

Я. Г. МИЛЕШКЕВИЧ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА ТОПОЛЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НЕГО МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ¹

В связи с освоением промышленностью производства целлюлозы из лиственной древесины возникла необходимость изучения химического поведения ее лигнина в условиях кислой сульфитной варки. Это тем более важно, что лигнин лиственных пород существенно отличается от лигнина хвойных, наиболее изученного. Превращения лигнина при сульфитной варке мало исследованы [1—4], и поэтому изучение его поведения в кислой среде представляет как теоретический, так и практический интерес.

В настоящей работе нами изучалось влияние минеральной кислоты на молекулярновесовое распределение (МВР) лигнина тополя. При этом было интересно сравнить его реакционную способность с реакционной способностью лигнина ели.

В качестве объекта исследования избран лигнин быстрорастущего тополя (*Populus robusta*), выделенный по методу Бьёркмана [5, 6]. Элементный состав препарата: С — 60,95%; Н — 6,0%; содержание метоксильных групп — 20,7%; углеводов — 2,73%. Молекулярный вес $\bar{M}_{\eta D} = 5130$.

При исследовании полидисперсности лигнина Бьёркмана ели было найдено [7], что коэффициент распределения при гель-хроматографии через сефадекс G-75 связан с молекулярным весом зависимостью

$$K_{av} = 2,90 - 0,65 \text{ Lg } \bar{M}_w.$$

А. Д. Алексеевым [8] показана применимость этого уравнения для определения молекулярного веса лигнина Бьёркмана тополя. Используя упомянутую методикку, мы получили интегральную и дифференциальную кривые МВР (рис. 1). Рассчитанные по интегральной кривой значения \bar{M}_n и \bar{M}_w составили соответственно 3440 и 5140. Последняя величина

¹ Сообщение II из серии работ по исследованию реакционной способности лигнина тополя.

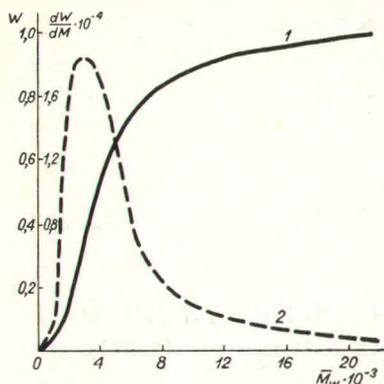


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-взвешенного распределения лигнина тополя.

согласуется с \bar{M}_{nD} , найденным экспериментально. Степень полидисперсности препарата равна 1,49. Изменение МВР указанного препарата при обработке кислотой изучалось в интервале температур 20—160°, для чего лигнин в течение различных отрезков времени обрабатывали буферным водным раствором рН 1,3. Модуль варки во всех случаях был выбран 1 : 50.

Обработка препарата при комнатной температуре в продолжение 5 сут приводит к редкой сшивке макромолекул, что проявляется в небольшом сдвиге элюэнтной кривой в область высоко-

молекулярного веса и в снижении относительного содержания низкомолекулярной фракции. С увеличением температуры до 60° уже за 8 ч в препарате накапливается 14% фракции с молекулярным весом свыше 20 000, что в 4 раза больше, чем в исходном лигнине.

На рис. 2 представлены гель-хроматограммы препаратов, обрабатывавшихся водным буфером рН 1,3 при 80° (продолжи-

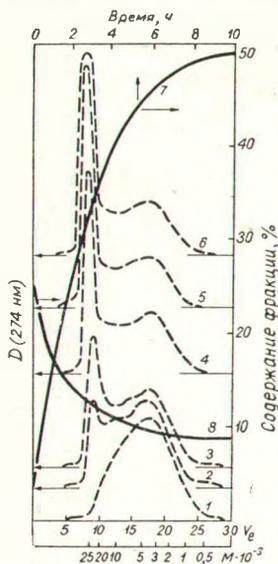


Рис. 2. Динамика изменения МВР лигнина тополя в зависимости от времени нагревания (рН 1,3; $T=80^\circ$):

1 — исходный лигнин Бьёркмана; 2—6 — лигнины обработанные (продолжительность обработки 1, 3, 5, 8 и 10 ч соответственно); 7 — динамика накопления в препарате фракции с $\bar{M}_w > 20\,000$; 8 — динамика накопления в препарате фракции с $\bar{M}_w < 2600$.

тельность нагревания разная). С увеличением времени обработки в препарате неуклонно накапливается высокомолекулярная фракция, причем наблюдающийся сдвиг кривых к началу координат свидетельствует о таком же неуклонном укрупнении размеров макромолекул. На том же рис. 2 кривая 7 иллюстрирует динамику накопления фракции с $\bar{M}_w > 20\,000$, содержание которой после 8 ч обработки достигает 50%, в то время как в исходном препарате на долю этой фракции приходилось 3,6%. Содержание низкомолекулярной фракции ($\bar{M}_w < 2600$) с увеличением продолжительности реакции уменьшается с 25 до 8,8% (рис. 2, кривая 8).

На рис. 3 показаны гель-хроматограммы препаратов лигнина Бьёркмана ели (а) и тополя (б), полученных в идентичных условиях кислотной обработки продолжительностью 1 ч при 80°. На хроматограмме хвойного лигнина отчетливо виден образовавшийся высокомолекулярный пик (кривая 2), в то время как у

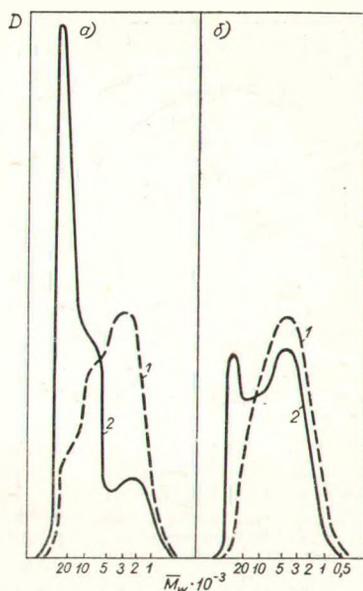


Рис. 3. Гель-хроматограммы лигнинов Бьёркмана ели (а) и тополя (б):

1 — исходный препарат; 2 — препарат, обработанный буфером рН 1,3.

лиственного лигнина этот пик только появляется. Полученные данные свидетельствуют о том, что шивка лигнина ели происходит со значительно большей скоростью, чем лигнина тополя. Это подтверждается динамикой изменения растворимости тех же лигнинов в водном диоксане (рис. 4). У лигнина тополя растворимость начинает снижаться только при продолжительности нагревания более 5 ч; через 7—10 ч она становится практически постоянной и составляет 57—58%. У лигнина ели уже через 1 ч кислотной обработки образуется 30% фракции, которая набухает в диоксане, но

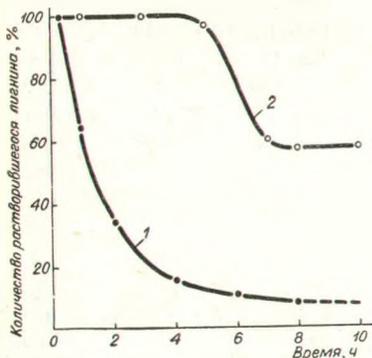


Рис. 4. Изменение растворимости лигнинов ели (1) по [8] и тополя (2) при 80° в зависимости от продолжительности обработки буфером рН 1,3.

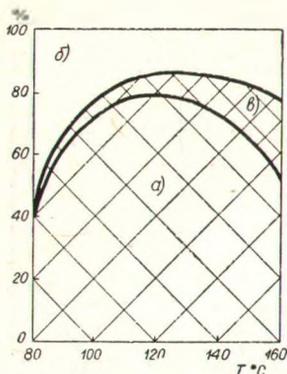


Рис. 5. Изменение растворимости лигнина тополя в зависимости от условий термической обработки (рН 1,3; τ 8 ч): а — нерастворимая в водном диоксане (9:1) фракция; б — растворимая в водном диоксане фракция; в — лигнин, растворенный в гидролизате (при 20°).

не растворяется даже при длительном нагревании до 100°. В противоположность этому все препараты лигнина тополя, полученные после 5-часовой кислотной обработки при 80°, образуют нерастворимую на холоде, но растворяющуюся при нагревании фракцию. Совершенно очевидно, что лигнин ели уже в сравнительно мягких условиях образует трехмерную сшитую структуру, а лигнин тополя, сшиваясь при этой температуре, остается линейным разветвленным полимером. В то же время препараты, полученные при 90°, так же как у лигнина ели, содержат фракцию, нерастворимую при нагревании ни в диоксане, ни в диметилсульфоксиде.

Влияние температуры на течение процесса сшивки и деструкции лигнина тополя иллюстрирует диаграмма, приведенная на рис. 5. В этом эксперименте лигнин тополя нагревали в продолжение 8 ч в кислотном буфере рН 1,3. Хорошо видно, что с повышением температуры происходит

ускорение не только процессов формирования трехмерной сетки, но и процессов деструкции до низкомолекулярных фрагментов. После 115–120° ускорение последнего процесса становится более значительным.

Любопытно, что при температуре выше 120° происходит глубокая деструкция трехмерной сетки, сопровождающаяся переходом олигомерных продуктов в гидролизат (табл. 1). С этим связано и снижение выхода нерастворимой фракции лигнина по мере ужесточения термической обработки. Так, при 160° в течение 1 ч в гидролизат перешло 14,3% лигнина, а за 8 ч — 23,2%. Этим лигнин тополя коренным образом отличается от лигнина ели. По данным В. М. Резникова и Г. Д. Понурова [9], при обработке лигнина Бьёркмана ели 0,5%-ной H_2SO_4 (рН ~ 1,0) продолжительностью 2 ч при 150° в раствор перешло только 3,3% лигнина.

Методом гель-хроматографии было установлено, что растворимая в диоксане фракция конденсированных препаратов лигнина тополя с повышением температуры также претерпевает деструктивные изменения. Несмотря на переход низкомолекулярных фрагментов лигнина в гидролизат, молекулярный вес растворимой фракции неуклонно падает, о чем свидетельствуют изменения фракционного состава (табл. 2). Несомненно, что уменьшение весовой доли вещества с $M_w > 6300$ и накопление в

Таблица 1

Растворимость препаратов лигнина в зависимости от условий термической обработки

Температура, °С	Выход препарата лигнина, %	Содержание лигнина в гидролизате, %	Содержание фракции лигнина, %		
			нерастворимой в диоксане	растворимой в диоксане	растворимой в диоксане и гидролизате
80	99,5	0,5	42,2	57,3	57,8
100	96,1	3,9	73,6	22,5	26,4
120	93,9	6,1	78,3	15,6	21,7
140	86,8	13,2	70,8	16,0	29,2
160	76,8	23,2	52,1	24,7	47,9

Примечание. Условия обработки: рН 1,3; продолжительность 8 ч.

Таблица 2

Фракционный состав растворимых в диоксане фракций лигнина, %

Температура, °С	$\bar{M}_w > 6300$	$\bar{M}_w = 2600-6300$	$\bar{M}_w < 2600$
80	55,5	32,0	12,5
90	39,8	39,7	20,5
100	35,4	35,8	28,8
120	27,0	34,5	38,5
140	5,0	38,8	56,2
160	3,9	46,9	49,2

Примечание. Условия обработки: рН 1,3; продолжительность 8 ч.

процессе кислотной обработки низкомолекулярной фракции ($\bar{M}_w < 2600$) связано со вторичным разрушением сшитой трехмерной сетки.

Для подтверждения этого заключения нами было проведено щелочное нитробензольное окисление растворимой и нерастворимой в диоксане частей лигнина, полученного кислотной обработкой при 160° в продолжение 1 ч. В то время как при окислении исходного лигнина Бьёркмана выход ванилина и сиреневого альдегида составил 13,3 и 24,7%, при окислении растворимой фракции получено ванилина 5,1% и сиреневого альдегида 10,6%, а из нерастворимой — соответственно 8,6 и 16,7%.

Очевидно, что растворимая фракция состоит из сравнительно низкомолекулярных конденсированных фрагментов макромоле-

кул, у которых степень сшивки выше, чем у высокомолекулярной нерастворимой в диоксане фракции лигнина.

Среди продуктов деструкции, из которых найдено до 3% мономерных веществ (табл. 3), значительное место занимают *n*-оксибензойная кислота, отщепляющаяся уже при 100°, а также ванилин, сиреневый альдегид и соответствующие кислоты. Нужно отметить, что с повышением температуры реакции выход ванилина и ванилиновой кислоты изменяется незначительно, в то время как выход сиреневого альдегида и сиреневой кислоты, а также *n*-оксибензойной кислоты с повышением температуры непрерывно растет. Если природа *n*-оксибензойной кислоты, образующейся при гидролитической деструкции лигнина тополя, в какой-то мере объяснима [10], то о происхождении остальных альдегидов и кислот трудно говорить даже предположительно.

В заключение важно отметить влияние концентрации водородных ионов на процессы конденсации и гидролитической деструкции лигнина тополя. С этой целью была дополнительно проведена обработка лигнина буферным раствором pH 3,2 при 80 и 160°. На основании анализа кривых МВР найдено, что между тем как при сшивке лигнина в сильнокислой среде при 80° весовая доля фракции с $\bar{M}_w > 20\,000$ через 8 ч достигает 50%, при pH 3,2 наблюдается лишь незначительный рост содержания этой фракции. В условиях жесткой термической обработки (160°) при pH 3,2 конденсационные процессы протекают, так же как и при pH 1,3, весьма интенсивно. В течение первого часа нагревания происходит быстрая сшивка лигнина, приводящая к образованию соответственно 72,1 и 77,6% нерастворимой в диоксане

Таблица 3

Состав гидролизатов лигнина тополя

Температура, °С	Цвет гидролизата (при температуре обработки)	Выход продуктов деструкции, % на исходную навеску лигнина					Суммарный выход, %
		ванилин	ванилиновая кислота	сиреневый альдегид	сиреневая кислота	<i>l</i> -оксибензойная кислота	
100	Светло-желтый	—	—	—	—	0,10	0,10
120	Желтый	0,15	0,22	0,17	0,24	0,34	1,12
140	Интенсивно оранжево-желтый	0,30	0,20	0,45	0,22	0,54	1,71
160	Интенсивно желто-коричневый	0,32	0,25	0,71	0,40	1,37	3,05

Примечание. Условия обработки: pH 1,3; продолжительность 8 ч.

фракции. По мере увеличения продолжительности обработки усиливаются реакции вторичной деструкции, что приводит к снижению выхода нерастворимого лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kyogoku Y., Ide C., Nachihama Y.* — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., **65**, 1962, 96.
2. *Pearl I. A., Beyer D. L.* — Tappi, **42**, 1959, 800; **44**, 1961, 479; **45**, 1962, 107; **46**, 1963, 502; J. Org. Chem., **26**, 1961, 546, 550; Forest Prod. J., **11**, 1961, 442.
3. *Громов В. С., Одинцов П. Н.* — Труды ИЛПиХД АН ЛатвССР, **12**, 1957, 91; **19**, 1960, 127.
4. *Parrish J.* — J. Chem. Soc., **1967**, 1145.
5. *Björkman A.* — Svensk papperstidn., **59**, 1956, 447; **60**, 1957, 158, 243, 285, 329.
6. *Милешкевич Я. Г., Резников В. М.* — В кн.: Химия древесины, 12. Рига, 1972, 17.
7. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М.* — В кн.: Химия древесины, 4. Рига, 1969, 49.
8. *Алексеев А. Д.* Канд. дисс. Рига, 1971.
9. *Резников В. М., Понуров Г. Д.* — Ж. прикл. химии, **39**, 1966, 381.
10. *Nakano J., Ishizu A., Migita N.* — Tappi, **44**, 1961, 30.