

М. И. ЧУДАКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА ИЗ ДЕСТРУКТИВНО-РАЗРУШЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 23 VIII 1948)

За последнее время были сделаны попытки извлечения лигнина из древесины действием органических растворителей без кислых катализаторов, так как последние, примененные даже в небольших количествах (методы выделения лигнина этанолизом), приводят к необратимым изменениям лабильного комплекса.

Гибберт с сотрудниками⁽¹⁾ показали, что материнское вещество лигнина — α -гидроксипропиованиллон — при нагревании со спиртовым раствором соляной кислоты превращается в темную нерастворимую смолоподобную массу. Так же себя ведет и продукт этанолиза лигнина — α -этоксипропиованиллон.

Из методов извлечения лигнина без участия кислых катализаторов следует упомянуть способ Бейли⁽²⁾ и способ Браунса⁽³⁾.

Бейли применяет для экстракции лигнина водный раствор бутанола при температуре от 120 до 160° С. Этот способ хотя и пригоден для извлечения лигнина, однако приводит к сильному осмолению продукта, вызванному жестким термическим воздействием.

Браунс применяет для экстракции лигнина этиловый спирт без катализаторов. Выход природного лигнина у Браунса не превышает 2—3% от веса древесины. Повидимому, лигнин, выделяемый методом Браунса, находится в древесине в свободном состоянии.

Для выделения лигнина в его природном виде нами, в отличие от принятых методов, описанных в литературе, был применен способ экстракции органическими растворителями деструктивно-разрушенной древесины без участия кислых или щелочных катализаторов.

Ферментативные процессы, проходящие в деструктивно-разрушенной древесине, вызванные жизнедеятельностью сапрофитных грибков типа *Poria vaporaria*, *Fomes unguilatus*, *Trametes pini* и др., приводят к уничтожению связей между лигнином и углеводными компонентами.

Наши исследования фаутной древесины⁽⁴⁾ и работа Ф. П. Комарова⁽⁵⁾ показывают, что в древесине, пораженной „коричневой гнилью“, резко сокращается содержание пентозанов и целлюлозы. Одновременно относительно повышается количество лигнина и значительно увеличивается растворимость древесины в горячей воде и в 1% растворе едкого натра.

Для нашего исследования мы избрали древесину кедра корейского (*Pinus koraiensis*, широко распространенного в тайге Приморского края), пораженного грибком типа *Poria vaporaria*.

Деструктивно-разрушенная древесина кедра была подвергнута нами тщательному химическому исследованию, в результате которого мы установили следующее:

1. В древесине накапливается значительное количество продуктов распада как целлюлозы, так и лигнина.

2. При обработке древесины водой в экстракт переходит значительное количество редуцирующих веществ (до 9% от веса абсолютно сухой древесины), одна треть которых способна сбраживаться.

3. Обнажающийся лигниновый комплекс, окисляясь кислородом воздуха, поверхностно гумифицируется с образованием веществ, способных давать водные коллоидные растворы.

Для получения природного лигнина из такой деструктивно-разрушенной древесины была разработана методика удаления продуктов распада целлюлозы и лигнина с минимальным воздействием на оголенный лигниновый комплекс. Эта методика включала следующие последовательные операции: а) экстракция сухого древесного порошка спирто-бензолом (1:1) на холоду в перколяторе в течение 10 дней для удаления смол; б) извлечение водорастворимых веществ кипячением с избытком воды (50:1) на водяной бане в течение 16 час.; в) извлечение гуминовых кислот нагреванием древесины с избытком раствора бикарбоната натрия (50:1) на водяной бане в течение 24 час. Обработанная вышеописанным образом древесина была подвергнута экстракции органическими растворителями. Для экстракции испытаны были три растворителя — метанол, этанол и ацетон.

Из исследованных растворителей наиболее эффективным оказался метанол. Для экстракции употреблялся 10-кратный избыток растворителя. Процесс экстракции осуществлялся в течение 24 час. при температуре кипения спирта. Экстракт отфильтровывался, и избыток метанола отгонялся до достижения примерно 25% концентрации лигнина в остатке. Остаток вливался в воду и лигнин выделялся в виде порошка кремового цвета.

Выход лигнина не превышал 20% от всего его содержания в древесине. Для увеличения выхода мы применили дополнительную экстракцию древесины метиловым спиртом в автоклаве с мешалкой при температуре 90° С. 5-кратное экстрагирование в течение 10 час., каждое с новыми порциями растворителя, дало возможность извлечь до 50% всего лигнина древесины.

Полученные лигнины были разделены на три фракции по содержанию метоксидов: 1-я фракция извлечена 24-часовой экстракцией метанолом при 65°С; 2-я фракция — 10-часовой последующей экстракцией при 90°; 3-я фракция извлечена далее 4-кратной экстракцией при 90°, продолжительностью по 10 час. каждая.

В табл. 1 приведены данные по содержанию метоксидов и выход фракций лигнина.

Таблица 1

Фракция	% ОСН ₃	Выход в % от всего лигнина
1-я	8,25	12—15
2-я	11,0	3—5
3-я (природный лигнин)	11,6	до 30

Цифры, приведенные в табл. 1, показывают, что лигнин в деструктивно-разрушенной древесине поверхностно деградирует с потерей некоторого количества метоксильных групп (1-я фракция).

3-я фракция, составлявшая большую часть экстрагированного лигнина, имеет повышенное содержание метоксидов, отличается светло-кремовым цветом и, повидимому, ближе всего подходит к genuинному лигнину. Природный лигнин дает отчетливую флоро-глюциновую реакцию. Хорошо растворим в ледяной уксусной кислоте, спирте, ацетоне, метаноле. Нерастворим в бикарбонате натрия и горячем растворе бисульфита натрия. Легко растворим в 5% растворе едкого натра и выделяется медленно из раствора в виде очень тонкого осадка при пропускании тока углекислоты, что показывает наличие в лигниновом комплексе фенольного гидроксидов.

Представляло интерес сравнить природный лигнин с лигнином кислотным, полученным из здоровой древесины кедра методом Кенига. В табл. 2 приведен элементарный состав и содержание метоксидов лигнинов и продуктов гумификации.

Таблица 2
Элементарный состав и содержание метоксидов
исследованных продуктов

Вещество	С, %	Н, %	ОСН ₃ , %
Природный лигнин кедр	63,27	6,42	11,6
Лигнин здоровой древесины кедр, по Кенигу .	65,58	5,82	10,67
1-я фракция лигнина	61,42	6,35	8,25
Гуминовые кислоты, выделенные из бикарбонатного экстракта	58,3	5,61	7,54
Гуминовые кислоты, выделенные из водного экстракта	56,3	5,80	7,06

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что при кислотном выделении лигнина имеет место отщепление некоторого количества метоксильных групп; кроме того, гидролизный лигнин содержит сравнительно с природным меньшее количество водорода и повышенное количество углерода. Последнее связано, видимо, с конденсационными процессами, приводящими к отщеплению воды и „науглероживанию“ технического лигнина в результате воздействия концентрированной серной кислоты.

В результате исчерпывающего метилирования природного лигнина диметилсульфатом было найдено содержание ОСН₃ 18,5%; ацетилирование дало содержание СОСН₃ 21,4%.

На основании элементарного анализа была введена простейшая эмпирическая формула природного лигнина кедр корейского: (C₁₀H₁₂O₄)_x.

Если исходить из величины молекулярного веса природного лигнина 800—850, предложенного многими авторами, в частности Браунсом⁽³⁾, то для нашего случая фактор полимеризации x будет равен примерно 4,2, и общая брутто-формула может иметь вид:

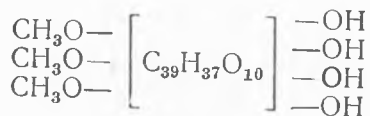


По принятому молекулярному весу природного лигнина нами были подсчитаны количество метоксильных групп в лигниновом комплексе

до метилирования и после метилирования и количество гидроксильных групп на основании ацетильного числа:

Природный лигнин кедр 3 OCH_3
 Метилированный лигнин 4,95 OCH_3
 Ацетилованный лигнин 4 COCH_3

Таким образом, для выделенного нами природного лигнина кедр корейского предлагается следующая эмпирическая формула:



По меньшей мере, одна из четырех гидроксильных групп — фенольная, две-три других, повидимому, имеют алифатический характер. Что касается существования карбонильной группировки в молекуле лигнина, то наши данные показывают или отсутствие ее, или легкое дисмутационное превращение в энольную форму.

Дальневосточная база
 им. В. Л. Комарова
 Академии Наук СССР

Поступило
 22 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K.A. West, W.L. Hawkins and H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3038 (1941).
² A. J. Bailey, Paper Trade J., **110**, 1, 29; **2**, 29 (1940). ³ F. E. Vaughns, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2120 (1939); Paper Trade J., **111**, 14, 33 (1940). ⁴ М. И. Чудаков, Тр. ДВ базы АН СССР, сер. хим., в. 1, 81 (1947). ⁵ Ф. П. Комаров, Бумажная промышленность, **2**, 49 (1934).