

А. Д. АЛЕКСЕЕВ, И. В. АШИНА, В. М. РЕЗНИКОВ, Т. В. СУХА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНАКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ  
МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ\*

В процессе сульфитной варки целлюлозы наряду с сульфированием лигнина, способствующим его растворению, идет противоположно направленный, тормозящий варку процесс инактивации лигнина, вызванный действием на лигнин повышенной температуры и кислотности среды.

Несмотря на многочисленные исследования процесса инактивации [1—7], природа этого явления до конца не раскрыта.

В предыдущих сообщениях [8—10] показан сложный характер этого типа превращений лигнина и установлено, что при температурах ниже 100°C протекают два процесса: реакции элиминирования и редкая сшивка полимолекул. При температурах выше 100°C происходит интенсивное накопление новых С—С-связей с образованием трехмерной сетки, т. е. идет собственно конденсация.

Сшивка полимолекул лигнина была экспериментально доказана исследованием изменений в молекулярно-весовом распределении (МВР) препаратов лигнина Бьеркмана, обработанных кислотным буфером [8].

Кинетическое изучение реакций сшивки и конденсации позволило найти изменение энтропии переходного состояния. Неуклонное уменьшение последней с повышением температуры кислотной обработки свидетельствует о том, что в реакцию последовательно включаются сначала периферийные структурные единицы, а затем глубинные, экранированные другими группировками, фрагменты полимолекулы.

В настоящей работе имелось в виду распространить физико-химическое изучение процесса инактивации на протолигнин, т. е. лигнин, находящийся в системе растительной ткани.

Непосредственным объектом исследования служили лигносульфонаты бария (ЛС—Ba), выделенные из отработанных щелоков стандартной сульфитной варки древесины, предварительно инактивированной кислотным буфером (рН 1,3) при температурах 70, 80, 90, 100, 120 и 140°C.

Влияние предварительной кислотной обработки древесины на структуру лигнина изучалось по кривым фракционирования лигносульфонатов бария, полученным гель-фильтрацией последних на сефадексах.

На сефадексах достигается разделение самих молекул, а не их ассоциатов, что было убедительно доказано Фогельбергом и Форсом [11] на образцах ЛС—Са с «меченой» серой (S<sup>35</sup>). Эти же авторы пока-

\* Сообщение 9 из серии работ по исследованию процесса кислотной конденсации лигнина.

зали, что адсорбция лигниновых компонентов также отсутствует и разделение осуществляется путем молекулярного просеивания. Поэтому данный метод дает вполне достоверные результаты распределения ЛС—Ва по величинам макромолекул.

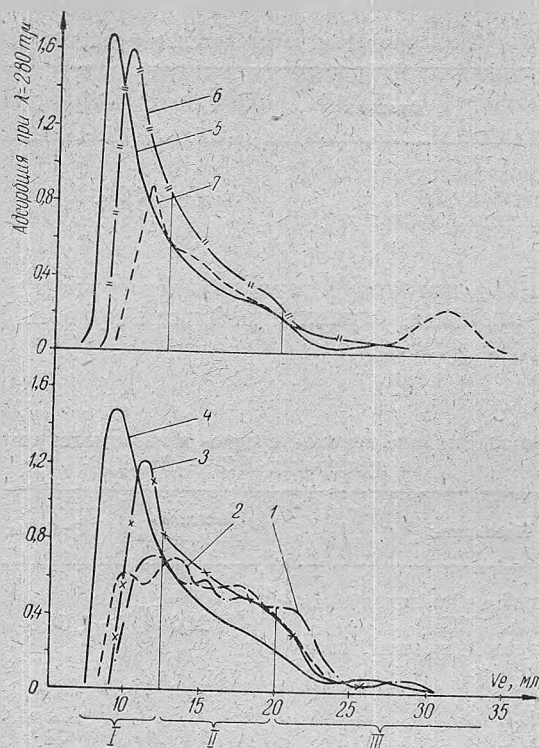


Рис. 1. Хроматографические кривые ЛС—Ва, полученные гель-фильтрацией на сефадексе G-75: 1 — ЛС—Ва из контрольного щелока; 2—7 — ЛС—Ва от варок древесины, инактивированной при 70, 80, 90, 100, 120, 140°C соответственно.

По данным анализа препаратов строились элюентные диаграммы зависимости оптической плотности ( $D$ ) данной фракции от вытекшего объема элюента ( $V_e$ ), которые можно рассматривать в качестве дифференциальных кривых молекулярно-весаго распределения препаратов, так как значения оптической плотности ( $D$ ) пропорциональны весовой доле фракции с данным молекулярным весом ( $dw/dM$ ).

Кривые элюирования всех препаратов (рис. 1) были условно разделены на три основных фракции, отличающиеся коэффициентами распределения ( $K_{ad}$ ), которые характеризуют величину макромолекул. Коэффициенты распределения рассчитывались по известной формуле [17]:

$$K_{ad} = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0}$$

где  $V_e$  — элюентный объем данной фракции, мл;

$V_t$  — полный объем слоя геля, мл;

$V_0$  — свободный объем геля, мл.\*

Коэффициенты распределения фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты распределения фракций	
Фракции	$K_{ad}$
Высокомолекулярная (I)	0 — 0,25
Средняя (II)	0,25 — 0,65
Низкомолекулярная (III)	> 0,65

Доля фракций в препарате определялась отношением площади данной фракции к площади, ограниченной всей кривой. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительное содержание высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций в препаратах ЛС — Ва, %

Препараты	Высокомолекулярная	Средняя	Низкомолекулярная
ЛС—Ва от варок не инактивированной древесины (КЩ)	24,0	54,0	22,0
ЛС—Ва от варок древесины, инактивированной при:			
70°C	30,0	49,0	21,0
80°C	37,5	52,5	10,0
90°C	59,5	34,0	6,5
100°C	63,5	32,0	4,5
110°C	48,0	40,5	10,5
120°C	28,0	44,0	28,0

При фильтровании через колонку с сефадексом фракции с наиболее крупными молекулами элюируются в первую очередь, а затем вымываются лигносульфонаты с последовательно уменьшающимся молекулярным весом (МВ). Поэтому смещение кривых к оси ординат (уменьшение  $K_{ad}$ ) свидетельствует об увеличении размеров макромолекул.

Из данных рис. 1 и табл. 1 видно, что даже при инактивации древесины в мягких условиях (70, 80°C) начинаются реакции сшивки лигнина, приводящие к накоплению высокомолекулярной фракции препарата. В более жестких условиях кислотной обработки (90—110°) процессы сшивки и конденсации интенсифицируются, во много раз превосходя реакции гидролиза, обуславливающие деструкцию макромолекул лигнина. Это заметно не только по относительному содержанию высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций, но и по укрупнению полимолекул лигнина, которое обнаруживается по увеличению скорости

\* Определялся для каждой колонки пропусканием высокомолекулярного соединения с узким МВР, чей молекулярный вес заведомо больше того, который еще делится данной маркой сефадекса. В нашем случае для определения  $V_0$  применялся декстран голубой с молекулярным весом ~ 2 000 000.

прохождения высокомолекулярных фракций с увеличением температуры инактивации (при 90, 100 и 120°C —  $K_{ad} = 0,025$ , а при 70—80° —  $K_{ad} = 0,21$ ).

Кривые фракционирования ЛС—Ва из образцов древесины, обработанных кислотой при 120° и 140°C, показывают, что в этих условиях реакции гидролиза преобладают над процессом укрупнения полимолекул. Это заметно по снижению содержания высокомолекулярной фракции с одновременным ростом выхода продуктов деградации (см. кривые 6 и 7) и по снижению скорости перемещения высокомолекулярной фракции через слой геля ( $K_{ad}^{140^\circ} = 0,225$ ).

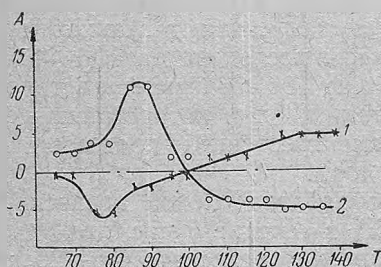


Рис. 2. Изменение накопления низко- (1) и высокомолекулярной (2) фракций в зависимости от температуры кислотной обработки:

A — изменение содержания фракции при повышении температуры инактивации на 5°C в процентах; T — температура инактивации в градусах Цельсия.

Для препарата, конденсированного при 140°C, продукты деструкции составляют уже значительную величину (28%), представляя собой, по всей вероятности, сильно деградированные осколки полимолекулы лигнина, которые не встречаются в заметных количествах в ЛС—Ва контрольного щелока.

По данным табл. 1 построен график зависимости изменения относительного содержания высоко- и низкомолекулярных фракций в препаратах от жесткости предварительной обработки древесины (рис. 2).

Рис. 2 наглядно иллюстрирует соотношение скоростей процессов поликонденсации и деструкции лигнина в зависимости от температуры инактивации древесины. Процессы сшивки начинают уже при мягкой обработке древесины кислотой (70—80°C) и достигают максимальной скорости при температуре 85—90°C, после чего скорость реакций укрупнения полимолекул снижается, достигая к 100°C нулевого значения. И наоборот, скорость деструктивных процессов, будучи минимальной при 75—80°C, начиная со 100°C, является основной, превалируя над скоростью реакций сшивки.

Известно, что сефадекс марки G-75 способен делить полимеры с глобулярной формой макромолекул в диапазоне MW 3000—70000 [12]. Так как ЛС—Ва из щелоков от варки неинактивированной древесины и от варки древесины, обработанной кислотой при 70, 80 и 140°C, хоро-

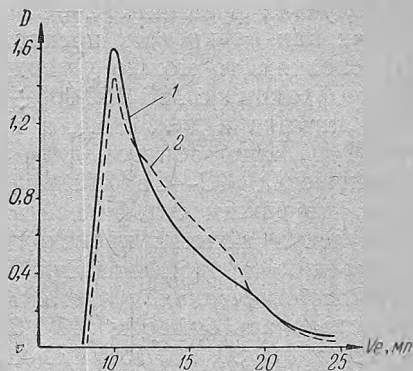


Рис. 3. Кривые элюирования ЛС—Ва от варок древесины, обработанной кислотным буфером при 120°C на сефадексе G=75 (1) и G=100 (2): D — оптическая плотность; V<sub>e</sub> — элюентный объем в миллилитрах.

шо делятся на сефадексе G-75, то можно считать, что они имеют МВ меньше 70 000. В свою очередь фракции (1) препаратов 90-, 100- и 120°-ной обработки должны содержать полимолекулы с МВ больше 70 000, поскольку  $K_{ад}$  высокомолекулярной части этих образцов близка к 0. Это подтвердилось, когда последний препарат был пропущен через колонку с сефадексом G-100. Хроматографическая кривая этого образца (рис. 3) также содержит неразделившуюся фракцию, хотя и меньшую количественно, чем на сефадексе G-75.

Таким образом, наиболее конденсированные препараты ЛС—В<sub>2</sub> содержат фракции с МВ больше 100 000, что подтверждает исследования Гардона и Масона [13], Маккарти с сотр. [14] и Горинга [15], которые получили фракции ЛС—Са с МВ до 130 000.

Так как варки всех препаратов производились в строго стандартных условиях, то можно утверждать, что обнаруженные в сульфитном щелоке фракции с МВ 100 000 ÷ 150 000 появились в результате конденсации лигнина в древесине, а не в растворе, как считают Маккарти с сотр. [14]. Таким образом, обнаружение рядом исследователей [13—15] в технических ЛС—Са фракций с МВ больше 100 000 свидетельствует о том, что режим сульфитной варки был таким, при котором сшивка полимолекул лигнина происходила в самой древесине, предшествуя растворению твердой лигносульфоновой кислоты.

*Экспериментальная часть.* Кислотная обработка еловой древесины осуществлялась буфером рН 1,3 (КСl+НСl) в течение 8 час. при температурах 70, 80, 90, 100, 120 и 140°С. Навески древесины (15 ÷ 20 г) помещались в стеклянные ампулы, заливались буфером (гидромодуль 1 : 20) и термостатировались в масляной бане. Через 8 час ампулы вынимались и вскрывались, их содержимое промывалось дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$  и высушивалось на воздухе в одинаковых условиях.

Образцы инактивированной древесины, освобожденные от пыли и частиц, крупнее 5 мм, подвергались варке с кислотой состава 8% всего  $SO_2$  и 1%  $Na_2O$  (рН 1,3) по следующему режиму: подъем до 105°С — 2 час., пропитка при 105°С — 2 час., подъем до 140°С — 2 час., варка при 140°С — 4 час. Варка образцов проводилась в стаканах из стали Х18Н9Т (гидромодуль 1 : 20) со следующим выходом целлюлозы в процентах абсолютно сухой древесины:

Т инактивации, °С	70	80	90	100	120	140	Неинактивированная древесина
Выход целлюлозы	47,2	48,4	56,3	65,3	61,4	70,6	46,0

Лигносульфонаты натрия от варки инактивированных образцов древесины выделялись по методу Цыпкиной и Балашовой [16]. Лигносульфонаты осаждались из щелоков комплексом гексаминокобальтихлорида. Осадок центрифугировался и 3—4 раза промывался дистиллированной водой.

Затем осадок лигносульфонатов гексаминокобальта растворялся в 0,1 Н NaOH, а полученный щелочной раствор фильтрованием через Н-катионитовый фильтр (катионит КУ-П) освобождался как от катиона, связанного с лигносульфонатами, так и от избытка щелочи. Для удобства работы лигносульфоновые кислоты после Н-обменника переводились ионообменом в Ва-соли, так как в этой форме они более ус-

тойчивы и могут храниться длительное время. Растворы ЛС—Ва высушивались в вакуум-сушильном шкафу при температуре  $35 \div 40^\circ\text{C}$  и доводились до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Колонки для гель-фильтрации 10 мм и длиной 400 мм готовились согласно стандартной методике [12].

Для снятия элюентных кривых применялись сефадексы типа G-75 и G-100. Растворителем и элюентом служила дистиллированная вода. Объем наносимого образца, концентрацией 8—10 мг/мл, составлял 0,3 мл. Скорость элюирования во всех экспериментах поддерживалась строго постоянной — 8 мл/час. Концентрация отобранных фракций определялась спектрофотометрически при  $\lambda = 280$  нм. Полное количество элюируемого вещества и содержание отдельных фракций определялось графически планиметром.

### Выводы

1. Найдено, что при кислотной обработке древесины в интервале температур  $70 \div 140^\circ\text{C}$  идут два конкурирующих процесса: сшивка и деструкция макромолекул лигнина.

2. Показано, что при инактивации древесины в мягких условиях (до  $100^\circ\text{C}$ ) преобладают процессы сшивки, а в более жестких (выше  $100^\circ\text{C}$ ) — реакция деструкции. Это обнаруживается по изменению содержания высоко- и низкомолекулярных фракций в ЛС—Ва.

3. Приведены доказательства в пользу того, что фракции с  $\text{MW} \sim 100\,000$ , обнаруженные в сульфитном щелоке от варки древесины, обработанной кислым буфером при  $90^\circ$ ,  $100^\circ$  и  $120^\circ\text{C}$ , появились в результате конденсации протолигнина непосредственно в древесине.

### Литература

- [1] A. Corey, O. Maass. Can. J. Res., 13B, 149, 289 (1935); 14B, 336 (1936). [2] Calhaun J., O. Maass. Can. J. Res., 15B, 80 (1937). [3] A. Corey, O. Maass, J. Calhaun. Can. J. Res., 15B, 1968 (1937). [4] J. Calhaun, F. Goston, O. Maass. Can. J. Res., 17B, 121 (1939). [5] S. Cabott, S. Purves. Publ. Paper Mag. Can., 57 (4), 157 (1956). [6] М. Н. Цыпкина, М. Н. Атапина. Тр. ин-та лесохоз. проблем и химии древесины АН Латв. ССР, 19, 95 (1960). [7] М. Т. Элиашберг, М. Н. Цыпкина. Науч. тр. ЦНИИБ, 41, 135 (1956). [8] В. М. Резников, Т. В. Сухая. В сб.: Химия древесины, 1, 223, (1968). [9] В. М. Резников, И. В. Сенько. В сб.: Химия древесины, 1, 51 (1968). [10] В. М. Резников, И. В. Сенько, А. Д. Алексеев. В сб.: Химия древесины, 3, 91 (1969). [11] W. Jensen, B. C. Fogelberg, K. Forss, K-E. Fremer, M. Johanson. Holzforschung, 20 (2), 48 (1966). [12] Sephadex—Gel Filtration in Theory and Practice, Uppsala, Sweden, 1966, 42. [13] G. L. Gardon, S. G. Mason. Can. J. Chem., 33, 1477 (1955). [14] E. Nokihara, M. J. Tuttle, V. F. Felicetta, J. J. Mc Carthy. J. Am. Chem. Soc., 79, 4495 (1957). [15] W. Q. Jean, A. Rezanowich, D. A. J. Goring. Actes Symp. Intern., Grenoble. France, 1964, 327. [16] М. Н. Цыпкина, И. М. Балашова, ЖПХ, 32, 1, 166 (1939).