

УДК 547.992.3:634.0.861.15

*А. Д. Алексеев, Я. Г. Милешкевич, В. М. Резников*

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## ИССЛЕДОВАНИЕ УЧАСТИЯ АЛЬДЕГИДОВ В РЕАКЦИЯХ КИСЛОТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ЛИГНИНА

### 2. ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ЛИГНИНА ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ В ПРИСУТСТВИИ КСИЛОЗЫ И ФОРМАЛЬДЕГИДА<sup>1</sup>

Предварительные эксперименты с использованием газохроматографического метода анализа фурфурола, обладающего высокой пороговой чувствительностью [1], показали, что образование его из ксилозы в водных буферных растворах рН 1,3 и 3,2 начинается при температуре 120 и 150°С соответственно. В этих условиях после продолжительного нагревания (6—8 ч) разбавленных растворов ксилозы образуется фурфурола 6—7% от теоретически возможного. Эти данные, а также сравнение кинетических параметров реакции конденсации лигнина и реакции образования фурфурола [1] показывают, что скорость первого процесса не может лимитироваться скоростью реакции образования фурфурола, так как конденсация лигнина протекает значительно легче и быстрее, чем гидролиз гемицеллюлоз и дегидратация моносахаридов. Действительно, реакции редкой шивки лигнина наблюдаются уже в мягких условиях (рН 1,3, комнатная температура) и интенсивно протекают при 70—80°С [2, 3], когда образование фурфурола невозможно.

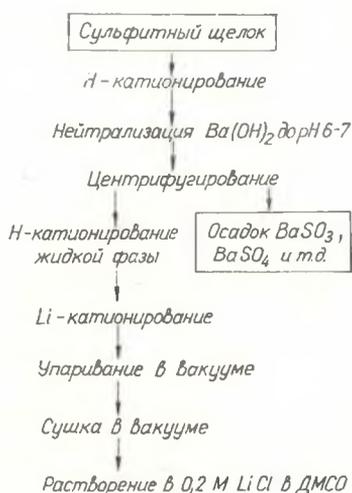
Тем не менее, приведенные в сообщении [1] данные являются лишь косвенным свидетельством автоконденсации лигнина, так как хотя и доказывают, что фурфурол не ускоряет этого процесса, но прямо не говорят об отсутствии взаимодействия между ним и лигнином в условиях кислой сульфитной варки древесины. Поэтому представляло интерес изучить влияние фурфурола на шивку лигнина более глубоко. Одновременно рассмотрена возможность реакции лигнина с формальдегидом, появление которого можно ожидать при разрыве  $\beta$ ,  $\gamma$ -углерод-углеродных связей в лигнине.

Исследование конденсации лигнина с альдегидами производилось путем совместной обработки его с радиоактивными препаратами формальдегида или ксилозы в условиях кислой сульфитной варки, и последующего изучения полидисперсности образовавшихся лигносульфонатов (ЛС). Полидисперсность препаратов ЛС оценивалась гелевой хроматографией, при этом во фракциях элюата определялась как концентрация ЛС, так и содержание радиоактивного изотопа углерода <sup>14</sup>С. Это позволяет найти местоположение альдегидов на кривой гель-фильтрации и сделать вывод об их участии в реакции конденсации с лигнином. Чтобы получить сравнимые гель-хроматограммы для исходного препарата лигнина и получаемых из него ЛС, их фракционирование

<sup>1</sup> Сообщение 1 см. [1]. Часть исследований выполнена в лаборатории химических продуктов НИИ целлюлозы и бумаги Финляндии, г. Хельсинки. Авторы приносят искреннюю благодарность К. Форсу, Б. Стенлунду и М. Йохансон за помощь в подготовке и проведении эксперимента.

осуществлялось в идентичных условиях с использованием в качестве растворителя 0,2 М LiCl в диметилсульфоксиде (ДМСО). Наличие низкомолекулярного электролита (LiCl) в ДМСО подавляет диссоциацию ЛС и связанные с этим полиэлектролитические эффекты при гель-фильтрации [4].

Для экспериментов был выбран препарат лигнина механического размола ели (ЛМР), к которому добавлялась радиоактивная *D*-ксилоза, моделирующая продукты гидролиза пентозанов, и радиоактивный формальдегид. Доза  $^{14}\text{C}$ -ксилозы с активностью  $9,25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  составляла 2,4% от массы лигнина, что было близко к содержанию углевода в ЛМР (3%). Доза  $^{14}\text{C}$ -формальдегида с активностью  $9,25 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  составляла 6% от лигнина. Для варок как препарата ЛМР, так и его смеси с ксилозой и формальдегидом использовали щелок состава: 1% CaO, 7% всей  $\text{SO}_2$ , pH 1,4, гидромодуль 1:15. Варки проводили в стеклянных ампулах (30 мл), которые помещали в стальные бомбы. Последние погружали в масляный термостат, оборудованный качалкой, температуру которого поднимали от 20 до  $130^\circ\text{C}$  в течение 2,5 ч, и выдерживали при  $130^\circ\text{C}$  1,5 и 4,5 ч. Через 4 ч варки, учитывая и время подъема температуры, ЛМР растворялся полностью. Лигносульфонаты из щелока выделяли и очищали по следующей схеме:



Затем ЛС растворяли в 0,2 М LiCl в ДМСО и пропускали через колонку высотой 900 мм и диаметром 12 мм, наполненную сефадексом G-50. Скорость элюирования составляла 6 мл/ч (5,3 мл/ч·см<sup>2</sup>). Фракции элюата отбирались автоматически, причем одновременно системой «Увнкорд-2» записывалась кривая пропускания при  $\lambda = 280 \text{ нм}$ . Получаемые хроматограммы переводили в кривые зависимости оптической плотности от относительного элюентного объема фракции  $V_{\text{отн}}$ , который рассчитывали по формуле

$$V_{\text{отн}} = \frac{V_e - V_0}{V_n - V_0},$$

где  $V_e$  — объем выхода фракции, мм;

$V_0$  — объем выхода высокомолекулярной фракции препарата, мл;

$V_n$  — объем выхода низкомолекулярного соединения, мл (определяли по положению пика радиоактивных *D*-ксилозы или формальдегида).

Для удобства обсуждения результатов опытов гель-хроматограммы ЛМР и ЛС нормализованы.

Измерение активности фракций элюата производилось в трубке Гейгера типа ТСС-2, подключенной к счетчику «Tracerlab SC 18». Чтобы избежать ошибок, связанных с различной степенью испарения раствора, испытания всех фракций производили через 3 мин после внесения 1 мл раствора в измерительную ячейку прибора. Чувствительность радиоизотопного метода позволила обнаружить 1 атом  $^{14}\text{C}$ , приходящийся на 28—30 фенолпропановых структурных единиц лигнина.

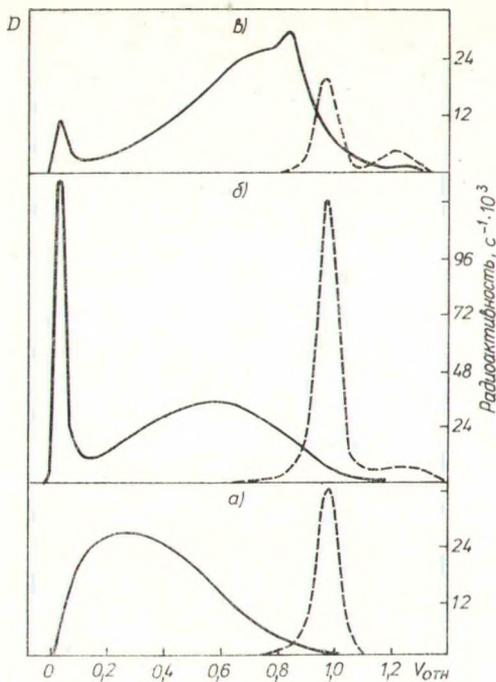


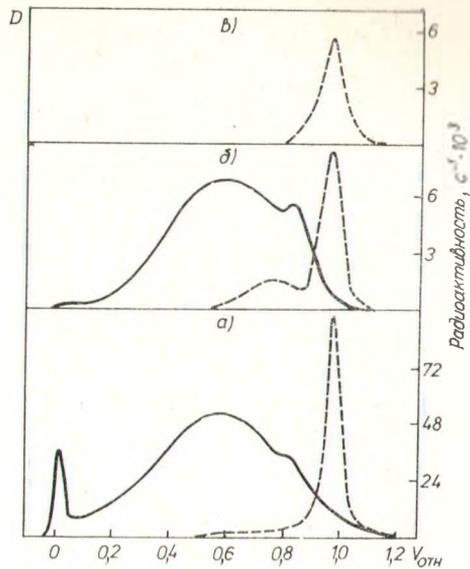
Рис. 1. Гель-хроматограммы ЛМР с  $^{14}\text{C}$ -ксилозой (— — —) (а) и лигносульфонатов, полученных сульфитной варкой этой смеси в продолжение 4 ч (б) и 7 ч (в).

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы препарата ЛМР, элюированного совместно с  $^{14}\text{C}$ -ксилозой, и лигносульфонатов, полученных варкой ЛМР в присутствии радиоактивной ксилозы. Форма гель-хроматограммы ЛС свидетельствует о протекании в условиях сульфитной варки двух противоположных процессов: увеличения молекулярной массы, т. е. конденсации, и реакции деструкции. Радиоактивная ксилоза, подвергнутая сульфитной варке с ЛМР, элюировалась из колонки в той же зоне, что и до варки, хотя и представлена двумя пиками. Новый пик радиоактивности при  $V_{\text{отн}}=1,3$  относится к фурфуролу, образовавшемуся из  $^{14}\text{C}$ -ксилозы, что подтверждается появлением оптического поглощения в этих же фракциях. В высокомолекулярных фракциях ЛС радиоактивности не обнаружено.

При последующей варке уже растворившихся ЛС происходит только их дальнейшая деструкция, о чем свидетельствует уменьшение высокомолекулярного пика с  $V_{\text{отн}}=0,1$  и появление низкомолекулярного пика с  $V_{\text{отн}}=0,8-0,9$  (ср. кривые б и в на рис. 1). Радиоактивная ксилоза и через 7 ч варки элюировалась только с низкомолекулярными фракциями лигносульфонатов. Аналогичные результаты были получены и при варке еловой древесины с добавками  $^{14}\text{C}$ -ксилозы, хотя в этом случае гидромодуль был ниже (1 : 4) [4].

На рис. 2 приведены гель-хроматограммы лигносульфонатов, полученных варкой ЛМР с добавками  $^{14}\text{C}$ -формальдегида. Фракционирование искусственной смеси ЛС и формальдегида [4] показало, что последний не ассоциируется с макромолекулами лигносульфонатов и элюируется в узкой зоне с  $V_{\text{отн}}=0,9-1,1$ . Однако после варки с ЛМР радиоактивность появляется и в низкомолекулярных фракциях ЛС (см. рис. 2). Формальдегид использованной в работе концентрации (0,4%) в отсутствие лигнина не образует полимерных продуктов при варке (кривая в, рис. 2). Следовательно, возникновение радиоактивности во фракциях ЛС с  $V_{\text{отн}}=0,6-1,0$  является результатом взаимодействия его с лигнином. О возможности таких реакций свидетельствуют и данные по модификации лигнина формальдегидом в присутствии кислот, в результате чего лигнин Класона можно полностью растворить [5]. Сравнение кривых на рис. 1 и 2 также показывает, что в присутствии формальдегида сшивка ЛМР протекает менее интенсивно, а фрагментация более глубоко, чем с ксилозой. Таким образом, появление высокомолекулярного пика ЛС при варке ЛМР с  $^{14}\text{C}$ -формальдегидом в течение 4 ч обусловлено автоконденсацией лигнина под действием кислот, поскольку радиоактивность обнаруживается только во фракциях ЛС с молекулярной массой ниже 3000.

Рис. 2. Гель-хроматограммы лигносульфонатов, полученных варкой ЛМР ели с  $^{14}\text{C}$ -формальдегидом (— — —) в продолжение 4 ч (а) и 7 ч (б); в — гель-хроматограмма  $^{14}\text{C}$ -формальдегида, обработанного в условиях б, но без лигнина.



**Заключение.** Результаты проведенного эксперимента свидетельствуют о том, что за увеличение молекулярной массы лигносульфонатов в процессе кислой бисульфитной варки изолированного препарата лигнина ответственны в первую очередь реакционноспособные группировки самого лигнина. Формальдегид реагирует с лигнином, однако в условиях варки это не приводит к увеличению молекулярной массы ЛС. Гипотеза же сшивки лигнина продуктами превращения углеводов в кислой среде не получила экспериментального подтверждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милешкевич Я. Г., Алексеев А. Д., Резников В. М. Исследование участия альдегидов в реакциях кислотной конденсации лигнина. I. Образование фурфурола из ксилозы и возможное его влияние на скорость реакций конденсации лигнина. — Химия древесины, 1980, № 1, с. 90—96.
2. Милешкевич Я. Г., Резников В. М. Исследование конденсационных превращений лигнина тополя в процессе кислотной инактивации. — Химия древесины, 1974, № 1, с. 46—52.
3. Алексеев А. Д., Резников В. М., Шваменталь Л. Г. К вопросу о превращениях лигнина в условиях сульфитной делигнификации древесины. — Химия древесины, 1971, вып. 9, с. 77—85 (Рига).
4. Alekseev A., Forss K., Johanson M., Stenlund B. On the polymerization of spruce lignosulphonates in acid bisulphite pulping. — Papperi ja Puu — Papper och Trä, 1978, t. 60, N 4a, s. 195—198.
5. Ross J. H., Hill A. C. Determination of lignin by means of  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Pulp and Paper Mag. Canada, 1929, vol. 27, N 6, p. 541—544. (Цит. по СА, 1929, vol. 23, p. 1063).

Поступило 9 IV 1979