

В. М. РЕЗНИКОВ, Т. В. СУХАЯ

Белорусский политехнический институт им. С. М. Кирова

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для понимания существа сульфитной варки наряду с исследованием механизма сульфирования и растворения лигнина первостепенное значение имеет выяснение закономерностей снижения его реакционной способности в результате действия кислой среды и повышенной температуры.

Наиболее обстоятельные исследования по этому вопросу были выполнены под руководством Мааса [1], Элиашберга и Цыпкиной [2], Розенбергера [3]. Однако все они имели целью главным образом разработку оптимальных технологических условий проведения сульфитной варки. Что же касается механизма процесса кислотной инактивации лигнина, то по этому вопросу до настоящего времени нет единого мнения.

Н. И. Никитин [4, 6], Маас [1], Элиашберг [2], Одинцов и Громов [5], обсуждая механизм растворения лигнина в процессе сульфитной делигнификации и снижение им реакционной способности, придают большое значение его коллоиднохимическим свойствам. Причем предполагается, что последние играют большую роль в явлении инактивации лишь при относительно мягких условиях кислотной обработки лигнина [6].

В жестких условиях — можно считать доказанным — имеют место структурные превращения лигнина, сопровождающиеся изменением его элементарного состава, содержания функциональных групп и возникновением новых химических связей. Об этом свидетельствуют работы, выполненные Рихтценхайном [7], Микавой с сотрудниками [8], Кратцлем [9], Кеботтом и Парвесом [10], Чудаковым с сотрудниками [11], Цыпкиной с сотрудниками [2], Карливаном и Одинцовым [12], Резниковым и Понуровым [13] и другими.

Клейнерт в 1964—1965 гг. опубликовал ряд работ [13а], в которых инактивацию лигнина при сульфитной варке пытается свести к так называемой коалесценции, имеющей место после частичного гидролиза и растворения углеводных компонентов древесины при действии достаточно высокой температуры. Тем самым он на новой основе вернулся к коллоиднохимическому описанию кислотной инактивации лигнина, игнорируя весьма обширные экспериментальные доказательства химической природы процесса в области высоких температур. Поскольку действие разбавленных кислот на лигнин при температурах ниже 100°C не изучено, нами были предприняты исследования с целью выяснения механизма инактивации лигнина в мягких условиях, соответствующих условиям температуры и кислотности среды периода пропитки древесины при сульфитной варке целлюлозы.

Целью наших исследований было найти самую мягкую область кислотной обработки, в которой реакционная способность протолгн-

нина по отношению к варочному раствору только начинает изменяться; попытались выяснить, какие функциональные группы ответственны за это, и изучить динамику их изменения.

В настоящем сообщении рассматривается два аспекта проблемы: некоторые кинетические закономерности и химизм процесса.

Для исследования кинетики инактивации лигнина однородную фракцию еловых опилок в строго идентичных условиях обрабатывали буферной смесью с рН 1,3 от 1 до 10 ч при температурах от комнатной до 100°C.

Полученный таким образом исходный материал был подвергнут кислой бисульфитной варке (состав кислоты: 8% SO_2 и 1% Na_2O , рН 1,3) по следующему режиму: подъем температуры до 105°C — 2 ч, пропитка при 105°C — 2 ч, подъем температуры до 142°C — 1,5 ч, варка при 142°C — 6 ч.

Торможение варки было обнаружено уже при обработке древесины буферным раствором при комнатной температуре, однако выразить этот процесс во времени графически удалось лишь начиная с температуры инактивации 50°C.

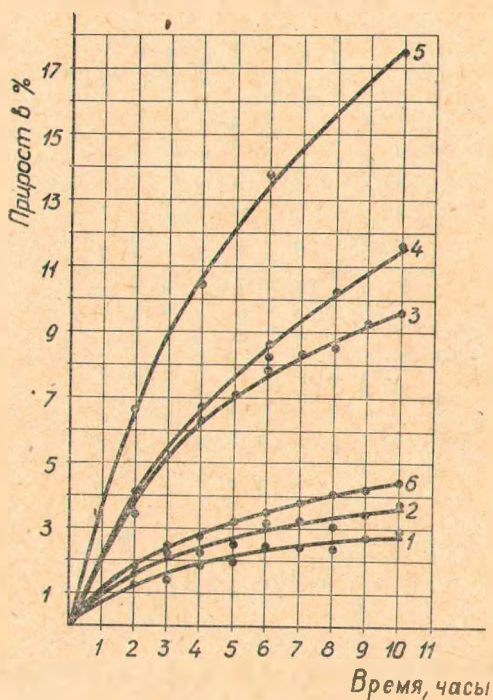


Рис. 1. Прирост выхода технической целлюлозы в зависимости от времени инактивации при температуре:

1 — 50°, 2 — 60°, 3 — 80°, 4 — 90°, 5 — 100°, 6 — 70°C.

наиболее интенсивно за первые 3—4 ч инактивирующей обработки (рис. 2). На рис. 2 по оси абсцисс отложено время инактивирующей обработки, а по оси ординат — тангенс угла наклона касательных к кинетическим кривым (см. рис. 1).

Рассмотрение кривых на рис. 1 показывает, что реакционная способность лигнина в области температур 70—80 и 90—100°C скачкооб-

На рис. 1 показана динамика прироста выхода технической целлюлозы в зависимости от времени кислотной инактивации исходного сырья. Кривые, приведенные на рис. 1, построены после математической обработки экспериментальных данных. Как видно из рис. 1, с увеличением продолжительности действия кислоты на древесину и повышением температуры выход нерастворившегося остатка после варки закономерно увеличивается. Кроме того, было отмечено, что параллельно этому цвет опилок изменяется до светло-бурого, а содержание лигнина Кёнига в остатке после варки возрастает (табл. 1).

Таким образом, ясно, что торможение сульфитной варки связано со снижением реакционной способности лигнина.

Для определения скорости реакции инактивации был использован дифференциальный метод Вант-Гоффа [14]. Найдено, что во всем изученном диапазоне температур скорость процесса изменяется во времени, причем

Таблица 1

Прирост содержания лигнина в технической целлюлозе в зависимости от режима кислотной инактивации, %

Время инактивирующей обработки, ч	Температура предварительной обработки, °С			
	20	60	80	100
2	—	1,5	3,5	5,8
4	0,8	2,2	5,7	9,4
6	1,0	2,8	6,4	11,6

разно изменяется. Это свидетельствует о коренных изменениях характера процесса инактивации лигнина.

Аналогичные закономерности были обнаружены в изменении содержания основных функциональных групп изолированного лигнина, подвергнутого такой же инактивирующей обработке. Исследовалось два препарата лигнина: лигнин Бьёркмана и диоксанлигнин, выделенный в атмосфере азота по модифицированной в нашей лаборатории методике Пеппера и Адлера [15]. В дальнейшем этот лигнин мы будем называть ДЛА.

Исследованием физических и химических свойств ДЛА [15, 16] было установлено, что он занимает промежуточное положение между диоксанлигнином, выделенным по Н. И. Никитину [4], и лигнином Бьёркмана, приближаясь к последнему. Поэтому, принимая, что этот препарат можно рассматривать как протолигнин, измененный мягким ацидолизом, мы сочли возможным провести часть опытов с ним; исключая область наиболее мягких условий реакций.

Время инактивирующей обработки препаратов лигнина (8 ч) было выбрано на основе анализа кинетических кривых торможения варки (см. рис. 2). В этой области суммарная скорость процесса изменяется незначительно, и, следовательно, основные реактивные группы уже, в основном, вступили в реакцию.

У препаратов лигнина, обработанных буфером с рН 1,3 при температурах 50—100°С, существенно изменились физические и химические свойства. Цвет их углубился от светло-кремового до желто-коричневого. При 70°С в лигнине Бьёркмана появлялось небольшое количество нерастворимой в водном диоксане фракции, а при 80°С он спекался и в раствор переходило лишь 13% вещества лигнина. ДЛА терял способность полностью растворяться в водном диоксане при 90°С, а при 100°С он также спекался и растворимость его в диоксане снижалась до 30%.

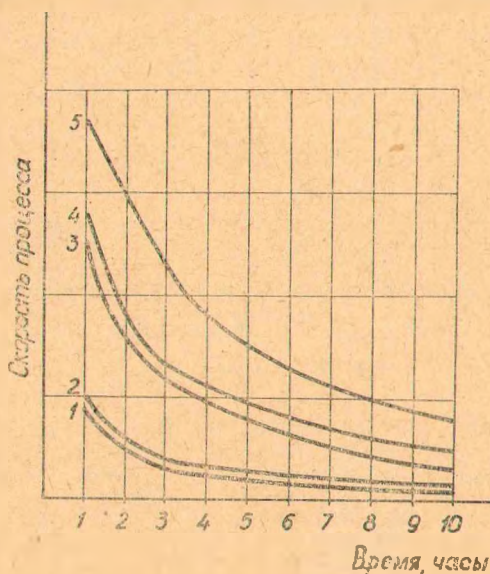


Рис. 2. Дифференциальные кривые изменения скорости процесса инактивации древесины во времени при температуре: 1 — 50°, 2 — 60°, 3 — 80°, 4 — 90°, 5 — 100°С.

В области 2200—5000 Å были сняты УФ-спектры инаktivированных препаратов и гидролизатов, полученных при кислотной обработке последних (рис. 3, 4).

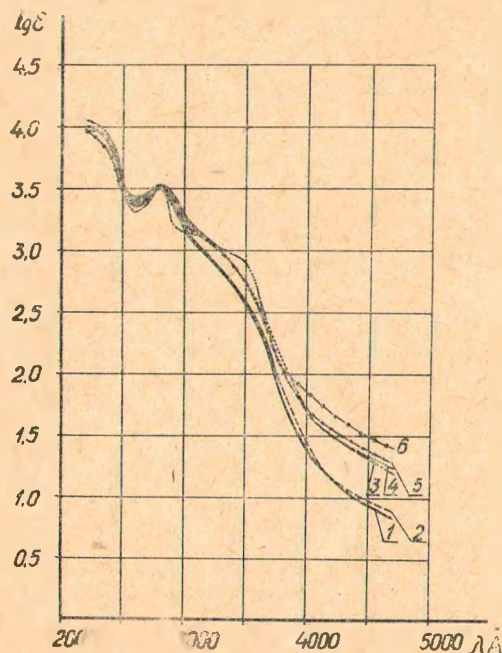


Рис. 3. УФ-спектры лигнинов, подвергнутых инаktivации.
1 — ЛБ исходный; инаktivированные лигнины: 2 — ЛБ 60°, 3 — ЛБ 80°, 4 — ДЛА 80°, 5 — ДЛА 90°, 6 — ДЛА 100°С.

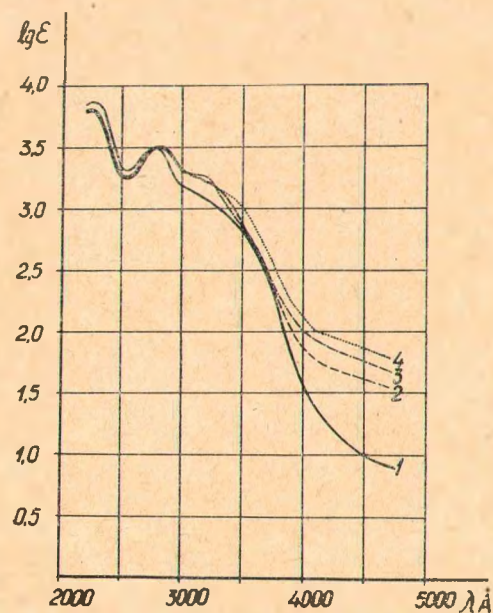


Рис. 4. УФ-спектры гидролизатов инаktivированных лигнинов: 1 — ЛБ 60°, 2 — ЛБ и ДЛА 80°, 3 — ДЛА 90°, 4 — ДЛА 100°С.

Их тождественность может указывать на то, что уже в мягких условиях кислотной обработки лигнина в раствор переходят его фрагменты, измененные, судя по поглощению в длинноволновой области, аналогично нерастворившейся части лигнина.

Для оценки химических изменений лигнина полученные препараты были исследованы на содержание основных функциональных групп.

Результаты анализов показаны в табл. 2 и на рис. 5.

Как видно из табл. 2 и рис. 5, изменениям подвергаются все анализируемые функциональные группы, однако наибольший интерес представляет характер изменений бензиловых спиртовых гидроксидов, карбонильных групп и фенольных гидроксидов, сопряженных с карбонильной группой.

Снижение содержания карбонильных групп в ЛБ наблюдается уже при температуре 60°С, достигая минимального значения (63% от исходного содержания) при 100°С. Особенно быстро происходит потеря карбонильных групп при 80°С — их теряется 15,4%. Наблюдаемое возрастание содержания карбонильных групп у ДЛА при 80°С пока не находит себе объяснения.

Количество *n*-оксибензиловых спиртовых групп в ЛБ уменьшается начиная с 70°С, причем при 80°С это снижение особенно значительно и достигает 19,2%. У препарата ДЛА содержание этих групп не меняется при температурах 80 и 90°С, а затем резко падает (на 20,9%) при 100°-ной кислотной обработке лигнина.

Это заставляет предположить, что в лигнине имеется два вида групп, реагирующих с хинонмоноклоримидом. Первые (по-видимому, *n*-оксибензиловые спиртовые группы) вступают в реакцию уже при температуре 70°С; в ДЛА эти группы отсутствуют. При 100°С происходит потеря групп 2-го типа. Возможно, что это карбоксильные группы, сопряженные с фенольным гидроксидом. На их способность давать реакцию с хинонмоноклоримидом указывал Гирер [21].

Таблица 2

Изменение содержания функциональных групп в лигнинах Бьёркмана и ДЛА в зависимости от температуры кислотной инаktivации, в эквивалентах на $C_6—C_3$

Температура обработки, °С	Карбонильные	<i>n</i> -Оксибензиловые спиртовые, % к исходному ЛБ	Бензиловые спиртовые и эфирные	Общие гидроксильные	Фенольные		
					общие	сопряженные с С=О	несопряженные с С=О*
1	2	3	4	5	6	7	8
ЛБ							
Контроль	0,227	100	0,480	1,184	0,179	0,022	0,158
60	0,203	100	0,480	1,423	0,195	0,022	0,173
70	0,187	92,5	—	1,423	0,207**	0,024	0,183
80	0,152	73,3	0,337	1,420	0,214**	0,027	0,170
ДЛА							
Контроль	0,186	60,0	0,399	1,053	0,190	0,026	0,164
80	0,205	60,0	0,284	1,272	0,195	0,032	0,163
90	0,165	60,0	0,169	1,178	0,198**	0,032	0,166
100	0,143	40,8	0,065	0,978	0,222**	0,048	0,174

* Определено по разности между содержанием общих и сопряженных с С=О фенольных групп.

** Определено во фракции лигнина, сохранившей после инаktivации способность растворяться в водном диоксане.

Примечание. К графе 2 — группы определены боргидридным методом Гирера и Седерберга в модификации Понурова [13]; к графе 3 — определены реакцией с хинонмоноклоримидом по Гиреру [17]; к графе 4 — определены метилированием по Адлеру и Гиреру [18]; к графе 5 — определены ацетилированием по Верлею и Белзигу [19]; к графам 6—8 — определены ионизационным методом Аули-Эрдман в модификации Гольдшмида [20].

Изложенные выше соображения находят подтверждение в динамике изменения бензиловых спиртовых и эфирных групп. Их содержание в ДЛА снижается при 100°-ной кислотной обработке на 86,4% от исходного содержания в лигнине. Между тем хорошо известно, что реакционная способность *n*-оксибензиловых спиртовых групп выше, чем их эфиров.

Содержание фенольных групп начиная с 60°С непрерывно увеличивается. Рост содержания фенольных групп при различных обработках лигнина отмечался неоднократно [22] и объясняется обычно расщеплением арилалкильных связей в лигнине. Особенно существенные изменения претерпевают фенольные группы, сопряженные с α -карбониллом. Их рост при 100°С достигает 219,7% от исходного содержания.

Таким образом, ступенчатый характер инаktivации лигнина при кислотной обработке в интервале температур от 50 до 100°С, обнаруженный посредством кислой бисульфитной варки, подтверждается наиболее интенсивным изменением при этих же температурах в первом интервале (70—80°С) карбонильных и *n*-оксибензиловых спиртовых

групп и во втором (90—100°C) — *n*-оксибензиловых спиртовых* и фенольных, сопряженных с α -карбонилем.

Важно отметить, что с этими результатами коррелируется и изменение растворимости препаратов лигнина.

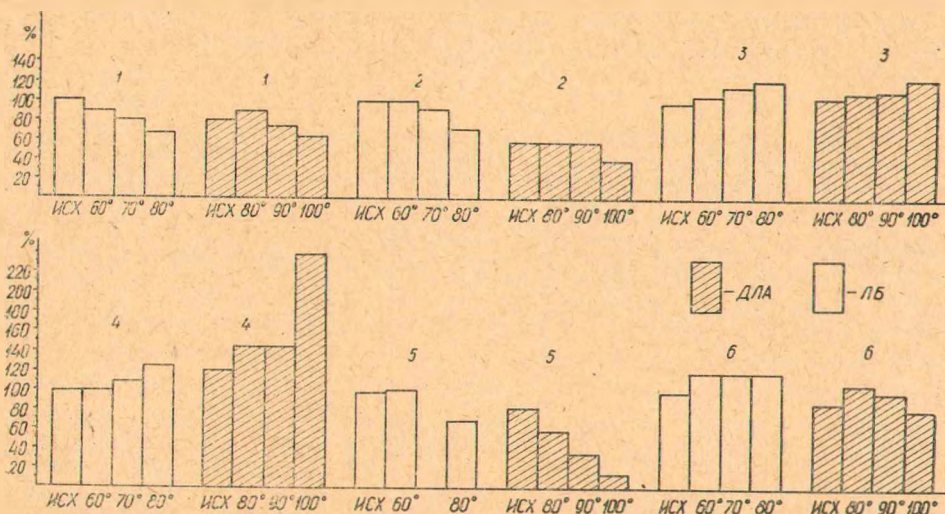


Рис. 5. Изменение содержания функциональных групп в лигнинах в зависимости от температуры кислотной инактивации (% к содержанию в исходном лигнине Бьёркмана):

1 — карбонильные; 2 — *n*-оксибензилспиртовые; 3 — общие фенольные; 4 — фенольные сопряженные с карбонильной; 5 — бензилспиртовые и эфирные; 6 — общие гидроксильные.

Приведенные данные по изменению содержания функциональных групп лигнина при температурах ниже 100°C убедительно свидетельствуют, что и в этих мягких условиях кислотная инактивация лигнина имеет химическую природу.

Существо химических изменений лигнина при его кислотной обработке будет посвящено специальное сообщение.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что предварительная обработка еловой древесины кислотным буфером при температурах 20—100°C вызывает торможение сульфитной варки целлюлозы.

2. Показано, что обработка буфером с рН 1,3 изолированных препаратов лигнина Бьёркмана и ДЛА при тех же температурных условиях приводит к изменению в содержании основных функциональных групп, причем в интервале температур 70—80°C и 90—100°C количество некоторых из них изменяется скачкообразно.

3. Сопоставление кинетических данных по торможению варки инактивированной древесины с изменением содержания лигнина в нерастворившемся остатке после варки и с химическим составом изолированных препаратов лигнина, подвергнутых аналогичной обработке, убедительно показывает, что торможение варки при кислотной инактивации древесины связано с химическими изменениями протолигнина.

* То, что эти группировки являются *n*-оксибензиловыми спиртовыми, как показано выше, представляется сомнительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corey A., Maas O. — *Canad. J. Res.*, **13B**, 1935, 149, 289; **14B**, 1936, 336; Calhoun J., Maas O. — *Canad. J. Res.*, **15**, 1937, 80; Corey A., Calhoun J., Maas O. — *Canad. J. Res.*, **15**, 1937, 168; Calhoun J., Yorston F., Maas O. — *Canad. J. Res.*, **17B**, 1939, 121.
2. Элиашберг М. Г. и др. — Бум. пром., 1956, 3, 13; Элиашберг М. Г., Парфенова А. И., Тихомирова Я. В. — Бум. пром., 1959, 9; Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н. — Труды ЦНИИБ, **41**, 1956; Элиашберг М. Г. — Труды ЛТА, **75**, 1956; Цыпкина М. Н., Жигиржи Л. Г., Севастьянова З. В. — Труды ЦНИИБ, **42**, 1957; Цыпкина М. Н., Атапина М. Н., Ламсакова З. П. — Труды ЦНИИБ, **43**, 1957; Цыпкина М. Н., Атапина М. Н. — Труды ИЛП и ХД АН Латв. ССР, **19**, 1960, 95.
3. Розенбергер Н. А. — Бум. пром., 1953, 1—3; 1961, 12.
4. Никитин Н. И. — Материалы Ин-та бумаги, 1934, 16, 19; Никитин Н. И., Орлова М. И. — ЖПХ, **8**, 1935, 1403.
5. Одинцов П. Н. — Изв. АН Латв. ССР, 1960, 1, 193; Громов В. С. — Труды ИЛП и ХД АН Латв. ССР, **19**, 1960, 127; **12**, 1957.
6. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1962, 636.
7. Richtzenhain H. — *Svensk papperstidn.*, **53**, 1950, 644; *Acta chem. Scand.*, **4**, 1950, 206, 589.
8. Mikawa H., Safo K., Takasachi O., Ebisawa K. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 1956, 259; Nakano J., Migita N. — *J. Japan Wood Res. Soc.*, 1956, 4, 176.
9. Kratzl K. — *Paperi ja Puu*, **43**, 1961, 643.
10. Cabott J., Purves C. V. — *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **37**, 1956, 151.
11. Чудаков М. И., Окунь М. Г. — Труды ВНИИГС, **14**, 1965.
12. Карливан В. П., Одинцов П. Н. — Уч. зап. Латв. госуниверситета, **4**, 1957, 89.
13. Понуров Г. Д. Канд. дисс. Красноярск, 1963; Резников В. М., Понуров Г. Д., Свицерик Г. В., Левдикова В. Л. — ЖПХ, **34**, 1963, 1321.
- 13а. Kleinert T. — *Holz-Forschung*, **18**, 1964, 139; Kleinert T., Maggacini L. — *Tappi*, **47**, 1964, 605; **48**, 1965, 110.
14. Панченко Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во Московского университета, 1961, 35; Мидлер К. Кинетика органических реакций. М., «Мир», 1966, 25.
15. Pepper J., Baylis P., Adler E. — *Canad. J. Chem.*, **37**, 1959, 1241; Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В. — ЖПХ (в печати).
16. Rezanowich A., Yean W., Goring D. — *Svensk papperstidn.*, **66**, 1963, 141.
17. Gierer J. — *Acta chem. Scand.*, **8**, 1954, 1319.
18. Adler E., Gierer J. — *Acta chem. Scand.*, **9**, 1955, 84.
19. Verley A., Bölsing F. — *Ber.*, **34**, 1901, 3354.
20. Goldschmid O. — *Anal. Chem.*, **26**, 1954, 1421.
21. Gierer J. — *Acta chem. Scand.*, **8**, 1954, 1319.
22. Kratzl K. — *Paperi ja Puu*, **43**, 11, 1961; Schuerch C. — *Tappi*, **45**, 1962, 409; Freudenberg K., Harkin J., Werner H. — *Ber.*, **97**, 1964, 909; Gierer J., Lenz B., Wallin N. H. — *Tappi*, **48**, 1965, 402.