

УДК 677.01

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА РАСТВОРИМОСТЬ ЛИГНИНА ПЕНЬКИ

В.Г.СТОКОЗЕНКО, Ю.В.НЕМАНОВА, С.М.ГУБИНА

(Институт химии растворов РАН, г.Иваново)

Технология выработки мягких тканей из конопляного волокна длительна и сложна, поэтому готовые изделия являются элитными и дорогими. Нам представляется, что проблема получения волокнистого сырья из конопли для выработки изделий широкого потребления может быть решена путем химической модификации конопляного волокна по аналогии с процессами, разработанными для короткого льноволокна.

Одна из задач химической модификации – разрушение лигнина, входящего в состав срединных пластинок, до низкомолекулярных веществ, растворимых в щелочных средах. Сведения об эффективности и скорости растворения лигнина конопли под действием основных делигнифицирующих реагентов в настоящее время отсутствуют.

Целью данной работы явилась количественная оценка степени растворения и выявления характера химических превращений лигнина конопли.

Объектом исследования служил лигнин, выделенный из короткого волокна конопли по методу Класона [1].

Навеску лигнина помещали в специальные гильзы из отбеленного миткаля, предварительно доведенные до постоянной массы. Процесс проводился в колбе с обратным холодильником под слоем раствора

(М 1:15) в условиях термостатирования при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$. Длительность обработки варьировалась от 1 до 120 мин. Щелочной реагент – гидроксид натрия – использовали в концентрациях 3...20 г/л.

В качестве интенсификаторов в систему вводились восстановители, которые, как было установлено на примерах лигнина, выделенного из льна и коробочек хлопка [2], [3], усиливают его деструкцию. В работе использовали серо- и азотсодержащие восстановители: сульфит натрия Na_2SO_3 , сульфид натрия Na_2S , триэтанол-амин $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$. Концентрация восстановителей составляла 5 г/л.

Окислению пероксидом водорода (3,5 г/л) в щелочной среде при температуре 100°C подвергали лигнин, предварительно обработанный в щелочно-восстановительных растворах. УФ-спектры кадоксеновых экстрактов лигнина были записаны на спектрофотометре Specord M-40 в области длин волн 250...400 нм.

Т а б л и ц а 1

Концентрация гидроксида натрия, г/л	3	5	10	20
Степень растворения лигнина, %	11,8	14,2	17,7	21,4

* В работе использовалось волокно, выделенное из селекционных сортов среднерусской конопли, не содержащей наркотических веществ (тетрагидрокарбиолов).

Влияние концентрации гидроксида натрия на степень растворения лигнина иллюстрируют данные табл.1. Как видим, увеличение концентрации гидроксида натрия в 7 раз повышает растворимость лигнина лишь в 1,8 раза. Причем даже при

концентрации щелочи 20 г/л за 1 ч в раствор переходит не более 22 % лигнина. По-видимому, высокая устойчивость лигнина конопля к действию щелочи связана с высокой законденсированностью и сложностью строения его макромолекулы.

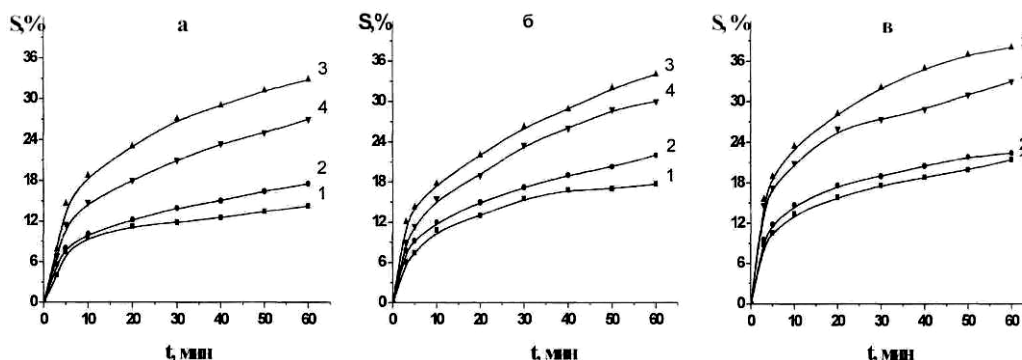


Рис. 1

На рис. 1 представлены кинетические кривые процессов растворения лигнина в щелочно-восстановительных системах: 1 – без восстановителя, 2 – в присутствии сульфита натрия, 3 – сульфида натрия, 4 – триэтаноламина. Концентрация гидроксида натрия составляла 5, 10, 20 г/л (рис. 1-а, 1-б, 1-в соответственно).

Из сравнения рисунков видно, что наиболее эффективно на процесс деструкции лигнина влияют сульфид натрия и триэтаноламин. Известно, что они обладают повышенной нуклеофильностью, вследствие чего способны активировать процесс гидролиза простых эфирных связей в лигнине [3].

Степень растворения лигнина (S, %) в системах, содержащих эти восстановители, повышается в 1,5...2,5 раза до 33...38 %. Вклад сульфита натрия, повышающего растворимость лигнина только за счет реакции сульфитирования, незначителен. В его присутствии в раствор переходит не более 25 % лигнина.

Для сравнения скорости процессов деструкции лигнина под действием восстановителей были рассчитаны значения соответствующих констант скорости. Растворение лигнина подчиняется уравнению первого порядка [3], для которого константы скорости рассчитывают по формуле :

$$K_{ск} = 1 / \tau \ln a/(a-x),$$

где $K_{ск}$ – константа скорости реакции, c^{-1} ; τ – время, с; a – количество реагирующего вещества в начале реакции; x – количество реагирующего вещества к моменту времени τ [4].

Т а б л и ц а 2

Восстановитель	Концентрация гидроксида натрия, г/л	Константа скорости, $K \cdot 10^{-4}, c^{-1}$
-	3	1,67
	5	1,87
	10	2,36
	20	2,98
Сульфит натрия	3	1,90
	5	2,12
	10	3,20
	20	4,36
Сульфид натрия	3	3,45
	5	4,76
	10	6,88
	20	8,31
Триэтаноламин	3	2,87
	5	4,03
	10	6,00
	20	7,45

Сопоставление констант скорости (табл. 2) показывает, что наиболее заметное ускорение процесса растворения лигнина (в 2,5...3 раза) проявляется при содержании щелочи в растворе не менее

10 г/л в присутствии сульфида натрия и триэтанолamina.

О действии щелочно-окислительных растворов на лигнин можно судить по данным табл. 3.

Таблица 3

Предварительная обработка	Длительность окисления, мин	Степень растворения лигнина, %
Гидроксид натрия — 10 г/л Сульфид натрия — 5 г/л	10	2,1
	20	3,2
	30	4,8
	60	5,8
Гидроксид натрия — 10 г/л Триэтаноламин — 5 г/л	10	2,0
	20	2,6
	30	4,0
	60	5,2

Из представленных в табл. 3 результатов видно, что независимо от условий предварительной щелочно-восстановительной обработки растворимость лигнина на стадии окисления не превышает 5,8 %. Это свидетельствует о том, что действие пероксида водорода направлено главным образом на разрушение его хромофорных группировок. Этот вывод подтверждается сравнением УФ-спектров кадоксеновых экстрактов исходного лигнина и обработанного щелочно-восстановительными и щелочно-окислительными растворами (рис. 2).

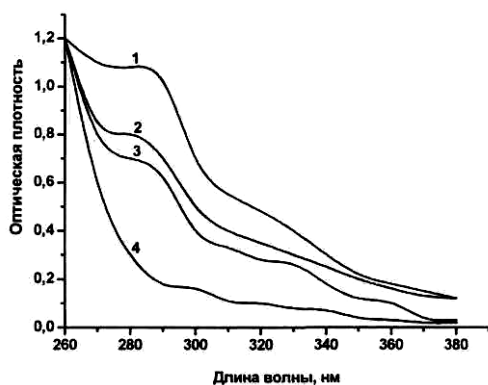


Рис. 2

УФ-спектр исходного лигнина (кривая 1) имеет характерный вид с максимумом в области 280 нм, обусловленным суммарным поглощением фенилпропановых структур его макромолекулы. В спектрах лигнина, обработанного в присутствии сульфида натрия (кр.2) и триэтанолamina (кр.3), наблюдается снижение интенсивности поглощения в этой области, а макси-

мум приобретает размытый вид (форма "плеча"). Возможно, это связано с частичной деструкцией макромолекулы лигнина и отщеплением фенилпропановых звеньев.

Резкое снижение поглощения во всей исследуемой области спектра происходит лишь при действии пероксида водорода (кр.4), что свидетельствует о деструкционных процессах, приводящих к разрушению системы сопряженных двойных связей.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние концентрации и длительности обработки щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных растворов на эффективность и скорость растворения лигнина волокон конопли. Выявлено, что максимальный эффект (33...38 %) при повышении скорости в 1,5...2 раза может быть получен только в присутствии восстановителей. При последующем окислении пероксидом водорода степень растворения лигнина возрастает лишь на 5,8 %.

2. Методом УФ-спектрофотометрии изучены химические превращения, происходящие в лигнине под действием исследуемых систем. Выявлено, что растворение лигнина под действием щелочно-восстановительных систем обусловлено разрывом эфирных связей, а также отщеплением и переходом в раствор части фенилпропановых звеньев. Показано, что действие пероксида водорода направлено на нарушение сопряженной системы двойных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браунс Ф.Е., Браунс Д.А. Химия лигнина. – М.: Лесная промышленность, 1964.
2. Губина С.М. и др. // Текстильная промышленность. – 1995, №1. С.11...12.
3. Стокозенко В.Г. Теоретическое обоснование и разработка интенсифицированных процессов

подготовки хлопчатобумажных тканей: Дис....канд. техн. наук. – Иваново, 1988.

4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1974.

Рекомендована отделом химии текстильных материалов. Поступила 27.01.06.
