

УДК 547.992.3:677.11

*Б. В. Званский, М. А. Зильберглейт, В. М. Резников*Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова  
ЦНИИ промышленности лубяных волоконИЗУЧЕНИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ЛИГНИНА ЛУБЯНОЙ ЧАСТИ СТЕБЛЯ ЛЬНА  
В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА  
ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Одна из основных стадий первичной обработки льна — получение тресты. Треста представляет собой стебель с разрушенными тканями, окружающими волокна и соединяющими лубяные пучки с древесной.

В настоящее время в промышленности первичной обработки льна существует два основных промышленных способа получения льняной тресты — биологическая мочка и пропаривание (термохимический способ). Особый интерес представляет термохимический способ, который имеет ряд существенных преимуществ перед биологическими методами: улучшение условий труда, короткий технологический цикл, простота эксплуатации цехов. Сущность термохимического способа получения льняной тресты состоит в том, что увлажненную льносолону подвергают воздействию водяного пара, нагретого до 135—140°С. Принято считать, что при этом происходит гидролиз нецеллюлозных полисахаридов стеблей льна (пектиновых веществ, гемицеллюлоз), которые превращаются в растворимые продукты и удаляются затем при промывке и отжиге полученной тресты. При гидролизе пектиновых веществ и гемицеллюлоз, кроме того, образуются органические кислоты и происходит накопление в конденсате фурфурола [1].

Несмотря на то что работы по получению паренцового льняного волокна ведутся в течение нескольких десятилетий, качество получаемого этим методом волокна пока недостаточно удовлетворительно; в частности, паренцовое льняное волокно имеет слабую реакционную способность (плохая белимость), повышенную жесткость, пониженную гибкость, темный цвет. Указанные свойства паренцового льняного волокна некоторые авторы [2] связывали с накоплением в волокне «лигниноподобных веществ» за счет «вторичной конденсации» фурфурола с лигнином, сахарами и азотистыми веществами. Эти выводы в настоящее время не могут считаться достаточно убедительными, так как исследования последних лет показали, что за конденсацию ответственны реакционноспособные группировки самого лигнина. В частности, авторами работы [3] было установлено, что сшивания лигнина продуктами превращения углеводов в кислой среде не происходит.

Сопоставляя работы в области химии древесины последних лет, а также работы, проводимые в ЦНИИЛВ, мы выдвинули рабочую гипотезу, согласно которой ухудшение качества паренцового льняного волокна можно объяснить следующим образом: лигнин лубяной части стебля льна под действием нагретого пара и образовавшихся в процессе пропаривания органических кислот конденсируется (инактивируется), в результате чего происходит укрупнение макромолекулы лиг-

нина, что, в свою очередь, приводит к уменьшению реакционной способности волокна и увеличению его жесткости.

Иванчик и Ридхольм [4], изучавшие вопросы отбелки целлюлозы, высказали мнение, что при конденсации лигнина могут возникать хромофорные группировки типа трифенилметановых красителей, когда в реакцию конденсации вовлекается карбонильная группа в  $\alpha$ -положении к бензильному кольцу, причем фенольные гидроксилы играют роль аукохромов. Возможно, что потемнение паренцового льняного волокна связано с возникновением хромофорных группировок.

Для более полного понимания термохимического процесса получения льняного волокна как с теоретической, так и с практической точки зрения представляется интересным исследовать превращения лигнина лубяной части стебля льна. С этой целью нами был выделен диоксанлигнин в атмосфере азота (ДЛА) [5]. Как показали исследования [6], данный препарат по фракционному и функциональному составу весьма близок к ЛМР и поэтому может применяться в качестве модели протолигнина.

При выделении лигнина исходным материалом служила лубяная часть стебля льна сорта Л-1120. Обработку ДЛА луба проводили в условиях, имитирующих процесс пропаривания. Характер химических превращений при термохимическом способе получения льняного волокна целиком определяется тремя факторами: концентрацией водородных ионов, температурой и продолжительностью обработки. За критерий оценки превращения ДЛА лубяной части стебля льна было принято изменение его молекулярно-массового распределения.

Навески лигнина в количестве 30 мг помещали в стеклянные ампулы и заливали водным буфером (рН 4). Ампулы запаивали и нагревали в термостате при температуре 137—140°С в течение 15 и 90 мин. Во всех случаях был принят гидромодуль 1:50. Через указанное время ампулы извлекали из термостата, вскрывали, лигнин отделяли от гидролизата центрифугированием и здесь же в центрифужных стаканчиках отмывали декантацией от кислоты до нейтральной реакции, а затем сушили над пятиокисью фосфора в вакуум-эксикаторе. Навески инактивированного лигнина (10 мг) растворяли в 2 мл ДМСО при периодическом перемешивании в течение 1 ч. С целью получения кривых ММР растворимую фракцию подвергали фракционированию на сефадексе G-75 по методике [7]. Для аналитической гель-хроматографии использовали колонку высотой 35 см и диаметром 0,95 см. Растворителем и элюентом служил ДМСО. Содержание лигнина в отдельных фракциях определяли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4А при длине волны 280 нм. Кривые гель-фильтрации строили в координатах элюентный объем—приведенная оптическая плотность.

Смещение кривых гель-фильтрации к началу координат и образование пика «а», свидетельствующее о накоплении в препаратах высокомолекулярной фракции, заметно уже у ДЛА лубяной части стеблей льна, обработанного водным буфером в течение 15 мин (рис. 1, кривая 2). Более интенсивно эта тенденция проявляется после 90-минутной термообработки (кривая 3).

По мере протекания конденсационных превращений растворимость препаратов лигнина постепенно ухудшается. Если ДЛА лубяной части стеблей льна растворяется в ДМСО без заметного набухания в течение 1—2 мин, то препараты, полученные нагреванием в буферном растворе, образуют сильно набухающие гелеобразные хлопья, которые медленно переходят в раствор.

Ранее было показано [8], что коэффициент распределения при гель-фильтрации  $K_{av}$  связан с молекулярной массой логарифмической зависимостью, которая позволяет пересчитывать элюентные диаграммы в кривые ММР. Используя найденное соотношение  $K_{av} = 2,9 - 0,65 \lg M_w$ , мы произвели расчет, который позволил определить молекулярные массы ДЛА лубяной части стеблей льна до и после обработки (табл. 1).

В препаратах лигнина по кривым гель-фильтрации условно были

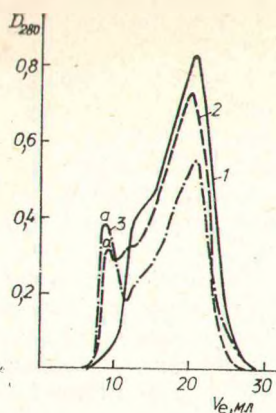


Рис. 1. Гель-хроматограммы ДЛА лубяной части стеблей льна исходного (1), нагретого при 140° С в течение 15 мин (2) и 90 мин (3).

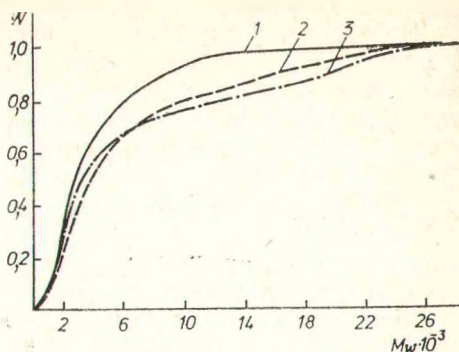


Рис. 2. Интегральные кривые ММР препаратов ДЛА лубяной части стеблей льна: 1 — исходный ДЛА; 2 — ДЛА, нагретый при 140° С в течение 15 мин; 3 — ДЛА, нагретый при 140° С в течение 90 мин.

выделены три фракции: А — высокомолекулярная, Б — средномолекулярная, В — низкомолекулярная, а также рассчитаны массовые доли фракций в препаратах лигнина в зависимости от продолжительности действия буферного раствора. Как видно из табл. 2, в процессе термообработки происходит конденсация лигнина, что находит свое выражение в увеличении массовой доли высокомолекулярной фракции А и уменьшении массовых долей фракций Б и В. Дальнейшая обработка приводит к частичной деструкции фракций А и Б и росту доли фракции В.

Для построения интегральных кривых распределения ДЛА лубяной части стеблей льна по кривым гель-фильтрации были определены массовые доли фракции, как описано в методике [9].

Интегральные кривые ДЛА лубяной части стеблей льна до и после обработки, приведенные на рис. 2, наглядно иллюстрируют процесс накопления в препаратах высокомолекулярных фракций в зависимости от жесткости обработки. Для изучения конденсационных изменений лигнина лубяной части стеблей льна в структуре волокна нами был использован метод окислительной деструкции лигнина нитробензолом в щелочной среде. Известно, что по выходу ванилина при нитробензольном окислении лигнина можно оценить содержание неконденсированных структур [10]. Нитробензольному окислению подвергали необработанный луб и паренцовое льняное волокно, полученные из одной и той же льносоломы. Подготовку образцов и нит-

Таблица 1

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ДЛА ЛУБЯНОЙ ЧАСТИ СТЕБЛЕЙ ЛЬНА ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПРИ 140° С

ДЛА	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Исходный	3890	2630	1,48
Обраб. 15 мин	6220	2950	2,11
Обраб. 90 мин	6850	2500	2,74

Таблица 2

МАССОВЫЕ ДОЛИ ФРАКЦИЙ ЛИГНИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ОБРАБОТКЕ В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 140° С

ДЛА	Фр. А	Фр. Б	Фр. В
Исходный	0,30	0,54	0,15
Обраб. 15 мин	0,49	0,47	0,04
Обраб. 90 мин	0,48	0,42	0,10

ВЫХОД АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНИЛ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НБО ЛУБА И ПАРЕНЦОВОГО ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА. % К ЛИГНИНУ\*

Соединение	Исходный луб	Паренцовое волокно
Ванилин	1,760	0,850
Ацетованилон	0,914	0,320
<i>n</i> -Оксибензальдегид	0,311	0,110
Сиреневый альдегид	0,075	0,033
Итого	2,990	1,310

\* Содержание лигнина определяли по Комарову с учетом кислоторастворимого лигнина. Для расчета количества кислоторастворимого лигнина использовали усредненный удельный коэффициент экстинкции 18 л/г·см.

робензольное окисление проводили по методике, описанной в работе [11]. Идентификацию и количественное определение альдегидов осуществляли с помощью ГЖХ [12]. Как видно из табл. 3, выход ароматических карбонильных соединений из паренцового льняного волокна значительно ниже, чем из исходного луба.

Таким образом, методом нитробензольного окисления было установлено, что в процессе термообработки ДЛА луба, а также паренцового льняного волокна и необработанного луба в условиях, моделирующих процесс пропаривания, происходят конденсационные изменения лигнина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Граничнова З. П.* Новые промышленные способы приготовления льняной тресты. М., 1974. 5 с.
2. *Шехонина Г. П.* К вопросу о химизме процесса пропаривания стеблей льна, конопля и других лубяных культур. — Сб. научно-исследовательских трудов ЦНИИЛВ, 1954, т. 8, с. 18—30.
3. *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.
4. *Ivancic A., Rydholm S. A.* Technical color reactions of lignin. — Svensk papperstidn., 1959, а. 62, N 16, p. 554—566.
5. *Pepper J. M., Baylis P. E., Adler E.* The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water. — Canad. J. Chem., 1959, vol. 37, N 8, p. 1241—1248.
6. *Алексеев А. Д., Матусевич Л. Г., Резников В. М.* Еще раз к вопросу о выборе препарата — модели протолигнина. — Химия древесины, 1971, вып. 9, с. 57—63 (Рига).
7. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В.* Кинетика и механизм образования поперечных связей при кислотной инактивации лигнина. — Химия древесины, 1969, вып. 3, с. 91—99 (Рига).
8. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М.* Исследование полидисперсности лигнина Бьёркмана. — Химия древесины, 1969, вып. 4, с. 49—50 (Рига).
9. *Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л.* Практическое руководство по определению МВ и МВР полимеров. М.—Л., 1964. 166 с.
10. *Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Сенько И. В.* Микрометод определения продуктов нитробензольного окисления лигнина лиственной древесины. — Химия древесины, 1970, вып. 6, с. 115—119 (Рига).
11. *Милешкевич Я. Г.* Исследование лигнина тополя и его превращений в кислой среде. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Минск, 1975. 152 с.
12. *Званский Б. В., Зильбергейт М. А., Резников В. М.* Идентификация продуктов нитробензольного окисления лигнинов лубяной и древесной частей стеблей льна методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии. — Химия древесины, 1981, № 3, с. 82—86.

Поступило 15 VII 1980