

СВОЙСТВА ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПРИ ПОМОЩИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Б. А. ЯНКОВСКИЙ, Ю. С. ПИЛИПЧУК, Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Для выделения лигнина из древесины нами был применен ультразвук [1]. В настоящей работе изучались свойства лигнина, выделенного с помощью ультразвука из древесины сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) 108-летнего возраста.

Сосновые опилки, предварительно высушенные в течение 6 суток при температуре 35°C в вакуумсушильном шкафу, размалывались на вибромельнице М-10 в течение 30 мин. Удельная поверхность опилок определялась прибором ПСХ-2 и составила $12 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$.

Для удаления смол, восков и прочих веществ опилки экстрагировались вначале диэтиловым эфиром в течение 16 часов, а затем спирто-бензольной смесью (1 : 1) 48 часов в аппарате Сокслета.

Опилки досушивались в вакуумсушильном шкафу при 35°C до 1—2% влажности и анализировались на содержание лигнина по методу Комарова [2], метоксильных групп по методу Цейзеля, в модификации Фибека и Шваппаха [3], золы.

Анализ сосновых опилок:

| | |
|---------------------------|----------|
| Влажность | — 1—2%. |
| Содержание золы | — 0,82%. |
| Содержание лигнина | — 27,0%. |
| Содержание ОСН_3 | — 4,62%. |

Источником электрических колебаний ультразвуковой частоты являлся генератор типа УЗГ-2,5А. Основные параметры режима работы генератора:

| | |
|---------------------|-----------|
| анодный ток | — 1,1 а, |
| сеточный ток | — 220 ма, |
| выходное напряжение | — 380 в, |
| ток подмагничивания | — 28 а. |

В качестве источника ультразвуковых колебаний применялся магнитострикционный преобразователь типа ПМС-6 с припаянным к нему экспоненциально-цилиндрическим концентратором.

Начальный диаметр концентратора 90 мм и равен диагонали магнитострикционного пакета. Коэффициент трансформации равен 2,25, общая длина концентратора 242 мм.

На рис. 1 приведена схема устройства для обработки древесных опилок ультразвуком. Магнитострикционный пакет и сосуд 1, сосуд для облучения 3 охлаждались проточной водой.

Лигнин, выделенный с помощью ультразвуковых колебаний, не отличается в основном по свойствам от лигнина Бьеркмана.

Экспериментальная часть

Выделение лигнина:

20 г обессмоленных и высушенных опилок помещались в сосуд для облучения ультразвуком (3), заливались 300 мл водного ацетона (15% воды) и обрабатывались ультразвуком в течение 8—10 мин. Температура суспензии не превышала 40°C.

Обработанные ультразвуком опилки отделялись на воронке Бюхнера с бумажным фильтром и промывались небольшим количеством ацетона. Ацетоновый раствор лигнина упаривали досуха при температуре 30°C и остаточном давлении 10 мм рт. ст. Образовавшийся бурый осадок растворяли в небольшом количестве очищенного диоксиана и полученный раствор центрифугировали. Раствор лигнина в диоксанах по каплям выливали в сухой диэтиловый эфир при постоянном перемешивании. Выпавший белый осадок промывали несколько раз свежим эфиром и высушивали. Дальнейшая очистка проводилась по методу Бьеркмана [4].

1 г лигнина растворяли в 25 мл 90%-ной уксусной кислоты и выливали в десятикратное количество воды. Осадок отмывали от следов кислоты и высушивали. Затем лигнин растворяли в смеси этанол-дихлорэтана (1:1 по объему), 25 мл на 1 г лигнина. Раствор высаживали в эфир, лигнин отделяли на центрифуге, промывали эфиром и н.-гексаном, высушивали над фосфорным ангидридом в вакуум-эксикаторе.

Химический состав

Содержание углеводов в лигнине, определенное по Бертрону [3], после гидролиза с 5%-ной серной кислотой составило в расчете на глюкозу 0,4—0,5%.

Элементный состав выделенного лигнина — С — 62,55%, Н — 6,35%, О — 31,1%. Количество метоксильных групп составило 13,9—14,3%. Общие гидроксильные группы определялись ацелированием по Верлею [2] и составили 10,4%. Содержание фенольных групп в лигнине определяли

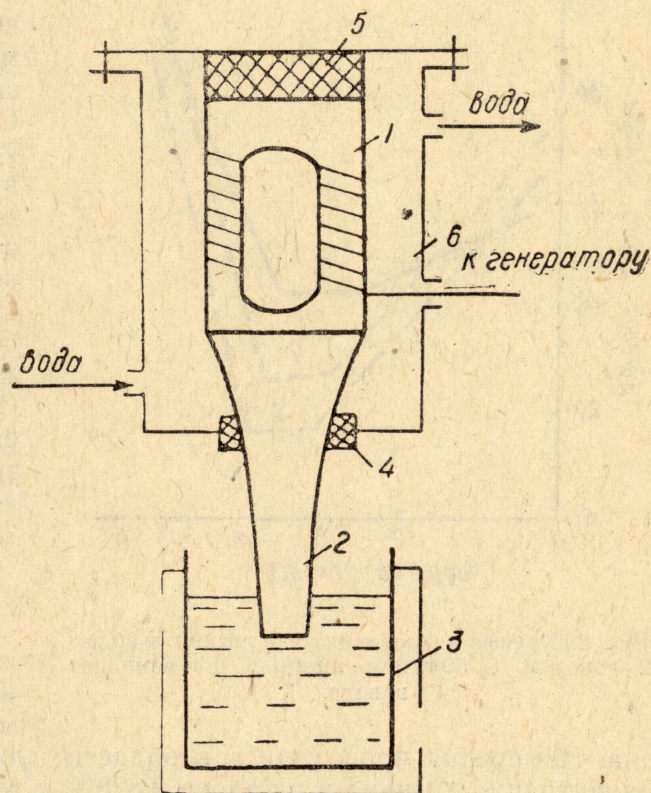


Рис. 1. Схема излучателя ультразвука: 1 — магнито-стрикционный пакет с обмоткой, 2 — экспоненциально-цилиндрический концентратор, 3 — сосуд для облучения, 4 — кольцо из пористой резины, 5 — подкладка из пористой резины, 6 — корпус.

методом высокочастотной кондуктометрии [6]. Указанный метод позволяет одновременно определять и наличие карбоксильных групп, что особенно интересовало нас.

В титровальный стакан помещалось 60—70 мг лигнина, приливалось 2 мл 0,2 н едкого натра и 90 мл 60%-ного водного ацетона. Раствор

выдерживали 20 мин. без доступа воздуха. Титрование проводилось 0,1 н соляной кислотой. В качестве высокочастотного прибора применялся осцилотитратор системы «Пунгор» типа ОК-302. На рис. 2 приведены кривые титрования лигнина в воде — 1, в 50%-ном водном ацетоне — 2, ванилина в воде — 3. Как показывает кривая титрования лигнина в ацетоне, выделенный нами препарат лигнина не содержит карбоксильных групп. Содержание фенольных гидроксильных составило 2,78%, расхождение результатов анализа не превышало 0,1%.

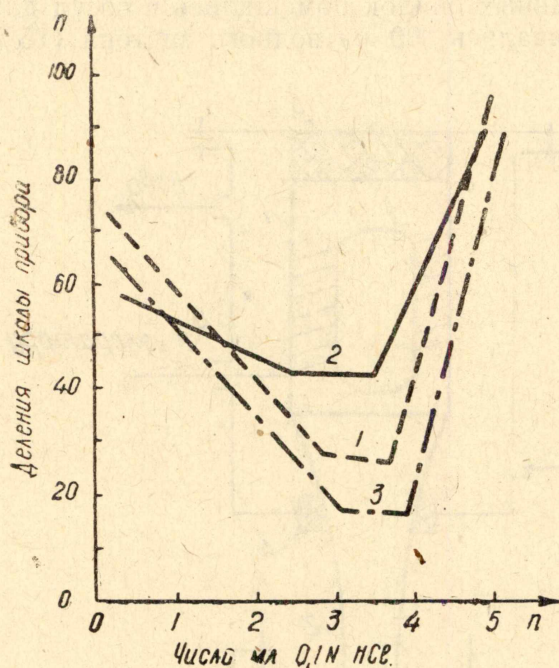


Рис. 2. Кривые титрования: 1 — лигнин в воде, 2 — лигнин в 50%-ном ацетоне, 3 — ванилин в воде.

Спектры

УФ — спектр ультразвукового лигнина (рис. 3, кривая 1) снят на спектрофотометре СФ-4 в растворе диок-

сана. Измерения проводились в области длин волн 200—400 μm при концентрации лигнина в растворе 0,828% и толщине слоя 0,0109 см.

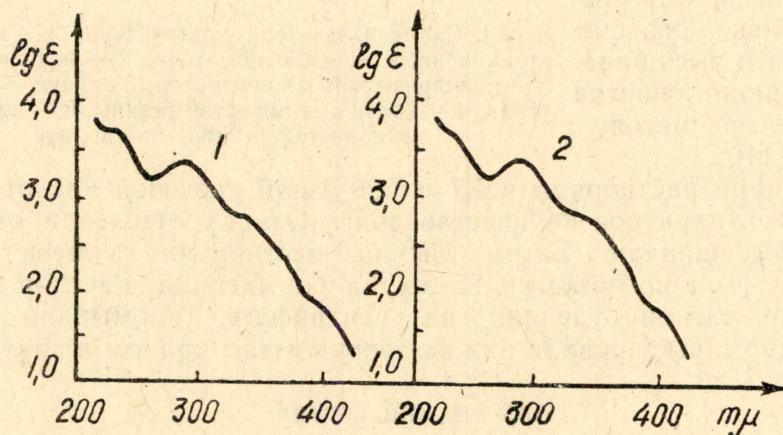
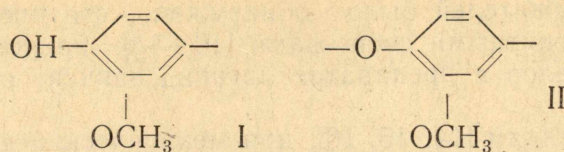


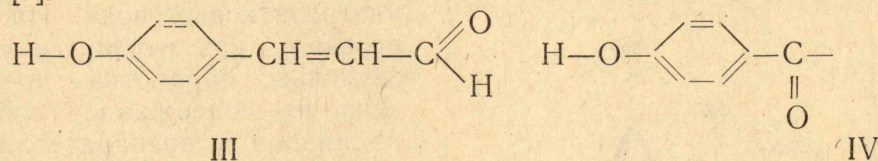
Рис. 3. Ультрафиолетовый спектр ультразвукового лигнина.

Коэффициент молярного поглощения рассчитывался на фенилпропановую единицу с молекулярным весом 186.

Поглощение в области 230 и 280 μm в УФ-спектрах лигнина принято относить за счет гваяциловой группировки в системах I и II, причем количественное соотношение в пользу II.



Происхождение K -полосы 310—330 $m\mu$ относят за счет сопряжения гваяциловой группировки с карбоксильной группой по типу III или IV [7].



Ультрафиолетовый спектр лигнина, выделенного с помощью ультразвука, в области 200—400 $m\mu$ полностью совпадает с УФ-спектром лигнина Бьеркмана (кривая 2).

В последнее время большое значение в химии лигнина приобрели исследования инфракрасных спектров поглощения. Установлено, что ИК спектры лигнинов, полученных из одного вида древесины, но раз-

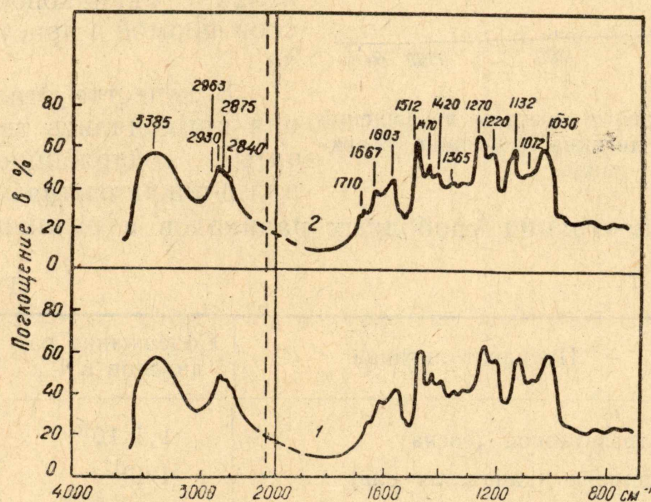


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения ультразвукового лигнина.

личными путями, являются в основном одинаковыми и различаются лишь интенсивностью полос поглощения функциональных групп. На рис. 4 приведен ИК-спектр ультразвукового лигнина (кривая 2) и лигнина Бьеркмана (кривая 1). Спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14 с призмами LiF и NaCl. Спектрографирование проводилось в таблетках с бромистым калием, концентрация лигнина 5% [8].

ИК-спектр ультразвукового лигнина идентичен со спектром лигнина Бьеркмана. Однако интенсивность поглощения в области 1710—1730 cm^{-1} для ультразвукового лигнина (кривая 1) выше, чем для лигнина Бьеркмана (кривая 2, рис. 5). Поглощение в области 1720 cm^{-1} принято относить к валентным колебаниям карбоксильной и изолированной кетонной групп.

Присутствие карбоксильных групп в лигнине Бьеркмана было установлено с помощью инфракрасных спектров [9], однако химическими методами их обнаружить не удается.

Рядом исследователей было обнаружено, что препараты лигнина обладают парамагнитными свойствами [10—13], причем концентрация свободных радикалов в препаратах лигнина зависит от способа получения.

Согласно взглядам [14, 15, 16], при механической деструкции полимеров в результате разрыва химических связей возможно образование свободных радикалов.

Эльпинер [16] считает, что подобные явления протекают и в поле ультразвуковых волн. Нас интересовало, как отразится ультразвуковая обработка древесной муки на содержание свободных радикалов в препарате лигнина.

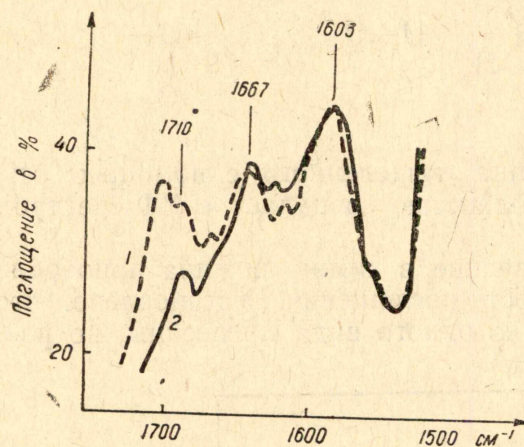


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения ультразвукового лигнина и лигнина Бьеркмана.

Измерение концентрации свободных радикалов проводилось методом ЭПР на приборе РЭ 1301. Навеска лигнина около 40 мг помещалась в стеклянную ампулу диаметром 5 мм и длиной 150 мм. Все измерения проводились в ампулах с одинаковой геометрической формой в присутствии воздуха.

В качестве эталонов сравнения применялись твердые препараты, содержащие $\alpha_1\alpha$ -дифенил- β -пикрилгидразил. В таблице

приведена концентрация свободных радикалов в различных препаратах лигнина.

Таблица

| № п. п. | Препарат лигнина | Содержание радикалов в 1 г | Автор |
|---------|--------------------------------|----------------------------|-------|
| 1 | Ультразвуковой (сосна) | $1,1 \cdot 10^{16}$ | |
| 2 | Бьеркмана (канадская ель) | $1 \cdot 10^{17}$ | [10] |
| 3 | — „ — (ель) | $5,97 \cdot 10^{16}$ | [13] |
| 4 | Диоксанлигнин (ель) | $8,34 \cdot 10^{16}$ | [13] |
| 5 | Биохимический (ель) | $1,35 \cdot 10^{17}$ | [13] |
| 6 | Лигнин Браунса (канадская ель) | $5,0 \cdot 10^{16}$ | [10] |

Выводы

1. Из древесины *Pinus silvestris* с помощью ультразвуковых колебаний выделен легнин.

2. По элементарному составу, количеству функциональных групп и УФ спектру выделенный легнин довольно близок к лигнину Бьеркмана.

3. Обнаружено различие ИК-спектров ультразвукового лигнина и лигнина Бьеркмана в области $1710\text{—}1730\text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Першина, Б. А. Янковский. Исследования лигнина, выделенного при помощи ультразвука. Рефераты докладов и сообщений IX Менделеевского съезда № 4, 1965.

2. А. В. Оболенская и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. 58, 85, 137 М., 1965.
3. F. Viebok, A. Schwarrach. Ber. 63, 2818, 1930.
4. A. Bjorkman, Svensk papperstidn 59, 477, 1956. 60, 158, 243, 285, 329, 1957.
5. Т. М. Васильева, Г. П. Григорьев, К. П. Мищенко. ЖПХ, в. 12, 2757—2761, 1965.
6. В. М. Резников, Г. В. Свидерик, В. Л. Левдикова и Г. Д. Понуров. ЖПХ, в. 6, 1314—1322, 1963.
7. В. М. Резников, Ю. С. Пилипчук, Л. С. Соловьев. Материалы первой научной конференции проблемной лаборатории. Сиб. ТИ, 36, 1961.
8. K. H. Ekman, I. I. Linberg. Papperi la rui. 42, 1, 21, 1960.
9. G. Stealing, T. Reid, G. Tollin. J. Am. Chem. Soc., 85, 4048, 1963.
10. R. W. Rex. Nature 188, 1185, 1960.
11. T. N. Kleinert, I. R. Morton. Nature. 196, 334, 1962.
12. М. И. Чудаков, В. И. Мальцев, В. Е. Бронивицкий. Гидролизная и лесохимическая промышленность, в. 4, 13, 1966.
13. В. А. Каргин, Г. М. Слонимский. ДАН СССР, 105, 4, 751—754, 1955.
14. В. А. Каргин, Т. И. Соколова. Проблемы физической химии, 1, 18—21, 1958.
15. Н. К. Барамбойм, Тр. МТИЛП, сб. 6, 45—50, 1956.
16. И. Е. Эльпинер. Акустический журнал, 5, 133—145, 1959.