

УДК 634.0.861.16:547.292

*М. А. Зильбергейт, Т. В. Корнейчик, М. М. Ревяко,  
В. С. Лисова, Р. М. Долинская, Б. С. Симхович,  
В. Н. Никандров, Н. С. Пыжова, В. М. Резников*

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова  
Белорусский НИИ эпидемиологии и микробиологии

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

### 11. ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА УКСУСНОКИСЛЫХ ЛИГНИНОВ<sup>1</sup>

При уксуснокислой делигнификации древесины в варочный раствор переходит лигнин, который может быть легко осажден и в дальнейшем утилизирован. Ранее нами было показано [1—3], что уксуснокислый лигнин (УКЛ) обладает рядом физических и химических свойств, позволяющих перерабатывать его в ценные продукты. Квалифицированное использование лигнина позволит, во-первых, снизить себестоимость целевого продукта, а во-вторых, исключить загрязнение окружающей среды.

В настоящее время предложены многочисленные способы использования различных лигнинов [4]. В данной работе исследованы некоторые из возможных путей утилизации уксуснокислого лигнина.

Известны многочисленные попытки замены фенола на лигнин при синтезе фенолоформальдегидных смол [4]. Поскольку УКЛ обладает меньшей молекулярной массой и больше содержит фенольных групп, чем сульфатный и гидролизный лигнины, можно ожидать, что использование его в композиции фенолоформальдегидной смолы будет эффективным.

Нами были синтезированы лигнинофенолоформальдегидные смолы, содержащие различное количество уксуснокислого лигнина, по приводимой ниже методике.

В реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, загружают расчетное количество расплавленного фенола и при перемешивании добавляют необходимое количество лигнина до полного растворения. После этого в реактор добавляют формальдегид и половину количества катализатора (дигидрат щавелевой кислоты). Соотношение фенол+лигнин:формальдегид:дигидрат щавелевой кислоты составляет 130:35:2. Реакционную смесь перемешивают и кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин, добавляют вторую половину количества катализатора и кипятят еще 1 ч. Затем при перемешивании добавляют воду (количество воды должно быть в 1,5...2 раза больше объема ранее загруженной реакционной смеси) и охлаждают смесь, оставляя стоять в течение 30 мин. После этого водный верхний слой удаляют декантацией. Полученную смолу сушат при температуре 120 °С.

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением доли лигнина в новолачной смоле доля свободного фенола в ней уменьшается приблизительно в 1,5...2 раза. Одновременно возрастают температура каплепадения (с 82 до 170 °С) и термостойкость полимера при повышенных температурах (в среднем на 5...9%). Анализ физико-механических свойств пресс-материалов, полученных на основе лигнинофенолоформальдегидных смол, позволяет сделать вывод, что их прочностные характеристики зависят от содержания лигнина. Максимальные показате-

<sup>1</sup> Сообщение 10 см. [3].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ЛИГНИНОФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ПРЕСС-МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Количество фенола, замещенного на лигнин, %	Содержание свободного фенола в смоле, %	Температура каплепадения, °С	Потеря массы (%) при нагревании			Насынная плотность пресс-порошка, (кг/м <sup>3</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	Плотность пресс-материала, (кг/м <sup>3</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	Ударная вязкость (Дж/м <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Твердость, МПа
			до 500 °С	до 600 °С	до 800 °С					
0	8,08	82	41,7	52,9	69,6	0,39	1,24	4,04	49,5	240
10	5,14	113	—	—	—	0,39	1,27	4,56	65,3	276
20	4,60	135	—	—	—	0,39	1,27	4,44	67,8	265
35	3,48	170	34,2	46,7	67,1	0,38	1,28	3,76	64,4	250
50	4,93	—	32,6	44,2	64,9	0,38	1,28	3,05	53,4	240

тели прочности соответствуют прочности образцов, содержащих 20% лигнина. Замена фенола на лигнин (примерно на 35%) позволяет не только сохранить, но и повысить физико-механические показатели пресс-изделий.

В настоящее время в качестве противостарителей резин используется ряд производных фенолов и аминов. Эти соединения наряду с защитными свойствами обладают и недостатками, к которым следует отнести токсичность, кумулятивность, канцерогенность и высокую стоимость. Как противостарители в резинотехнических изделиях предложено использовать лигнины [5]. При этом наиболее эффективными оказались лигнины, модифицированные путем введения в них аминогрупп [6]. Нами проведены испытания резин на основе каучука СКС-30-АРКМ-15 с использованием в качестве противостарителя аминокислотного лигнина. Его действие сравнивали с действием известного промышленного противостарителя — нафтама-2. Из полученных данных (табл. 2) следует, что при введении в резиновую смесь аминокислотного лигнина показатель пластичности практически не изменяется, а следовательно, технологические свойства резиновой смеси не ухудшаются. При содержании 3 мас. ч. аминокислотного лигнина на 100 мас. ч. каучука озоностойкость резины повышается. Одновременно повышается ее условная прочность при растяжении. Кроме того, значительно возрастает коэффициент теплового старения (+104 через 168 ч при 100 °С, контроль 82,5), что свидетельствует о многофункциональности противостарителя.

Использование лигнинов для сорбции из воды ряда ценных веществ не раз уже обсуждалось в научной литературе [7, 8]. Нами исследованы сорбционная способность и селективность аминокислотных лигнинов сосны, ели, осины и березы по отношению к ионам меди, кальция, цинка и магния.

Таблица 2

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКС-30-АРКМ-15, СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ АМИНОЛИГНИН

Содержание аминокислотного лигнина, мас. ч./100 мас. ч. каучука	Пластичность, усл. ед.	Озоностойкость, мин	Эластичность, %	Твердость, усл. ед.	Условная прочность при растяжении, МПа
Контроль	0,50	122	52	37	1,03
1,0	0,52	112	52	37	—
1,5	0,51	117	51	37	0,84
2,0	0,56	117	54	38	0,96
2,5	0,51	122	—	37	0,03
3,0	0,52	128	52	37	1,06

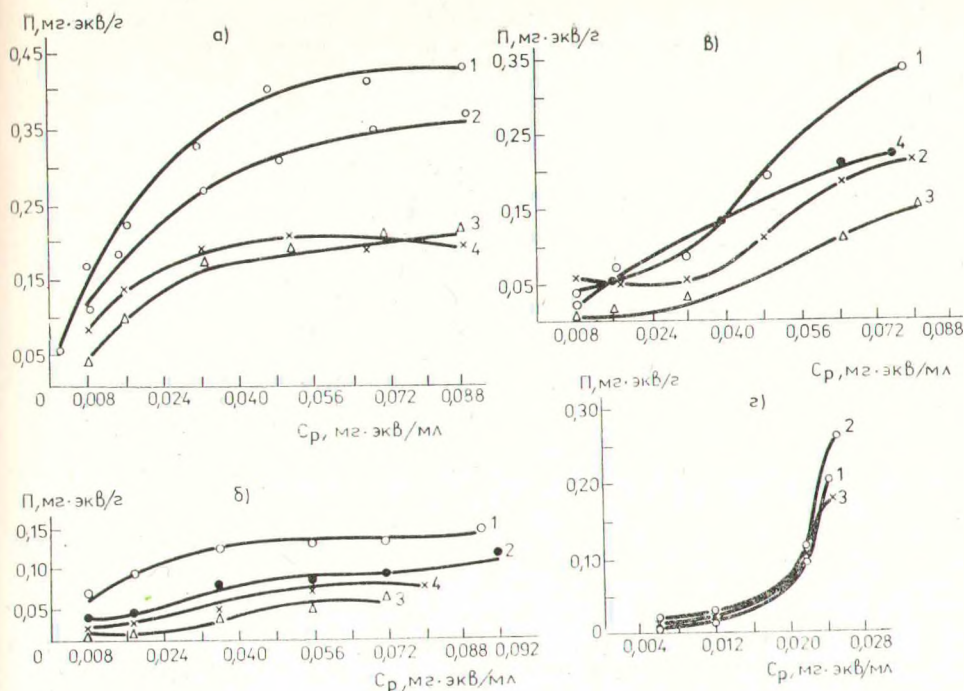


Рис. 1. Поглощение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Ca}^{2+}$  (б),  $\text{Zn}^{2+}$  (в) и  $\text{Mg}^{2+}$  (г) уксуснокислыми лигнинами березы (1), осины (2), ели (3) и сосны (4).

Сорбционную способность УКЛ изучали методом установления равновесия. Точные навески лигнинов помещали в колбы, куда заливали растворы ацетатов металлов различной концентрации. После установления равновесия концентрацию соответствующего катиона в растворе определяли комплексометрически. Поглощение рассчитывали по формуле

$$П = (C_{п} - C_{р}) V / g,$$

где П — поглощение, мг·эquiv/г;  $C_{п}$  — концентрация иона металла в исходном растворе, мг·эquiv/мл;  $C_{р}$  — концентрация иона металла в равновесном растворе, мг·эquiv/мл; V — объем равновесного раствора, мл; g — масса навески лигнина, г.

Для количественной оценки распределения катионов между лигнином и раствором рассчитывали значения коэффициента распределения  $K_d$  в области низких концентраций:

$$K_d = (C_{п} - C_{р}) V / g C_{р}.$$

Коэффициент селективности (избирательности) D, характеризующий эффективность разделения катионов, определяли по формуле  $D_{B/A} = K_{dA} / K_{dB}$ .

Как следует из полученных данных (рис. 1, табл. 3), в наибольшей степени сорбируются ионы меди (0,40...0,50 мг·эquiv/г), в наименьшей ионы кальция (0,10...0,15 мг·эquiv/г). Обменная емкость уксуснокислых лигнинов относительно невелика, что связано с невысоким содержанием карбоксильных и фенольных групп в препаратах. Наиболее селективны лигнины по отношению к ионам меди.

Таблица 3

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЛИГНИНОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ РАЗНЫХ ПОРОД К ИОНАМ МЕТАЛЛОВ

Порода древесины	$\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
Ель	3,40	7,90	2,16	2,31	1,57	3,65
Сосна	2,53	3,82	...	3,82	...	...
Осина	5,31	5,94	3,78	1,11	0,71	0,64
Береза	2,21	4,62	4,86	2,08	0,46	0,95

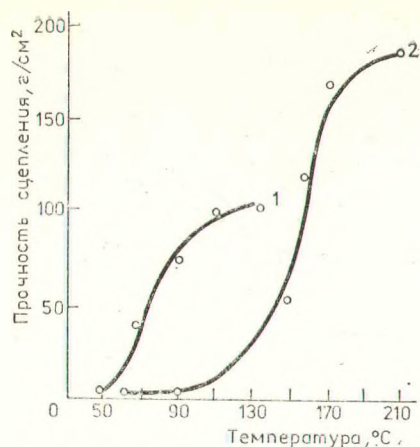


Рис. 2. Адгезионные свойства уксуснокислого лигнина березы: 1 — влажный образец; 2 — воздушно-сухой образец.

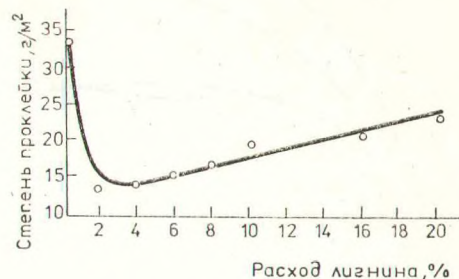


Рис. 3. Зависимость степени проклейки сульфитной целлюлозы от расхода лигнина.

Известно, что лигнин при нагревании способен размягчаться, при этом он становится липким и склонен к аутоадгезии. Переход из одного физического состояния в другое в лигнине определяется рядом факторов, таких, как температура размягчения, влажность исследуемого образца и его молекулярная масса [9]. Адгезионную способность УКЛ мы изучали, запрессовывая образец между двумя дисками чертежной бумаги, в стандартных условиях, после чего на разрывной машине определяли усилие, необходимое для их разъединения. Как следует из рис. 2, при прессовании влажных образцов лигнина осины, минимальная температура сцепления составляет 95°C, при прессовании сухих образцов 150°C. Температура сушки бумаги составляет 95...105°C, следовательно, способность лигнина к аутоадгезии при таких температурах может быть использована для проклейки бумаги. Результаты проклейки сульфитной целлюлозы, размолотой до 45°ШР, лигнином, пересаженым сульфатом алюминия, показывают, что оптимальным следует считать расход лигнина 2% от массы бумаги (рис. 3).

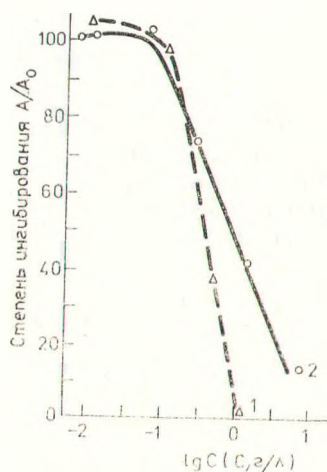


Рис. 4. Влияние *p*-хинона (1) и *m*-лигнина (2) на ингибирование стрептокиназой фибринового геля

Широкое применение в классической медицине препаратов стрептокиназы для лечения ряда тяжелых заболеваний чревато возможностью возникновения серьезных осложнений. Одним из таких осложнений является кровотечение, возникающее вследствие обильного образования активного плазминогена. Между тем медицина пока еще не располагает средствами для специфического подавления действия стрептокиназы. Недавно было установлено, что функция стрептокиназы реализуется при участии супероксидных радикалов [10]. Это открывает перспективы поиска ингибиторов стрептокиназы. Поскольку известно, что с супероксидным радикалом эффективно взаимодействуют соединения лигнинной и гидрохинонной природы [11], логически оправдан поиск подобных ингибиторов среди природных соединений, содержащих фенольные гидроксилы, в частности среди производных лигнина. Известно, что лигнин

в древесине является ингибитором свободнорадикальных реакций. В то же время большинство препаратов лигнина нерастворимы в воде, и поэтому их непосредственное использование в качестве ингибиторов невозможно. Нами осуществлено модифицирование препарата УКЛ березы, заключающееся в азосочетании лигнина с диазотированной сульфаниловой кислотой. Введение в лигнин сульфогруппы приводит к получению водорастворимого продукта, который подавляет активность стрептокиназы аналогично *p*-хинону (рис. 4).

Таким образом, изучение ряда потребительских свойств уксуснокислых лигнинов показало, что они могут найти применение в качестве заменителя фенола при получении фенолоформальдегидных смол, адсорбента, проклеивающего компонента. Модифицированные препараты уксуснокислых лигнинов могут быть использованы в качестве противостарителя резины и для биохимических исследований.

**Методика получения аминолгнина.** 35 г *p*-нитроанилина растворяют в 330 мл 10%-ной HCl и после охлаждения льдом постепенно добавляют в раствор азотистокислого натрия. 50 г елового лигнина растворяют в 600 мл 7%-ного NaOH. К охлажденному раствору лигнина постепенно при перемешивании приливают диазотированный *p*-нитроанилин. Через 2,5 ч реакционную смесь подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, нагревают до 90°C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и эфиром. Полученный азопроduct растворяют в 200 мл 10%-ного NaOH, раствор нагревают до 75°C и при постоянном перемешивании порциями добавляют 100 г гидросернистокислого натрия. Через 20 мин температуру поднимают до 90°C, реакционную смесь подкисляют уксусной кислотой до слабокислой реакции, охлаждают, осадок амниолгнина отфильтровывают, многократно промывают водой и высушивают. Содержание азота в аминолгнине составляет 2,04%.

**Методика получения водорастворимого уксуснокислого лигнина.** В стакан, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 2,8 г сульфаниловой кислоты и приливают 18 мл 3,5%-ного раствора NaOH. Содержимое размешивают в течение 10...15 мин до полного растворения (рН раствора примерно 5 по универсальной бумаге), затем добавляют 4 мл концентрированной HCl. Образовавшуюся суспензию (рН ~ 0,2) охлаждают до 20°C и при постоянном перемешивании добавляют из капельной воронки 3,4 мл 30%-ного раствора NaNO<sub>2</sub>. В процессе диазотирования среда должна оставаться сильноокислой (рН ~ 0,2). Конец реакции диазотирования определяют по избытку HNO<sub>2</sub> (проба йодкрахмальной бумагой). К суспензии диазосоставляющей добавляют 10 мл воды и проводят реакцию азосочетания, для чего в стакане растворяют 2,3 г уксуснокислого лигнина в 160 мл 0,6%-ного раствора NaOH. Растворенный лигнин смешивают с диазосоставляющей и добавляют 1,5 г ацетата натрия. В конце реакции значение рН реакционной смеси не должно быть выше 6. Реакционную смесь выдерживают 2...3 ч, а затем отделяют низкомолекулярные органические и неорганические вещества путем диализа через целлофан. Конец диализа определяют по отсутствию в растворе ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup>.

Содержание свободного фенола в смоле определяли по методу Коппешаара [12, с. 207]. Температуру каплепадения по Уббеллоде определяли согласно методике [13, с. 25]. Изготовление пресс-порошков и испытание физико-механических характеристик пресс-материалов проводили по [14]. Пластичность резиновых смесей определяли с помощью пластометра ПСМ-2 по ГОСТу 415-75. Прочностные свойства резины (предел прочности при растяжении) определяли на РМИ-60 по ГОСТу 270-64, твердость — на твердометре ТМ-2 по ГОСТу 263-75, эластичность — на упругометре УМР-2 по ГОСТу 269-66. Стойкость резины к тепловому старению устанавливали в термокамере в среде воздуха при температуре 100°C по ГОСТу 9.024-74. Коэффициент теплового старения вычисляли по формуле  $K = [0 - A] / 0 \cdot 100$ , где 0 и A — средние значения показателей, характеризующих свойства резины до и после старения соответственно. Озоностойкость резины при статической деформации определяли в озонной установке по ГОСТу 6949-63.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильбергейт М. А., Корнейчик Т. В., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 6. Физические свойства уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. — 1987. — № 6. — С. 21-27.
2. Зильбергейт М. А., Корнейчик Т. В., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 8. Спектральный и термический анализ уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. — 1988. — № 2. — С. 56-61.

3. Зильбергейт М. А., Корнейчик Т. В., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 10. Химический состав уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. — 1988. — № 6. — С. 44—46.
4. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. — М., 1983. — 200 с.
5. Онищенко З. В., Савельева М. Б., Блох Г. А. Пути и перспективы использования лигнина в производстве резиновых изделий. — М., 1983. — 65 с.
6. Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Латош М. В., Липлянин П. К. Получение аминоклигнина и его производных // Тез. 6-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. — Рига, 1976. — С. 109—110.
7. Гаркуша Д. Г., Кузнецов П. М., Фогилева Р. С. Исследование способности лигнина связывать ионы некоторых металлов // Журн. аналит. химии. — 1974. — № 11. — С. 2295—2298.
8. Московцев Н. Г., Стрельская С. А. Использование сульфатного лигнина для регенерации серебра из растворов // Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства. — Архангельск, 1983. — С. 44.
9. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг; Пер. с англ. — М., 1975. — 623 с.
10. Никандров В. Н., Пыжова Н. С., Вотяков В. И., Клингер Ю. Е. Роль супероксидного радикала в реализации активаторной функции стрептокиназы // ДАН БССР. — 1987. — Т. 31, № 4. — С. 375—378.
11. Афанасьев И. Б., Полозова Н. И. Взаимодействие анион-радикала кислорода  $O_2^-$  с витаминами и гормонами гидрохинонного и хинонного строения // Хим.-фарм. журн. — 1979. — Т. 13, № 4. — С. 16—25.
12. Горопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л., 1972. — 415 с.
13. Лосев И. П., Федотов О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. — М., 1962. — 228 с.
14. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Методические указания к лабораторному практикуму по основам технологии переработки пластических масс. — Минск, 1974. — 27 с.

Поступило в редакцию 27.06.88

После переработки 19.07.88