

УДК 634.0.86:541.183.12

В. С. Лисова, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

СУЛЬФИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ
ПИРИДИНСУЛЬФОТРИОКСИДОМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Непрерывное расширение области использования ионного обмена требует от синтетиков получения таких ионитов, которые обладали бы не только высокими ионообменными свойствами, но и селективностью по отношению к извлекаемым соединениям. В связи с этим ряд исследователей предлагают использовать в качестве основы для синтеза ионообменных материалов природные растительные полимеры как универсальные и избирательно действующие сорбенты. Наличие различных функциональных групп и развитой поверхности обуславливает хемосорбционные свойства этих полимеров и позволяет осуществлять разделение органических молекул больших размеров. Однако ионообменная емкость их невелика. Одним из путей повышения обменной емкости является введение в матрицу полимера ионогенных групп, в частности сульфогрупп, которые служат ионообменными центрами. Так, древесным опилкам — многокомпонентной полимерной системе — путем сульфирования могут быть приданы свойства полифункционального ионита. Такой сорбент, обладая достаточно высокой хемосорбционной способностью, должен обладать и селективностью, ибо, как известно, «подобное поглощает подобное» [1].

В настоящей работе изучались реакции сульфирования древесины с целью выявления возможности синтеза новых типов сорбентов на основе природного сырья. Эта работа является развитием выполненных ранее исследований [2].

В литературе сообщалось [3] о получении на основе сульфированного лигнина ионообменного материала. Однако невысокая ионообменная емкость, низкая пористость массы и небольшой выход нерастворимого продукта ограничивают применение такого ионообменника. По сравнению с лигнином у древесины больше внутренняя поверхность вещества и может быть достигнута более высокая обменная емкость за счет участия в реакции сульфатирования гидроксильных углеводов. Кроме того, благодаря разветвленной сети водородных связей в древесной матрице должно происходить также увеличение сорбционной и разделительной способности древесины.

В наибольшей степени по технической сущности и достигаемому эффекту требованиям, предъявляемым к ионитам, отвечает продукт сульфирования древесины [4] комплексом диметилсульфоксид—серный ангидрид (DMCO—SO_3) в различных органических растворителях при умеренных температурах. Максимальное количество общих кислых групп 3,1 мг·экв/г получают в среде ДМСО при предельно высокой концентрации комплекса и температуре 50°C, а обменная эффективность такого образца по хлориду натрия составляет 2,1 мг·экв/г. Однако в процессе регенерации происходит потеря емкости материалом, что, вероятно, связано с гидролитическим расщеплением С—О—S-связи. Кроме того, участие в реакции сульфатирования при умеренных температурах большей части фенольных и спиртовых гидроксильных групп лишает сорбент селективности.

По-видимому, образование при повышенной температуре более устойчивой С—S-связи, присущей лигнинной части древесины, может частично устранить нежелательный процесс. Как уже сообщалось ранее [2], этому способствует применение в качестве сульфорирующего средства пиридинсульфотриоксида (ПСТО). Что касается более активного комплекса ДМСО—SO₃, то при увеличении температуры сульфирования, вероятно, происходит его быстрая диссоциация с последующей частичной циклической тримеризацией серного ангидрида.

Выполненные нами предварительные исследования показали, что высокие концентрации ПСТО и высокие температуры вызывают большую потерю древесины. Очевидно, это связано с делигнификацией и деструкцией гемицеллюлоз, которые переходят в раствор. Поэтому с целью увеличения выхода нерастворимого продукта и содержания в нем сульфокислых групп древесину предварительно обрабатывали серной кислотой, что вызывает конденсацию лигнина и удаление части гемицеллюлоз.

1 г проэкстрагированных спиртобензольной смесью опилок древесины ели размером 1—2 мм в течение 2 ч подвергали обработке 10 мл 2%-ной H₂SO₄ при 120°C. Выход промытых водой до нейтральной реакции по лакмусу и высушенных до абсолюто сухого состояния опилок составляет 75%, считая на исходный материал.

Подготовленный объект, в котором лигнин инактивирован, что уменьшает его растворение в процессе сульфирования, обрабатывали ПСТО в различных органических растворителях при 100—120°C и продолжительности процесса сульфирования 1—2 ч (см. табл.).

1 г инактивированных опилок суспендировали в 20 мл абсолютно сухого растворителя в течение 4 ч при комнатной температуре. К подготовленному субстрату добавляли 2 г ПСТО, т. е. концентрация серного ангидрида в растворе составляла 50 г/л, и реакционную смесь нагревали. Нерастворимый продукт отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ и анализировали на содержание серы [5] и количество вводимых сильнокислых групп (статическая обменная емкость, СОЕ) [6]. Выход сульфированного продукта при максимальной СОЕ составлял 130% от массы инактивированных опилок.

УСЛОВИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПСТО

Температура, °С	СОЕ по NaCl, мг·экв/г	Содержание серы, %
Растворитель — диоксан		
100	1,48	4,61
	1,38	4,11
110	1,53	4,47
	1,39	4,21
120	1,24	3,93
	1,21	3,09
Растворитель — ДМСО		
100	2,76	7,01
	2,41	6,69
110	1,32	3,90
	1,20	3,19
120	0,98	3,36
	0,83	2,23
Растворитель — пиридин		
100	2,94	6,88
	3,22	8,65
110	2,89	6,93
	2,43	8,34
120	2,49	8,64
	2,13	9,54

Примечание. В числителе данные, полученные при продолжительности сульфирования 1 ч, в знаменателе — 2 ч.

С целью математического описания процесса сульфирования древесины в различных органических растворителях проводили статистическую обработку полученного экспериментального материала по плану типа 2² [7]. В качестве изучаемых факторов выбраны: x_1 — температура реакции, °С; x_2 — продолжительность реакции, ч.

Уравнения регрессии для процесса сульфирования древесины в ДМСО:

$$y_{\text{СОЕ}} = 1,74 - 0,84 X_1; \quad (1)$$

$$y_s = 4,82 - 2,03 X_1 - 0,37 X_2, \quad (2)$$

где $y_{\text{СОЕ}}$ — статическая обменная емкость, мг × экв/г;

y_s — содержание серы, %;

X — значение фактора в кодированных переменных.

Процесс сульфирования древесины в среде диоксана и пиридина описывается соответственно уравнениями

$$y_{\text{СОЕ}} = 1,33 - 0,1 X_1; \quad (3)$$

$$y_S = 4,44 - 0,84 X_2 - 0,58 X_1 X_2; \quad (4)$$

$$y_{\text{СОЕ}} = 2,69 - 0,38 X_1 - 0,16 X_1 X_2; \quad (5)$$

$$y_S = 8,43 + 0,66 X_1 + 0,67 X_2 - 0,22 X_1 X_2. \quad (6)$$

Полученные уравнения регрессии (1)—(6) адекватно описывают экспериментальные данные.

При анализе уравнений видно, что СОЕ растет в ряду диоксан—ДМСО—пиридин. Увеличение температуры в пределах изучаемой области во всех случаях приводит к уменьшению СОЕ, причем наиболее сильно при использовании ДМСО, что, вероятно, связано как с растворяющей способностью ДМСО и переходом большей части компонентов древесины в раствор, так и с тримеризацией серного ангидрида. В случае использования пиридина диссоциация комплекса, очевидно, подавлена и процесс сульфирования опережает тримеризацию серного ангидрида.

Следует отметить, что продолжительность реакции в изучаемом интервале не оказывает существенного влияния на СОЕ.

Зависимости содержания серы от температуры и продолжительности реакции для диоксана и ДМСО близки, причем с увеличением обоих параметров падает содержание серы в сульфированной древесине, что связано с потерей комплексом сульфорирующей способности. При повышении температуры и увеличении продолжительности процесса в среде пиридина содержание серы возрастает, в то время как количество ионогенных групп убывает. Отсутствие четко выраженной корреляции между СОЕ и содержанием серы свидетельствует о протекании вторичных процессов, очевидно, ионогенные группы включаются в реакцию образования сульфонатных групп.

Таким образом, результаты исследования показывают, что при сульфировании инактивированной древесины ПСТО наибольшее содержание общей серы и сильнокислых групп достигается при использовании в качестве растворителя пиридина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синявский В. Г. Селективные иониты. Киев, 1967. 168 с.
2. Лисова В. С., Резников В. М. О природе серы в продуктах сульфирования диоксанлигнина «нейтральным» пиридинсульфотриоксидом. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 64—67.
3. Nahut L. S. Process for the treatment of lignin to make in water soluble. Пат. 3681318 (США). — Реф. журн. «Химия», 1973, 9П 33П.
4. Nahut L. S., Pellegrini P. Reaction of wood with sulfur trioxide in organic medium. — *Holzforschung*, 1970, Bd. 24, N 5, S. 169—172.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1967. 117 с.
6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М., 1976. 208 с.
7. Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л., 1975. 47 с.

Поступило 9 XI 1982