

УДК 634.0.861.15 : 634.0.813.11

А. Д. АЛЕКСЕЕВ, В. М. РЕЗНИКОВ, Л. Г. ШВАМЕНТАЛЬ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ СУЛЬФИТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Поступило 4. V 1970

Исследовано изменение фракционного состава изолированных лигнинов (лигнина Бьёркмана и диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота) при обработке их буферными растворами рН 1,3; 2,8; 4,15 и 9,0 и в условиях кислой сульфитной варки. Найдено, что в твердой фазе как в кислой, так и в слабо щелочной среде (рН 9,0) идут реакции сшивки лигнина, причем скорость укрупнения молекул тем больше, чем ниже рН среды. В гомогенной же среде под действием кислот лигнин претерпевает только деструктивные изменения. Показано, что при кислой сульфитной варке изолированного лигнина конкурируют два процесса: сшивка и деструкция макромолекул лигнина. В начале процесса превалируют реакции сшивки, приводящие к увеличению МВ лигнина и образованию сшитой трехмерной структуры, которая в более жестких условиях варки разрушается, и лигнин постепенно переходит в раствор.

Табл. 1, илл. 5, библиограф. 19 назв.

Для более глубокого понимания процесса сульфитной варки как с теоретической, так и практической точки зрения представляют интерес исследования превращений лигнина, тормозящих варку.

Явление снижения реакционной способности лигнина под действием кислых реагентов, так называемая «инактивация лигнина», изучалось многими исследователями в различных аспектах.

Начиная с Мааса [1, 2] торможение варки связывают со снижением скорости сульфирования лигнина вследствие его инактивации. Однако как Маас, так и другие исследователи [3, 4] ограничивались изучением лишь одной стороны процесса делигнификации — сульфированием лигнина, не рассматривая не менее важную стадию — растворение твердых лигносульфонных кислот (ЛСК). Первой работой, в которой ставилась задача определить, какая из этих двух стадий лимитирующая и, следовательно, является основной причиной торможения варки, были кинетические исследования Розенбергера [5, 6]. Применяя теорию кинетики последовательных реакций, он попытался оценить соотношение скоростей сульфирования протолигнина и растворения твердой ЛСК. Эти исследования привели Розенбергера к мысли о том, что «торможение сульфитной делигнификации... вызывается преимущественно не блокированием сульфонирующихся активных групп лигнина, а ухудшением растворимости сульфонированного лигнина, вероятно, вследствие образования новых связей между цепными молекулами лигнина и внутри этих молекул» [7].

Мы целиком разделяем эту точку зрения и в ее подтверждение приводим ряд новых данных, важных для выяснения природы процесса.

Ранее уже приводились экспериментальные доказательства сшивки полимолекул при обработке кислотой как изолированных препаратов [8], так и лигнина растительной ткани (протолигнина) [9], причем было установлено, что сшивка полимолекулы лигнина, приводящая вначале к уве-

личению молекулярного веса (МВ), а затем к потере препаратом растворимости в сильных органических растворителях, происходила в твердой фазе.

Настоящая работа является продолжением исследований, касающихся вопроса о действии кислот на лигнин в мягких температурных условиях, которые, в отличие от предыдущих, охватывают широкий диапазон рН.

За ходом превращения полимолекулы лигнина под действием температуры и среды мы наблюдали, сравнивая кривые молекулярно-веса распределения (МВР) исходного и превращенного препаратов. Последние дают более полную информацию о полимере, чем молекулярный вес, поскольку МВ является лишь среднестатистической величиной, в то время как кривые МВР позволяют судить о характере полидисперсности препарата.

Действие инактивирующей обработки изучалось на препарате лигнина Бьёркмана (MWL) при 90° во времени. Образцы MWL подвергали обработке водным буферным раствором с рН 1,3; 2,8; 4,15; 9,0 в течение 5 ÷ 11 ч. Через каждый час ампулы с препаратом извлекали из термостата, вскрывали, лигнин отделяли от маточного раствора и промывали водой до нейтральной реакции. В маточнике спектрофотометрически определяли растворившийся лигнин, количество которого не превышало 1,5 ÷ 2,5% от исходного вещества. Твердые остатки высушивали до постоянного веса, растворяли в диметилсульфоксиде (ДМСО) и подвергали гель-хроматографии на колонке с сефадексом G-75. Ранее [10] было показано, что коэффициент распределения при гель-фильтрации (K_{av}) связан с МВ лигнина логарифмической зависимостью, которая позволяет пересчитывать элюентные диаграммы в кривые МВР. Используя найденное соотношение $K_{av} = 2,9 - 0,65 \lg M_w$, мы произвели соответствующий расчет, который позволил в препаратах лигнина выделить три фракции: А — МВ больше 6300 (сюда же отнесе-

на и нерастворимая в ДМСО часть препарата), В — МВ = 2600 ÷ 6300 и С — МВ меньше 2600. Выбор интервалов МВ фракции определялся в соответствии с тем, что исследуемый исходный препарат MWL обладает средневесовым молекулярным весом 5730 и в максимальном количестве содержит фракцию с МВ 2600 ÷ 6300, которая в основном и участвует в реакциях сшивки.

Изменение содержания в препарате трех названных фракций в зависимости от времени действия буферного раствора графически представлено на рис. 1. Как видно из рис. 1, реакции сшивки лигнина в твердой фазе идут как в кислой, так и в слабощелочной среде, причем в кислой среде скорость процесса сшивки тем больше, чем ниже рН буферного раствора. Содержание фракции с МВ ниже 2600 в про-

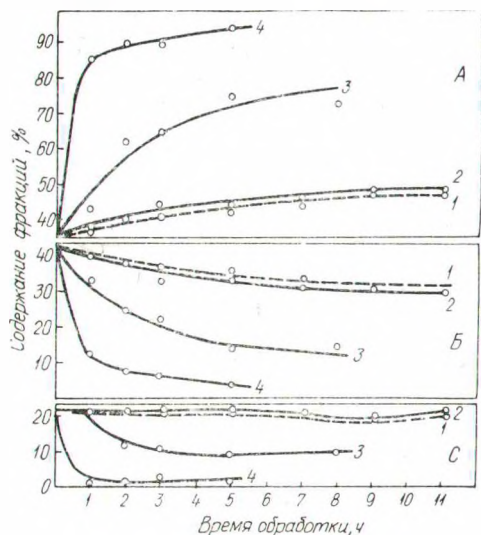


Рис. 1. Динамика изменения фракционного состава лигнина Бьёркмана ели при его обработке буферными растворами:

1 — рН 9,0; 2 — рН 4,15; 3 — рН 2,8; 4 — рН 1,3.
А — высокомолекулярная фракция; В — средняя;
С — низкомолекулярная фракция.

цессе обработки мало изменяется (см. рис. 1,С), свидетельствуя о том, что полимеризационно-конденсационные процессы наиболее отчетливо обнаруживаются в средней, самой значительной по объему фракции исходного препарата.

Для того чтобы проследить течение реакции сшивки и деструкции лигнина в условиях сульфитного варочного процесса, был поставлен следующий эксперимент. Кислой сульфитной варке были подвергнуты образцы диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота (ДЛА)¹. Варка проводилась по режиму, показанному на рис. 2 (кривая 1). Для обеспечения более мягких условий ее протекания начальное значение рН варочного раствора было принято равным 1,6, а содержание общего SO_2 — 4,15%. По ходу варки ампулу через каждый час извлекали из термостата, и твердую фазу после центрифугирования отделяли от варочного раствора. Затем твердые ЛСК промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили, растворяли в ДМСО и подвергали гель-фильтрации на сефадексе G-75.

Варочный раствор, содержащий растворившиеся ЛСК, продували азотом для удаления свободного SO_2 (при этом значение рН раствора повышалось до 4—5 и становилось безопасным для сефадекса, а отсутствие свободного SO_2 не искажало элюентных диаграмм) и также подвергали гель-фильтрации на колонке с сефадексом G-75. В этом случае в качестве элюента использовали воду. Таким образом, были получены элюентные диаграммы твердой и растворимой ЛСК, выделенных из каждого образца (рис. 3, А, В).

В начальный период варки изменение МВР лигнина было тождественно тому, что наблюдалось при его обработке буфером рН 1,3 и 2,8. Уже при температуре 100° ДЛА спекался, но все же твердые ЛСК полностью растворялись в ДМСО. Однако образцы, полученные при температуре выше 100° (см. рис. 2, кривая 1, позиции № 6, 7, 8, 9), содержали значительную долю нерастворимой в ДМСО фракции, которая сильно набухала, превращаясь в гель, но в раствор не переходила. Как видно из рис. 2 (кривая 2), основная масса (60%) растворившихся ЛСК приходится на варку при 140° , когда идет вторичный процесс: *гидролитическая деструкция образовавшейся в результате сшивки трехмерной лигниновой макромолекулы.*

На рис. 4 представлены кривые, характеризующие изменение со-

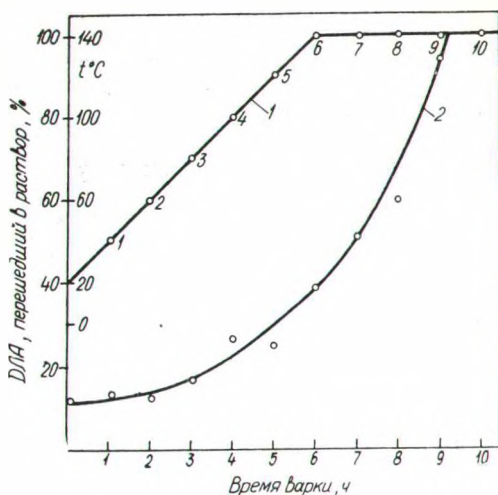


Рис. 2. График варки диоксанлигнина (1) и его растворение (2) в сульфитном щелоке состава Na_2O — 1%; общее SO_2 — 4,15%; рН 1,6.

¹ Как показали наши исследования [11] и работы В. М. Никитина с сотрудниками [12], данный препарат по фракционному и функциональному составу весьма близок к MWL и поэтому может с успехом применяться в качестве модели протолигнина для исследования его реакционной способности.

держания фракций *A*, *B* и *C* в зависимости от времени варки² и их суммарное содержание³. Из рис. 4 видно, что фракция с МВ, большим 6300 (см. рис. 4, *A*, кривая 3), начинает увеличиваться уже через 4 ч от начала варки, т. е. при температуре 100°, содержание ее достигает максимума при 140° и затем с течением времени медленно уменьшается, очевидно, вследствие гидролиза растворившихся ЛСК.

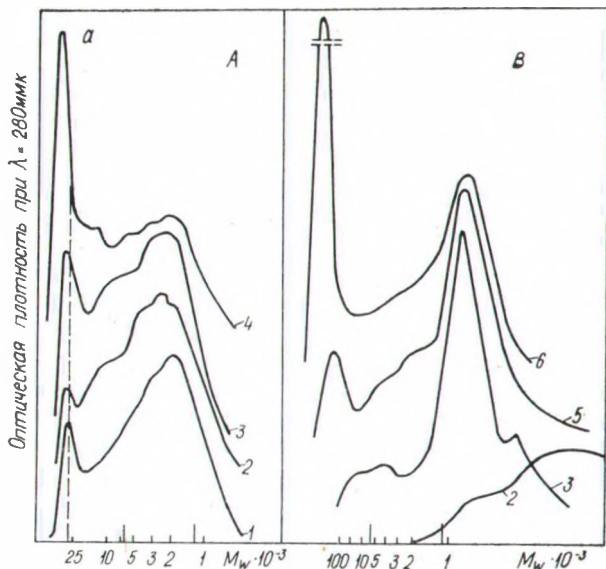
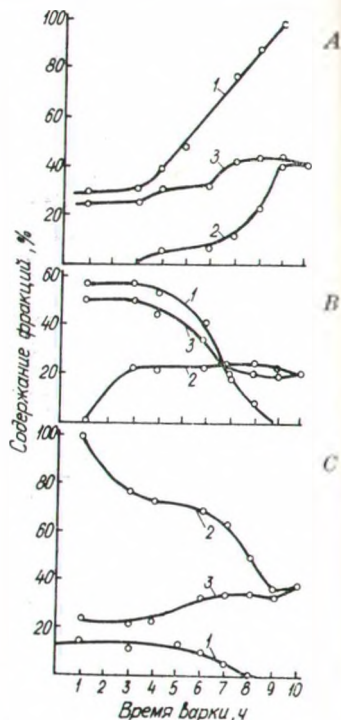


Рис. 3. Кривые гель-фильтрации ЛСК, нерастворимых (*A*) и растворимых (*B*) в варочном щелоче. Образцы соответствуют позициям графика варки (рис. 2, кривая 1): 1 — исходный диоксанлигнин; 2 — № 1; 3 — № 4; 4 — № 5; 5 — № 6; 6 — № 10.

Рис. 4. Динамика изменения фракционного состава ЛСК:

A — высокомолекулярная фракция; *B* — средняя и *C* — низкомолекулярная фракция.
1 — нерастворимые ЛСК; 2 — растворимые ЛСК; 3 — общие ЛСК.



Относительное содержание низкомолекулярной фракции с МВ, меньшим 1200 (см. рис. 4, *C*, кривые 1, 2), как в твердой, так и в жидкой фазе падает в течение всего периода варки, однако суммарная доля этой фракции (кривая 3) в то же время увеличивается, вероятно, за счет деструкции твердой ЛСК и перехода низкомолекулярных фрагментов в раствор.

Средняя фракция (см. рис. 4, *B*) расходуется в основном лишь в твердой фазе, укрупняясь в реакциях шивки и деградируя в результате гидролиза.

² *A* — МВ больше 6300; *B* — МВ=1200—6300; *C* — МВ меньше 1200. Так же как и в случае MWL, интервал МВ фракции определялся характером МВР исходного препарата (см. рис. 3, *A*, кривая 1).

³ Абсолютное содержание фракции во всем препарате находили как сумму произведений процентного содержания ЛСК в соответствующей фазе (твердой или жидкой), приходящуюся на долю фракции с данным МВ в лигносульфонатах этой фазы.

Авторы ряда работ [13—17] также обнаруживали рост МВ ЛСК в процессе сульфитной варки, однако факт этот истолковывался ими по-разному.

Так, Маккарти с сотрудниками [14, 15] нашли, что по ходу варки МВ ЛСК вначале растет, а затем уменьшается. Авторы объяснили это тем, что в первую очередь из древесины удаляются низкомолекулярные фрагменты лигнина, содержащие легкогидролизуемые связи. Затем растворяются все более высокомолекулярные фрагменты протолигнина. Гидролиз ЛСК продолжается и после растворения, отчего их МВ, достигнув максимума в определенный момент делигнификации, опять начинает падать. Авторы полагают, что рост МВ ЛСК может быть результатом необратимой конденсации их в растворе.

Горинг с сотрудниками [13, 16—18], исследуя непрерывную сульфитную, бисульфитную и натронную варки в потоке, также наблюдали рост МВ ЛСК и щелочного лигнина. Они пришли к выводу об отсутствии конденсационных явлений в ходе варки, а возрастание МВ ЛСК объяснили постепенной деградацией трехмерной макромолекулы протолигнина в процессе сульфонирования и медленным переходом все более укрупняющихся фрагментов в раствор.

Выводы Маккарти о возможной полимеризации перешедших в раствор низкомолекулярных фрагментов лигнина подтверждаются исследованиями Форса с сотрудниками [19]. Однако следует отметить, что результаты Форса базируются на экстраполированной части кривых МВР, что снижает их достоверность.

Как показало исследование действия кислот на лигнин, находящийся в растворе водного диоксиана, макромолекулы последнего не укрупняются, а очень быстро гидролизуются до весьма гомогенного препарата с МВ около 3000 (рис. 5). Повторная варка ЛСК в сульфитном варочном растворе (рН 1,6) при 140° также приводит только к деструкции высокомолекулярной фракции (табл. 1). Об этом же свидетельствуют и исследования Иина и Горинга [13], показавшие, что в растворе в течение варки идет лишь снижение МВ ЛСК.

Таким образом, предположение о вторичной полимеризации ЛСК в варочном растворе нам представляется сомнительным.

Очевидно, рост МВ ЛСК в процессе варки нельзя рассматривать как доказательство существования в протолигнине фракций с высоким МВ. Высокомолекулярные ЛСК, вероятно, образуются в результате каталитического процесса сшивки макромолекул протолигнина в твердой фазе, когда его реакционные группировки сильно сближены и соответственно ориентированы от-

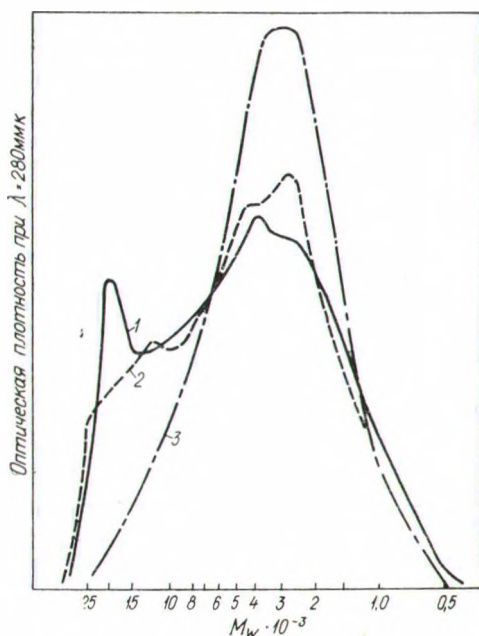


Рис. 5. Кривые гель-фильтрации препаратов, полученных ацидолизом лигнина Бьёркмана в гомогенной среде:

1 — исходный MWL; 2 — препарат, полученный ацидолизом MWL при 20° в течение 1 ч; 3 — то же при 80° в течение 8 ч.

носителю друг друга, причем этот процесс идет тем быстрее, чем выше концентрация водородных ионов и температура.

На элюентных диаграммах (см. рис. 3) хорошо видно, что высокомолекулярный пик *a* неуклонно растет как на кривых гель-фльтрации твердых ЛСК (см. рис. 3, *A*), так и ЛСК, перешедших в раствор (см. рис. 3, *B*). При этом в растворе были обнаружены фракции ЛСК с МВ, большим, чем 100 000, тогда как наиболее высокомолекулярная фракция исходного препарата ДЛА имела МВ около 25 000.

Таблица 1

Влияние повторной варки на фракционный состав ЛСК

Препарат	Содержание фракций, %		
	МВ < 1200	МВ 1200—6300	МВ > 6300
Исходная ЛСК	40,5	17,5	42,0
ЛСК, подвергнутая сульфитной варке в течение 4 ч	40,5	25,0	34,5
в течение 8 ч	43,0	30,5	26,5

Описанный эксперимент хорошо иллюстрирует роль и место реакций сшивки в сульфитном варочном процессе и показывает, что в ходе варки они конкурируют с реакциями деструкции макромолекул. В результате этого сравнительно низкомолекулярный исходный препарат диоксанлигнина (см. рис. 3, *A*, кривая 1) превращается в полидисперсную смесь лигносульфоновых кислот, содержащих макромолекулы с молекулярным весом в интервале от <1000 до 100 000—150 000 (см. рис. 3, *B*).

Авторы благодарят проф. Б. Д. Богомолова и канд. хим. наук О. М. Соколова (Проблемная лаборатория Архангельского ЛТИ им. В. В. Куйбышева) за помощь в определении средневесового МВ исходного лигнина Бьёркмана ультрацентрифугальным методом.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показано, что при кислой сульфитной варке изолированного лигнина конкурируют реакции деструкции и сшивки макромолекул в твердой фазе. Последний процесс приводит к образованию сшитой трехмерной структуры, которая разрушается в жестких условиях (140°) с образованием растворимых лигносульфоновых кислот.

2. Приведены доказательства того, что в гомогенном растворе происходит только деструкция макромолекул, а сшивка имеет место в твердой фазе, где реакционноспособные группировки лигнина сильно сближены и соответствующим образом ориентированы относительно друг друга.

3. Установлено, что реакции сшивки в твердой фазе идут как в кислой, так и в слабощелочной среде (рН 9,0), причем скорость процесса сшивки тем больше, чем ниже рН среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corey A., Maas O. — Can. J. Res., 15, 1937, 168.
2. Corey A., Maas O. — Can. J. Res., 13, sect. B, 1935, 149.
3. Элиашберг М. Г. — В кн.: Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962, стр. 621.

4. *Cabbot J., Purves C.* — *Pulp a. Paper Mag. Can.*, 57, 1956, 101.
5. *Розенбергер Н. А.* — Бум. пром-сть, 1961, 12, 3.
6. *Розенбергер Н. А.* — Труды ВНИИБ, 50, 1965, 3.
7. *Розенбергер Н. А.* — Бум. пром-сть, 1967, 2, 3.
8. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В.* — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 91.
9. *Алексеев А. Д., Ашина И. В., Резников В. М., Сухая Т. В.* — В кн.: Общая и прикладная химия, 1. Минск, 1969, стр. 226.
10. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М.* — В кн.: Химия древесины, 4. Рига, 1969, стр. 49.
11. *Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В.* — ЖПХ, 40, 1967, 1397.
12. *Чупка Э. И., Штрейс Т. В., Оболенская А. В., Никитин В. М.* — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 75.
13. *Yean W. Q., Goring D. A. J.* — *Pulp a. Paper Mag. Can.*, 65, 1964, T-127.
14. *Nokihara E., Tulle M. J., Felicetta V. F., McCarthy J. J.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1957, 4495.
15. *Felicetta V. F., McCarthy J. J.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1957, 4498.
16. *Goring D. A. J., Resanowich A.* — *Can. J. Chem.*, 36, 1958, 1653.
17. *Yean W. Q., Goring D. A. J.* — *Svensk papperstidn.*, 70, 1968, 739.
18. *McNaughton J. G., Yean W. Q., Goring D. A. J.* — *Tappi*, 50, 1967, 548.
19. *Forss K., Fremer K. E., Stenlund B.* — *Paperi och Trä*, 48, 1966, 669.