Набухание и поликапиллярная система клеточных стенок древесины ели. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 8, 1955, стр. 9.