

## Выводы

1. Исследованы углеводы в препаратах щелочных лигнинов от двух типов варок — сульфатных по однотипным графикам, ступенчатых сульфатных и натронных.

2. Препараты лигнинов от ступенчатых варок содержат до 2—3% углеводов, причем количество углеводов увеличивается с повышением температуры.

3. Препараты лигнинов от сульфатных длительных варок при высоких температурах не содержат углеводов.

4. Щелочная обработка препаратов лигнина существенно не изменяет углеводного состава этих препаратов.

5. Переосаждением из диметилсульфоксида можно получить практически свободный от углеводов лигнин.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Björkman A. Svensk Papperstidn., 60, 243, 325 1957. [2]. Brownell H. H., West K. L., Pulp Paper Mag. Can. № 8, Т—374, 1961. [3]. Одинцов П. Н., Громов В. С., Якушева А. Ф. Известия Академии Наук Латвийской ССР, 11 (64), 1952. [4]. Карливан В. П., Одинцов П. Н. АН Латвийской ССР, «Вопросы химии древесины», Труды института лесохозяйственных проблем, XII, 1957. [5]. Закис Г. Ф., Одинцов П. Н. Известия АН Латвийской ССР, Серия химическая, № 3, 1965, 364—374 (рез. англ.). [6]. Кирюшина М. Ф., Тищенко Д. В. «Доклады советско-финского симпозиума 12—14 июня 1968 г.», г. Ленинград. [7]. Simonson R. Svensk Papperstidn., 66, 1963, 839—845. [8]. Оболенская А. В., Шеголев В. П., Аким Г. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. «Практические работы по химии древесины и целлюлозы», М., 1965. [9]. Богомолов Б. Д. Сб. «Химия древесины», № 1, стр. 157, 1968, Рига.

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ЛИГНИНА

А. Д. АЛЕКСЕЕВ, В. М. РЕЗНИКОВ

(Белорусский технологический институт)

С тех пор как для фракционирования биополимеров начали применять гели сшитого декстрана — сефадексы [1], гель-фильтрация превратилась в важный метод разделения полидисперсных систем.

В химии лигнина этот метод успешно применен рядом исследователей для изучения щелочных и органорастворимых лигнинов [2—6, 11—13], для фракционирования лигносульфонатов [7] и разделения продуктов деградации лигнина [6]. Форсом и Фремером с сотрудниками [9] на образцах лигносульфонатов бария с «меченой» серой ( $S^{35}$ ) было показано, что ни адсорбция, ни ассоциация лигниновых компонентов не имеют места при прохождении их через слой геля и, следовательно, разделение осуществляется по размерам молекул.

В данном исследовании метод гель-фильтрации [10] применен для изучения превращений лигнина под действием кислых реагентов.

Кривые гель-фильтрации всех препаратов получены на сефадексе G-75 в колонках  $d = 10$  мм и высотой 450 мм, скорость элюирования

$$\approx 7,5 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \cdot \text{час}}$$

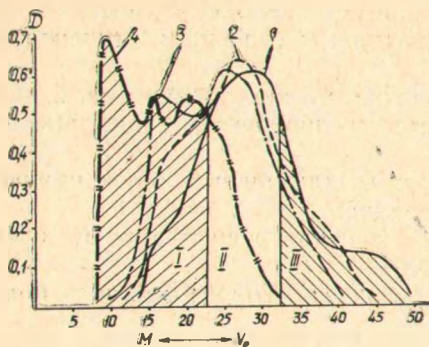


Рис. 1. Кривые гель-фильтрации конденсированных препаратов лигнина Бьеркмана (MWL), полученные при 70°C.

1 — MWL, обработанный буфером в течение 1 часа; 2 — то же 2 часа; 3 — то же 9 часов;  $D$  — оптическая плотность при 280 мкмк;  $V_e$  — объем элюата, мл.

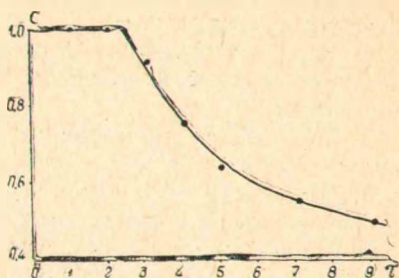


Рис. 2. Изменение растворимости лигнина Бьеркмана (MWL) в ДМСО.

$C$  — доля растворившегося лигнина;  $\tau$  — время кислотной обработки (рН = 1,3) час.

Препараты лигнина получены кислотной обработкой лигнина Бьеркмана (MWL) и древесины по методикам, опубликованным ранее [11], [12].

На рис. 1 приведены кривые гель-фильтрации исходного лигнина Бьеркмана и препаратов, полученных его нагреванием с буфером рН = 1,3 при 70°C в течение 1,2 и 9 час.

Диаграммы гель-фильтрации всех препаратов были условно разделены на три участка, характеризующих основные фракции, относительное содержание которых представлено в табл. 1. Возрастание скорости перемещения макромолекул через массу геля (то есть смещение кривых к оси ординат) свидетельствует об увеличении размеров молекул, причем содержание высокомолекулярной фракции в препарате растет с одновременным снижением низкомолекулярной доли (см табл. 1).

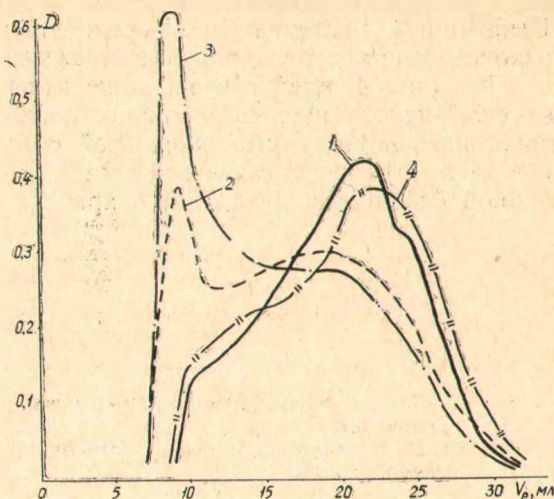
Таблица 1

Препараты лигнина	Длительность нагревания, час	Фракции, %		
		высокомолекулярная I	средняя II	низкомолекулярная III
MWL (исходный)	—	23,5	52,5	24,0
1	1	30,0	48,5	21,5
2	2	41,5	47,0	11,5
3	3	75,0	25,0	—

Эти результаты говорят о том, что при 70°C в изученном временном интервале поликонденсация превалирует над деструкцией, то есть сшивка полимолекул лигнина обгоняет деструкцию. Это подтверждено исследованием изменения растворимости лигнина при его кислотной обработке. Как известно, при сшивке молекул линейных полимеров уменьшается их способность набухать, что в конечном счете приводит к полной потере растворимости.

Рис. 3. Кривые гель-филтрации конденсированных препаратов MWL, полученных при 90°C.

1 — исходный MWL; 2 — MWL, конденсированный 1 час; 3 — то же 2 часа; 4 — то же 5 час;  $D$  — оптическая плотность при 280 мкм;  $V_e$  — объем элюата, мл.



Из рис. 2 видно, что растворимость MWL в ДМСО (диметилсульфоксиде) резко падает спустя 3 часа после начала кислотной обработки. На рис. 3 представлены кривые гель-филтрации MWL и препаратов, полученных кислотной обработкой последнего при 90°C в течение 1, 2 и 5 час. Как видно из кривых, приведенных на рис. 3, скорость конденсации в начале реакции выше скорости деструкции лигнина, так как происходит укрупнение молекул с одновременным ростом содержания высокомолекулярной фракции. Но уже спустя 5 час с момента начала реакции в раствор начинают переходить лишь низкомолекулярные фрагменты полимолекулы, вероятно, продукты гидролитической деструкции лигнина. Это говорит о том, что при длительной кислотной обработке в какой-то момент времени деструктивные процессы начинают обгонять реакцию поликонденсации лигнина, становясь определяющей стадией химического превращения.

Эти данные, полученные на изолированных препаратах лигнина, были подтверждены и для протолигнина хвойных. Для этого образцы еловой древесины, инaktivированной буфером pH = 1,3 при температурах 70, 80, 90, 100, 120 и 140°C, подвергались кислотной бисульфитной варке по стандартному режиму [14].

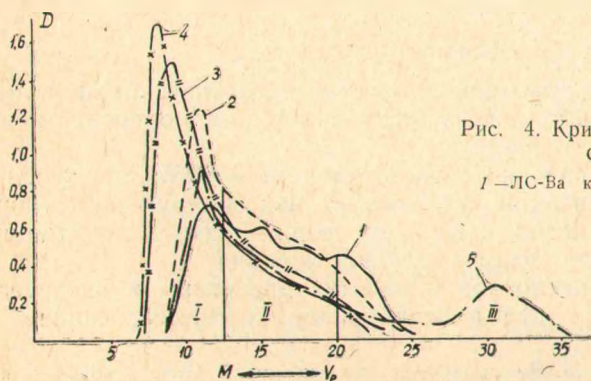


Рис. 4. Кривые гель-филтрации лигносульфонатов бария.

1 — ЛС-Ва контрольного щелока; 2 — ЛС-Ва от варок древесины, инaktivированной при 80°C; 3 — то же при 90°C; 4 — то же при 100°C; 5 — то же при 140°C  
 $D$  — оптическая плотность при 280 мкм;  $V_e$  — объем элюата, мл. С

Лигносультфонаты выделяли из сульфитных щелоков по методике Цыпкиной и Балашовой [14] осаждением гексаминокобальтихлоридом и ионообменом переводили в нейтральные бариевые соли (ЛС-Ва).

На рис. 4 представлены элюентные кривые ЛС-Ва, полученные из сульфитного щелока от варок неинaktivированной древесины и древесины, подвергнутой кислотной обработке при 80, 90, 100 и 140°C\*, а в табл. 2 относительное содержание высоко-, средне- и низкомолекулярной фракции в данных препаратах.

Таблица 2

Препараты лигнина	Фракции, %		
	высокомолекулярная I	средняя II	низкомолекулярная III
ЛС-Ва от варок неинaktivированной древесины . . . . .	24,0	54,0	22,0
ЛС-Ва от варок древесины, инaktivированной при 70°C	30,0	49,0	21,0
То же при 80°C . . . . .	37,5	52,5	10,0
" " " 90°C . . . . .	59,5	34,0	6,5
" " " 100°C . . . . .	63,5	32,0	4,5
" " " 120°C . . . . .	48,0	40,5	10,5
" " " 140°C . . . . .	28,0	44,0	28,0

Из рис. 4 и табл. 2 видно, что даже при инaktivации древесины в мягких условиях (70, 80°C) начинаются реакции сшивки протолигнина, приводящие к накоплению высокомолекулярной фракции в препарате. В более жестких условиях кислотной обработки (90—100°C) процессы сшивки и конденсации интенсифицируются, значительно превосходя скорость гидролитической деструкции макромолекулы лигнина. Это заметно не только по накоплению высокомолекулярной фракции, но и по укрупнению полимолекул лигнина, следствием которого является смещение элюентных кривых к оси ординат.

Начиная со 110—120°C кислотной обработки, реакции гидролиза начинают преобладать над конденсацией, что заметно по снижению доли высокомолекулярной фракции с одновременным ростом выхода продуктов деградации и по уменьшению скорости перемещения препарата через слой геля. Для препарата из древесины, инaktivированной при 140°C, продукты деструкции составляют уже значительную величину (28%), представляя собой низкомолекулярные фрагменты полимолекулы лигнина, которые не встречаются в заметных количествах в ЛС-Ва контрольного щелока.

### Выводы

1. Показана возможность изучения химических превращений лигнина по кривым гель-фильтрации, характеризующим молекулярно-весовое распределение препаратов.

2. Найдено, что при 70°C кислотной обработке MWL в течение 9 час реакция поликонденсации превалирует над деструкцией, а при 90°C уже через 5 час в раствор переходят лишь продукты деградации сшитой в трехмерную сетку макромолекулы лигнина.

3. Найдено, что при кислотной обработке древесины в интервале температур 70—140°C идут два конкурирующих процесса: сшивка и

\* Кривые гель-фильтрации ЛС-Ва получены на сефадексе G-75 с водой в качестве элюента и растворителя.

деструкция макромолекул лигнина, причем в мягких условиях инвазивации (до 100°C) превалируют процессы шивки, а в более жестких (выше 100°C) — реакции деструкции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Porath J., Flodin P. *Natura*, 183, 1959, 1657. [2]. Adler E., Wesslen B. *Acta Chem. Scandinavica*, 18 (5), 1964, 1314. [3]. Lindberg J. J., Pentinen K., Majani C. *Suomen Kemistilenti. B* 38 (4), 1965, 95—100. [4]. Ekman K. H., Lindberg J. *J. Paperi och Tra*, B 39 (4), 1966, 241—244. [5]. Соколов О. М., Богомолов Б. Д. *Химия древесины*, вып. 1, 1968. [6]. Богомолов Б. Д., Соколов О. М., Горбунова О. Ф., Гельфанд Е. Д. Доклады советско-финского симпозиума «Химия древесины», Л., 1968. [7]. Forss K., Fremmer K. E. *Paperi och Tra*, B 38 (6), 1965. [8]. Lindquist K. *Acta Chem. Scand.*, 18 (5), 1964, 1314. [9]. Jensen W., Fogelberg B. S., Forss K., Fremmer K. E., Johanson M. *Holzforchung*, 20 (2), 1965, 48—50. [10]. *Sephadex gel-filtration in theory and practice*. Upsala, Sweden, 1964. [11]. Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В. «Химия древесины», вып. 3, 1, 1969. [12]. Алексеев А. Д., Ашина И. И., Резников В. М., Сухая Т. В. Сб. «Общая и прикладная химия», т. 1, Минск, 1968. 226. [13]. Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. Доклады советско-финского симпозиума, «Химия древесины», Л., 1968. [14]. Цыпкина М. Н., Балашова И. М. *ЖПХ*, т. 32, в. 1, 1959, 166.

### ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЛИГНИНОВ НА СЕФАДЕКСЕ

Б. Д. БОГОМОЛОВ, О. М. СОКОЛОВ, Г. Г. КОЧЕРГИНА, И. И. РУДАКОВА

(Проблемная лаборатория Архангельского лесотехнического института)

Для изучения полимолекулярного состава щелочного лигнина мы применили метод гель-фильтрации на сефадексе.

Известно, что сефадекс в водной среде адсорбирует фенольные вещества. Чтобы избежать нежелательной адсорбции при фракционировании лигнинов, мы использовали в качестве элюента полярный органический растворитель — диметилсульфоксид. Были проведены опыты с разными марками сефадекса (G-50, 100, 200).

Фракционирование проводили на колонках  $d = 10$  и  $25$  мм, с высотой гелевого слоя 700—800 мм. Молекулярные веса фракций лигнина определяли на ультрацентрифуге методом неустановившегося равновесия [1]. Результаты фракционирования лигнина на колонке диаметром 40 мм с высотой гелевого слоя сефадекса 700 мм приведены в табл. 1, а на колонке диаметром 25 мм с высотой гелевого слоя сефадекса

Таблица 1

№ фракции	Характеристика фракций			
	объем, мл	концентрация лигнина, %	содержание лигнина по отношению к лигнину исходного образца, %	$M_w$
Лигнин Л-61 на сефадексе G-50				
3	2,8	0,096	5,0	21000
5	3,0	0,181	10,0	12500
7	3,1	0,266	15,0	11700
9	3,0	0,180	10,0	4910
11	3,0	0,043	2,5	4780

Примечание. Молекулярный вес определен в растворе пиридина.