Влияние размола лигноуглеводного комплекса еловой древесины и костры льна на выход растворимого лигнина и содержание количества в нём углеводов

Карпунин В.И.,
Карпунин И.И.
Казакевич П.П.

Белорусский национальный технический университет
Институт физико-органической химии НАН Беларуси

УДК 634.0.813-41

Введение. Проведены исследования по влиянию размола опилок ели и костры льна, используемые для получения бумаги и картона с целью изготовления упаковки. В результате установлено влияние размола в шаровой мельнице опилок ели и костры льна на получение лигноуглеводного комплекса и углеводов и количественный выход. В результате проведенных исследований было установлено, что при размоле опилок ели и костры льна в присутствии органических веществ количественное содержание лигноуглеводного комплекса увеличивается. При этом время размола опилок влияет как на выход лигноуглеводного комплекса, так и углеводов. Исследования также показали влияние различных добавляемых органических веществ на процесс получения лигноуглеводного комплекса и углеводов на их количественный выход, что было установлено нами впервые. Причём процесс размола опилок растительного сырья (опилок ели и костры льна) показал, что получение лигноуглеводного комплекса и углеводов наиболее многосторонне позволил раскрыть всю проведенную технологию. Полученные результаты также многосторонне отражают весь проводимый процесс размола опилок ели и костры льна в присутствии различных органических веществ, а также отдельно воды.

Ключевые слова: размол, лигноуглеводный комплекс, углеводы, еловые и костровые опилки, шаровая мельница. эфир, этилацетат, изоамилацетат. ацетон., вода.

Известно, что удаление полисахаридов иэ размолотой древесины под действием ферментов (препаратов гликозидаз) полностью отсутствует после достижения содержания 95% углеводов, а остальные 5% не растворяются[1.2] Это объясняется тем, что эти углеводы размолотой древесины прочно связаны с лигнином, а поэтому освобождение от этих углеводов происходит медленно при кипячении её с 4% -ной серной кислотой.[1]

В литературе [1,2-12] также имеются сведения о лигноуглеводных комплексах с содержанием углеводов по отношению к лигнину. На ранних стадиях размола древесины после экстракции некоторыми экстрагентами содержимого выделяется около 30% её лигнинав виде лигно-углеводных комплексов. При этом метилцеллозольв экстрагирует из размолотой древесины продукт, который содержал до 30% углеводов. Эксперименты, проведенные другими исследователями, показывают, что в экстрактах после размола древесины существует широкий набор комплексов с меняющимся соотношением между лигнином и углеводами. В то же время имеются доказательства достаточно высокой устойчивости лигнин-углеводных связей в размолотых еловой и осиновой древесинах. Причём в лигноуглеводных комплексах содержание углеводов не превышает 1-2% от общего числа связей между звеньями мономеров [1,3]

По литературным данным[1,4-12]лигнин молотой древесины (ЛМД) содержит примесь

углеводов, а сама методика их удаления очень сложна и не позволяет получать чистый препарат, поэтому для исследования такой полученный лигнин не пригоден, так как содержит около 0,2% углеводов.

Экспериментальная часть. Выделение углеводов лигноуглеводной части древесины и костры льна**.** Опилки еловой древесины (Минского лесничества) и костры льна льнозавода, после их экстракции спирто-бензольной смесью (1:1) в течение 3 суток, отдельно измельчали их до пылевидного состояния на шаровой мельнице. После этого ее в течение 10, 20, 30 и 40 суток их подвергали размолу в вибрационной шаровой мельнице в среде диоксана и толуола (1:1) в атмосфере азота. Остаток (размолотую древесину в среде диоксана и толуола) разделяли на 4 части (по 4 г каждая) и помещали в батарейные автоклавы. В первый автоклав заливали 10%-ный водный раствор аммиака при жидкостном модуле 1:12. Во второй автоклав под давлением подавали CO_2 из расчета 2-3% к навеске (жидкостной модуль 1:8). В третий — заливали 45%-ную уксусную кислоту (при жидкостном модуле 1:8). В четвертый заливали диоксан, содержащий 0,1% растворенной соляной кислоты (жидкостной модуль 1:10)..

Закрытые автоклавы помещали в глицериновую баню и выдерживали 6 часов при 80^{o} С. После охлаждения (при комнатной температуре) автоклавы открывали, предварительно спустив давление, а содержимое переносили в колбы и последовательно исчерпывающе экстрагировали в следующей последовательности: эфиром, этилацетатом, изоамилацетатом и в заключение ацетоном. После удаления экстрагентов оставались остатки еловой древесины, которые не исследовались. Условно названные растворы: эфирный (фракции A_1, A_2, A_3, A_4), этилацетатный (фракции B_1, B_2, B_3, B_4), изоамилацетатный (фракции C_1, C_2, C_3, C_4) и ацетоновый (D_1, D_2, D_3, D_4) (согласно номера батарейного автоклава и используемого экстрагента) отгоняли под вакуумом и определяли содержание количества отщепившихся углеводов (остатков указанных фракций) по методике [4].Аналогично исследовали костру льна на содержание углеводов в лигноуглеводном комплексе. Полученные результаты (взяты средние результаты из 5 опытов) представлены в таблице.

Таблица. Содержание углеводов в лигноуглеводном комплексе ели и костры льна после размола их в вибрационной шаровой мельнице.

Номер авто-клава	Время размола, сутки	Название фракции	Содержание			
			лигноуглеводного комплекса,% от лигнина Класона при размоле опилок ели	углеводов во фракции при размоле опилок ели	лигноугле-водного комплек-са,% от лигнина Класона при размоле опилок льна	углеводов во фракции при размоле опилок костры льна, %
1	10 20 30 40	эфирная	12,5 15,5 20,7 25,5	3,5 4.4 5,0 5,6	19,6 20,3 23,2 30,1	5,2 6,3 7,2 9,5

2	10 20 30 40	этилацетатная	14,6 17,5 19,7 28.4	3,7 4,4 5,8 6.2	23,8 29,5 30,3 30,8	14,2 15,6 18,2 20,6
3	10 20 30 40	изоамилацетатная	10,6 12,8 16,6 17.8	4.0 4,3 4,5 6,1	18,2 19,5 23,4 27,5	10,8 12,9 14,6 16,7
4	10 20 30 40	ацетоновая	9,6 12,8 15,6 ... 20.,8	5,1 5,5 6,4 7,7	29,2 32,7 34,3 35,8	10,6 14,8 15,8 17,5

Из проведенных исследований, представленных в таблице, следует что продолжительнлость размола существенно влияет на получение лигнина молотой древесины (ЛМД). При этом особое значение имеет использование для древесины специальной мельницы и условий применения разных органических веществ при её размоле (при использовании в процессе).

Причём выделение из древесины лигноуглеводного комплекса и углеводов зависит от времени размола и использования разных органических веществ (эфира, этилацетата, изоамилацетата и ацетона) при разном времени размола еловых и костровых опилок льна.

В зависимости от применения различных растворителей и времени размола еловых и костры льна опилок (согласно таблицы) количество содержания в эфирной фракции лигноуглеводного комплекса по отношению к лигнину Класона составило от 12,5 до 25,5%, углеводов от 3,5 до 5.6% по отношению к лигноуглеводному комплексу. В этилацетатной фракции кодичество содержания лигноуглеводного комплекса составило от 14,6 до 28,4% по отношению к лигнину Класона, углеводов от 4,7 до 6,2 % по отношению к лигноуглеводному комплексу.; В ацетоновой фракции количество содержания лигноуглеводного комплекса составило от 9,6 до 20,8% по отношению к лигнину Класона, углеводов от 5,1 до 7,7 % по отношению к лигноуглеводному комплексу,

При размоле аналогичным образом при размоле опилок костры льна количество содержания в эфирной фракции лигноуглеводного комплекса составило от 19,6 до 30,1% по отношению к лигнину Класона, углеводов от 5,2 до 9,5% по отношению к лигноуглеводному комплексу. В этилацетатной фракции при размоле количество содержания лигноуглеводного комплекса составило от 23,8 до 30,8% по отношению к лигнину Класона,.углеводов от 14,2 до 20,6% по отношению к лигноуглеводному комплексу. В изоамилацетатной фракции при размоле количество содержания лигноуглеводного комплекса составило от 29,2 до 27,5% по отношению к лигнину Класона, углеводов от 10,8 до 16,7% по отношению к лигноуглеводному комплексу. В ацетоновой фракции при размоле количество содержания лигноуглеводного комплекса составило по отношению к лигнину Класона от 29,2 до 35,8 % , углеводов от 10,6 до 17,5% по отношению к лигноуглеводному комплексу.

Различие в содержании во фракциях при размоле растительного сырья разного количества образующихся веществ можно объяснить более низкой молекулярной массой лигнина костры льна и особенностью его химического строения в отличие от древесины ели.. Различное количество содержания лигноуглеводных комплексов и углеводов в каждой фракции можно объяснить использованием растворителей, обладающих разной способностью растворения, временем размола

растительного сырья, использованием разных растений.

Заключение. Таким образом, установлено, что время размола опилок ели или костры льна в присутствии органических добавок влияет на выход лигнина молотой древесины и костры льна лигноуглеводного комплекса и углеводов. При этом использование нами методики размола опилок ели и костры льна с применением различных органических веществ позволило повысить выход лигноуглеводного комплекса (в % от лигнина Класона) , и углеводов во фракциях. При применении той же методики размола опилок ели и костры льна в присутствии различных органических веществ выделили лигноуглеводный комплекс и углеводы в зависимости от времени размола и использованного растворителя в процессе. Причём действие каждого добавленного растворителя (органического вещества) на процесс специфично.

Литература

1.Лигнины. Под редакцией Сарканена К.В. и др. Перевод с англ. под редакцией проф.Никитина В.М. Москва: «Лесная пром-сть», 1975.- 632 с.

2. Никитин, В.М. Лигнин / В.М. Никитин. — М.: Гослесбумиздат, 1961. — С. 586.

3. Никитин, В.М. Теоретические основы делигнификации / В.М. Никитин. — М., 1981. — 296 с.

4. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. — М.: Лесн. пром., 1978. — 368 с.

5.Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. — М.: Лесн. пром., 1978. — 368 с.

6. Никитин, Н.И. Химия древесины и целлюлозы / Н.И. Никитин. — М.-Л., 1962. — 710 с.

7. Bjorkman A,Person B//Svensk Papperstidn**.** 60**,** 158.- 1957.

8. Pew J.C. Tappi. 40, 553.- 1957.

9. Brauns F.E. The Chemistry of Lignins, Academic Press.-New York, 1952.- p.688.

10. Freudenberg K., and all. The Constitution and Biosynthesis of Lignin. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, New York. –1968 — p.64.

11. Brauns F.E., Seiler H. Tappi. 35, 67.- 1952

12. Bland D.E.//Holzforschung 38, 297.- 1966.

Сведения об авторах:

Карпунин И.И. д.т.н, профессор, профессор кафедры БНТУ академик МИА и МАИТ.

Карпунин В.И., магистр техн. наук, зав. лабораторией БНТУ

Казакевич П.П. д.т.н.,профессор, член-кор. НАН Беларуси, зам предсе- дателя НАН Беларуси