

УДК 634.0.861.15:541.24

С. А. Лапицкая, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ЛИГНИНА

Исследованиями кислой сульфитной варки древесины хвойных было установлено, что по ходу процесса молекулярный вес лигносульфоновых кислот, перешедших в раствор, непрерывно увеличивается [1—3]. Это явление было истолковано как последовательное растворение все увеличивающихся фрагментов лигнина, образующихся в результате деструкции бесконечной трехмерной сетки, образованной в структуре ткани его разветвленной макромолекулой.

Горинг с сотрудниками [4, 5] аналогичное увеличение молекулярного веса обнаружили при бисульфитной и натронной варке и рассматривают этот результат как аргумент в пользу развиваемой ими гипотезы.

В работе [6] было показано, что при кислой бисульфитной варке изолированного лигнина конкурируют реакции деструкции и сшивки макромолекул в твердой фазе, причем последний процесс приводит к образованию трехмерной сшитой структуры, а образование высокомолекулярных лигносульфоновых кислот есть результат вторичного процесса деструкции в жестких условиях (140°С) этой трехмерной сетки.

Настоящая работа является продолжением исследований процесса сульфитной делигнификации древесины [6] и предпринята с целью изучения превращений изолированного лигнина в процессе его растворения при кислой бисульфитной, бисульфитной и нейтральной сульфитной варках.

Изолированный лигнин (лигнин механического размола — ЛМР) выбран в качестве модельного соединения для того, чтобы исключить влияние лигноуглеводных связей на скорость его растворения. Реакция проводилась при рН 1,5; 2,5; 4,5; 7,0; 8,5 и температуре 90°С. Для того чтобы получить сравнимые результаты, анализировали нерастворившийся лигнин и ЛСК, перешедшие в раствор, при одинаковой степени растворения исходного ЛМР, равной 50%. При изучении кинетики растворения ЛМР при сульфитной варке установлено, что в интервале значений рН 3,5—9,0 процесс растворения строго следует уравнению скорости реакции 1-го порядка [7], это позволило вычислить время полупревращения лигнина для значений рН 4,5; 7,0; 8,5, которое составило 2,6; 1; 0,35 ч соответственно. При кислой бисульфитной варке наблюдались отклонения от уравнения 1-го порядка [7], поэтому для значений рН 1,5 и 2,5 нами выбрано одинаковое время растворения, равное 5 ч, что соответствует растворению 46 и 41% ЛМР<sup>1</sup>.

Растворение препарата ЛМР в сульфитном варочном растворе различного рН производилось, как описано в [7]. Содержимое ампул, состоящее из твердых, не перешедших в раствор и растворившихся в суль-

<sup>1</sup> Найдено экстраполяцией по кинетическим кривым.

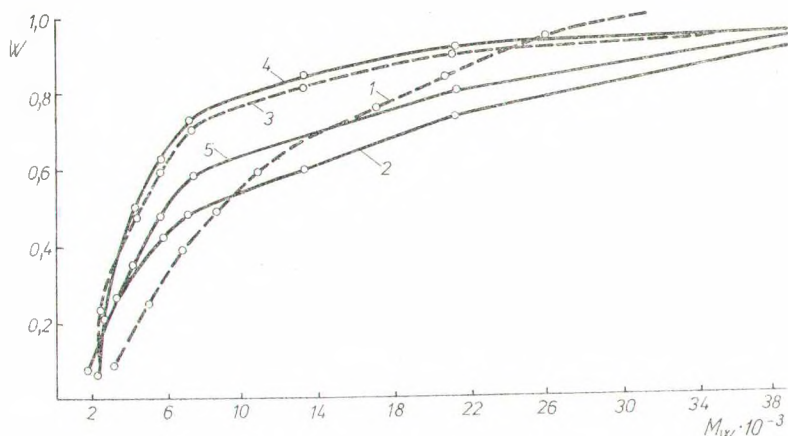


Рис. 1. Интегральные кривые МВР исходного препарата ЛМР (1) и нерастворившихся ЛСК, полученных варкой ЛМР при температуре 90°С в сульфитном растворе рН 2,5 (2), 4,5 (3), 7,0 (4) и 8,5 (5) (степень растворения ЛМР 50%).

фитном варочном растворе лигносульфовых кислот (ЛСК), разделяли, очищали и анализировали на содержание серы и метоксильных групп. Одновременно методом гель-хроматографии определяли молекулярновесовое распределение (МВР) каждой из фаз сульфонированного ЛМР.

На рис. 1 представлены интегральные кривые молекулярновесового распределения исходного препарата ЛМР и нерастворившихся ЛСК, а в табл. 1 приведены средние молекулярные веса препаратов, рассчитанные по этим кривым. Определить МВР лигносульфонатов, не растворившихся при варке в сульфитном растворе рН 1,5, оказалось невозможным из-за их недостаточной растворимости в ДМСО.

Молекулярный вес исходного ЛМР  $\bar{M}_w = 10\,990$ , степень полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , найденная по интегральной кривой распределения, равна 1,61, что согласуется с полученными ранее результатами [8, 9].

Кривые рис. 1 и данные табл. 1 свидетельствуют о том, что при нагревании ЛМР с сульфитными растворами полидисперсность последнего существенно изменяется. Во всех лигносульфонатах увеличивается содержание низкомолекулярных фракций (с МВ до 7000) и одновременно растет средний молекулярный вес фракций с МВ > 7000. Это является следствием параллельно протекающих реакций деструкции и сшивки исходного ЛМР. Так, если в исходном ЛМР фракции с МВ до

7000 составляли 42%, то в лигносульфонатах от варки при рН 2,5 их доля возросла до 48%, а при рН 4,5; 7,0 и 8,5 — до 69, 71 и 57% соответственно.

Из кривых этого же рисунка видно, что наибольшая деструкция ЛМР происходит при рН 4,5 и 7,0, тогда как при рН 2,5 и 8,5 существенную роль в изменении МВР исходного лигнина играют реакции, обуславливающие увеличение молекулярного веса (так, например, свыше 15% лигносульфонатов, полученных варкой при

Таблица 1

Молекулярные веса исходного ЛМР и твердых ЛСК, полученных сульфитной варкой ЛМР при температуре 90°С (степень растворения ЛМР 50%)

Значения рН	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Исходный ЛМР	10 990	6810	15 956	1,61
2,5	14 490	5770	27 119	2,56
4,5	8820	4261	20 756	2,06
7,0	7650	4180	17 020	1,83
8,5	11 870	5464	23 043	2,17

pH 8,5, и около 22% лигносульфонатов от варки при pH 2,5 имеют молекулярный вес больший, чем самые высокомолекулярные фракции лигнина до варки).

Значения средних молекулярных весов этих препаратов (см. табл. 1) также подтверждают наличие конкурентных реакций сшивки и деструкции в течение сульфитной варки ЛМР, в особенности при pH 2,5 и 8,5. Это хорошо видно при сравнении полидисперсности твердых ЛСК, которая у всех образцов гораздо выше, чем у исходного ЛМР.

Особенно интенсивно реакции сшивки идут при кислой бисульфитной варке. Так, при нагревании ЛМР с сульфитным щелоком pH 1,5 при температуре 90°С уже через 1 ч твердые ЛСК на 95% теряли способность растворяться в ДМСО, так как образовывали жесткую трехмерную сетку. В варочный раствор по мере сульфитирования и деструкции переходят лишь низкомолекулярные фрагменты, отколовшиеся от периферийной части макромолекулы (рис. 2, кривые 2, 3 и 4).

В условиях нейтральной варки сшивки лигнина не выражена столь явно, как в случае кислых варок (pH 2,5 и 1,5), так как обнаруживается лишь по кривым молекулярновесового распределения.

Гель-хроматограммы растворившихся лигносульфонатов (рис. 3, кривые 1, 2 и 3) свидетельствуют о том, что с увеличением значения pH от 4,5 до 8,5 в варочный раствор все более легко переходят высокомолекулярные фракции лигнина, хотя содержание серы в них не только не возрастает по сравнению с содержанием ее в лигносульфонатах от варок при pH 4,5 и 7,0, но даже уменьшается (табл. 2). Независимо от значения pH варочных растворов гель-хроматограммы всех растворившихся лигносульфонатов имеют бимодальное распределение (см. рис. 3, кривые 4 и 5), что также подтверждает наличие параллельных реакций сшивки и деструкции лигнина.

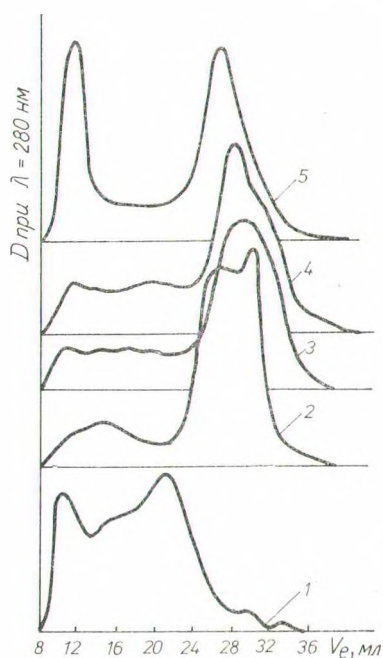


Рис. 2. Гель-хроматограммы ЛМР (1) и лигносульфонатов, перешедших в раствор при его варке в сульфитном щелоке pH 1,5 в течение 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 8 ч (5). Температура варки 90°С. Весовая доля растворившихся лигносульфонатов (% от исходного ЛМР) равна 0,32 (2), 0,41 (3), 0,46 (4) и 1,0 (5).

Таблица 2

Содержание серы и мегоксильных групп (%) в лигносульфонатах, образовавшихся при полурасстворении ЛМР

Значения pH варочных растворов	ЛС, не растворившиеся в варочном щелоке			ЛС, растворившиеся в варочном щелоке		
	S	ОСН <sub>3</sub>	S/ОСН <sub>3</sub>	S	ОСН <sub>3</sub>	S/ОСН <sub>3</sub>
4,5	1,86	11,86	0,16	2,25	12,18	0,18
7,0	1,97	12,70	0,15	2,12	13,50	0,16
8,5	1,70	13,5	0,13	2,07	13,33	0,15

Из данных табл. 2 видно, что содержание серы в растворившихся лигносульфонатах несколько выше, чем в твердых, и уменьшается с увеличением значения pH.

Для того чтобы растворить половину лигнина, при сульфитной варке оказывается достаточным ввести в ЛМР всего 0,15÷0,18 S/ОСН<sub>3</sub>. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами

исследований Кудо и Кондо [10], которые, изучая изменения гигроскопичности диоксанлигнинов, обработанных нейтральным сульфитом ( $\text{pH } 6,3$ ;  $t = 135^\circ \text{C}$ ;  $\tau = 8 \text{ ч}$ ), нашли содержание серы в растворившихся лигносульфонатах равным  $0,2 \text{ S/OCH}_3$ . Кроме того, этими авторами показано, что растворение лигнина при нейтральном сульфитировании зависит не только от количества сульфоксильных групп, но и от размеров молекул. Молекулярный вес, по их мнению, является одним из факторов, определяющих растворение диоксанлигнинов.

Влияние реакций сшивки лигнина на скорость растворения в сульфитном растворе  $\text{pH} \leq 3$  кажется бесспорным, если сравнить константы скорости растворения лигнина и сульфитирования его модельных соединений [7, 11]. Однако при нейтральной варке картина несколько меняется.

Рассмотрим, от каких же факторов зависит скорость растворения лигнина. К реакциям, способствующим растворению, следует отнести сульфитирование и реакции деструкции лигнина, а также такой фактор, как  $\text{pH}$  среды. Замедляют же процесс растворения, как уже было сказано, реакции, приводящие к укрупнению молекул лигнина и образованию трехмерной структуры.

На рис. 4 отражен процесс изменения скорости реакций сшивки в зависимости от значений  $\text{pH}$  сульфитного раствора. Скорость сшивки оценена по накоплению высокомолекулярной фракции ( $\text{МВ} > 7000$ ) в твердых ЛСК при одинаковой для всех значений  $\text{pH}$  степени растворения исходного ЛМР (50%). При сравнении данных табл. 2 (для твердых ЛС) и кинетических параметров сульфитной варки ЛМР (табл. 1 [8]) видно, что константа скорости растворения ЛМР при  $\text{pH } 8,5$  более чем в 7 раз выше константы скорости растворения ЛМР при  $\text{pH } 4,5$ , хотя содержание серы в твердых ЛСК меняется в обратном порядке.

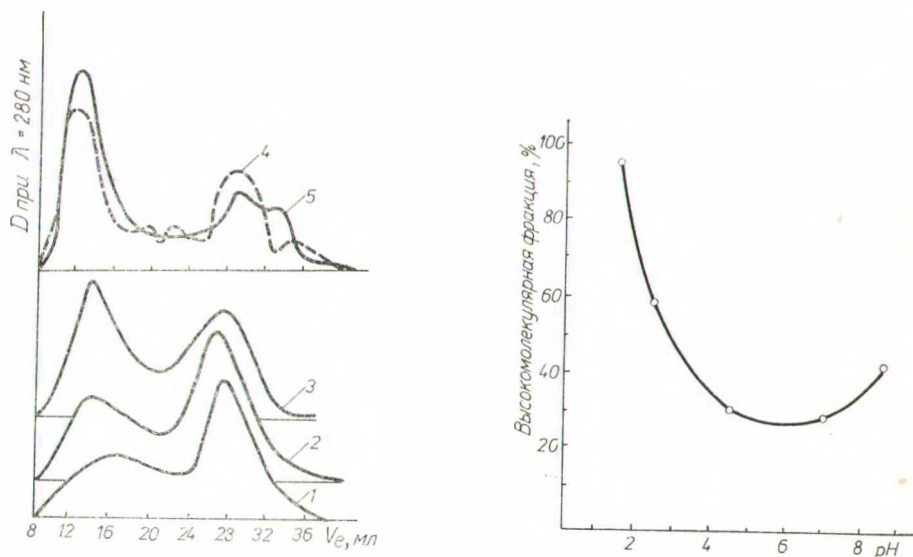


Рис. 3. Гель-хроматограммы лигносульфонатов, полученных при полурасстворении ЛМР в сульфитном растворе  $\text{pH } 4,5$  (1),  $7,0$  (2),  $8,5$  (3) и полном растворении ЛМР в варочном растворе  $\text{pH } 4,5$  (4) и  $8,5$  (5). Температура варки  $90^\circ \text{C}$ .

Рис. 4. Изменение содержания фракции с  $\text{МВ} > 7000$  в твердых лигносульфонатах, полученных при полурасстворении ЛМР, в зависимости от значения  $\text{pH}$  варочного сульфитного раствора. Температура варки  $90^\circ \text{C}$ .

Кроме того, из рис. 1 и 4 видно, что реакции сшивки в процессе сульфитной варки лигнина при рН 8,5 идут интенсивнее, чем при рН 7,0 и 4,5 и, следовательно, должны оказывать большее тормозящее действие на варку при рН 8,5, чем при рН 4,5 и 7,0. При равной гидрофильности лигнина в рассматриваемом диапазоне значений рН это должно было бы проявиться в большем количестве введенной в ЛМР серы, необходимым для придания лигнину способности растворяться в сульфитном растворе, или же в более глубокой деструкции ЛМР при варке сульфитным щелоком рН 8,5.

Как свидетельствуют данные табл. 2 и кривые рис. 3, ни первое, ни второе не подтверждается. ЛМР растворяется в сульфитном растворе рН 8,5 гораздо быстрее, чем в щелоке рН 4,5 и 7,0, и содержит меньше серы. Реакции же сшивки при рН 8,5 идут интенсивнее и ЛСК в раствор переходит более крупными фрагментами, т. е. деструкция при рН 8,5 не столь значительна, как при рН 4,5 и 7,0. Однако сульфитирование лигнина и при рН 8,5 остается необходимым условием его растворения, так как нагревание ЛМР при 90°С в щелочном буфере, не содержащем сульфит-ионов, даже в течение 11 ч не приводит к растворению последнего [6].

Таким образом, очевидно, что растворение ЛМР в сульфитном варочном растворе рН 4,5÷8,5 определяется сульфитированием и в значительной степени ускоряется благодаря лучшей растворимости в щелочной среде образующихся лигносульфонатов.

**Гель-фильтрация.** Учитывая, что при выделении ЛСК из щелока неизбежны потери низкомолекулярных фракций [12], в данном исследовании для гель-фильтрации использовались непосредственно варочные щелока. Гель-хроматограммы растворившихся ЛСК получены на сефадексе G-75 с водой в качестве элюента, скорость элюирования приблизительно 7,5 мл/см<sup>2</sup>·ч.

Твердые остатки, очищенные от минеральных примесей, растворяли в 0,1 М LiCl в ДМСО и элюировали этим же растворителем через колонку с сефадексом G-75. Калибровку колонки осуществляли лигносульфонатами с известным молекулярным весом на этом же растворителе. Кривые МВР лигносульфонатов находили, как описано в [13].

**Получение ЛС-Ва.** Лигносульфонаты бария получали варкой ЛМР в сульфитном щелоке с содержанием общ. SO<sub>2</sub> 6,5%, рН 4,5; 7,0; 8,5 в течение 2,6; 1; 0,35 ч соответственно (степень растворения при всех значениях рН одинакова и равна 50%), температура варки 90°С. Гидро модуль 1:50.

Варочный раствор, содержащий растворившиеся лигносульфонаты, продували азотом до полного удаления свободной SO<sub>2</sub>. Затем ионообменом на колонке с катионитом КУ-2 лигносульфонаты превращали в свободную ЛСК, которую вновь продували азотом, после чего титровали насыщенным раствором Ва(ОН)<sub>2</sub> для удаления следов SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ионов и выдерживали в продолжение 1 сут. ЛС-Ва освобождали от ВаSO<sub>3</sub> и ВаSO<sub>4</sub> центрифугированием в течение 2 ч, затем концентрировали отгонкой в вакууме при 40°С и сушили в вакууме над пятиокисью фосфора.

**Метоксильные группы** определяли методом Фибока и Шваппаха [14] в модификации Филипповика и Стефанека [15].

**Определение серы.** Содержание серы в нерастворившихся и растворившихся лигносульфонатах определяли сжиганием в токе кислорода [16].

**Препарат ЛМР** выделяли по модифицированной методике Бьёркмана [17, 18].

## ВЫВОДЫ

1. В процессе сульфитной варки изолированного лигнина в интервале значений рН 1,5—8,5 протекают реакции как деструкции, так и сшивки макромолекул последнего.

2. Для достижения равной степени растворения лигнина (50%) в сульфитном щелоке рН 4,5—8,5 в последний необходимо ввести примерно одинаковое количество серы ( $0,15 \div 0,18 \text{ S/OCH}_3$ ).

3. Скорость растворения лигнина определяется не только степенью сульфитирования, но и концентрацией гидроксильных ионов в варочном щелоке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Nokihara E., Tuttle M. J., Felicetta V. F., McCarthy J. L.* Lignin. VIII. Molecular weights of lignin sulphonates during delignification with bisulphite solutions. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 16, 4495.
2. *Felicetta V. F., McCarthy J. L.* Lignin. IX. Molecular weights of lignin sulphonates influenced by defined acidities. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 16, 4499.
3. *Yean W. Q., Goring D. A. I.* Simultaneous sulphonation and fractionation of spruce wood by a continuous flow method. — Pulp Paper Mag. Canada, 1964, **65**, NC, T-127.
4. *Yean W. Q., Goring D. A. I.* Molecular properties of sodium lignosulphonates by a continuous flow bisulphite process. — Svensk papperstidn., 1968, **71**, 20, 739.
5. *McNaughton J. G., Yean W. Q., Goring D. A. I.* Macromolecular properties of kraft lignins from spruce made soluble by a continuous flow process. — TAPPI, 1967, **50**, 11, 548.
6. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Шваменталь Л. Г.* К вопросу о превращениях лигнина в условиях сульфитной делигнификации древесины. — Химия древесины, 9, Рига, 1971, 77.
7. *Резников В. М., Лапицкая С. А.* Исследование кинетики сульфитной варки изолированного лигнина. — Химия древесины, 1975, № 5, 66—74.
8. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М.* Исследование полидисперсности лигнина Бьёркмана. — Химия древесины, 4, Рига, 1969, 49.
9. *Rezanowich A., Yean W. Q., Goring D. A. I.* The molecular properties of milled wood and dioxane lignins: sedimentation, diffusion, refractive index increment and ultraviolet absorption. — Svensk papperstidn., 1963, **66**, 5, 141.
10. *Kudo M., Kondo T.* Studies on the Hydrophilic Properties of Lignin. — TAPPI, 1971, **54**, 12, 2047.
11. *Резников В. М., Якубовский С. Ф.* Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 11, Рига, 1972, 62.
12. *Вишнявская С. С.* Исследование лигносульфоновых кислот, полученных при различных условиях варки. — Сб. трудов ВНИИ целлюлозно-бумажной промышленности, 1972, **60**, 53.
13. *Шатеништейн А. Н. и др.* Определение молекулярных весов полимеров. М.—Л., 1964, 166.
14. *Vieböck F., Schwappach A.* Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe. — Ber. Dtsch. chem. Ges., 1930, **63**, 10, 2818.
15. *Filipović L., Stefanac Z.* Determination of methoxyl and ethoxyl groups in organic compounds. — Croat. chem. acta, 1958, **30**, 12, 149.
16. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1967, 60.
17. *Björkman A.* Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents. — Svensk papperstidn., 1956, **59**, 13, 477.
18. *Резников В. М., Понуров Г. Д.* О лигнине, выделенном по способу Бьёркмана из древесины ели сибирской. — Журн. прикл. химии, 1963, **36**, 1068.

Поступило 3/XII 1974 г.