ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ, 1982, № 4, с. 43—47

УДК 547.992.3

Б. В. Званский, В. М. Резников

ЦНИИ промышленности лубяных волокон
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕПАРАТОВ ДИОКСАНЛИГНИНОВ ЛУБЯНОЙ И ДРЕВЕСНОЙ ЧАСТЕЙ СТЕБЛЕЙ ЛЬНА

Исследование лигнина льна представляет интерес в связи с проблемами получения и переработки льняного волокна. Изучение степени и характера одревеснения, а также строения и свойств лигнина льна может дать информацию, полезную для разработки промышленных способов получения льняного волокна и его облагораживания.

Некоторые исследователи уже давно отмечали связь качества волокна с размерами и формой волокнистых пучков и элементарных волокон, с одревеснением элементарных волокон и некоторыми другими признаками [1—3].

Исследования, проведенные в ЦНИИЛВ, показали, что из всех анатомических признаков стебля льна в наибольшей мере на качество волокна и на ход технологических процессов влияют степень одревеснения волокон, определяемая флороглюциновым методом, и поперечные размеры элементарных волокон [4].

Ранее нами было показано, что в процессе получения волокна термохимическим способом происходит конденсация лигнина, вследствие чего снижается реакционная способность волокна, оно приобретает темный цвет, а это, в свою очередь, приводит к ухудшению белимости, повышению его жесткости, понижению гибкости волокна [5].

К сожалению, число работ, посвященных изучению строения и свойств лигнинов льна пока невелико. Так, Менцелем [6] была обнаружена взаимосвязь между тониной волокон (из грубых, средних, тонких стеблей) и содержанием лигнина в них. Лубяная и древесная части льняного стебля заметно различаются по содержанию лигнина: в лубе 2,23—6,3% лигнина, негидролизуемого серной кислотой [7, 8], в древесной части 20—30% [7, 9]. Следует отметить, что данные о содержании лигнина, приводимые разными авторами, значительно различаются, что, очевидно, обусловлено различным исходным сырьем и разными методами определения лигнина.

Обычно для исследования лигнина льна используют главным образом препараты лигнина, полученные сернокислотными методами и сильно измененные по сравнению с протолигнином.

В. И. Лебедева [10], изучавшая влияние белящих агентов на лигнин льняного волокна, выделила сернокислотным методом препараты лигнина из волокон, окисленных различными окислителями, определила в них содержание функциональных групп, элементный состав, сняла их ИК-спектры. Исходный лигнин, выделенный из льняного волокна, не обработанного белящими агентами, имел следующее содержание функциональных групп: метоксильных — 4,47%, гидроксильных — 6,5%, карбоксильных — 6,5%, карбонильных — 7,25%. Элементный состав: содержание углерода — 58,34%, водорода — 6,4%.

Людтке [11] были сняты УФ-спектры в серной кислоте выделенных из льняного волокна препаратов лигнина ($Л_а$ и $Л_в$) и проведено сравнение их со спектрами модельных соединений лигнина. $Л_в$ — кислоторастворимый лигнин. Он был получен путем обработки волокна в те-

Таблица 1

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТОВ ДЛА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ И ЛУБЯНОЙ ЧАСТЕЙ СТЕБЛЕЙ ЛЬНА

Препарат	Содержание функциональных групп, %*					Элементный состав, %			Содержание углеводов, %	a при λ=280 нм, л·г$^{-1}$·см$^{-1}$
	—OCH_3	—$OH_{общ}$	—$OH_{фенол}$	—CO	—COOH	C	H	N		
ДЛА древесины	16,44	10,83	1,33	2,48	2,75	63,1	5,61	следы	3,72	22,0
ДЛА луба	4,27	8,78	2,72	3,31	2,49	64,44	9,08	2,47	5,02	17,05

* Метоксильные группы определяли по Фибеку—Шваппаху, общие гидроксильные группы — ацетилированием по Верлею и Бёльзингу, карбоксильные и фенольные гидроксильные группы — хемосорбционным методом в модификации Кухаренко, карбонильные группы — методом оксимирования [15].

чение 42 ч 72%-ной H_2SO_4 при 2—4° С и последующего четырехчасового кипячения гидролизата, разбавленного до содержания кислоты 3%. $Л_а$ получали, растворяя негидролизуемый остаток кипячением в 3%-ной H_2SO_4 и выдерживанием в течение 7—8 дней при частом встряхивании. Автор обнаружил сходство спектров $Л_в$, содержащего мало метоксильных групп и много фрагментов типа *п*-оксикоричного спирта, со спектрами *п*-оксибензальдегида. $Л_а$ имеет нехарактерный для лигнинов спектр: в нем отсутствует ярко выраженный максимум, в диапазоне длин волн 270—280 нм спадающая кривая переходит в горизонтальную линию. Автор объясняет это плохой растворимостью или трудной гидролизуемостью $Л_а$.

О строении лигнина часто судят по строению продуктов его деструкции. И. И. Карпунин [12] для получения информации о строении лигнина льна провел нитробензольное окисление льносоломы и идентифицировал 15 соединений, в том числе ванилин и сиреневый альдегид. Однако эти сведения трудно использовать для характеристики лигнина льна, так как стебли льна содержат лигнин двух видов — лигнин древесины и лигнин луба, которые различаются строением и должны исследоваться раздельно. Нами проведено нитробензольное окисление лубяной и древесной частей стеблей льна, методами ГЖХ и тонкослойной хроматографии идентифицированы продукты окисления [13]. В продуктах нитробензольного окисления древесной части определены ванилин, сиреневый альдегид и ацетованилон, в продуктах нитробензольного окисления луба помимо названных альдегидов найден *п*-оксибензальдегид.

Таким образом, сведения о химическом составе лигнинов льна недостаточны и противоречивы.

Целью данной работы было исследование препаратов лигнина лубяной и древесной частей стеблей льна, наиболее близких к природному лигнину. С этой целью были выделены препараты диоксанлигнинов в атмосфере азота (ДЛА). Как показали исследования [14], такие препараты по фракционному и функциональному составу весьма близки к ЛМР и поэтому могут быть использованы в качестве модели протолигнина. Исследуемые препараты ДЛА выделены из лубяной и древесной частей стеблей льна сорта Л-1120. Луб от древесины отделяли вручную, полученные образцы измельчали, экстрагировали спиртобензольной смесью в течение 8 ч, после чего выделяли препараты ДЛА.

Выход препаратов из луба составил 0,495%, из древесины 4,325% в пересчете на органическую массу. Препарат лигнина древесины представляет собой светлый порошок песочного цвета, препарат лигнина луба — порошок коричневого цвета.

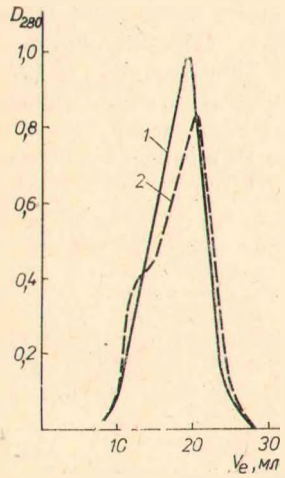
В полученных препаратах ДЛА по известным методикам определяли содержание функциональных групп [15], так же устанавливали элементный состав препаратов и содержание в них углеводов. Общий азот в выделенных препаратах, а также в остатке после гидролиза определяли на CHN-анализаторе. Аминокислоты и аммиак в гидролизате ДЛА определяли методом ионообменной хроматографии на аминокислотном анализаторе «Мультихром» фирмы Бекман[1]. Гидролиз проводили в 6 н. HCl при температуре 105° С в течение 16 ч (соотношение ДЛА — 6 н. HCl 1 : 100). Результаты анализов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ГИДРОЛИЗАТА ДЛА ЛУБА

Аминокислота	Содержание	
	аминокислоты, % к ДЛА	азота в аминокислотах, % к исх. ДЛА
Лизин	0,323	0,049
Гистидин	0,126	0,025
Аргинин	0,214	0,057
Аспарагиновая к-та	0,331	0,035
Треонин	0,215	0,025
Серин	0,229	0,03
Глутаминовая к-та	0,455	0,043
Пролин	0,192	0,023
Глицин	0,216	0,04
Аланин	0,281	0,044
Валин	0,271	0,032
Метионин	Следы	Следы
Изолейцин	0,269	0,029
Лейцин	0,559	0,06
Тирозин	0,172	0,013
Фенилаланин	0,371	0,031
Итого	4,223	0,492

Как показывают результаты экспериментов, препараты ДЛА, выделенные из различных анатомических частей льняного стебля, существенно отличаются друг от друга по содержанию функциональных групп. Так, препарат ДЛА луба содержит 4,27% метоксильных групп, тогда как содержание этих групп в препарате ДЛА древесины льняного стебля составляет 16,44%. Это различие объясняется присутствием в лигнине лубяной части стебля льна неметоксилированных фенилпропановых структур типа *n*-оксифенилпропана [13].



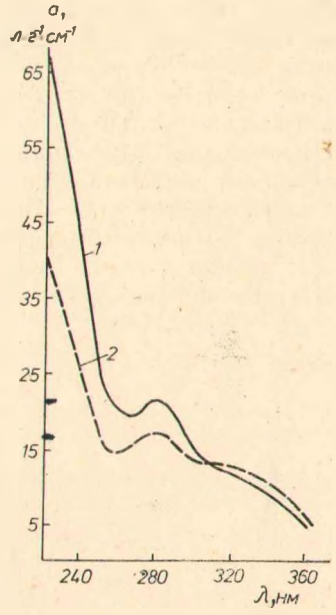


Рис. 1. Гель-хроматограммы препаратов ДЛА древесной (*1*) и лубяной (*2*) частей стеблей льна.

Рис. 2. УФ-спектры препаратов ДЛА древесной (*1*) и лубяной (*2*) частей стеблей льна.

[1] Анализ аминокислотного состава ДЛА луба был проведен сотрудниками аналитической лаборатории ВНИИсинтезбелок, за что авторы приносят им свою признательность.

Таблица 3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПРЕПАРАТОВ ДЛА ЛЬНА

Препарат	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
ДЛА древесины	3880	2840	1,37
ДЛА луба	3890	2630	1,48

При определении элементного состава в препарате ДЛА луба было обнаружено 2,47% азота. В гидролизате ДЛА луба присутствуют аминокислоты в количестве 4,223%, что в пересчете на азот составляет 0,492%. Количество азота аммиака в гидролизате невелико — приблизительно 0,12%. Содержание азота в остатке после гидролиза 0,8%. При сведении баланса по азоту оказалось, что нами идентифицировано лишь 50% азота, что, очевидно, связано с присутствием в препарате белка. Остальная часть азота, вероятно, входит в состав трудногидролизуемых соединений или приходится на долю тех веществ, которые в настоящей работе не определялись. Изучение азотсодержащих веществ лубяной части льняного стебля, их взаимосвязи с лигнином представляет особый интерес и будет являться предметом дальнейших исследований.

Для определения ММР препараты ДЛА луба и древесины стеблей льна подвергали гель-фильтрации на сефадексе G-75 по методике [16]. Среднемассовая, среднечисловая молекулярная масса и полидисперсность ($\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$) были рассчитаны по кривым ММР (рис. 1). По характеру ММР препараты ДЛА лубяной части и древесины стебля льна различны. Так, ДЛА луба имеет более высокую степень полидисперсности, кривая гель-фильтрации несколько смещена к началу координат, что говорит о повышенном содержании в нем высокомолекулярной фракции, при этом среднемассовая молекулярная масса этого препарата близка к среднемассовой молекулярной массе ДЛА древесины (табл. 3).

УФ-спектры препаратов ДЛА лубяной и древесной части стеблей льна имеют типичный лигнинный характер. В спектрах обоих препаратов имеется характерный максимум поглощения при $\lambda = 280$ нм (рис. 2). В УФ-спектре ДЛА луба наблюдается более значительное поглощение в области 300—350 нм, что указывает на более высокое содержание в лигнине луба α-карбонильных групп и двойных связей, сопряженных с ароматическим кольцом.

В ИК-спектрах выделенных препаратов ДЛА льна (рис. 3) имеется интенсивная и широкая полоса при 3420 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями ν(О—Н) спиртовых и фенольных гидроксилов, включенных во внутримолекулярную водородную связь. Полоса около 2850 $см^{-1}$ обусловлена валентными симметричными колебаниями ν_s(С—Н). В спектре ДЛА луба эта полоса значительно интенсивнее,

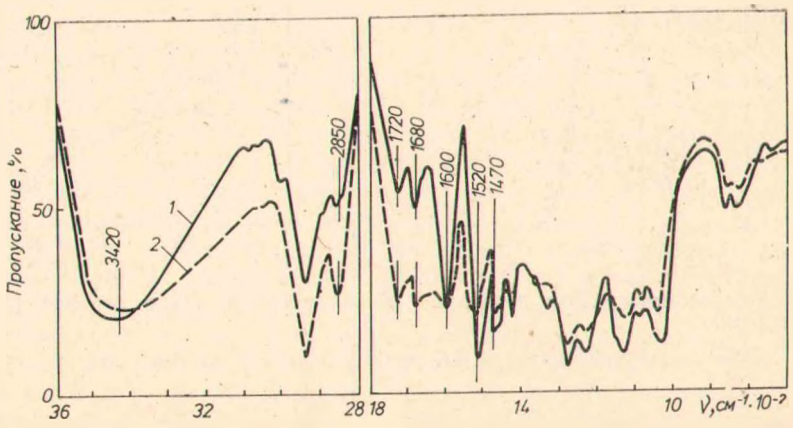


Рис. 3. ИК-спектры препаратов ДЛА древесной (*1*) и лубяной (*2*) частей стеблей льна.

чем в спектре ДЛА древесины. В ИК-спектрах исследуемых препаратов наблюдается интенсивное поглощение при 1600, 1520 и 1470 $см^{-1}$. Поглощение в этих областях характеризуется скелетными колебаниями ароматического кольца, что, в свою очередь, свидетельствует о лигнинной природе выделенных препаратов. В ИК-спектре ДЛА луба наблюдаются значительно более интенсивные полосы поглощения при 1720 и 1680 $см^{-1}$, чем в спектре ДЛА древесины. Поглощение в этих областях приписывается валентным связям $\nu(C=O)$ в β-положении к ароматическому кольцу и карбоксильным группам, что согласуется с данными функционального анализа (см. табл. 1).

Полученные результаты показывают, что лигнин лубяной части льняного стебля близок по строению к лигнинам низкоорганизованных растений [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яковлев М. С.* Анатомический метод в селекции льна. — Приложение к трудам по прикладной ботанике, генетике и селекции, 1935, вып. 3, № 74, с. 53—59.
2. *Магитт М. С.* Микроскопия лубяных растений. 3-е изд. М.—Л., 1938. 36 с.
3. *Магитт М. С.* Основы технической анатомии лубяных культур. 4-е изд. М., 1948. 96 с.
4. *Ордина Н. А.* Оценка качества волокна в льняных стеблях по анатомическим признакам. — Лен и конопля, 1960, № 6, с. 20—22.
5. *Званский Б. В., Зильберглейт М. А., Резников В. М.* Изучение конденсационных превращений лигнина лубяной части стебля льна в процессе получения льняного волокна термохимическим способом. — Химия древесины, 1981, № 3, с. 86—89.
6. *Menzel K.-C.* Beitrag zum Ligninproblem bei Flachs und Hanffasern. — Faserforsch. und Textiltechn., 1961, Bd. 12, H. 1, S. 18—22.
7. *Сивцов А. Н., Соболев М. А., Каюков С. М.* Промышленные методы получения тресты путем запаривания с применением конвейеризации. — Науч.-исслед. тр. Костромск. текстильн. ин-та, 1947, вып. 5, с. 5—56.
8. *Ракитина В. М., Фридлянд Г. И., Волчкова О. Н.* Влияние химических и структурных превращений целлюлозы и лигнина паренхимного волокна на его отбеливаемость. — В кн.: Вопросы технологии промышленности лубяных волокон. М., 1978, с. 44—47.
9. *Скриган А. И.* Ресурсы и химическая характеристика льняной костры и другого пентозансодержащего сырья в Белорусской ССР. — В кн.: Ресурсы пентозансодержащего сырья в СССР. Рига, 1960, с. 73—82.
10. *Лебедева В. И.* Влияние белящих агентов на лигнин льна. — Изв. вузов. Технол. текстильн. пром-сти, 1969, № 1, с. 113—117.
11. *Lüdtke M.* Die Ultraviolettabsorption der Bastfaser Lignine und einiger Lignin-spaltprodukte. — Holzforschung, 1962, Bd. 16, H. 5, S. 129—134.
12. *Карпунин И. И.* Нитробензольное окисление лигнина льносоломы. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, № 10, с. 2387—2389.
13. *Званский Б. В., Зильберглейт М. А., Резников В. М.* Идентификация продуктов нитробензольного окисления лигнинов лубяной и древесной частей стеблей льна методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии. — Химия древесины, 1981, № 3, с. 81—85.
14. *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).
15. *Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Телышева Г. М.* Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975. 174 с.
16. *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).
17. *Михасева М. Ф.* Химическое исследование лигнинов филогенетического ряда травянистых растений. Дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Минск, 1980. 111 с.

Поступило 16 XII 1981