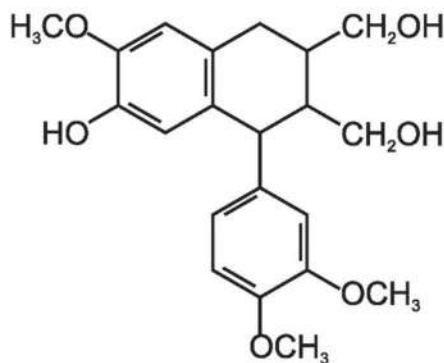




И.И. Карпунин
И.А. Голуб
П.П. Казакевич

ХИМИЯ ЛЬНА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт льна

И.И. Карпунин
И.А. Голуб П.П. Казакевич

ХИМИЯ ЛЬНА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ



Минск
«Беларуская навука»
2013

УДК [633.521-15+677.11]:[676.166.6+621.598]

Карпунин, И. И. Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки / И. И. Карпунин, И. А. Голуб, П. П. Казакевич. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 96 с. – ISBN 978-985-08-1586-6.

Приведены результаты современных исследований химии льна, перспективные технологии его углубленной переработки. Рассмотрены бумагообразующие свойства полученных волокнистых полуфабрикатов из костры и низкосортного короткого волокна льна, используемых для производства бумаги, картона и упаковки.

Предназначена для инженерно-технических работников льноперерабатывающих предприятий, научных сотрудников и инженеров-проектировщиков научно-исследовательских и проектно-технологических отраслевых институтов, может быть полезна студентам соответствующих специальностей.

Табл. 27. Ил. 10. Библиогр.: 145 назв.

Р е ц е н з е н т ы :

доктор технических наук, профессор Н. В. Черная,
доктор химических наук Н. Г. Козлов,
кандидат технических наук В. П. Чеботарев,
кандидат технических наук В. М. Изойтко,
научный сотрудник Е. В. Кислов

ISBN 978-985-08-1586-6

© Карпунин И. И., Голуб И. А.,
Казакевич П. П., 2013
© Оформление. РУП «Издательский
дом «Беларуская навука», 2013

ХИМИЯ ЛЬНА

1.1. Химический состав целлюлозосодержащего сырья

В настоящее время имеются многочисленные исследования, посвященные характеристикам хвойной и лиственной древесины. Несмотря на это, химическое строение лигнина древесины окончательно не установлено, что объясняется рядом факторов, к которым, очевидно, относятся условия произрастания растений и другие причины [1, 2]. На основании многолетних исследований предложено строение мономеров, димеров, тримеров и тетрамеров лигнина [3, 4]. При получении искусственного лигнина полимеризацией кониферилового спирта были выделены образовавшиеся димеры, тримеры, тетрамеры и другие олигомеры [1, 2, 5].

Сведения о химии льна, содержании в нем экстрактивных веществ, целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, химическом составе экстрактивных веществ весьма ограничены [6]. В литературе нет данных о строении лигнина льна и его димеров, тримеров и тетрамеров. Поэтому информация в этом направлении имеет важное значение с целью восполнения отмеченного пробела.

Наши исследования позволили выделить и изучить содержащиеся в льняной соломе гликозиды и антоцианы [7]. Наличие антоцианов в составе льна обуславливает его голубую окраску во время цветения.

1.2. Свойства нетрадиционных видов целлюлозосодержащего сырья

Важное значение в промышленности имеют лубосодержащие растения, которые относятся к травянистым (лен, конопля, кенаф и др.). Основным отходом первичной переработки льна является костра, составляющая 60–70 % его массы [8].

Проведенные нами исследования [9–12] показывают, что в зависимости от погодных условий произрастания льна содержание в нем составных компонентов колеблется в таких пределах: целлюлозы – 46,8–47,7 %, лигнина – 15,1–18,6, гемицеллюлоз – 12,0–16,2, экстрагируемых веществ – 17,7–19,9, пектиновых веществ – 3,0–4,6, золы – 1,6–1,8 %.

Стланцевая костра имеет следующий химический состав [13]: целлюлоза – 46,9 %, лигнин – 27,7, гемицеллюлоза – 9,1, экстрактивные вещества – 9,9, пектиновых веществ – 2,0, золы – 1,5 %. В пакле содержится 52,4 % целлюлозы, 9,2 % гемицеллюлоз, 11,5 % лигнина, 5,2 % пектинов, 19,6 % экстрагируемых веществ, 2,1 % золы. Низкосортное льняное волокно характеризуется следующим составом: 54,2 % целлюлозы, 8,8 % гемицеллюлоз, 9,4 % лигнина, 4,5 % пектиновых веществ, 21,2 % экстрагируемых веществ, 1,9 % золы [8].

Элементный состав целлюлозосодержащего сырья (табл. 1.1) свидетельствует о том, что луб, древесная часть льняной соломы (после механического отделения луба), костра стланцевая и низкосортное короткое волокно близки по содержанию в них углерода, водорода, кислорода и фосфора, но несколько отличаются содержанием калия, натрия и других металлов.

Таблица 1.1. Элементный состав луба, древесной части льняной соломы, костры и низкосортного короткого льноволокна

Целлюлозосодержащее сырье	Содержание, %							
	С	Н	О	общий азот	Р	К	Na	другие элементы
Луб льняной соломы	48,75	6,26	43,90	0,23	0,27	0,32	0,17	0,10
Древесная часть льняной соломы (после механического отделения луба)	49,02	6,32	43,72	0,19	0,24	0,20	0,26	0,05
Костра стланцевая	48,94	6,41	43,70	0,27	0,25	0,21	0,15	0,07
Низкосортное короткое льноволокно	49,05	6,21	43,76	0,21	0,23	0,19	0,28	0,08

Основным сырьем для получения целлюлозы является древесина хвойных и лиственных пород. Однако возрастающий дефицит древесного сырья обуславливает необходимость и целесообразность использования для этой цели отходов предприятий первичной переработки льна.

Определенное преимущество лубоволокнистых растений в том, что они содержат луб, в состав которого входит прочная длинно-волоконистая целлюлоза. При производстве волокнистых полуфабрикатов из отходов льнозаводов (костры, подгнившей льносоломы, низкосортного короткого волокна) отпадает энергоемкая операция приготовления щепы. Причем лен выращивают ежегодно, тогда как пригодной для получения целлюлозы древесине необходимо расти в течение десятилетий.

В отличие от луба целлюлоза, сваренная из костры, коротковолокнистая, а сама костра по сравнению с древесиной имеет меньшую насыпную массу.

Известно, что кроме целлюлозы в составе льна и древесины содержится лигнин, влияющий на качественные показатели получаемого волокнистого полуфабриката. По химическому строению и молекулярной массе лигнин льна отличается от лигнина древесины. Целлюлоза луба и древесной части льняной соломы также имеет химический состав и морфологическую структуру, отличные от древесной целлюлозы [14–20]. Хотя костра имеет меньшую насыпную массу, но после соответствующего уплотнения она легко транспортируется. Ее можно использовать в целлюлозно-бумажной, микробиологической промышленности и в качестве наполнителя (рис. 1.1) [8].

Таким образом, костра, пакля, низкокачественная льняная солома и низкосортное короткое волокно являются хорошим сырьем для получения волокнистых полуфабрикатов и других ценных изделий.

1.3. Водный предгидролиз льняной соломы

Из литературных данных [21] известно, что из растительного сырья водным предгидролизом был разрушен (частично) лигнин и идентифицированы выделившиеся продукты: кони-

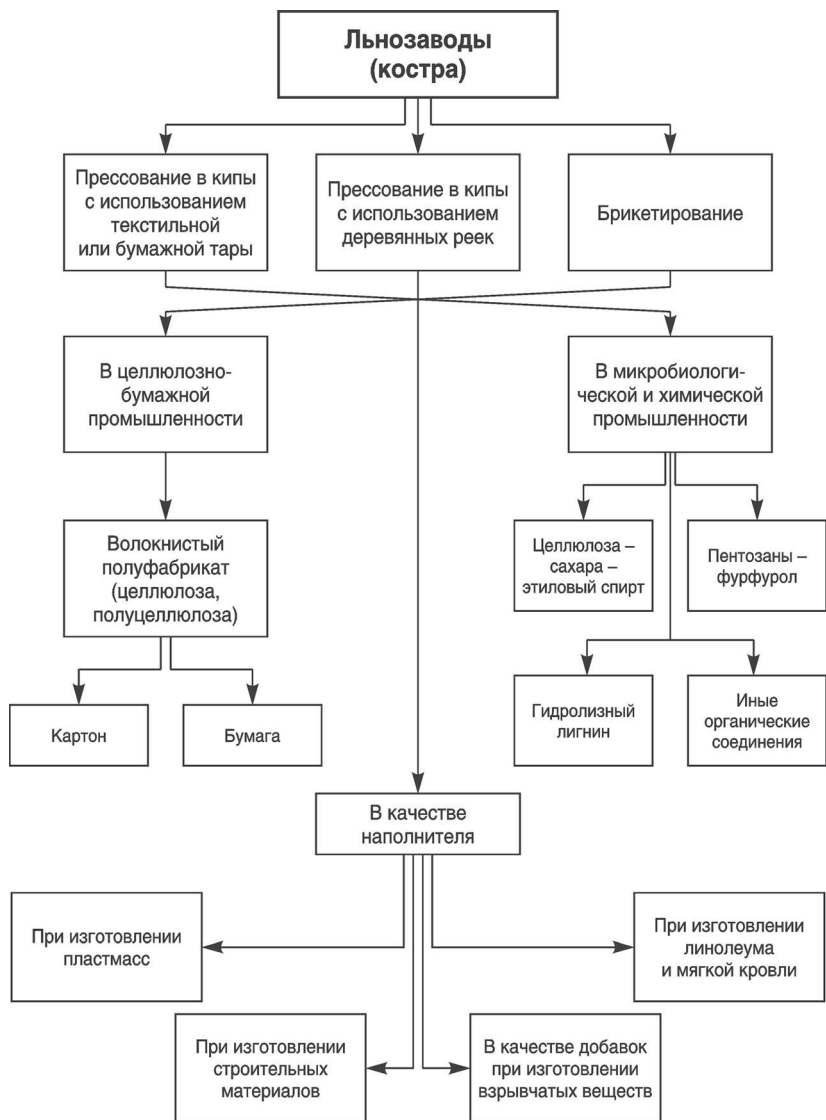


Рис. 1.1. Пути использования костры в народном хозяйстве

фериловый альдегид, *n*-кумаровый альдегид, ванилин, ванилоилметилкетон, а также 5-гидроксиметилфурфурол, который, очевидно, образуется из углеводной части древесины [21].

Ранее [22] нами были получены данные по составу ароматических веществ в предгидролизатах сосновых однолетних побегов и спелой сосны (90-летней). В работе [23] исследована содержащаяся в филтратах углеводная часть (гемицеллюлозы) после водного предгидролиза спелой сосновой древесины в течение 2 ч при 160 °С. Было установлено, что содержание углеводов в водных предгидролизатах зависит от условий водной обработки и способа отделения их от обработанной древесины, а также от ее породы и обычно колеблется от 2 до 3 %. В водном растворе содержится около 15 % перешедших в раствор веществ от исходной древесины.

Однако данные о химическом составе продуктов водного предгидролиза травянистых растений и льна практически полностью отсутствуют. В связи с этим для получения информации о строении лигнина и углеводной части льна нами [24] был проведен водный предгидролиз льняной соломы селекционных сортов Оршанский 2 и Л-1120 по методике, представленной в работах [22, 25]. Содержание остатков фракций, обозначенных А, В, С и D, приведено в табл. 1.2. Полученные фракции и результаты анализа их состава представлены в работе [24].

Таблица 1.2. Содержание органических веществ, перешедших из водного гидролизата после его экстракции во фракциях А, В, С и D.
Элементный состав органического вещества фракции D

Образец льняной соломы	Содержание органических веществ, перешедших в водный гидролиз, % к абс. сухой льняной соломе						Содержание, % к органическому веществу фракции D			
	всего	экстрак- тивных	во фракциях				С	Н	О	мето- ксий- ных
			А	В	С	Д				
Оршанский 2	20,1	17,98	0,58	0,31	0,52	0,71	43,12	6,04	50,84	1,64
Л-1120	19,2	16,77	0,64	0,33	0,76	0,70	43,27	6,11	50,62	1,70

Данные табл. 1.2 показывают, что при водном предгидролизе льняной соломы селекционного сорта Оршанский 2 и Л-1120 в раствор переходит около 20 % исходных веществ (экстрактивные вещества, лигнин и углеводная часть), главным образом экстрактивные вещества и углеводная часть (фракция D). Кроме того, отщепляется и часть лигнина (фракция А, В и С).

Результаты бумажной хроматографии фракции А разных селекционных сортов льняной соломы (эфирной фракции А) представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Результаты бумажной хроматографии льняной соломы фракции разных селекционных сортов (растворитель: бензин, лигроин, метанол, вода 50:50:1:50)

Элюированное соединение	R _f пятен веществ, элюированных этанолом	
	фракция А образца Оршанский 2	фракция А образца Л-1120
<i>n</i> -Кумаровый альдегид	0,10	0,09
Кониферилловый альдегид	0,41	0,40
Ванилин	0,55	0,56
Ванилоилметилкетон	0,76	0,78
<i>n</i> -Оксибензальдегид	0,26	0,25
Ванилиновая кислота	0,08	0,08
Гваяцилацетон	0,64	0,65
Сиреневый альдегид	0,32	0,31
Сирингилацетон	0,30	0,28
Феруловая кислота	0,47	0,47
Сирингоилметилкетон	0,72	0,71
Синаповый альдегид	0,44	0,45
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	0,54	0,53
Не идентифицировано	0,15	0,14
Не идентифицировано	0,19	0,19

Максимумы поглощения ультрафиолетовых спектров, снятых на спектрофотометре СФ-4А, элюированных соединений и «свидетелей» приведены в табл. 1.4, а общие результаты бумажной хроматографии эфирных экстрактов А – в табл. 1.5.

Таблица 1.4. Максимумы поглощения УФ-спектров ароматических соединений, элюированных с хроматограмм, и «свидетелей»

Соединение	Максимум поглощения УФ-спектров			Растворитель
	элюированных соединений		«свидетелей»	
	Оршан- ский 2	Л-1120		
<i>n</i> -Кумаровый альдегид	386	385	385	pH-12, щелочной буфер
Кониферилловый альдегид	343	342	342	95 %-ный этанол
	403	404	404	pH-12, щелочной буфер
Ванилин	292	290	291	Вода
	311	311	312	95 %-ный этанол
	348	349	347	pH-12, щелочной буфер
Ванилоилметилкетон	322	323	323	95 %-ный этанол
	368'	369	368	2 %-ный (CH ₃) ₄ -NOH в водном этаноле)
<i>n</i> -Оксибензальдегид	285	284	286	Гексанол
Ванилиновая кислота	316	316	317	95 %-ный этанол
Гваяцилацетон	318	317	318	То же
Сирингоилметилкетон	321	322	321	»
Сиреневый альдегид	314	315	315	»
Сиреневая кислота	327	328	328	»
Сирингилацетон	331	332	330	»
Синаповый альдегид	336	337	337	»
Кофейная кислота	320	321	321	»
4-Оксибензоилацетил	316	317	316	»
4-Оксифенилацетон	312	311	312	»
Не идентифицировано	302	302	—	»
Не идентифицировано	307	308	—	»
Не идентифицировано	297	297	—	»

Таблица 1.5. Содержание ароматических соединений во фракции А (после экстракции водных предгидролизатов)

Соединение	Образец льняной соломы Оршанский 2	Образец льняной соломы Л-1120
<i>n</i> -Кумаровый альдегид	++	++
Ванилин	++	++
Кониферилловый альдегид	++	?

Соединение	Образец льняной соломы Оршанский 2	Образец льняной соломы Л-1120
Ванилоилметилкетон	++	++
Гваяцилацетон	+	++
<i>n</i> -Оксибензальдегид	+	+
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	+	+
Ванилиновая кислота	+	++
Сиреневый альдегид	++	++
Сиреневая кислота	+	+
Сирингилацетон	++	?
Сирингоилметилкетон	++	+
Синаповый альдегид	?	++
Кофейная кислота	+	+
4-Оксибензоилацетил	++	?
4-Оксифенилацетон	++	++
Не идентифицировано	+	++
Не идентифицировано	—	+

Примечание. — отсутствие пятна вещества; + — 0,1 или менее суммы веществ; ++ — 0,1–0,3 суммы веществ; ? — не ясно из-за плохого разделения.

Из данных табл. 1.5 видно, что при водном предгидролизе происходит отщепление ароматических веществ лигнина.

При кислотном гидролизе органических веществ фракции D обнаружены глюкоза, манноза, ксилоза, арабиноза, галактоза. Это свидетельствует о том, что в ней содержатся углеводы, перешедшие в водный раствор при предгидролизе льняной соломы. Содержание редуцирующих веществ приведено в табл. 1.6.

Полученные результаты показывают, что содержание РВ после водного предгидролиза льняной соломы Оршанский 2 составляет 2,76 %, Л-1120 — 2,85 %, т. е. примерно одинаково.

Таблица 1.6. Содержание редуцирующих веществ в предгидролизате льняной соломы разного селекционного сорта

Образец льняной соломы	Общее содержание РВ, % к образцу льняной соломы	Содержание РВ во фракции I	
		% к образцу льняной соломы	% к органическим веществам фракции D
Оршанский 2	2,7	2,0	68,4
Л-1120	2,8	2,1	68,3

Вещества фракций А, В и С разделяли по колонке с полиамидом согласно литературным данным [22, 26]. Результаты колоночной хроматографии по содержанию ароматических соединений приведены в табл. 1.7. Из данных таблицы следует, что количество фенольных соединений фракций А, В и С различное. Это, по-видимому, свидетельствует о различном составе лигнина разных селекционных сортов льняной соломы. При водном предгидролизе льняной соломы (по сравнению с древесинной хвойных пород) в раствор переходит больший набор ароматических соединений.

Таблица 1.7. Содержание ароматических соединений во фракциях А, В и С

Соединение	Содержание ароматических соединений во фракциях льносоломы, %					
	сорта Оршанский-2			сорта Л-1120		
	А	В	С	А	В	С
Ванилин	4,5	5,8	2,9	7,5	5,0	2,4
<i>n</i> -Оксисензальдегид	5,5	2,1	3,4	1,8	1,1	1,7
Сиреневый альдегид	11,0	3,1	2,9	2,7	1,6	0,9
Ванилиновая кислота	3,5	3,7	2,0	5,5	3,3	1,4
Сиреневая кислот	2,3	?	5,2	5,8	1,2	2,1
Кониферилловый альдегид	1,3	3,1	2,3	4,2	1,1	2,0
Ванилоилметилкетон	3,2	2,7	?	1,8	?	2,4
Гваяцилацетон	1,6	1,2	3,8	2,4	1,5	1,9
Феруловая кислота	2,6	2,9	5,1	3,3	?	3,1
Протокатеховый альдегид	3,9	1,1	3,7	0,9	0,9	2,6
Кофейная кислота	1,9	3,7	2,3	2,1	2,7	3,7
<i>n</i> -Оксисензойная кислота	5,8	4,8	4,6	1,8	0,4	3,4
Сирингилацетон	4,5	5,4	4,2	3,6	2,3	2,6
Сирингоилметилкетон	1,0	2,6	2,7	4,0	2,7	2,0
<i>n</i> -Кумаровый альдегид	5,2	5,8	1,0	?	2,5	?
Синаповый альдегид	3,5	0,8	2,3	2,7	2,1	1,8
4-Оксисензоилацетил	2,3	5,0	?	4,5	1,6	2,4
4-Оксифенилацетон	1,0	5,2	2,5	2,1	1,8	2,9
Не идентифицировано 7 соединений						

Примечание. ? – не ясно из-за плохого разделения.

Таким образом, химический состав фракций А, В, С и D свидетельствует о том, что при водном предгидролизе льняной соломы выделяются продукты расщепления, аналогичные выделяющимся при этанолизе по Гибберту. В работе [27] было показано, что в лигнине еловой древесины содержатся небольшие количества кониферилальдегидных групп. Из еловой древесины был выделен конифериловый альдегид.

Выделение при водном предгидролизе из селекционных сортов льняной соломы Оршанский 2 и Л-1120 *n*-кумарового, кониферилового и синанового альдегида доказывает наличие в ее лигнине разного типа структур: гваяцилпропановых, сиригилпропановых и *n*-оксифенилпропановых. Это свидетельствует о более сложном строении лигнина льняной соломы по сравнению с лигнином древесины хвойных пород. Присутствие ароматических соединений во фракциях А, В и С после водного предгидролиза льняной соломы объясняется их отщеплением от лигнина. Наличие же углеводов во фракции D свидетельствует, что при водном предгидролизе в раствор переходит и углеводная часть растительного сырья.

1.4. Нитробензольное окисление лигнина льна

Ранее [28] нами было установлено, что в состав лигнина льна входят компоненты структур всех трех типов. Тогда же в продуктах нитробензольного окисления были обнаружены и выделены из них дегидроди-*n*-оксibenзальдегидид и дегидроди-*n*-оксibenзойная кислота [29]. Позднее в литературе появились сведения о различии содержания функциональных групп лигнина луба и древесной части льняной соломы [47]. В продуктах нитробензольного окисления древесной части льняной соломы *n*-оксibenзальдегида обнаружено не было. В связи с этим нами было проведено более тщательное изучение продуктов нитробензольного окисления лигнина луба и древесной части льняной соломы.

Для исследования была взята льняная солома селекционного сорта Оршанский 2, из которой получали луб и древесную часть. Подготовку образцов для анализов и исследование льняной соломы проводили по общепринятым методикам [30]. В выделенном диок-

санлигнине [31] определяли содержание метоксильных, фенольных, гидроксильных, карбонильных и общее количество гидроксильных групп [32]. Полученные результаты представлены в табл. 1.8.

Таблица 1.8. Химический состав исходной льняной соломы, диоксанлигнина древесной части и луба, %

Льняная солома		Диоксанлигнин льняной соломы		
вещество	кол-во	вещество	древесная часть	луб
Суммарное количество веществ, экстрагируемых хлороформом, этиловым эфиром, ацетоном, спиртобензолом, горячей и холодной водой	17,7	Общие ОН-группы	10,24	9,44
		Фенольные ОН-группы	1,43	1,04
		Карбоксильные ОН-группы	2,60	2,42
Легкогидролизуемые вещества	20,8	Метоксильные группы	15,5	5,12
Целлюлоза (по Кюршнеру)	47,2	Карбонильные группы	2,34	3,12
Лигнин (по Кенигу)	18,2	Углерод	64,24	63,15
Нитролигнин	18,8	Водород	7,07	5,02
		Кислород и азот	28,63	32,83

Из таблицы видно, что в диоксанлигнине луба содержится 5,12 % метоксильных групп, а в диоксанлигнине древесной части льняной соломы – 15,5 %. Это свидетельствует о том, что лигнин древесины льна (костры) более метоксилирован. В диоксанлигнине луба льна содержится больше карбонильных и меньше фенольных гидроксильных и общих гидроксильных групп. Следовательно, лигнин луба отличается от лигнина древесной части льняной соломы содержанием функциональных групп.

Нитробензольное окисление луба и древесины льняной соломы проводили по методике [33] с некоторыми изменениями [28]. Разделение продуктов нитробензольного окисления осуществляли на колонке с порошком целлюлозы [22, 25] и полиамидом. Неразделившиеся вещества подвергали повторной хроматографии на колонке гелифльтрацией. Полученные данные представлены в табл. 1.9. Данные таблицы показывают, что в состав

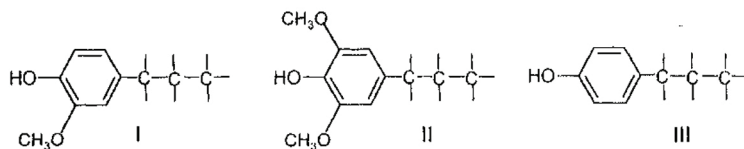
Таблица 1.9. Содержание продуктов нитробензольного окисления лигнина луба и древесной части льняной соломы, % к лигину

Вид материала	Ванилин	Ванилиновая кислота	<i>n</i> -Оксибензальдегид	<i>n</i> -Оксибензойная кислота	Сиреневый альдегид	Дегидрованилин	Ацетогваякол	Гваякол	5-Формилванилин	5-Карбоксиванилин
Стебель (содержание лигнина 18,2 %)	4,72	1,34	1,05	0,06	2,08	0,60	0,07	Следы	0,15	0,77
В том числе:										
в лубе стебля	0,22	0,10	0,91	0,04	0,03	0,06	Следы	–	0,01	0,09
в древесине	4,50	1,24	0,14	0,02	2,05	0,54	0,07	Следы	0,14	0,07
Луб в пересчете на 100 %	0,55	0,25	2,80	0,1	0,07	0,15	Следы	Следы	0,03	0,23
Древесина льняной соломы (в пересчете на 100 %, содержание лигнина 25,1 %)	7,2	2,0	0,22	0,03	3,28	0,86	0,11	Следы	0,22	1,09

Вид материала	Формил- <i>п</i> -оксипбен-зальдегид	5-Формил-ванилиновая кислота	Сиригинговая кислота	Протока-теховая кислота	Протока-теховый альдегид	Дегидропи-оксипбензаль-дегид	Дегидропи-оксипбензой-ная кислота	Карбокси- <i>п</i> -оксипбензаль-дегид	Формил- <i>п</i> -оксипбен-зальдегид
Стебель (содержание лигнина 18,2 %)	0,01	0,02	0,31	Следы	Следы	0,01	Следы	0,02	0,01
В том числе: в лубе стебля	0,01	Следы	–	–	–	0,01	Следы	0,02	0,01
в древесине	–	0,02	0,31	Следы	Следы	–	–	–	–
Луб в пересчете на 100 %	0,05	Следы	–	–	–	0,02	Следы	0,07	0,05
Древесина льно-соломы (в пере-счете на 100 %, содержание лиг-нина 25,1 %)	–	0,03	0,50	Следы	Следы	0,02	–	–	–

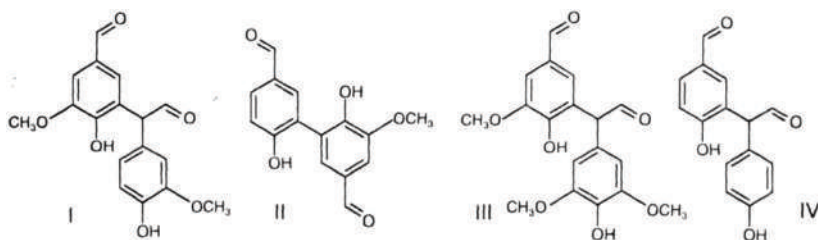
П р и м е ч а н и е. Положение карбоксильной и формильной групп в бензольном кольце не установлено.

лигнина луба и древесной части льняной соломы входят соединения, содержащие следующие структурные элементы:



Однако в лигнине древесной части льняной соломы соединений со структурой III имеется весьма мало. Содержание ароматических соединений, выделенных из продуктов нитробензольного окисления луба и древесной части льняной соломы, различно. Это свидетельствует о различиях в строении лигнина луба и древесины (костры) льняной соломы.

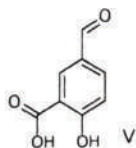
Из смеси продуктов нитробензольного окисления льняной соломы сорта Оршанский 2 (луба) в дополнение к выделенным ранее [28] дегидроди-*n*-оксибензальдегиду и дегидроди-*n*-оксибензойной кислоте идентифицировали еще четыре соединения:



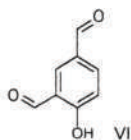
Кроме приведенных соединений предположительно идентифицировали также 5-карбокси-*n*-оксибензальдегид (V) и 5-формил-*n*-оксибензальдегид (VI). Положение карбоксильной (вещество V) и формильной (вещество VI) групп в фенольном кольце не установлено.

Идентификацию выделенных соединений (I–VI) проводили на основе элементного анализа, температуры плавления масс-спектрологии и определения содержания метоксильных групп.

Температура плавления вещества I после перекристаллизации в разбавленной уксусной кислоте составляла 286–287 °C,



5-Карбокси-*n*-оксибензальдегид
(предположительно)



5-Формил-*n*-оксибенальдегид
(предположительно)

вещества II в пропионовой кислоте – 295–296, вещества III в нитробензоле – 301–302, вещества IV в горячем нитробензоле 281–282, карбокси-*n*-оксибензальдегида (V) в разбавленном диоксане – 214–215, формил-*n*-оксибензальдегида (VI) в разбавленном спирте – 102–103 °С.

Идентификация соединений I–VI представлена ниже.

I. $C_{17}H_{16}O_5$	Вычислено, %: C – 64,56; H – 5,06; O – 30,38; $-OCH_3$ – 14,02. Найдено, %: C – 64,43; H – 5,03; O – 30,54; $-OCH_3$ – 19,75.
II. $C_{15}H_{12}O_5$	Вычислено, %: C – 66,18; H – 4,41; O – 29,41; $-OCH_3$ – 11,40. Найдено, %: C – 66,15; H – 4,49; O – 29,36; $-OCH_3$ – 11,44.
III. $C_{18}H_{18}O_7$	Вычислено, %: C – 62,43; H – 5,20; O – 32,37; $-OCH_3$ – 26,88. Найдено, %: C – 62,33; H – 5,32; O – 32,35; $-OCH_3$ – 26,82.
IV. $C_{15}H_{12}O_4$	Вычислено, %: C – 70,31; H – 4,69; O – 25,00; $-OCH_3$ – нет. Найдено, %: C – 70,23; H – 4,76; O – 25,01; $-OCH_3$ – не обн.
V. $C_8H_6O_4$	Вычислено, %: C – 57,83; H – 3,01; O – 38,56; $-OCH_3$ – нет. Найдено, %: C – 57,68; H – 3,74; O – 38,58; $-OCH_3$ – не обн.
VI. $C_8H_6O_3$	Вычислено, %: C – 64,00; H – 4,00; O – 32,00; $-OCH_3$ – нет. Найдено, %: C – 64,10; H – 4,12; O – 31,78; $-OCH_3$ – не обн.

Соединения I, II, III и IV на спектрограмме имеют пики: I – m/e (M^+) 316, 164, 145; II – m/e (M^+) 272, 190, 153; III – m/e (M^+) 346, 190, 153; IV – m/e (M^+) 256, 131, 124.

Таким образом, полученные нами данные по нитробензольному окислению луба и древесной части льняной соломы свидетельствуют о том, что строение лигнина льна сложнее, чем хвойных пород древесины, и о наличии в нем структурных составляющих всех трех первых типов. При этом лигнин торфа отличается от лигнина растения [34].

1.5. Этаноллиз луба и древесной части льняной соломы

Одним из методов исследований, позволяющих получить определенную информацию о строении лигнина, является его этаноллиз.

Гибберт с сотр. [35, 36], изучая этаноллиз («алкоголиз») лигнина хвойных и лиственных пород, получил некоторую информацию о его строении. Так, например, было установлено, что процессу превращения лигнина в низкомолекулярные соединения способствуют ионы водорода и гидроксил-ионы. В результате методом этанолиза из лигнина клена были выделены этоксипропиоватрон, а также ванилин и сиреневый альдегид. Это позволило установить, что в лигнине содержится группировка типа β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина.

Таблица 1.10. Содержание продуктов этанолиза лигнина луба и древесной части льняной соломы

Соединение	Содержание продуктов этанолиза лигнина, %	
	луба	древесной части
α -Этоксипропиованилон	0,1	2,8
1-(4-окси-3-метоксифенил)-2-пропанон	0,4	2 2
Ванилоилацетил	0,2	2,0
Ванилин	0,5	2,4
α -Оксипропиованилон	0,3	2,5
α -Этоксипропиосирингон	0,05	1,0
Сирингоилацетил	0,02	1,2
Сирингилацетон	0,06	0,08
Сиреневый альдегид	0,03	1,4
α -Оксипропиосирингон	0,07	1,5
1-Этокси-1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-2-пропан	0,07	1,1
4-Окси- α -этоксипропиофенон	2,5	0,04
4-Окси-бензоилацетил	2,2	0,07
4-Оксифенилацетон	1,8	0,03
<i>n</i> -Оксибензальдегид	2,4	0,05
4 α -Диоксипропиофенон	1,5	0,08
1-Этокси-1-(4-оксифенил)-2-проиапоп	2,7	0,15

Пр и м е ч а н и е. Три соединения не удалось разделить; не идентифицировано семь соединений.

Таблица 1.11. R_f-значения и окраска пятен соединений, разделенных методом бумажной хроматографии

Соединение	R _f значение	Цветные реакции.			
		флюоролюмин-НСI	диазотированная сульфаниловая кислота	бензидин-SN ₃ COOH	раствор Дениса
α -Этоксипропиованилон	0,70	Красно-коричневая	Темно-коричневая	Желтая	Сине-серая
Ванилоилацетил	0,58	Розовая	Розовая	Оранжевая	Желтая
1-(4-окси-3-метоксифенил)-2-пропанон	0,50	Не удалось определить	Коричневая	Желто-коричневая	Синяя
Ванилин	0,40	Оранжевая	Желтая	Желтая	Серо-голубая
α -Оксипропиованилон	0,15	Темно-желтая	Красная	Темно-желтая	Серо-голубая
α -Этоксипропиосирингон	0,62	Красно-коричневая	Желтая	Не удалось определить	Желтая, переходящая в синюю
Сирингоилацетил	0,41	Голубая	Желто-коричневая	Оранжевая	Сине-серая
Сиреневый альдегид	0,21	Синяя	Фиолетовая	Коричневая	Синяя
Сирингилацетон	0,32	Коричневая	Не определена	Темно-коричневая	Серо-голубая
α -Оксипропиосирингон	0,05	Синяя, переходящая в коричневую	Не определена	Желтая, переходящая в коричневую	Серо-голубая
1-Этокси-1-(4-окси-3,5-ди-метоксифенил)-2-пропан	0,60	Не удалось определить	Темно-синяя	Коричневая	Желтая, переходящая в синюю
4-Окси-1-этоксипропиофенон	0,42	Синяя	Желто-коричневая	Оранжевая	Синяя
4-Оксибензоилацетил	0,35	Коричневая, переходящая в красную	Желтая	Желтая	Серо-голубая

Соединение	R _f значение	Цветные реакции			раствор Денниса
		флороглюцин–НСl	дiazотированная сульфаниловая кислота	бензидин–CH ₃ COOH	
<i>n</i> -Оксибензальдегид	0,16	Коричневая	Желто-коричневая	Коричневая	Серо-голубая
4-Оксифенилацетон	0,18	Темно-красная	Красно-фиолетовая	Оранжевая, переходящая в желтую	Синяя
4α-Диоксипропиофенон	0,04	Оранжевая	Желто-коричневая	Коричневая	Серо-голубая
1-Этокси-1-(4-оксифенил)-2-пропанон	0,45	Оранжевая, переходящая в синюю	Красно-фиолетовая	Коричневая, переходящая в синюю	Серо-голубая

Примечание. Пять пятен веществ не разделились, три вещества не идентифицированы.

Этанолиз образцов и выделение продуктов проводили согласно [37]. Полученные результаты представлены в табл. 1.10, а результаты бумажной хроматографии – в табл. 1.11.

Из приведенных в табл. 1.10 данных следует, что лигнин луба льняной соломы отличается от лигнина ее древесной части. Из выделенных продуктов этанолиза лигнина луба видно, что в нем преобладают производные *n*-оксифенилпропана, а в лигнине древесной части льняной соломы – производные гваяцилпропана. Однако во всех лигнинах содержатся производные гваяцилпропана, сингилпропана и *n*-оксифенилпропана. Этот факт свидетельствует о том, что лигнин луба и древесной части льна имеет более сложное строение по сравнению с лигнином древесины хвойных пород. Он является как бы смешанным полимером, содержащим все три типа структурных компонентов.

Полученные результаты могут свидетельствовать о наличии в лигнине древесной части льна группировок типа гваяцилового эфира, пинорезинола, сингилового эфира и о наличии в лигнине луба группировок *n*-оксифенильного эфира и *n*-оксифенилрезинола, что согласуется с данными работы [38].

Таким образом, результаты этанолиза («алкоголиз») лигнина древесной части и луба льняной соломы подтверждают результаты выполненных ранее работ [34, 38] о более сложном строении лигнина льна по сравнению с лигнином древесины хвойных пород и лигнином сосновой древесины на разных стадиях ее превращения [46].

1.6. Выделение и идентификация новых соединений из лигнина луба и древесной части льняной соломы

В настоящее время имеется мало сведений о выделении димеров, тримеров, тетрамеров и олигомеров непосредственно из лигнина растений, позволяющих получить информацию о его строении в самом растении [30, 51]. Литературные данные о выделении аналогичных соединений из лигнина травянистых растений (льна) отсутствуют.

Задачей настоящего исследования является выделение ароматических соединений непосредственно из лигнина льна. Такие

результаты помогли бы охарактеризовать лигнин льна определенного селекционного сорта, произрастающего в различных почвенно-климатических условиях Беларуси.

Данные о выделении идентифицированных ароматических соединений из лигнина льна селекционного сорта Оршанский 2 (луба и древесной части) приведены в работе [38].

Идентификацию проводили на основе элементного анализа, определения температуры плавления закристаллизованных соединений, ПМР-, ИК- и масс-спектроскопии.

Содержание выделенных идентифицированных соединений из фракций А, В, С, D представлено в табл. 1.12.

Таблица 1.12. Содержание во фракциях А, В, С, и D идентифицированных соединений лигнина луба и древесной части льняной соломы (по выходу из колонки)

Соединение	А	В	С	Д
<i>Из луба льняной соломы</i>				
I	2,8	1,5	Следы	0,1
II	3,3	1,4	0,2	7
III	?	1,1	0,2	0,1
IV	1,3	0,5	0,1	7
V	0,3	7	0,1	Следы
VI	7	0,3	7	Следы
VII	0,2	0,1	Следы	7
VIII	0,3	0,1	0,1	Следы
IX	0,5	0,2	0,2	0,1
X	0,6	0,3	0,1	7
XI	0,1	Не обн.	7	0,1
XII	4,5	1,0	0,5	0,2
XIII	0,3	0,1	0,2	Следы
<i>Из древесной части льняной соломы</i>				
XIV	3,1	1,0	0,2	0,08
XV	2,3	1,2	0,4	0,1
XVI	1,0	0,7	0,2	Следы
XVII	0,6	7	0,1	Следы
XVIII	0,4	0,2	7	0,1
XIX	0,2	Не обн.	0,05	7
XX	0,3	0,2	Не обн.	Следы

Соединение	А	В	С	Д
<i>Из древесной части льняной соломы</i>				
XXI		0,3	0,1	Следы
XXII	0,2	0,1	7	7
<i>Всего не разделилось веществ</i>				
	79,3	74,6	80,0	84,5
<i>Разделилось веществ (выделено 107 соединений)</i>				
	20,7	25,4	20,0	15,5

Примечание. ? – неясно из-за плохого разделения.

В табл. 1.13 приведены результаты определения температуры плавления, элементного состава, содержания метоксильных групп, данные масс-спектропии соединений, выделенных из лигнинов луба и древесной части льняной соломы.

На основании литературных данных [40–45] и изложенных наших результатов по элементному составу, определению содержания метоксильных групп, ПМР, ИК- и масс-спектропии установлена структура выделенных соединений (I–XXII) из лигнина луба и древесной части льна. Структура указанных соединений приведена на рис. 1.2.

Полученные результаты дают основание предложить схему строения лигнина луба и древесной части льна, как это было в свое время сделано для лигнина ели.

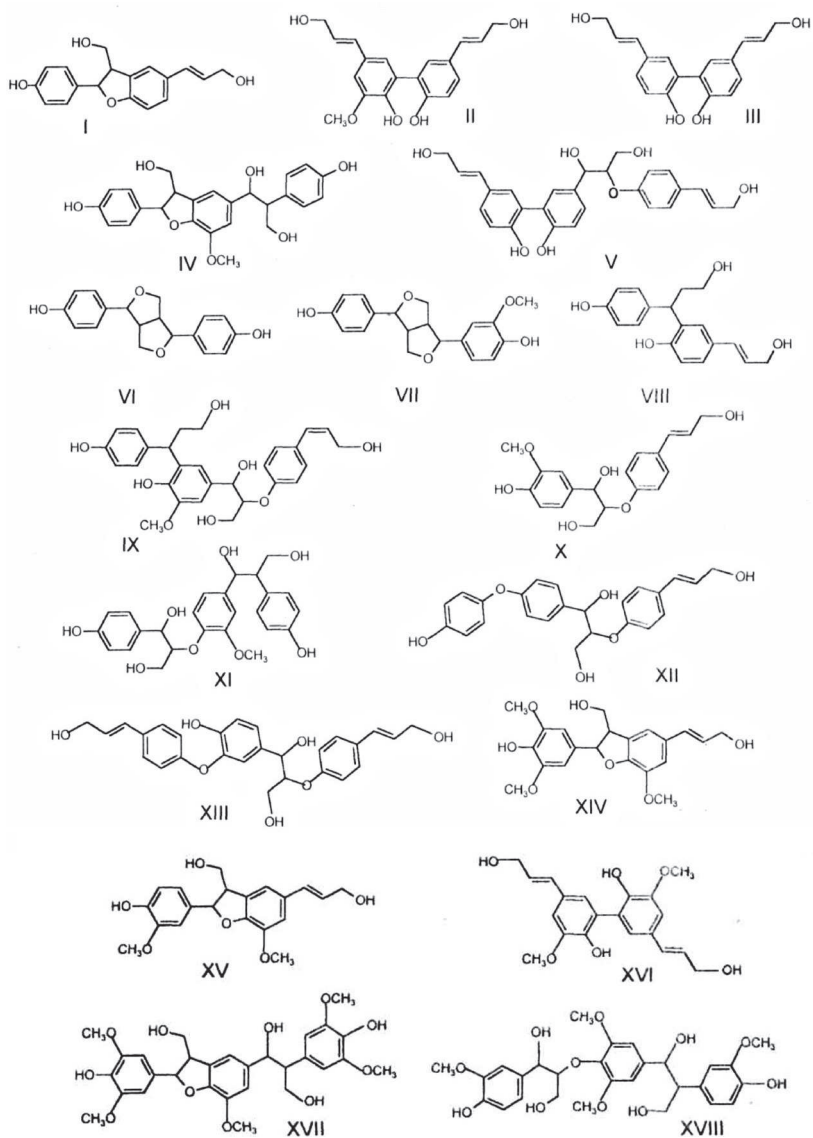
Таким образом, установлено, что лигнин льна отличается от древесины хвойных пород не только строением, но и химическим составом. В структуру лигнина луба в основном входят димеры и тримеры, не все мономеры которых содержат метоксильные группы, а также димеры, вовсе не содержащие метоксильных групп. В отличие от лигнина ели в лигнине льна содержатся также соединения с углерод-углеродной связью между α -углеродным атомом боковой цепи и положением 5-го ароматического кольца мономера. По сравнению с лигнином луба в состав лигнина древесной части льна в основном входят димеры, тримеры и тетрамеры, все содержащие метоксильные группы. В состав лигнина древесной части тоже входят мономеры, содержащие от одной до двух метоксильных групп (производные гваяцилпропана и сирингилпропана).

Таблица 1.13. Температура плавления, элементный состав, содержание метоксильных групп и данные масс-спектрологии выделенных соединений из лигнинов дуба и древесной части льянной соломы

Соединение	Температура плавления, °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Метоксильные группы, %		Пики (масс-спектрология)	
		С	Н	О		С	Н	О	найденно	вычислено	молекулярные	ионные
Из лигнина дуба												
I	144–145	72,12	6,22	21,66	C ₁₈ H ₁₈ O ₄	72,48	6,04	21,48	Не обн.	0	298 (–H ₂ O)	123, 193 (+H ₂ O)
II	301–302	68,92	6,17	24,91	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	69,51	6,10	24,39	9,40	9,42	328	149, 179
III	295–296	72,11	6,12	21,77	C ₁₈ H ₁₈ O ₄	72,48	6,04	21,48	Не обн.	0	298	149
IV		68,85	5,74	25,41	C ₂₅ H ₂₆ O ₇	68,49	5,94	25,57	7,15	7,08	438 (–H ₂ O)	123, 137, 167 (+H ₂ O)
V		69,54	6,62	23,82	C ₂₇ H ₂₈ O ₇	69,83	6,03	24,14	Не обн.	0	464	149, 166, 315
VI	172–173	72,08	6,19	21,73	C ₁₈ H ₁₈ O ₄	72,48	6,04	21,48	Не обн.	0	298	93, 149, 205
VII	184–185	69,75	6,22	24,51	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	69,51	6,10	24,39	9,30	9,42	328	93, 149, 179, 235
VIII	152–153	72,07	6,80	21,13	C ₁₈ H ₂₀ O ₄	72,00	6,66	21,34	Не обн.	0	300	93, 149, 151, 207
IX	–	67,70	6,31	25,99	C ₂₈ H ₃₂ O ₈	67,74	6,45	25,81	6,29	6,25	496	149, 151, 345, 347
X	157–158	65,95	6,25	27,80	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	65,89	6,36	27,75	8,90	8,96	346	123, 149, 197
XI	–	65,52	6,31	28,17	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	65,79	6,14	28,07	6,75	6,80	456	93, 106, 167, 196, 273
XII		70,34	5,68	23,98	C ₂₄ H ₂₄ O ₆	70,59	5,88	23,63	Не обн.	0	408	93, 149, 166, 259
XIII	–	69,71	5,91	24,38	C ₂₇ H ₂₈ O ₇	69,83	6,03	24,14	Не обн.	0	464	149, 315, 166

Из лигнина древесной части												
XIV		62,10	6,29	31, 61	C ₂₁ H ₂₆ O ₈	62,07	6,40	31,53	22,82	22,91	406	179, 226 (+H ₂ O)
XVII	—	60,31	6,27	33,42	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₂	60,42	6,25	33,33	26,80	26,91	576	183, 197, 196, 380 (+H ₂ O)
XVIII	—	60,32	6,15	33,53	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₁	60,54	6,23	32,23	22,62	22,71	546	197, 167, 349
XIX	Аморфное соедине- ние	64,72	6,07	29,21	C ₃₀ H ₃₄ O ₁₀	64,98	6,14	28,88	16,91	16,79	554	179, 196, 375
XX	Аморфное соедине- ние	63,21	6,41	30,38	C ₃₁ H ₃₆ O ₁₁	63,70	6,16	30,14	21,10	21,23	584	213, 248, 371, 123,461
XXI	185—186	64,70	6,23	29,07	C ₃₀ H ₃₄ O ₁₀	64,98	6,14	28,88	16,92	16,79	554	195, 180, 179, 375
XXII	Аморфное соедине- ние	64,32	6,09	29,59	C ₄₁ H ₄₀ O ₁₄	64,57	6,03	29,40	20,05	20,34	762	178, 179, 227, 333, 405, 535, 583

Пр и м е ч а н и е. Соединения XV и XVI идентифицированы по имеющимся свидетелям: прочерк означает, что соединение не удалось закристаллизовать. Содержание метоксильных групп в лигнинах луба до размола – 5,52 %, после размола – 5,51 %; древесной части до размола – 15,65 %, после размола – 15,64 %.



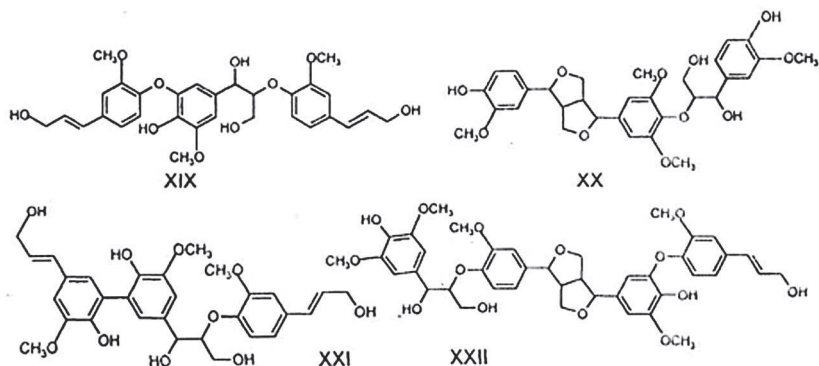


Рис. 1.2. Химические формулы выделенных и идентифицированных соединений из лигнина луба (I–XIII) и древесной части (XIV–XXII) льняной соломы

1.7. Строение лигнина льна

В настоящее время имеются литературные данные по характеристике лигнина хвойных пород древесины (ели) [1–3]. Однако химическое строение лигнина древесины до настоящего времени не установлено. Это объясняется рядом факторов, к которым, очевидно, относятся условия произрастания растений и другие обстоятельства [1, 2]. Результаты многолетних исследований ряда авторов позволили предложить строение мономеров, димеров, тримеров и тетрамеров лигнина [1, 2, 40–50].

При получении искусственного лигнина полимеризацией кониферилового спирта были выделены образовавшиеся димеры, тримеры и олигомеры [1, 2, 40–50]. На основании идентификации выделенных димеров, тримеров, тетрамеров и олигомеров лигнина было предложено строение лигнина хвойной древесины. Однако многочисленные синтезированные лигнины не идентичны природному лигнину, так как растения имеют иные пути образования лигнина с упорядоченной структурой [1–3, 40]. Поэтому наиболее важными являются результаты по выделению соединений лигнина из самого растения.

В отличие от лигнина древесины в литературе отсутствуют данные о строении лигнина льна и нет никаких сведений о строении его димеров, тримеров, тетрамеров и олигомеров. Поэтому

исследования в этом направлении с целью восполнения отмеченного пробела следует считать актуальными, так как это позволит объяснить причину более легкой делигнификации льна по сравнению с древесиной.

Полученные нами результаты по водному предгидролизу льняной соломы [24], нитробензольному окислению лигнина луба и древесной части льняной соломы [28, 29], этанолизу лигнина льна [37] и выделению соединений из лигнина льна и древесной части льняной соломы [38] свидетельствуют о том, что в структуру лигнина луба входят мономеры как содержащие метоксильные группы, так и не содержащие их. В составе лигнина луба льняной соломы обнаружены димеры, тримеры, не содержащие метоксильных групп. В преобладающем количестве в лигнине луба имеются структуры *n*-оксифенилпропана. Наши данные и результаты Фрейденберга для модельных соединений лигнина при энзиматической их дегидрогенизации и другие литературные источники [1–3, 40] дают нам основание предложить строение лигнина луба и древесной части льняной соломы (рис. 1.3, 1.4). В отношении лигнина древесной части льняной соломы следует заметить, что в его состав в отличие от лигнина луба входят как структуры гваяцил- и сирингилпропана, так и следы *n*-оксифенилпропана.

Из рис. 1.3 видно, что лигнин льна отличается от лигнина древесины хвойных пород не только строением, но и химическим составом. В структуру лигнина луба входят димеры и тримеры, не все мономеры которых содержат метоксильные группы. В отличие от лигнина ели в лигнине льна содержатся также соединения с углерод-углеродной связью между α -углеродным атомом боковой цепи и атомом C_5 ароматического кольца мономера. Главным отличием лигнина луба льняной соломы от древесной ее части (рис 1.3 и 1.4) является то, что в его состав входят димеры, в основном не содержащие метоксильных групп. К такому димеру, например, относится *n*-оксифенильный резинол. Причем некоторые мономерные единицы (рис.1.4) связаны очень прочными углерод-углеродными связями дифенильного типа (например, 3, 4 и 12, 13), а также между α -углеродным атомом боковой цепи и атомом $C-5$ фенольного кольца (например, 21, 22

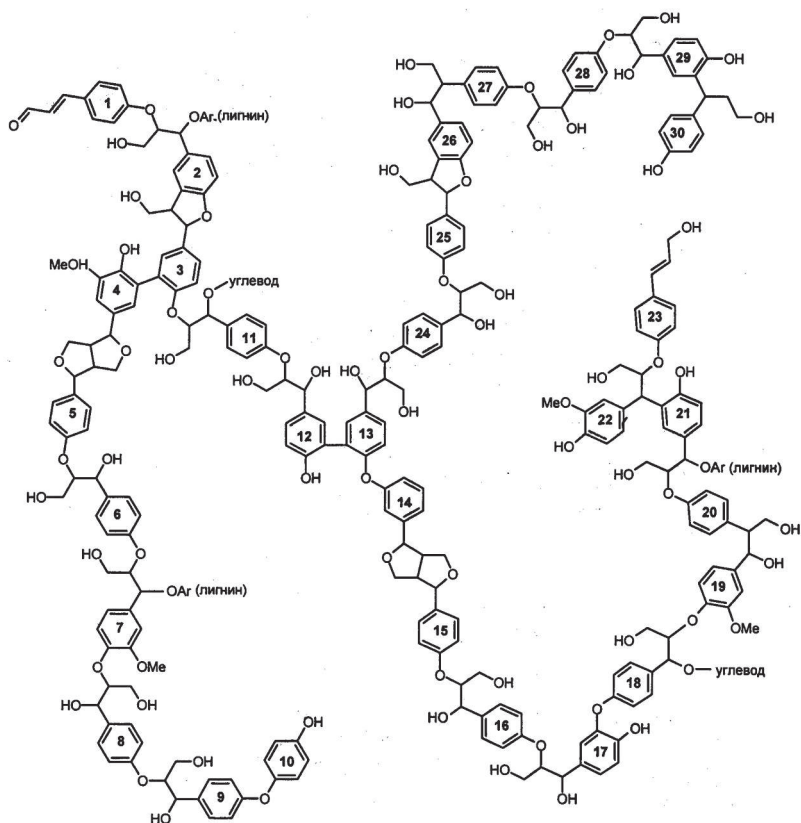


Рис. 1.3. Предположительная схема строения лигнина луба льна

и 29, 30). Кроме того, часть мономерных единиц (например, 2 и 3) связана также прочными алкиларильными связями. Устойчивыми к гидролизу являются также простые эфирные связи (за исключением α -арилового простого эфира). Наличие группировок типа *n*-кумарового спирта (например, 23) и содержащих гидроксилы бензилового спирта (например, 6, 8 и 16, 17) объясняет склонность лигнина к реакциям самоконденсации. Обнаружение *n*-оксифенилпропановых альдегида после нитробензольного окисления лигнина луба также показывает, что в его состав входят *n*-оксифенилпропановые структуры.

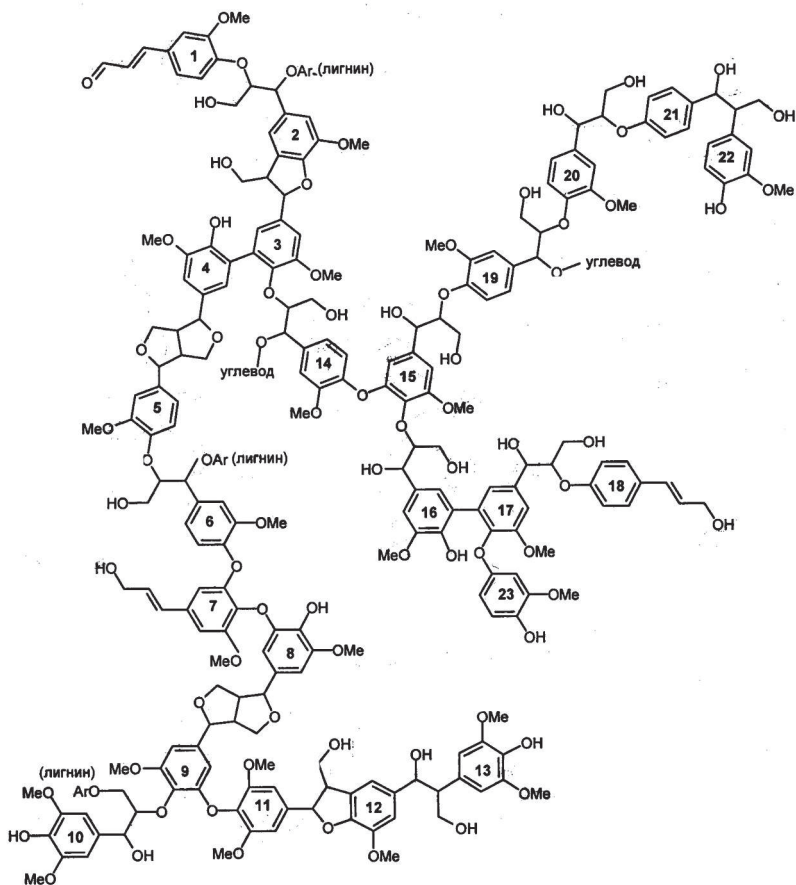


Рис. 1.4. Предположительная схема строения лигнина древесной части льна

Из рис. 1.4 следует, что для лигнина луба и древесной части льняной соломы характерно наличие дифенильных углерод-углеродных связей (например 3, 4 и 16, 17), а также алкиларильных (например 2 и 3) и простых эфирных связей (например, 6, 7 и 9, 11). Присутствие мономерных структур, содержащих в положениях 3 и 5 фенольного кольца метоксильные группы, объясняет причину более легкой делигнификации костры льна по сравнению с лигнином луба. Из результатов нитробензольного

окисления луба льняной соломы следует [29], что в состав лигнина древесной части льняной соломы (по сравнению с лигнином луба) в незначительном количестве входят единицы *n*-оксифенилпропана (например 18 и 21).

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в состав лигнина входят гваяцилпропановые, сиригилпропановые и *n*-оксифенилпропановые структуры. Содержание структур гваяцилпропана в лигнине луба и *n*-оксифенилпропана в древесной части льняной соломы не велико. Лигнин льняной соломы имеет более сложное строение по сравнению с лигнином хвойной породы древесины (ели).

ПРИРОДА СВЯЗИ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛЬНА

2.1. О природе связи лигноуглеводных комплексов древесины льна (костры)

Из литературных данных [1–5] известно, что между лигнином и углеводами существуют химические связи разной природы, так как из древесины невозможно ни извлекать, ни полностью удалить лигнин без частичного удаления некоторого количества углеводов. При извлечении лигнина из клеточных стенок органическими растворителями (фенолом, спиртом, уксусной кислотой и др.) необходимы хотя бы малые количества кислотного катализатора (0,1–1 % HCl или H₂SO₄), которые, по-видимому, способны разрушать химическую связь между лигнином и углеводами. О существовании химических связей между лигнином и углеводами свидетельствует также выделение из древесины лигноуглеводных комплексов после ее размола [6, 7].

Часть лигнина, вероятно, находится в свободном состоянии, и ее можно извлекать такими растворителями, как спирт, диоксан, в отсутствие катализаторов. Другую же часть из растительных тканей извлекают только с помощью химических реакций, способных структурно и химически модифицировать лигнин. При этом следует иметь в виду, что в разных слоях клеточной стенки древесины, по-видимому, природа химической связи различна [2, 8].

Некоторые исследователи [9, 10] допускают наличие химической связи между лигнином и целлюлозой. Однако, как показывают многочисленные исследования [11–14], наиболее вероятна химическая связь между лигнином и гемицеллюлозами. Очевидно, что такая связь образуется уже в процессе биосинтеза лигнина. В одной из работ [15] предполагается, что промежуточные продукты биосинтеза лигнина – олиголигнолы могут присоединяться путем химических связей в некоторых местах к молекулам полисахаридов. Здесь уже за счет соединений – олиголигнолов об-

разуется лигнин, который распространяется по всей клеточной стенке [8], в результате чего в разных слоях клеточной стенки возникают химические связи различной природы. Считается, что в срединной пластинке лигнин связан с полиуронидами, а во вторичной стенке – с ксиланом и другими полисахаридами.

Самый сложный вопрос – установление природы или типа связи лигнина с углеводами его растительной ткани. В растительной ткани предполагают возможным существование следующих основных типов связей лигнина с полисахаридами [1, 2, 4, 8]: простая эфирная связь в α -положении боковой цепи лигнина, образующаяся за счет бензилспиртовых гидроксильных групп лигнина и спиртовых гидроксильных групп гемицеллюлоз; сложная эфирная связь в α -положении боковой цепи лигнина за счет бензилспиртового гидроксильного лигнина и карбоксильных групп уроновых кислот; фенолгликозидная связь за счет фенольных гидроксильных групп лигнина и гликозидных гидроксильных групп углеводов; полуацетальные (гемикетальные) связи за счет карбоксильных групп лигнина в β -положении и спиртовых гидроксильных групп углеводов. Причем в растении в процессе биосинтеза кроме указанных выше связей могут быть химические связи других типов, устойчивых к гидролизу, и возможно появление углерод-углеродных связей. При этом не исключается важная роль водородных связей. Однако заметим, что в настоящее время имеются лишь косвенные доказательства вероятности существования всех этих типов связей между лигнином и углеводами.

Таким образом, анализ литературных источников свидетельствует о наличии в растительных тканях различной природы химических связей между полисахаридами и лигнином. Причем многие экспериментальные данные, которые привлекаются для доказательства наличия и природы связи лигнин–углевод, при дальнейшем изучении не приводят к однозначным результатам. В отношении же природы этих связей следует отметить, что до конца этот вопрос не выяснен, так как до сих пор не выделено индивидуальных соединений лигнина с углеводами, что позволило бы убедительно доказать существование той или иной связи и ее местонахождение.

В настоящей работе приводятся результаты по выделению и идентификации индивидуальных соединений лигнина с угле-

водами, которые позволяют доказать наличие и местонахождение некоторых химических связей между ними.

Выделение соединений лигнина, связанных с углеводной частью льна. Древесную часть льна (селекционный сорт Оршанский 2) после ее экстракции спиртобензольной смесью (1:1) в течение 3 сут измельчали до пылевидного состояния на шаровой мельнице. После этого ее подвергали размолу в вибрационной шаровой мельнице в среде толуола, в атмосфере азота в течение 30 сут. Затем толуол отгоняли.

Остаток разделяли на три части (по 3 г каждая) и помещали в батарейные автоклавы. В первый автоклав заливали 10 %-ный водный раствор аммиака при жидкостном модуле 1:10; во второй (под давлением) подавали раствор углекислого газа из расчета 3 % к навеске (жидкостной модуль 1:8); в третий автоклав заливали 45 %-ную уксусную кислоту (при жидкостном модуле 1:6). Автоклавы помещали в глицериновую баню и в течение 5 ч выдерживали при 100 °С. После охлаждения автоклавы открывали (спустив давление), а содержимое колб последовательно исчерпывающе экстрагировали эфиром, этилацетатом и в заключение изоамилацетатом. В результате получили фракции, условно названные А₁, А₂, А₃, В₁, В₂, В₃, С₁, С₂, С₃ (согласно номеру батарейного автоклава и используемого экстрагента). После экстракций оставались водный раствор и остаток древесной части льняной соломы, которые не исследовались.

Эфирный (фракции А₁, А₂, А₃), этилацетатный (фракции В₁, В₂, В₃) и изоамилацетатный (фракции С₁, С₂, С₃) растворы упаривали до 10 мл и подвергали хроматографическому разделению. Указанные фракции наносили на верхнюю часть сорбента и хроматографировали на колонке размером 3×80 см, заполненной полиамидом (полиамидный сорбент готовили по методу В. И. Литвиненко и сотр.). Колонку вначале элюировали водой и собирали фракции элюата (по 40 мл каждая). В результате собрали 12 фракций элюата. Дальнейшее элюирование проводили проследовательно 5, 10, 25 50 %-ным водным раствором метанола и собрали фракции 18–22, 23–28, 29–35, 36–42. Фракции 43–47 вымывали чистым метанолом. Из собранных фракций вы-

бирали содержащие в своем составе соединения лигнина, связанные химической связью с углеводами, как изложено ниже. Разделение веществ, имеющих в указанных фракциях, проводили на сефадексе марок LH50 и G100 путем гелифльтрации на колонке размером 3×60 см.

Для бумажной хроматографии использовали бумагу ватман 3, которую резали на полоски 10×50 см и при необходимости пропитывали буфером заданного pH (7,4, 8, 9), а затем высушивали при 85–90 °С.

В качестве растворителя использовали смесь: одну часть (по объему) бензола и две части лигроина ($t_{\text{кип}} = 85\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кроме того, в качестве растворителя применили смеси метанол – изопропиловый эфир – вода (1:1:1), метанол–бензол–вода (7:7:10), вода – лигроин – хлороформ – метанол (5:7:2:1) и бутанол – уксусная кислота – вода (40:12:28), а также бутанол, насыщенный 2 %-ным NH_4OH , хлороформ – метанол – лигроин (2:1:1). Выбранные составы растворителей позволили преодолеть трудности, связанные с разделением пятен веществ. Пропитка бумаги буфером с различной pH дала возможность достичь лучшего разделения пятен веществ.

Для хроматографии по 15 капель 10 %-ного спиртового раствора наносили на хроматографическую бумагу (смесь продуктов и свидетелей). Хроматографирование проводили при комнатной температуре до разделения входящих в смесь продуктов (результаты сравнивали со свидетелями и литературными данными). В качестве проявителей использовали реактив Миллона, диазотированную сульфаниловую кислоту, бензидин в уксусной кислоте, флюороглюцин в HCl , раствор Дениса. Перед проявлением хроматограмму просматривали в УФ-свете и на бумаге отмечали положение и окраску пятен содержащихся веществ. При применении некоторых проявителей медленно образуется желтый фон. Из-за этого пятна веществ становятся постепенно неразличимыми на бумаге, поэтому перед проявлением по мере необходимости из непроявленной хроматограммы вырезали участки, соответствующие отдельным веществам.

В результате методом колоночной хроматографии (с помощью бумажной) из фракций A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , B_3 , C_1 , C_2 , C_3

выделены соединения лигнина, связанные химической связью с углеводами древесной части льна, условно обозначенные I–V. Полученные результаты представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Результаты колоночной и бумажной хроматографии по выделению соединений из фракций A₁, A₂, A₃ (фракция А), B₁, B₂, B₃ (фракция В) и C₁, C₂, C₃ (фракция С)

Соединение	Выделено из фракций, % (по выходу из колонки)		
	А	В	С
I	6,2	?	4,5
II	–	3,5	–
III	5,2	6,3	5,6
IV	?	7,8	?
V	4,6	6,6	6,2
	<i>Всего не разделилось</i>		
	84,0	75,8	83,7

Примечание. ? – неясно из-за плохого разделения; – – отсутствие соединения.

Идентификация выделенных соединений. Идентификацию проводили с помощью элементного анализа, определением $t_{пл}$ закристаллизованных соединений, ЯМР¹³С-, ИК-, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для идентификации выделенных соединений также применяли их метилирование и кислотный гидролиз.

При этом использовали ЯМР ¹³С-спектроскопию, так как по сравнению с ЯМР ¹Н-спектроскопией уширение сигналов менее сказывается на информативности спектров вследствие более широкого диапазона химического сдвига ¹³С. Кроме того, спектры ЯМР ¹³С позволяют определять содержание четвертичных атомов углерода и функциональных групп, не содержащих водорода [16].

Спектры ЯМР ¹³С выделенных соединений снимали на спектрометре «BrukerAvance 400» с применением дейтерированного растворителя, ИК-спектры записывали на приборе «Spekord IR-75», а масс-спектры – на приборе «Вариан МАТ-311». Результаты элементного анализа и масс-спектрометрии представлены в табл. 2.2, а ЯМР ¹³С-спектроскопии – в табл. 2.3. Полученные данные по УФ- и ИК-спектроскопии выделенных соединений и результаты по метилированию и кислотному гидролизу описаны в тексте.

Таблица 2.2. Температура плавления, данные элементного анализа, содержание метоксильных групп и результаты масс-спектрометрии выделенных из древесной части льняной соломы соединений лигнина с углеводами

Соединение	$T_{пл}$, °С	Найдено			Брутто-формула	Вычислено			Метоксильные группы		Пики (масс-спектрометрия)	
		С	Н	О		С	Н	О	вычислено	найденно	молекулярные	ионные
I	207–209	42,12	6,05	45,83	$C_{27}H_{42}O_{19}$	48,36	6,27	45,37	4,41	4,78	670	60, 74, 85, 132, 166, 280
II	Не кристаллизуется	47,90	5,70	46,40	$C_{20}H_{38}O_{19}$	47,71	5,81	46,48	4,70	4,74	654	60, 73, 85, 89, 132, 149, 212, 297
III	185–186	54,25	6,15	39,60	$C_{20}H_{28}O_{11}$	54,05	6,31	39,64	6,85	6,98	444	57, 60, 119, 132, 149, 179, 253
IV	Не кристаллизуется	53,26	6,28	40,46	$C_{21}H_{30}O_{12}$	53,16	6,33	40,51	6,42	6,54	474	57, 60, 85, 132, 149, 193, 281
V	178–180	49,87	6,50	13,63	$C_{26}H_{40}O_{217}$	50,00	6,41	43,59	4,81	4,97	624	60, 85, 132, 149, 245, 329, 343

**Таблица 2.3. Сигналы в спектре ЯМР¹³С неацетилированных
выделенных соединений лигнина с углеводами из древесины льна**

Отнесение атомов углерода к структурным фрагментам (данного диапазона)	Химический сдвиг ¹³ С м. д. для соединений				
	I	II	III	IV	V
Ароматического кольца гваяцильного типа (C ₃ в G)	148,8	148,4	149,0	148,6	149,2
Простой эфирной связи между α-углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C ₆ -ксилозы	76,2	–	–	–	77,5
4–0–1 связи между ксилозой и арабинозой	–	–	126,5	–	–
Простой эфирной связи между β-углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C ₆ -ксилозы	84,8	–	–	–	–
Простой эфирной связи между β-углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C ₂ -ксилозы	–	83,0	–	–	–
Сложной эфирной связи между C ₆ -глюкозы и α-углеродным атомом боковой цепи гвая- цилпропановой структуры и C ₆ -ксилозы	–	188,4	–	–	–
1–0–4 связи между глюкозой (C ₁) и ксилозой (C ₄)	71,5	71,2	–	71,0	71,8
Углерод-углеродной связи между C ₅ -углеродным атомом гваяцилпропановой структуры и C ₆ -ксилозы	–	–	–	108,7	–
Метоксильной группы гваяцилпропановой структуры	57,0	57,5	56,4	56,0	56,8
Гликозидной связи между C ₄ -углеродным атомом гваяцилпропановой структуры и C ₁ -ксилозы	–	–	134,8	–	–
Ароматические гидроксиды при C ₄ -углеродным атомом гваяцилпропано- вой структуры.	145,2	154,0	–	144,6	144,4
Углерод-углеродной связи между C ₅ -углеродным атомом гваяцилпропановой структуры и C ₂ -ксилозы	–	–	–	–	107,2

П р и м е ч а н и е. Прочерк означает отсутствие сигналов к структурным фрагментам данного элемента.

Из табл. 2.1 следует, что из фракций А, В и С выделено пять соединений. Причем разделяется от 16 до 24 % соединений, находящихся в указанных фракциях, а остальные не разделяются.

Это можно объяснить тем, что в условиях расщепления лигнина, связанного с углеводами химической связью, в раствор переходят продукты с разной молекулярной массой. Очевидно, что величина молекулярной массы некоторых отщепившихся соединений лигнина с углеводами влияет на разделение образовавшихся при этом продуктов.

Из результатов по элементному анализу (табл. 2.2) следует, что расчетные значения по содержанию С, Н, О и метоксильных групп близки по значению с экспериментальными. Анализ масс-спектров показывает (табл. 2.2), что распад углеводов-пираноз выделенных соединений (или фураноз) начинается с разрыва связей C_1-C_2 , C_1-O_r и C_1-O_k , что подтверждается литературными данными [17–20]. Для фураноз характерен в основном разрыв связи C_4-C_5 , который также происходит в гексапиранозах, но гораздо меньше. Наличие пиков ионов $C_5H_9O_5^+$ и $C_9H_{10}O_3^+$ с молекулярными массами 149 и 166 позволяет проанализировать строение ионов, а затем соединения I в целом. Аналогично анализируется строение ионов соединений II–V и по ним устанавливается полностью строение выделенных соединений. Например, присутствие по данным масс-спектра соединения I иона $C_2H_6O_2^+$ массой 74 свидетельствует о наличии в нем простой эфирной связи в β -положении боковой цепи. Присутствие же в масс-спектре соединения I иона $C_9H_{10}O_3^+$ массой 166 указывает на существование в нем простой эфирной связи в α -положении боковой цепи фенилпропана и C_6 -глюкозы.

Для соединения II характерно наличие в масс-спектре иона $C_3H_5O_3^+$ массой 89, что указывает на присутствие в нем простой эфирной связи между β -положением боковой цепи фенилпропана и C_2 -глюкозы. Наличие сложной эфирной связи в соединении II между α -углеродным атомом боковой цепи мономера лигнина и C_6 -глюкозы также указывает на существование иона $C_3H_5O_3^+$ массой 89. В масс-спектре соединения III присутствуют пики ионов $C_{10}H_{11}O_3^+$ массой 179 и $C_9H_{17}O_8^+$ массой 253, которые указывают на наличие гликозидной связи между мономерами лигнина по C_4 -углеродному атому фенилпропановой структуры и C_1 -углеродному атому галактозы. Пик иона $C_{10}H_{17}O_9^+$ массой 281 относится к углеводной части соединения III.

В масс-спектре соединения III присутствуют пики ионов $C_{10}H_{11}O_3^+$ массой 179 и $C_9H_{17}O_8^+$ массой 253, которые указывают на наличие гликозидной связи между мономерами лигнина по C_4 -углеродному атому фенилпропановой структуры и C_1 -углеродному атому галактозы. Пик иона $C_{10}H_{17}O_9^+$ массой 281 относится к углеводной части соединения III.

В масс-спектре соединения IV фиксируется ион $C_{11}H_{13}O_3^+$ массой 193, который указывает на наличие углерод-углеродной связи между мономером лигнина и углеводом в данном соединении (C_5 -углеродный атом гваяцилпропановой структуры лигнина связан углерод-углеродной связью с C_6 -глюкозы).

На наличие в соединении V простой эфирной смеси между α -углеродным атомом боковой цепи фенилпропановой структуры лигнина указывает пик иона $C_{11}H_{14}O_4^+$ массой 210. В масс-спектре пики ионов $C_5H_9O_4^+$ массой 133 и $C_{11}H_{14}O_4^+$ массой 210 показывают, что в соединении V существуют C–C-связи между лигнином и углеводами.

Для анализа спектров ЯМР ^{13}C выделенных соединений лигнина с углеводами из древесной части льна использовали результаты, изложенные в литературных источниках [16, 21–25]. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются интенсивные сигналы в диапазоне 147,2–148,4 м. д., которые характерны для ароматических соединений гваяцильного типа. Имеются сигналы, характерные для ароматических атомов углерода, связанные с атомом кислорода (138,5–164,5 м. д.). Наличие в спектрах соединений I и V сигналов 76,2 и 77,5 м. д. свидетельствует о присутствии в них простой эфирной связи между α -углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропана и C_6 -глюкозы.

В спектре соединения I имеется сигнал 84,8 м. д., который относится к простой эфирной связи между β -углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропана и C_6 -глюкозы, а в спектре соединения II – сигнал 83,0 м. д., который принадлежит простой эфирной связи между β -углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропана и C_2 -глюкозы, а также сигнал 188,4, относящийся к сложной эфирной связи между α -углеродным атомом боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C_6 -глюкозы.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C соединений I, II, IV и V показывает, что в них имеются интенсивные сигналы в диапазоне 71–72 м. д. (71,5; 71,2; 72,0; 71,8 м. д.), которые относятся к 1–0–4 связи между глюкозой (C_1) и ксилозой (C_4). В спектре ЯМР ^{13}C соединения III есть уширенный сигнал гликозидной связи между C_4 -углеродным атомом гваяцилпропановой структуры и C_1 -ксилозы – 134,8 м. д., а также, кроме того, сигнал связи между 4–0–1 ксилозой и арабинозой 126,5 м. д. (C_4 ксилозы и C_1 арабинозы). В ЯМР ^{13}C соединения IV существует сигнал 108,7 м. д. углерод-углеродной связи между C_5 гваяцилпропановой структуры и C_6 -глюкозы, а также 71 м. д. 1–0–4 связи между глюкозой и ксилозой (между C_1 - и C_4 -углеродными атомами).

В отличие от IV соединение V имеет сигнал ЯМР ^{13}C в спектре 107,2 м. д., который относится к углерод-углеродной связи между C_5 -углеродным атомом гваяцилпропановой структуры и C_2 -ксилозы. Анализ УФ-спектров соединений I–V, полученных с добавками ионизирующих и комплексообразующих реагентов, позволил нам подтвердить место присоединения углеводов к фенилпропановой структуре.

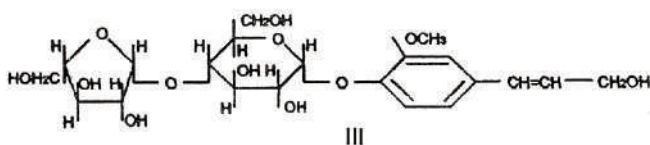
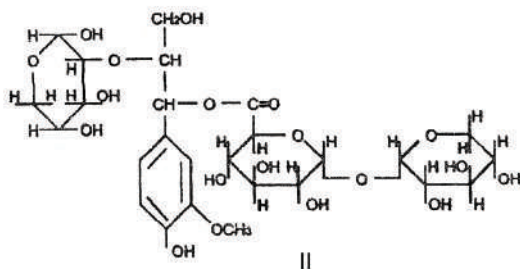
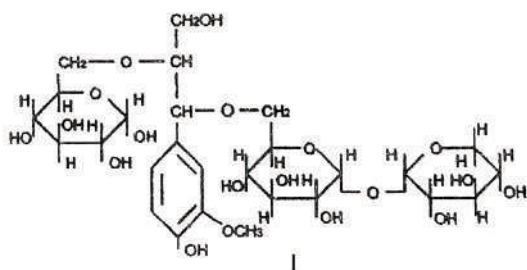
УФ-спектры соединений I–V имеют максимум поглощения при 280–285 мкм и слабое при 328–330 мкм. Под действием уксуснокислого натрия в УФ-спектре наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую часть спектра на 20 мкм, что характерно для соединений I, II, IV и V, которые содержат свободную ОН-группу. Наоборот, под действием AlCl_3 максимум поглощения в УФ-спектре соединения III не смещается. Это указывает на гликозидирование фенольного гидроксила фенилпропановой структуры в соединении III.

В ИК-спектре соединения II существует интенсивная полоса поглощения при 1670 см^{-1} , характерная для сложной эфирной группировки. Отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения соединений I и II при 1020 см^{-1} (характерной для νCO -группы CH_2OH глюкозы) также указывает на то, что остаток в глюкозе связан с первичным гидроксилом при C_6 -глюкозы.

Гидролиз [26] выделенных соединений I–V 2 %-ной HCl при кипячении в течение 3 ч показал, что в гидролизатах были

обнаружены глюкоза, галактоза (соединение I); глюкоза, галактоза (соединение II); глюкоза, рабиноза (соединение III); галактоза (соединение IV); глюкоза, галактоза (соединение V). Это указывает на то, что исследуемые соединения в своем составе содержат углеводы.

Проведенные исследования по метилированию неразделившихся соединений, согласно методике, изложенной в работе [26], свидетельствуют о том, что углеводы связаны гликозидными связями ответвлений. При этом основная цепь молекул глюкуронозилана льна построена из остатков D-ксилопираноз и соединена связью 1–0–4, а молекулы полисахарида имеют разветвления у второго и третьего атома некоторых остатков D-ксилопираноз. Установлены формулы выделенных соединений I–V из древесной части льна, которые приведены на рис. 2.1.



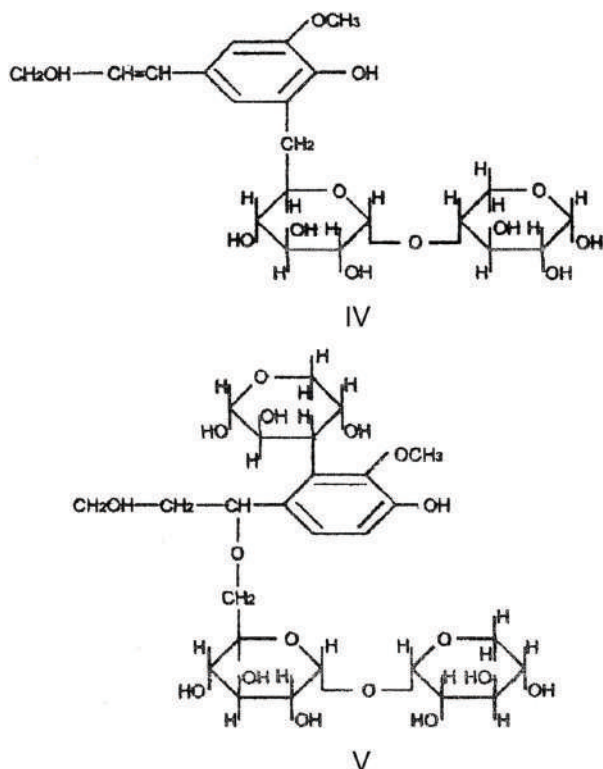


Рис. 2.1. Формулы идентифицированных соединений лигнина с углеводами из древесины (костры) льна

Таким образом, установлено наличие простой, сложной эфирной и углерод-углеродной связей между лигнином и углеводами растительного сырья (древесной части льна). Проведенные исследования показывают, что не выделено соединений, содержащих ацетальные или полуацетальные связи между лигнином и углеводами древесной части льна, которые могли разрушиться в процессе выделения соединений лигнина льна с углеводами. Это также может свидетельствовать об отсутствии указанных химических связей между лигнином и углеводами древесной части льняной соломы.

2.2. О химической природе связи лигнаноуглеводных комплексов луба льна

Ранее [27] было установлено наличие простой, сложноэфирной и углерод-углеродной связей между лигнином и углеводами древесной части льна. Соединений, содержащих ацептальные или полуацептальные связи между лигнином и углеводами древесной части льна, не выделено.

Цель данной работы – установление типов связи между лигнином и углеводами луба льна. Для этого проводили исследования по выделению и идентификации индивидуальных соединений лигнина с углеводами из луба льна, которые позволяют доказать наличие некоторых химических связей между ними.

Выделение соединений лигнина из луба льна, связанных с углеводной частью. Луб льна (селекционный сорт Оршанский 2) после его экстракции спиртобензольной смесью (1:1) в течение 3 сут измельчали до пылевидного состояния на шаровой мельнице. Затем его в течение 30 сут подвергали размолу в вибрационной шаровой мельнице в среде толуола, в атмосфере азота. Остаток разделяли на четыре части (по 3 г каждая) и помещали в батарейные автоклавы. В первый автоклав заливали 10 %-ный водный раствор аммиака при жидкостном модуле 1:10. Во второй (под давлением) подавали раствор CO_2 из расчета 3 % к навеске (жидкостный модуль 1:8). В третий автоклав заливали уксусную кислоту (при жидкостном модуле 1:6). В четвертый заливали диоксан, содержащий 0,2 % растворенной соляной кислоты (жидкостный модуль 1:10).

Автоклавы помещали в глицериновую баню и выдерживали 6 ч при 100 °С. После охлаждения автоклавы открывали, снизив давление, а содержимое переносили в колбы и экстрагировали последовательно эфиром, этилацетатом, изоамилацетатом. В заключение остаток луба льна экстрагировали ацетоном. После удаления экстрагентов оставались остатки луба льняной соломы, которые не исследовались. Растворы, условно названные 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 ацето-

новый (D_1 , D_2 , D_3 , D_4) (согласно номеру батарейного автоклава и используемого реагента), отгоняли под вакуумом до 10 мл и подвергали хроматографическому разделению содержащихся в них веществ. Указанные фракции наносили на верхнюю часть сорбента колонки (3×100 см), заполненной полиамидом (полиамидный сорбент готовили по методу В. И. Литвиненко с сотр.). В результате собрали 15 фракций элюата (по 30 мл каждая). Дальнейшее элюирование (после элюирования водой) проводили последовательно 5, 10, 25 и 50 %-ным водным раствором метанола и собирали фракции 18–24, 25–30, 31–36, 37–45. Фракции 46–49 вымывали чистым метанолом. Из собранных фракций выбирали содержащие в своем составе соединения, связанные химической связью с углеводами. Разделение веществ, содержащихся в указанных фракциях, было сопряжено с большой трудностью и проводилось на сефадексе марок LH-50, G-100 и G-75 гельфильтрацией на колонке 3×80 см.

Для бумажной хроматографии использовали бумагу ватман 3, которую разрезали на полоски 10×50 см и при необходимости (до нанесения веществ) пропитывали буфером заданного pH (7, 5; 8, 2; 9), а затем высушивали при 85–90 °С. Для хроматографии по 15 капель 10 %-ного спиртового раствора вещества наносили на хроматографическую бумагу (смесь продуктов и свидетелей). Хроматографирование проводили при комнатной температуре нисходящим способом до разделения входящих в смесь продуктов (результаты сравнивали со свидетелями и литературными данными).

В качестве проявителей использовали реактив Миллона, диазотированную сульфаниловую кислоту, бензидин в уксусной кислоте, флороглюцин в HCl, раствор Дениса. Перед проявлением хроматограмму просматривали в УФ-свете и на бумаге отмечали положение и окраску пятен содержащихся веществ. При использовании некоторых проявителей медленно образуется окрашивающий фон. Поэтому перед проявлением по мере необходимости из непроявленной хроматограммы вырезали участки, содержащие отдельные вещества.

В результате методом колоночной хроматографии (с помощью бумажной) из фракций A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , C_1 , C_2 ,

C₃, C₄, D₁, D₂, D₃, D₄ были выделены соединения лигнина, связанные химической связью с углеводами луба льна, условно обозначенные I–V, которые идентифицированы. Полученные результаты по выделению соединений I–V из фракций представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Результаты колоночной и бумажной хроматографий по выделению соединений из фракций луба льна

Соединение	Выделено из фракций, % (по выходу из колонки)			
	A	B	C	D
I	6,0	3,2	1,0	3,8
II	3,3	?	—	—
III	—	2,8	?	4,0
IV	5,1	5,5	?	?
V	2,8	?	4,4	5,0

Идентификация выделенных соединений. Идентификацию проводили методом элементного анализа, определения температуры плавления закристаллизованных соединений, ЯМР ¹³C-, ИК-, УФ- спектроскопии и масс-спектрометрии (табл. 2.4–2.6). Для идентификации выделенных соединений применяли также кислотный гидролиз. Строение полисахаридов определяли по методике [26].

Использование ЯМР ¹³C-спектроскопии более эффективно, так как по сравнению с ЯМР ¹H-спектроскопией уширение сигналов менее сказывается на информативности спектров вследствие более широкого диапазона химического сдвига ¹³C. Кроме того, спектры ЯМР ¹³C позволяют определять наличие четвертичных атомов углерода и функциональных групп, не содержащих водорода [16].

ЯМР ¹³C-спектры выделенных соединений снимали на спектрометре «BrukerAdvance-400» с использованием дейтерированного растворителя, ИК-спектры записывали на приборе «Specord IR-75», а масс-спектры – на приборе «Вариан МАТ-311». Полученные физико-химические данные соединений I–V представлены в табл. 2.5, а ЯМР ¹³C-спектроскопии – в табл. 2.6.

Таблица 2.5. Температура плавления, данные элементного анализа, содержание метоксильных групп и результаты масс-спектрометрии выделенных и идентифицированных из дуба льянной соломой соединений лигнина с углеводами

Соединение	$T_{пл}$, °С	Найдено			Брутто-формула	Вычислено			Метоксильные группы		Пики (масс-спектрометрия)	
		С	Н	О		С	Н	О	вычислено	найденно	молекулярные	ионные
I	219–220	47,71	6,05	46,24	$C_{32}H_{50}O_{23}$	47,88	6,23	45,89	3,87	3,71	802	136, 149, 179, 210, 281, 312, 341, 357, 385, 417
II	198–200	48,52	6,02	45,26	$C_{30}H_{45}O_{21}$	48,58	6,07	45,35	–	–	741	149, 180, 281, 308, 325
III	Не кристаллизуется	47,34	5,67	46,99	$C_{30}H_{44}O_{22}$	47,62	5,82	46,56	–	–	756	105, 149, 193, 265, 298, 342, 357, 370, 399, 416
IV	Не кристаллизуется	49,11	6,23	44,66	$C_{31}H_{48}O_{21}$	49,21	6,35	44,44	–	–	756	133, 149, 162, 163, 295, 461
V	203–205	49,17	6,17	44,66	$C_{31}H_{46}O_{21}$	49,34	6,10	44,56	–	–	754	133, 148, 163, 178, 207, 368, 386, 547

Таблица 2.6. Сигналы в спектре ЯМР¹³С неацетилованных выделенных соединений лигнина с углеводами из луба льна

Отнесение атомов углерода к структурным фрагментам (данного диапазона)	Химический сдвиг ¹³ С м. д. для соединений				
	I	II	III	IV	V
Ароматического кольца гваяцильного типа (C ₃ в G)	148,8	—	—	—	—
Метоксильной группы гваяцилпропановой структуры	57,4	—	—	—	—
Простой эфирной связи между C ₃ -ксилозы и α-углеродным атомом боковой цепи гвая- цилпропановой структуры	83,2	—	—	—	—
Простой эфирной связи между C ₆ -глюкозы и β-углеродным атомом боковой цепи гвая- цилпропановой структуры	84,5	—	—	—	—
4–0–1 связи между глюкозами	92,5	—	—	—	—
4–0–1 связи между ксилозами	98,9	99,8	100,5	—	—
4–0–1 связи между ксилозой и глюкозой	—	99,2	—	—	—
Простой эфирной связи между C ₂ -ксилозы и β-углеродным атомом фенилпропановой структуры	—	98,0	—	—	—
Ароматического гидроксила при C ₄ -углеродном атоме гваяцилпропано- вой структуры	145,0	—	—	—	—
Ароматического гидроксила при C ₄ -углеродном атоме п-оксифенилпропановой структуры	—	153,2	149,5	—	—
Простой эфирной связи между C ₆ -глюкозы и α-углеродным атомом п-оксифенилпропановой структуры	—	86,2	—	—	—
Простой эфирной связи между C ₂ -ксилозы и α-углеродным атомом боковой цепи п-оксифенилпропановой структуры	—	—	89,7	—	—
Сложной эфирной связи между C ₆ -глюкозы и β-углеродным атомом боковой цепи п-оксифенилпропановой структуры	—	—	180,5	—	—
Углерод-углеродной связи между C ₅ - п-оксифенилпропановой структуры	—	—	108,5	—	—
Гликозидной связи между C ₄ -углеродным атомом п-оксифенилпропановой структуры и C ₁ -глюкозы	—	—	—	145,2	—

Продолжение табл. 2.6

Отнесение атомов углерода к структурным фрагментам (данного диапазона)	Химический сдвиг ^{13}C м. д. для соединений				
	I	II	III	IV	V
Простой эфирной связи между β -углеродным атомом боковой цепи <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры и C_2 -рамнозы	—	—	—	88,4	—
Углерод-углеродной связи между α -углеродным атомом боковой цепи <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры и C_5 -ксилозы	—	—	—	114,6	—
4–0-1-связи между глюкозой и арабинозой	—	—	—	126,0	—
Гликозидной связи между C_1 -глюкозы и C_4 -атомом <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры	—	—	—	142,6	—
Простой эфирной связи между α -углеродным атомом <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры и C_2 -ксилозы	—	—	—	—	90,2
Простой эфирной связи между β -углеродным атомом <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры и C_4 -рамнозы	—	—	—	—	88,4
Углерод-углеродной связи между C_5 -углеродным атомом <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры и C_2 -ксилозы	—	—	—	—	110,8
Ароматической <i>n</i> -оксифенилпропанового типа C_3 в $\text{H}(\text{H}^+)$	—	160,8	152,2	158,4	160,2
Гликозидной связи между C_4 -углеродным атомом <i>n</i> -оксифенилпропановой структуры и C_4 -глюкозы	—	—	—	—	140,3

Пр и м е ч а н и е. Прочерк означает отсутствие сигналов к структурным фрагментам данного элемента.

Из результатов элементного анализа (табл. 2.5) следует, что расчетные значения по содержанию С, Н, О и метоксильных групп близки (по значению) к экспериментальным данным. Анализ масс-спектров (табл. 2.5) показывает, что распад углеводов-пираноз выделенных соединений начинается с разрыва свя-

зей C_1-C_2 , C_1-O_g и C_1-O_k , что подтверждается литературными данными [17–20]. По наличию пиков ионов и их молекулярным массам определяли строение соединений I–V в целом. Например, присутствие, по данным масс-спектра соединения I, пиков ионов $C_{10}H_{17}O_9^+$ и $C_{11}H_{14}O_4^+$ массами 280 и 210 свидетельствует о наличии в нем прочной эфирной связи между C-атомом в β -положении боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C_6 -глюкозы, а пика иона $C_{15}H_{20}O_7^+$ массой 312 – о присутствии простой эфирной связи между C-атомом в α -положении боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C_3 -ксилозы.

Для соединения II характерно наличие в масс-спектре пиков ионов $C_{10}H_{12}O_3^+$, $C_{15}H_{16}O_7^+$ и $C_{10}H_{17}O_9^+$ массами 180, 281 и 325 соответственно, что указывает на присутствие в нем простой эфирной связи между α -углеродным атомом боковой цепи *n*-оксифенилпропановой структуры и C_6 -глюкозы, β -углеродным атомом *n*-оксифенилпропановой структуры и C_2 -ксилозы.

В масс-спектре соединения III имеются пики ионов $C_5H_9O^+$ массой 105, $C_6H_9O_7^+$ – 193, $C_{15}H_{18}O_9$ – 342, $C_{17}H_{22}O_9^+$ – 370, $C_{14}H_{18}O_7^+$ массой 298, что свидетельствует о присутствии простой эфирной связи между α -углеродным атомом боковой цепи *n*-оксифенилпропановой структуры и C_2 -ксилозы, а также сложной эфирной связи между β -углеродным атомом боковой цепи *n*-оксифенилпропановой структуры и C_6 -углеродным атомом глюкозы.

В масс-спектре соединения IV фиксируются пики ионов $C_6H_{11}O_5^+$ массой 163, $C_5H_9O_4^+$ – 133, $C_5H_9O_5^+$ и $C_9H_9O_2^+$ – 149, $C_6H_{10}O_5^+$ массой 162, что указывает на наличие гликозидной связи между C_4 -атомом *n*-оксифенилпропановой структуры и C_1 -глюкозы, углерод-углеродной связи между α -углеродным атомом боковой цепи *n*-оксифенилпропановой структуры и C_5 -ксилозы, простой эфирной связи между β -углеродным атомом боковой цепи *n*-оксифенилпропановой структуры и C_3 -рамнозы.

На наличие в соединении V простой эфирной связи между α -углеродным атомом боковой цепи и *n*-оксифенилпропановой структуры и C_2 -ксилозы, β -углеродным атомом боковой цепи *n*-оксифенилпропановой структуры и C_4 -рамнозы, гликозидной связи между C_4 -углеродным атомом *n*-оксифенилпропановой структуры и C_4 -глюкозы, углерод-углеродной связи между C_5 -углеродным атомом *n*-оксифенилпропановой структуры и C_2 -ксилозы ука-

зывают пики ионов $C_5H_8O_5^+$ массой 148, $C_6H_{11}O_5^+$ – 163, $C_5H_9O_4^+$ – 133, $C_6H_{10}O_6$ – 178, $C_{14}H_{24}O_{11}^+$ – 368, $C_8H_{15}O_6^+$ массой 207.

При анализе спектров ЯМР ^{13}C выделенных соединений лигнина с углеводами из луба льна (табл. 2.6) учитывали данные, иложенные в литературе [16, 21–25, 27].

В спектре ЯМР ^{13}C соединения I наблюдается интенсивный сигнал в диапазоне 147,2 – 184,4 м. д., что характерно для ароматического соединения гваяцильного типа. Имеются сигналы, характерные для ароматических атомов углерода, связанные с атомом кислорода (соединения I–V) – 137–165 м. д.

Наличие сигнала 83,2 м. д. в спектре соединения I указывает на присутствие в нем простой эфирной связи между C-атомом в α -положении боковой цепи гваяцилпропановой структуры и C_3 -ксилозы.

В ЯМР ^{13}C -спектрах соединений I и II имеются сигналы, характерные для 4–0–1 связи между ксилозами 98,9 м. д. (соединение I) и 99,8 м. д. (соединение II).

В диапазоне 150,2–160,5 м. д. ЯМР ^{13}C -спектров соединений II–V наблюдаются интенсивные сигналы, характерные для ароматических соединений *n*-оксифенилпропаного типа.

Анализ ЯМР ^{13}C -спектра соединения II позволяет сделать вывод, что в нем имеется интенсивный сигнал в диапазоне 71–72 м. д., который относится к 4–0–1 связи между ксилозой и глюкозой.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений IV и V имеется уширенный сигнал гликозидной связи между C_4 -углеродным атомом *n*-оксибензилпропановой структуры и C_1 -глюкозы – 145 м. д. (соединение IV) а также между C_4 -углеродным атомом и C_4 -глюкозы – 140,8 м. д. (соединение V).

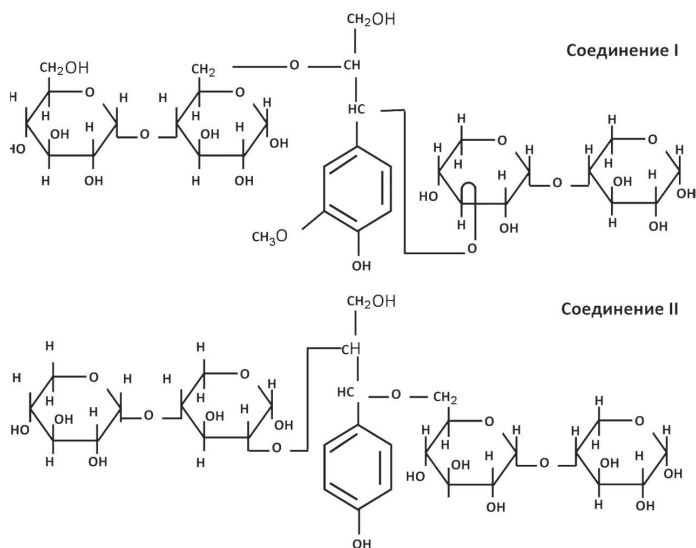
Следовательно, на основе анализа спектров ЯМР ^{13}C (табл. 2.6) обнаруженные сигналы позволили подтвердить строение соединений I–V.

Анализ УФ-спектров, записанных с добавками ионизирующих и комплексообразующих реагентов, позволил установить место присоединения углеводов к фенилпропановой и *n*-оксибензилпропановой структурам. УФ-спектры соединений I–V имеют максимум поглощения при 280–285 мкм и слабее при 225–330 мкм. Под действием ацетата натрия в УФ-спектре наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую часть спектра на

20 ммк, что характерно для соединений I–III, содержащих свободную ОН-группу при C_4 -углеродном атоме (гваяцилпропановая структура соединения I и *n*-оксифенилпропановые структуры соединения II и III). Наоборот, под действием реагента $AlCl_3$ максимум поглощения в УФ-спектре не смещается, что указывает на гликозидирование фенольного гидроксила *n*-оксибензилпропановой структуры соединений IV и V.

В ИК-спектре соединения III имеется интенсивная полоса поглощения при 1670 см^{-1} , характерная для сложноэфирной группы, которая отсутствует в ИК-спектрах соединений I, II, IV и V. Отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения соединений I–III при 1020 см^{-1} (характерной для ν -CO-группы CH_2OH -глюкозы) также указывает на то, что остаток глюкозы связан с ее первичным гидроксилом при C_6 -глюкозы (в ИК-спектрах соединений IV и V указанная полоса отсутствует).

На основании полученных данных по элементному составу соединений I–V, определению $t_{пл}$ закристиллизовавшихся соединений, масс-спектрометрии, ЯМР ^{13}C - и УФ-спектроскопии нами идентифицированы соединения лигнина с углеводами, представленными на рис. 2.2.



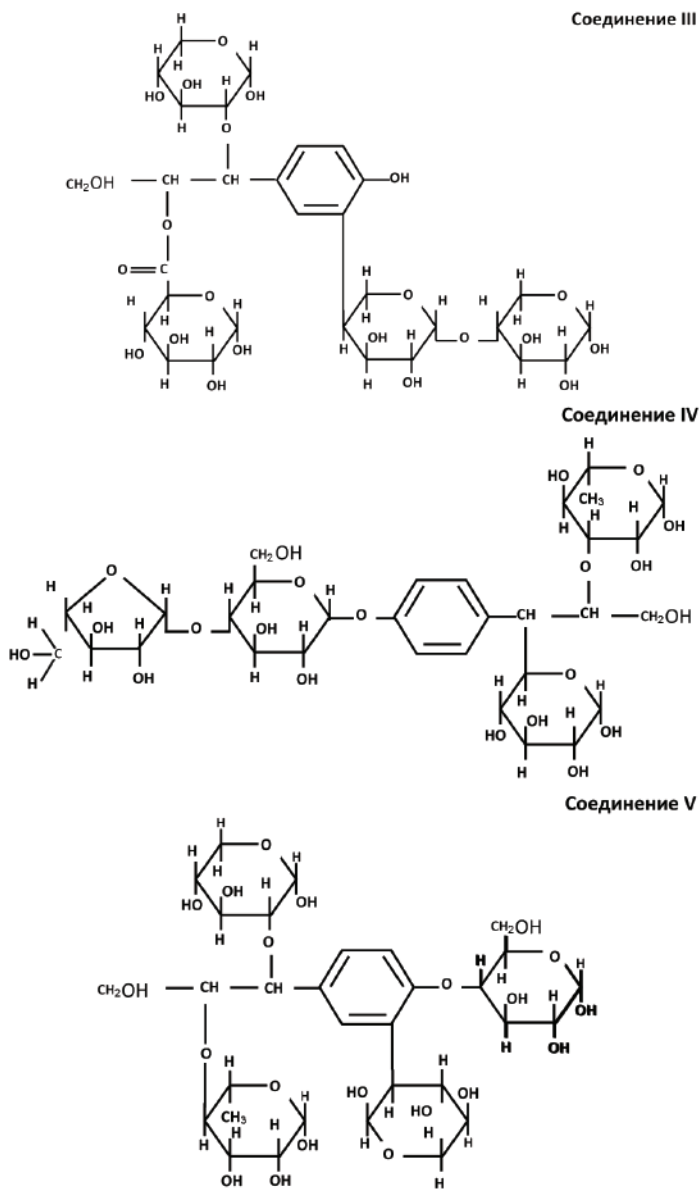


Рис. 2.2. Формулы идентифицированных соединений лигнина с углеводами из луба льна

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКЦИИ ЛЬНА И ЕГО ОТХОДОВ

3.1. Использование костры и низкосортного короткого волокна

В настоящее время около 60–65 % льняной костры сжигается в котельных льнозаводов, а значительная часть ее остается неиспользованной, скапливается на территориях предприятий и является источником пожараоопасности и экологического загрязнения [1–5]. В связи с этим важное значение имеет углубленная переработка отходов в разнообразные продукты, необходимые народному хозяйству.

Сейчас внимание потребителей обращено к льняному семени из-за его благотворительного влияния на организм человека. Оно улучшает здоровье людей, так как в семени льна содержатся природные лигнины. На рынке продовольственных товаров льняное семя может быть представлено в виде полноценного зерна или льняной продукции, в частности муки (табл. 3.1), которая предназначена для использования в хлебобулочной и кондитерской промышленности, а также для реализации населению.

Таблица 3.1. Физико-химические свойства, пищевая и энергетическая ценность льняной, соевой и пшеничной муки

Мука	Мас- совая доля влаги, %	Золь- ность, %	Цвет	Содержание, %					Энерге- тическая цен- ность, кал.
				белка	жира	угле- водов	пищевых волокон		
общее	раство- римых								
Соевая необезжи- ренная	9,0	4,7	Светло- желтый	38,5	20,0	25,0	2,6	—	429
Соевая полуобез- жиренная	9,0	5,2	Светло- желтый	40,5	8,5	31,0	2,9	—	344

Мука	Мас- совая доля влаги, %	Золь- ность, %	Цвет	Содержание, %					Энерге- тическая цен- ность, кал
				белка	жира	угле- водов	пищевых волокон		
							общее	раство- римых	
Льняная необезжи- ренная	10,0	3,5	От светло- серого до коричне- вого	20,0	40,0	30,0	25,0	2,74	507
Льняная полуобез- жиренная	10,0	3,95	От светло- серого до коричне- вого	28,0	5,0	40,0	29,0	1,72	305
Пшеничная 1-го сорта	14,0	0,7	Белый	10,6	1,3	73,2	—	—	329

Оптимальное сочетание льняной муки с пшеничной для дрожжевого теста – 10–15 % от массы пшеничной муки, для бездрожжевого – до 20 %. Испеченные с добавлением льняной муки сдобные булки, кексы, печенье и другие изделия приобретают ореховый привкус и хрустящую корочку. При этом они содержат полезные для здоровья человека фитоэстрогены, полиненасыщенные жирные кислоты, микро- и макроэлементы.

В рамках областной целевой программы в России («Тверь-хлебпром») были проведены пробные производственные выпечки хлебобулочных изделий с заменой части пшеничной и ржаной муки на льняную [6]. Полученные хлебобулочные изделия с добавлением льняной муки отличались высокими потребительскими свойствами – равномерной золотистой окраской корок, хорошим объемом, пропеченным золотистым мякишем, приятным запахом и вкусом, не черствели более длительное время. Кроме того, использование льняной муки дает возможность выпекать изделия без дополнительного использования жиров. По результатам выпечки изделий были разработаны технические условия (ТУ 9290–001–47022121–04) «Мука льняная». Для улучшения здоровья населения в Германии ежегодно добавляется в хлеб около 60 тыс. т льняных семян. Расширяются и другие направления его использования [7].

Таким образом, предложенный новый продукт (мука льняная) обладает лечебным действием, приятным вкусом, что указывает на то, что это полноценный продукт, остро необходимый в любом возрасте, который при доработанной технологии следует внедрить в производство для выпечки изделий.

Широко известна биоконверсия целлюлозосодержащих субстратов микроорганизмами для получения белковых веществ, глюкозы, органических кислот и метана. Для использования в качестве кормов растительное сырье как источник целлюлозы, обогащенной белком, выращивают на промышленных отходах [8, 9]. Целесообразность внедрения технологии получения таких кормов может быть обоснована технико-экономическими показателями и результатами зоотехнических и медикобиологических испытаний.

Отходы первичной переработки льна (костра, отходы трепания) отвечают высоким экологическим требованиям при их использовании для получения теплоизоляционных строительных материалов. Костру следует использовать в качестве топлива для выработки тепловой и электрической энергии, удобрения сельскохозяйственных культур, производства строительных изделий. Полученный из костры сорбент пригоден для очистки воды, масел и даже воздуха. Как известно, на всех льнозаводах республики имеются котельные, в которых установлены 164 котла разных марок и производителей. Основным источником топлива является отход переработанной тресты – костра.

Некоторые исследователи считают, что энергетически более выгодно биоконверсия растительной массы не в микробную биомассу, а в этанол (биотопливо) [10, 11]. Имеются автомобильные двигатели, работающие на 95 %-ном этаноле. Несмотря на то что производство спирта из микроорганизмов целлюлозосодержащего сырья более энергоемко, чем из глюкозо- и крахмалсодержащего сырья, в ряде стран это направление считают перспективным [12]. Определенный практический интерес представляет получение из целлюлозосодержащего сырья органических кислот: уксусной, масляной и др. [9]. В литературных источниках [13] имеются данные о возможности использования костры для получения фурфурола, имеющего важное значение для изготовления пластмасс.

Из древесины льна (костры) возможно получение активированных углей, так как у таких сорбентов важную роль играет морфологическая структура исходных растительных продуктов. При этом важное значение в связи с возрастающим объемом потребления энергии имеет создание энергосберегающих технологий [14].

Костра, а также низкосортное короткое волокно по содержанию целлюлозы наиболее пригодны для изготовления целлюлозы и полуцеллюлозы, используемых в производстве бумаги и картона [15–17].

Для получения целлюлозы использовали льняную солому льна-кудряша [18] и льна-долгунца [19], а также костру [20]. Однако режим по использованию костры для получения волокнистых полуфабрикатов не был основательно отработан. В начале 60-х годов XX в. появились работы [21, 22], в которых описаны результаты исследований по использованию короткого волокна, остающегося после вытряски костры. Полученный после щелочных варок такой волокнистый полуфабрикат (целлюлоза) оказался пригодным для химической переработки с целью получения этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и высокого качества бумаги. В одном из исследований [21] не предусмотрено использование костры для получения волокнистых полуфабрикатов, в то время как костра составляет 60–70 % от массы перерабатываемого сырья.

Следует заметить, что часть льняной соломы в зависимости от погодных условий остается неубранной, тогда как она пригодна для получения бумаги и картона.

Изысканию путей рационального использования отходов льна были посвящены и другие работы [18–20]. Однако технические решения технологий по получению волокнистых полуфабрикатов, позволяющие улучшить качественные характеристики целевого продукта, окончательно не разработаны.

Анализ литературных источников показывает, что накопление способов использования костры обусловлено выращиванием на ней различных микроорганизмов с целью получения кормовых добавок для животных и ценных органических соединений (этилового спирта, органических кислот). Важнейшим направлением использования костры является производство из

нее бумаги и картона. Эта проблема требует дальнейшей разработки технологий. На рис. 3.1 представлены пути использования костры в народном хозяйстве.

В литературе имеется мало данных по котонизации. Процесс котонизации короткого волокна льна требует дальнейших исследований из-за его перспективности. При этом должна быть разработана энергосберегающая и ресурсосберегающая технология котонизации волокна, а сам процесс котонизации должен быть выгоден экономически.

В отношении производства расщепленного волокна типа ваты следует заметить, что имеются некоторые литературные данные [23, 24], однако основательно процесс не отработан. Нет экономической оценки способа, его экологической безопасности. Следует основательно разработать и отработать технологию получения такого волокна. Следует заметить, что одним из перспективных способов получения котонизированного волокна является предварительная обработка низкокачественного короткого волокна химическими реагентами, позволяющими разрушить связь между пектиновыми веществами и в результате получать каче-



Рис. 3.1. Пути использования костры в народном хозяйстве

ственное волокно, пригодное для получения различных ценных высококачественных изделий (рис. 3.2).

В отличие от Республики Беларусь развитие легкой промышленности в России имеет свои особенности. Рынок легкой промышленности оценивается там в размере 1 трлн российских рублей. Доля российских товаров – 20 %. Более 60 % продукции завозится и производится с нарушениями действующего законодательства Российской Федерации.

Ежегодно в России собирают порядка 150 тыс. т тресты, из которых 75 % биологической массы льняного стебля составляет костра. Недостатки в обработке тресты приводят к тому, что доля короткого волокна в объемах льноволокна составляет 75–78 %.

Оценка основных причин сложившейся финансово-экономической ситуации показала, что в льняном комплексе функционирует большое число финансово и организационно слабых предприятий, не способных решать сложные задачи в условиях развивающейся рыночной экономики. Они не могут в одиночку успешно решать вопросы обновления основных фондов, углубленного маркетинга, устойчивого обеспечения сырьевыми и топливно-энергетическими ресурсами, создания товаропроводящей сети для сбыта готовой продукции, кадрового обеспечения и реформирования предприятий.



Рис. 3.2. Пути использования длинного и короткого волокна в народном хозяйстве

Очевидно, что оптимальным решением перечисленных выше задач может служить объединение предприятий в макроэкономические структуры типа компаний, корпораций, финансово-промышленных групп. Такие системы характеризуются совместным функционированием различных по сферам деятельности хозяйственных субъектов, предприятий, банков, фондов, домов торговли, оптовых товарно-сырьевых баз и т. д., связь между которыми осуществляется в соответствии с договорами между ними и аппаратом управления посредством перекрестного владения акционерным капиталом.

Представляется необходимым в льноперерабатывающем секторе легкой промышленности создать объединения по технологической цепочке поле – товаропроводящая сеть, которые включали бы в себя льносеющие хозяйства, льнозаводы, льнокомбинаты, швейные и трикотажные фирмы, научно-исследовательские структуры, оптовые базы, магазины, банки и т. д. При этом важное значение следует уделить углубленной переработке льняной продукции.

Как известно, элементарные волокна льна длиннее хлопковых, но линейная плотность элементарных волокон хлопка меньше. Чтобы льняное волокно по показателям основных параметров было близко к хлопковому, его следует подвергать процессу котонизации (расщеплению на более мелкие волокна) и получать котонин.

При смешивании льняного котонина с хлопковым, вискозой, шерстью и другими компонентами можно изготовить бытовые, костюмные и бельевые ткани с хорошим внешним видом, повышенной несминаемостью, с сохранением гигиенических свойств льна.

Важным направлением в использовании котонизированного волокна является его применение в производстве мебельной и одежной ваты. В результате этого изделия из льняной ваты будут обладать высокими антистатическими свойствами, достаточной влагоемкостью и воздухопроводимостью. Причем их утилизация не потребует специальных мер, что имеет особое значение с точки зрения экологической безопасности.

Для расширения объемов использования короткого волокна и ассортимента выпускаемой продукции, улучшения ее качества планируется производство пряжи сухим прядением короткого волокна льна.

Производство более качественной пряжи из короткого льняного волокна позволит использовать ее для получения как технического, так и бытового ассортимента продукции (мебельных, декоративных, полотенечных и одежных тканей). Это уменьшит себестоимость данной продукции за счет использования более дешевого короткого волокна. Например, использование короткого котонизированного волокна (№ 3) взамен длинного (№ 10) для получения тканей позволит экономить около 400 долл. США на тонне сырья.

Для медицинских целей более целесообразно использовать натуральные льняные изделия, ткани, вату, нетканое волокно и перевязочные материалы.

Важное значение приобретает производство упаковочной пряжи и технического льняного шпагата, а также теплоизоляционных материалов для строительства зданий экологического назначения (детские сады, школы, санаторно-курортные и оздоровительные сооружения).

Существенной характеристикой используемых утеплителей являются их звукоизоляционные свойства для перекрытий и межкомнатных перегородок.

В УП «Научно-исследовательский институт строительных материалов» был разработан состав связующего, который успешно может быть использован для замены крахмального при получении водостойких теплоизоляционных изделий.

Использование разработанного связующего для получения костровых плит было апробировано в ПО «Оршастройматериалы». Результаты проведенных работ подтвердили возможность получения теплоизоляционных изделий из льняного волокна и связующего.

Разработка технологий по получению различных изделий из продукции глубокой переработки льна должна развиваться. Поэтому необходимо расширять направления по глубокой переработке льна. В литературе [7] имеются данные по использованию не только основных видов продукции льна (волокна и льняного семени), но и других (костра и т. д.) (рис. 3.3).

Положительным фактором является использование волокон льна в автомобильной промышленности Европы. При этом в структуре их потребления доля льна возрастает до 70 %. По прогнозным

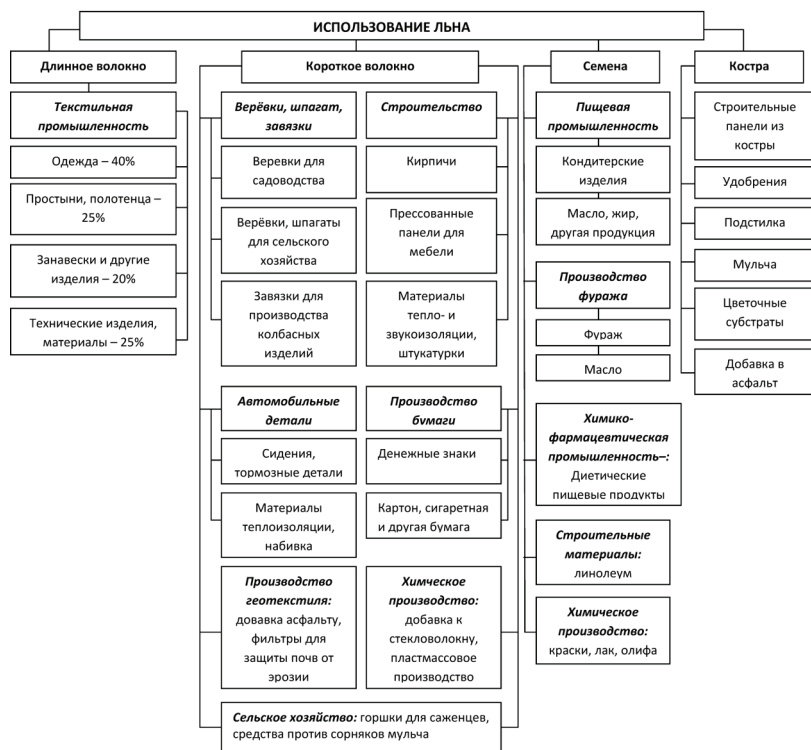


Рис. 3.3. Использование продукции из льна

данным, в автомобилестроении стран ЕС увеличивается использование лубяных волокон, которое превысит 100 тыс. т [25].

Льняное волокно и его отходы производства широко используются за рубежом в различных отраслях, например в легкой промышленности, машиностроении, оборонной, пищевой, бумажной (взамен древесины) промышленности; в сельском хозяйстве (удобрения, горшочки для рассады); строительстве (изоляционные и строительные материалы, кровля); в медицине (медицинская одежда, перевязочные материалы, вата, нити и т. п.); в коммунальном хозяйстве и т. д. Основное значение глубокой переработки льна заключается в использовании всего того, что образуется на льнозаводах после получения волокна, для создания полезных продуктов и изделий.

3.2. О направлениях использования льна

Как известно, в процессе механической обработки тресты на предприятиях (льнозаводах) по первичной обработке льна получается основная продукция – длинное льняное волокно. Одновременно при этом образуется побочное льняное сырье – отходы трепания, содержащие льняное волокно, костру, растительные остатки, распыленный почвенный грунт. Из отходов трепания вырабатывается короткое техническое волокно (кудель). Важные направления по использованию продуктов льна представлены на рис. 3.3.

По зарубежным данным [7], обивка салона автомобиля волокнистым материалом позволяет создать микроклимат с соответствующей влажностью и теплоизоляцию, существенно уменьшить уровень шума, поглощать вибрацию. Низкая масса композитов на основе натуральных волокон уменьшает массу всей машины, что способствует снижению расхода топлива и ограничивает эмиссию выхлопных газов в окружающую среду.

Полимеры натурального происхождения также можно использовать как добавку к синтетическим, термопластичным полимерам – полиолефинам для получения биологически разлагаемых материалов, перерабатываемых при помощи плавления для производства упаковок.

Дешевая сырьевая база в сочетании с новыми технологиями, оборудованием, практически неограниченным спросом на продукцию создадут предпосылки для бизнеса.

Широкие возможности применения композитов в строительстве и машиностроении позволяют широко использовать их в указанных целях. Это даст возможность расширить их область применения (или даже использовать в определенных целях) для уменьшения потенциальной опасности возгорания.

Таким образом, производство продукции машиностроения предполагает использование непрямого льняного волокна № 2, получаемого при обработке тресты и обескостривании пакли. При этом также необходимо использовать отходы льнопрядильных фабрик и льнокомбинатов (прядмое волокно использовать только для производства тканей).

Натуральные волокна имеют положительные и отрицательные свойства.

Положительные свойства волокон следующие:

1) натуральные волокна как экологический материал благоприятны для естественной среды в каждой фазе производства, промышленной переработки и утилизации; 2) композиты с добавкой натуральных волокон более эластичны, чем с добавкой стекло- или углеродного волокна, во время их растрескивания не возникает острых краев и не выделяется токсичная пыль; 3) плотность натуральных волокон ниже, чем стекловолокна, поэтому масса композитов на 30–40 % ниже при тех же самых свойствах; 4) цена композитов на основе натуральных волокон в 2–3 раза ниже, чем композитов со стекловолокном; 5) добавка натуральных волокон уменьшает шум и механическую вибрацию, что имеет определенное значение для автомобильной промышленности.

Отрицательные свойства натуральных волокон следующие:

1) качество натуральных растительных волокон и эффективность их производства зависят от погодных условий и технологий, используемых в сельском хозяйстве; 2) перед промышленной переработкой натуральных волокон необходима сушка; 3) под влиянием влажности возможно изменение свойств и размеров полимерных композитов, укрепленных натуральными волокнами; 4) плохое связывание натуральных волокон с полимерами вызывает необходимость обработки и применения адгезионных добавок, а также химической модификации этих волокон.

3.3. Технология изготовления интерьера салона автомобиля

При замене стекловолокна натуральными волокнами в полипропиленовых элементах машин позволяет на 30–40 % снизить их массу при неизменных механических свойствах. По эксплуатационным свойствам биологические композиты превосходят материалы, изготовленные с использованием стекловолокна или синтетических нитей, менее отрицательно оказывая влияние на окружающую среду при их применении.

При использовании натуральных волокон получают ковровые или листовые маты, сформированные на 100 % из натураль-

ных волокон либо в смеси с искусственными волокнами (доля натуральных волокон не более 50 %). Суть изготовления ковровых матов заключается в том, что используется малоценное льняное волокно № 2, модифицированное по длине до размера 60–80 мм, либо однотипное штапелированное волокно до этих же размеров, полученное переработкой льняной соломы путем ее разрыва на специальных барабанных машинах.

Ковровые маты изготавливают по аналогии с процессом производства иглопробивного материала. Достоинство этого материала в том, что он растягивается при формовке, а повышение жесткости конечного изделия зависит от толщины исходного мата. В качестве связующего вещества используют крахмал, а для предохранения от гниения добавляют соли бора.

Таким образом, производство ковровых матов предполагает разработку технологического процесса и использование соответствующего оборудования (путем его подбора) с целью получения их в соответствии с технологическими требованиями и экономией энергетических ресурсов.

3.4. Характеристика волокнистых полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги и выпуска иной льнопродукции

Для производства бумаги главным образом применяют волокна растительного происхождения, выделяемые из древесины хвойных и лиственных пород, из стеблей и луба однолетних растений, семенных коробочек и листьев некоторых растений.

Главной составной частью растительных волокон является целлюлоза, обладающая очень ценными свойствами для производства бумаги: высокой молекулярной массой, цепевидным строением молекул, фибриллярной структурой, высокими прочностью и стойкостью к воздействию различных химикатов и температуры, гидрофильностью и способностью набухать в воде.

Целлюлозные вторичные волокнистые материалы по сравнению с первичными отличаются друг от друга выходом из исходного растительного сырья, химическим составом, степенью поли-

меризации целлюлозы, прочностью, белизной, чистотой, а также структурой волокон [26–28].

Основные источники волокнистого сырья для получения полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги, следующие.

1. Древесина хвойных пород – ели, сосны, пихты и лиственницы, древесина лиственных пород – березы, осины, тополя, ольхи, бука, эвкалипта и других, а также их отходы.

2. Стебли однолетних растений – соломы злаков, кукурузы, тростника, а также многолетнего растения – бамбука. Волокна растений этой группы (за исключением бамбука) имеют небольшую длину и содержат клетки неволокнутого строения. Они используются в производстве бумаги в сочетании с длинноволокнистыми полуфабрикатами.

3. Лубяные волокна однолетних растений – льна, конопли, джута. Эти волокна отличаются большой длиной и высокой прочностью. Они используются для изготовления прочной беленой, реже небеленой целлюлозы.

4. Волокна семян хлопка и отходов хлопкового производства. Эти волокна имеют большую длину и высокое содержание целлюлозы. Применяются для изготовления беленой целлюлозы высокой белизны. Волокна хлопковых отходов значительно короче и больше загрязнены остатками семян.

5. Тряпье хлопчатобумажное, льняное и пеньковое. Оно используется для производства беленой тряпичной полумассы, реже для изготовления небеленой тряпичной полумассы. Отличается длинным волокном и высокой прочностью.

6. Волокна из листьев некоторых растений – манильской пеньки, сизаля, новозеландского льна.

7. Макулатура (старая бумага и обрезки).

Целлюлоза из хвойной древесины. Она состоит в основном из длинных волокон трохеид и содержит очень мало мелких прозенхимных клеток. Вследствие этого ее можно использовать как в композиции с коротковолокнистыми материалами (древесной массой, лиственной, соломенной, тростниковой целлюлозами), так и самостоятельно. Средняя длина волокон целлюлозы хвойной древесины колеблется от 2,4 до 3 мм (в зависимости от ее породы) и средняя ширина волокна составляет 35–45 мкм [26, 28].

Беленую сульфатную целлюлозу выпускают разных марок. Ее белизна в зависимости от назначения колеблется в пределах 81–90 % белого, разрывная длина – в пределах 7000–10 000 м, а сопротивление излому – 1500–4000 двойных перегибов [26, 29]. По физико-механическим показателям она находит широкое применение не только как заменитель сульфатной беленой целлюлозы в производстве белых видов бумаги, но и как компонент, повышающий физико-механические свойства бумаги при изготовлении ее из коротковолокнистых материалов (лиственной, тростниковой, соломенной или бамбуковой целлюлозы).

Целлюлоза из лиственной древесины. Средняя длина волокон лиственной древесины (с учетом паренхимных и сосудистых клеток) составляет лишь 0,8–1,2 мм, т. е. почти в 3 раза меньше, чем целлюлоза из хвойной древесины. Эта целлюлоза содержит большое количество пентозонов (8–30 %), поэтому быстро при размоле становится более жирной на ощупь. Полученная бумага из такой целлюлозы имеет сравнительно низкое сопротивление излому и раздиранию. Для получения бумаги ее применяют в композиции с длиноволокнистой хвойной целлюлозой.

Полуцеллюлоза и целлюлоза высокого выхода. Полуцеллюлоза – волокнистый полуфабрикат, получаемый полухимическим методом при термогидролитической обработке растительного сырья химикатами и последующим разделением волокон механическим размолом. Выход полуцеллюлозы 65–85 % (промежуточное значение между целлюлозой и механической массой). Такая масса особенно пригодна для производства тонких видов бумаги (папирсной, копировальной, конденсаторной и т. п.). Тряпичная полу-смесь из льнопенькового тряпья и сырцового волокна в композиции с беленой древесной целлюлозой пригодна также для производства высокосортных видов бумаги.

Древесная масса. Различают три основных вида древесной массы: белую, бурую и химическую [26, 28]. Древесная масса, получаемая методом растирания древесины на дефибрерах представляет собой смесь длинных (длиной 1–2 мм), коротких, но расщепленных фрагментов волокон длиной около 0,5 мм, пучков волокон и большого количества тонких и мелких волоконцев, при-

ближающихся по размерам к макрофибриллам (диаметром 0,4 мкм длиной от 10 до 200 мкм и выше). Средневзвешенная длина волокон древесной массы обычно находится в пределах 0,5–0,7 мм в зависимости от фракционного состава по размерам волокон. Разрывная длина отливок невысокая – 2000–3600 м (сопротивление раздиранию и излому очень низкое). Поэтому древесная масса применяется в производстве массовых видов бумаги только в сочетании с небеленой сульфатной целлюлозой, меньше – с беленой сульфитной и сульфатной целлюлозами.

Отходы первичной переработки льна можно успешно использовать для получения картона и массовых видов бумаги. Однако для получения бумаги с использованием костры и низкосортного короткого волокна необходим горячий размол полученной массы. Лист бумаги, полученный из неразмолотых волокнистых материалов, является низким по качеству, внешнему виду и физико-механическим показателям. Неразмолотые волокна обладают малой пластичностью, слабо развитой поверхностью и мало гидратированы, в результате чего плохо связываются друг с другом.

Цель размола волокнистых полуфабрикатов – подготовить волокнистый материал к отливу, придать ему определенную степень ориентации, сделать волокна гибкими, пластичными, увеличить их поверхность (фибрилляцией и набуханием), обеспечить лучший контакт и связь волокон в бумажном листе (придать ему прочность). При размоле необходимо также придать бумажному листу (путем укорочения, расщепления и фибрилляции волокна требуемой структуры) физические свойства: объемную массу, пухлость, пористость, впитывающую способность и др. Волокна льна, как и древесины, при размоле, проходя между ножами статора и ротора (размалывающего оборудования), зазор между которыми можно регулировать, подвергаются режущему действию кромкой ножей и укорачиваются или расщепляются в продольном направлении, раздавливаются торцевыми поверхностями ножей, расчесываются и фибриллируются.

Кроме режущего, раздавливающего и расчесывающего действия ножей волокно при размоле испытывает также их удар-

ное действие, гидравлическое сжатие и трение о стенки аппарата и друг о друга. Особенно сильные срезающие напряжения испытывают волокна растительного сырья в зазоре между размалывающими органами за счет градиента скорости даже без прямого действия режущих кромок ножей. Считается, что такие воздействия при разломе волокон являются главной причиной их фибрилляции.

Таким образом, размол существенно влияет на качество получаемой бумаги.

3.5. Использование отходов первичной переработки льна для производства высококачественной бумаги и упаковки

В настоящее время в Беларуси выращивается около 140–150 тыс. т льняной соломы. Лубоволокнистые растения (лен, конопля, кенаф и др., содержащие луб) – ценное сырье, пригодное для получения высококачественной бумаги и упаковки. Преимущество и особая ценность такого сырья перед древесиной в том, что оно содержит луб с очень прочной длинноволокнистой целлюлозой, а получаемое низкосортное короткое волокно пригодно для производства высококачественной бумаги и упаковки. При этом для производства такого волокнистого полуфабриката из низкосортного короткого волокна и низкокачественной льняной соломы исключается энергоемкая операция по приготовлению щепы.

Важным преимуществом целлюлозосодержащего сырья лубяных культур в отличие от древесного является то, что его можно выращивать ежегодно, тогда как для выращивания древесины требуются многие годы, прежде чем она станет пригодной для получения целлюлозы.

В США и Канаде перерабатывают некоторое количество соломы льна-кудряша для производства целлюлозы с целью получения филигранных и других тонких видов бумаги, требующей большей прочности. Такую целлюлозу также используют для получения качественной бумаги и даже денежных знаков [16, 30, 39, 62].

Лубоволокнистым растениям отводятся очень важная роль в сохранении леса нашей планеты, так как его площадь сокращается. Если до начала нашей эры имелось 6 млрд га леса, то в настоящее время их осталось около 4 млрд га. Причиной уменьшения площади леса во всех уголках планеты является потребность в его использовании в строительном деле, для производства бумаги, топлива. Альтернативой уменьшению рубки леса для получения волокнистых полуфабрикатов и других изделий является выращивание однолетних растений, к которому относится прежде всего лен. Лубяные культуры должны занять достойное место в экономике республики для производства волокнистых полуфабрикатов – целлюлозы, пригодной для производства высококачественной бумаги и упаковки.

С целью восполнения дефицита в волокнистых полуфабрикатах необходимо использовать отходы льна (низкокачественное короткое волокно), полученные при первичной переработке тресты на льнозаводах [1, 13, 17, 63].

Настоящая работа посвящена изучению качественных показателей целлюлозы, полученной из низкосортного короткого льняного волокна, с целью производства из него ценной бумаги и высококачественной упаковки.

Льноводство в сельском хозяйстве Беларуси традиционно занимает одно из ведущих мест, и его дальнейшее развитие позволяет восполнить вкладываемые инвестиции, создать современную технологическую базу и широкую номенклатуру способной к конкуренции продукции.

Как известно, в настоящее время при первичной переработке льна на льнозаводах получается как длинное, так и короткое волокно, а также костра. Причем костра и низкосортное короткое волокно являются отходами производства при переработке тресты льна. Из низкосортного короткого волокна целесообразно получать высококачественную бумагу и упаковку.

Ценным сырьем для получения волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы) могут быть бракованные солома льна и треста, отходы льнозаводов первичной переработки льна. К таким отходам относятся низкосортное короткое волокно, а также отходы котонина.

Прочесанное длинноволокнистое волокно идет на прядение. Короткие волокна, выделяемые при чесании вместе с кострой, называют очесом.

Соотношение выхода продукции льна из льносолумы в среднем находится в следующих пределах (на 100 кг воздушно сухой льняной соломы): длинного прядильного волокна 12,5 кг; короткого 2,0 кг; короткого непрядильного 3,0 кг; котонина материала и пакли 2,5 кг; костры 55,0 кг; потери при переработке 25,0 кг.

Таким образом, по волокнистости на единицу льносолумы содержится волокнистых материалов 20 % (длинных 12,5 %, коротких 7,5 %). В литературе [5, 17, 64, 66] имеются данные о содержании компонентов в стебле льна.

Содержание в полученной целлюлозе (после сульфатной варки низкокачественной льняной соломы и ее отбелки) составляющих ее компонентов представлено в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Содержание составляющих компонентов в целлюлозе

Содержание, %	Небеленая целлюлоза	Беленая целлюлоза
Азот	0,07	0,03
Зольность	3,05	1,12
α -Целлюлоза	—	86,45
Лигнин	1,74	—
Медное число	—	1,12

Полученные нами [1, 39, 63, 64] результаты о содержании целлюлозы в отходах первичной переработки льна, а также других компонентов в ней указывают на то, что они являются ценным сырьем в производстве целлюлозы, пригодной для получения высокого качества бумаги и упаковки.

Лигнин короткого волокна льна значительно легче поддается действию химических реагентов, чем древесина. Большая растворимость лигнина короткого низкосортного волокна льна в щелочи при натронной и сульфатной варках позволяет меньше расходовать активной щелочи и использовать более низкие температуры. Полученные результаты показывают, что выход целлюлозы из различных видов растительного сырья зависит от технологического режима ведения варки (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Параметры щелочных варок различного растительного сырья

Номер варки	Характеристика сырья	Температура, °С	Время подъема, мин	Время варки, мин	Расход NaOH, % к навеске	Выход целлюлозы, %
1	Низкосортное короткое волокно с содержанием 15 % костры	170	60	120	25	56,7
2	Чистое низкосортное короткое волокно	165	90	150	25	67,5
3	Еловая древесина	175	70	120	25	46,5

Из табл. 3.3 следует, что для щелочной варки различного целлюлозосодержащего сырья необходимо использовать различные режимы. Для варки еловой древесины необходима температура 175 °С. О влиянии различных режимов ведения щелочных варок древесины имеются данные в литературе [5, 29, 39, 67].

Проведенные исследования по отбелке целлюлозы, полученной в процессе варки низкосортного короткого волокна, показывают, что она может быть использована не только для производства высококачественной целлюлозы, но после соответствующей обработки и для получения оболочки для мясных продуктов. При отбелке варьировали температуру, время и концентрацию расходующихся химикатов. Отбелку проводили в несколько ступеней. При хлорировании концентрация волокна составляет 3 %, хлора – 3 % от массы волокна, продолжительность технологического процесса – 1 ч, температура отбелки – 25 °С. При щелочении концентрация волокна составляет 5 %, NaOH – 1 % от массы волокна, продолжительность процесса – 2 ч, температура отбелки – 75–80 °С. При отбелке гипохлоритом натрия концентрация волокна – 5 %, NaOCl – 1,5 % от массы волокна, продолжительность процесса – 2 ч, температура процесса – 50 °С. Отбелка перекисью водорода проводится при концентрации волокна 5 %, H₂O₂ – 1 % от массы волокна, продолжительности процесса – 2 ч, температуры процесса – 80 °С. Волокно облагораживали 1 %-ным раствором щелочи при температуре 90 °С в течение 1 ч.

Аналогично (при тех же условиях) отбеливали целлюлозу из еловой древесины при одинаковых условиях варки. Полученные результаты показывают, что целлюлоза из низкосортного волокна отбеливается лучше (белизна на 7–10 % выше). Это объясняется тем, что лигнин льна отличается химическим строением и является низкомолекулярным по сравнению с лигнином хвойной древесины (ели), а поэтому при отбелке удаляется легче.

Для получения целлюлозы низкосортное короткое волокно льна № 3 измельчали соломорезкой до 3–5 см. Варка производилась в лабораторном автоклаве емкостью 2 л натронным способом. Жидкостной модуль 1:4. По окончании варки содержимое автоклава выгружали в сцезу, а массу отделяли от черного щелока и промывали. Промытую массу (целлюлозу) помещали в ролл для размола и отбелки. Результаты натронных варок представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Данные о результатах натронных варок низкосортного короткого волокна.

Номер п/п	Данные для проведения варок	Полученные результаты
1	Взято волокна на варку, г	200
2	Влажность сырья, %	14,6
3	Жидкостной модуль	1:4
4	Расход активной щелочи, %	20,7
5	Продолжительность варки, ч	5
6	Температура варки, °С	160
7	Выход небеленой целлюлозы, %	52,4
8	Расход активного хлора к абсолютно сухой небеленой целлюлозы, %	3,5
9	Продолжительность отбелки, ч	4
10	Температура отбелки, °С	40
11	Выход абсолютно сухой беленой целлюлозы, %	47,2

Характеристика полученной натронной целлюлозы после отбелки представлена в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Физико-механические показатели беленых натронных целлюлоз, полученных из низкосортного короткого волокна льна

Показатель	Значение
Степень размола, °ШР	58
Концентрация массы при размоле, %	4
Разрывная длина, м	8270
Соппротивление излому (число двойных перегибов)	182
Удельное давление в ролле при размоле целлюлозной массы, кПа	300
Соппротивление продавливанию, кПа	197

Таким образом, результаты получения беленой натронной целлюлозы и ее физико-механические характеристики показывают, что она может быть использована для получения качественных бумаг и упаковки.

3.6. Получение волокнистых полуфабрикатов для производства бумаги и картона при углубленной переработке продукции льна

При повышенных температурах под действием раствора щелочи происходит разрушение лигнина и переход его в раствор [30–33]. При этом в процессе получения целлюлозы или полуцеллюлозы из костры, или низкосортного короткого волокна, или низкокачественной льняной соломы, или древесины при варке происходят аналогичные полимеризационные и поликонденсационные реакции лигнина. Процесс варки льняной костры в отличие от древесины и луба льна отличается более быстрым растворением лигнина и разрушением входящей в ее состав целлюлозы. Это объясняется тем, что целлюлоза древесной части лубоволокнистых растений, каким является лен, несколько отличается по химическому составу и морфологической структуре от древесной целлюлозы [17, 34–36]. Что касается реакций, протекающих при натриевой, сульфатной и моносulфитной варке растений, то они изложены подробно в работах [29, 30, 37–39].

Однако в литературе нет однозначных выводов о процессах, происходящих при щелочной делинификации растительного сырья, приводящего к увеличению молекулярной массы лигни-

на при его гидролизе. Одни исследователи объясняют увеличение молекулярной массы лигнина за счет протекания поликонденсации. Другие считают, что процессам роста молекулярной массы могут предшествовать окислительные реакции, приводящие к образованию хинонов, хинонометидов, хиноловых перекисей [37, 40, 41]. Это означает, что однозначные выводы о происходящих процессах при щелочной варке растительного сырья отсутствуют. При этом взгляды исследователей на природу сольволиза лигнина и ряда его деструктивных превращений не претерпели значительных изменений. Нет убедительных мнений о химизме реакций, происходящих в процессе щелочной варки растительного сырья.

Отбелка волокнистых полуфабрикатов из-за окислительного воздействия химикатов вызывает изменение их физико-механических свойств [38, 42, 43].

Анализ литературных данных показывает, что одной из необходимых задач, которые приходится решать при отбелке целлюлозы, полученной из костры, низкосортного короткого волокна и льняной соломы, является регулирование окислительного воздействия реагентов и достижение белого цвета конечного продукта. Этот вопрос требует сложной отработки условий, обеспечивающих создание волокнистого отбеленного полуфабриката с необходимыми физико-механическими свойствами. Химизм происходящих процессов при отбелке, применяемые химикаты, их концентрация изложены в работах [31, 44–46].

Результаты получения волокнистых полуфабрикатов из костры, смеси костры и низкосортного короткого льноволокна приведены и в других работах [1, 5, 16]. Для производства волокнистых полуфабрикатов из отходов льносоломы нами разработаны технологические режимы и установлен расход химикатов на варку [1, 5, 16] (табл. 3.6).

Для изучения качественных показателей целевого продукта проводили горячий размол полученной массы при температуре 75–80 °С на мельнице «Спрут Вальдрен» (ЦНИИБ) до 27–30° ШР. Отливки подсушивали и определяли их физико-механические показатели по ГОСТ 13525–1–79.

Таблица 3.6. Используемый целлюлозосодержащий материал, технологические режимы и расход химикатов на варку для получения волокнистых полуфабрикатов щелочным способом

Номер варки	Характеристика сырья	Режим варки			Состав варочного щелока	
		температура, °С	время подъема, мин	время варки, мин	расход NaOH, % к навеске сырья	сульфидность, %
1	Костра	170	120	120	25	25
2	Костра с добавлением короткого волокна, 4 %	170	90	120	25	25
3	Костра с добавлением короткого волокна, 10 %	170	90	120	25	20
4	Костра с добавлением короткого волокна, 15 %	170	90	120	25	25
5	Костра с добавлением короткого волокна, 30 %	170	120	120	25	25
6	Костра с добавлением 15 % пакли	170	120	120	25	20
7	Костра с добавлением 25 % пакли	170	120	120	25	25
8	Костра с добавлением 30 % пакли	170	90	120	25	—
9	Низкосортное короткое волокно с содержанием 15 % костры	170	90	90	25	20
10	100 %-ное низкосортное волокно	170	120	90	25	20
11	То же	170	120	120	25	—
12	То же	170	80	120	25	—

При отбелке варьировали температуру, время и концентрацию расходуемых химикатов. Отбелку проводили в несколько ступеней: обрабатывали хлором, раствором едкого натра, гипохлоритом, перекисью водорода и облагораживали раствором щелочи.

При хлорировании масса волокна составляла 3 % раствора, а хлора – 3 % от массы волокна, продолжительность процесса – 1 ч, температура отбелки – 20 °С. При щелочении масса волокна была 5 %, NaOH – 1 % от массы волокна, продолжительность процесса – 2 часа, температура отбелки – 75–80 °С. При отбелке

гипохлоритом натрия масса волокна составила 5 %, NaOCl – 1,5 % от массы волокна, продолжительность процесса – 2 ч, температура процесса – 45 °С. При отбелке перекисью водорода масса волокна составила 5 %, H_2O_2 – 0,8 % от массы волокна, продолжительность процесса – 2 ч, температура процесса – 70 °С. Облагораживали волокно 1 %-ным раствором щелочи при температуре 90 °С в течение 1 ч.

Результаты исследований показывают, что из костры можно получать волокнистые полуфабрикаты, пригодные для изготовления внутренних слоев картона. Разрывная длина полученного продукта 3480 и 3980 м. С добавлением в костру низкосортного короткого волокна или пакли качественные показатели получаемых волокнистых полуфабрикатов улучшаются: возрастают разрывная длина, число двойных перегибов, сопротивление продавливанию и раздиранию. Целлюлоза, полученная из низкосортного короткого волокна таким образом, содержала 15 % костры и имела разрывную длину 9820 и 9945 м, а число двойных перегибов – 1017 и 1284. При использовании для получения волокнистого полуфабриката чистого 100 %-ного низкосортного короткого волокна эти показатели были еще выше. Содержание лигнина в полученном продукте составляло от 2,5 до 3 %. Это свидетельствует о том, что целлюлоза, полученная натронной варкой 100 %-ного низкосортного короткого волокна, может быть использована не только для производства высококачественной бумаги, но и после соответствующей обработки для получения оболочки мясных продуктов.

3.7. Разработка новых технических условий на древесно-костровые плиты

С 1992 г. в Беларуси на пяти льнозаводах с цехами костроплит ежегодно выпускалось около 17 тыс. м³ такой продукции. В настоящее время в связи с падением производства этот показатель ниже, хотя налажен выпуск плит еще на одном заводе – Воложинском. Наиболее распространенными смолами, используемыми в цехах костроплит льнозаводов, являются карбамидоформальдегидные марки КФО, КФ-МТ-15 и др. Из них наиболее широко (около 50 %) распространена смола марки КФО.

Эта смола содержит 0,3–0,5 % свободного формальдегида, который выделяется как при прессовании, так и в последующей эксплуатации изделий. Выделяющийся формальдегид раздражает слизистые оболочки глаз и верхние дыхательные пути, вызывает общетоксичное и мутагенное воздействие. В связи с этим использование костроплит в сельском хозяйстве и промышленном строительстве в виде конструкционного материала для подобных помещений и складов ограничено.

В целях более безопасной эксплуатации внутри зданий и сооружений костроплит, полученных с использованием в качестве связующего карбаминоформальдегидных смол, а также для изготовления мебели необходимо использовать менее токсичные смолы. Выделение формальдегида и аммиака можно несколько уменьшить закрыванием пор костроплит. Для этого их облицовывают текстурной бумагой, древесным шпоном или покрывают масляными красками.

Для исследования режима прессования плит (костровых и древесно-костровых) с использованием новых вяжущих материалов были взяты смолы, выпускаемые в свое время химической промышленностью СССР: КФ-МТ-15 (ТУ 5-06-12-88) и КФ-МТ-БП (8-02-13-65-87). Эти смолы содержат всего 0,15 % свободного формальдегида.

При подборе и отработке режимов прессования костровых и древесно-костровых плит на новых связующих были использованы смолы с меньшим содержанием формальдегида. Они характеризуются высокими показателями вязкости, быстро желатинизируются, однако содержат больше формальдегида, что ухудшает качество плит.

Для отверждения смолы КФ-МТ-БП подбирали разные катализаторы, которые при минимальном расходе обеспечивают в короткое время превращение суспензии смолы в твердый полимер. В качестве катализаторов испытывали хлористый аммоний и серно-кислый аммоний или оба катализатора в смеси в количестве 0,25–2,5 % к массе смеси при температуре 120 °С. Влияние типа и количества катализатора на отверждение смолы КФ-МТ-БП представлено на рис. 3.4.

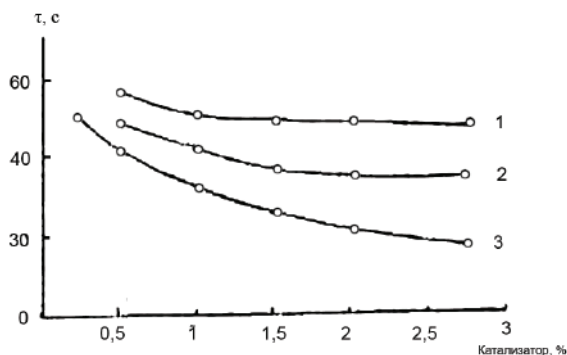


Рис 3.4. Влияние типа и количества катализатора на продолжительность отверждения смолы КФ-МТ-БП при разных температурах: 1 – хлористого аммония при 120 °С; 2 – хлористого аммония при 140 °С; 3 – сернистого аммония при 120 °С

Как следует из анализа, использование в качестве катализатора хлористого аммония влияет на продолжительность отверждения смолы (50–65 с). При внесении сернистого аммония продолжительность отверждения смолы составляет от 15 до 55 с. Однако очень быстрое ее отверждение (менее 40 с) влияет на качество костровых и древесно-костровых плит. Оптимальное количество сернистого аммония находится в пределах 0,25–0,40 % к массе смолы. Оптимальное количество хлористого аммония составляет 1,0–1,5 % к массе смолы.

О полноте отверждения смолы КФ-МТ-БП свидетельствует изменение содержания отвержденной части смолы (в зависимости от времени и температуры обработки). В табл. 3.7 приведены результаты исследований по отверждению смолы, содержащей 1,25 % хлористого аммония (температура 120–180 °С). Глубина поликонденсации смолы возрастает в зависимости от температуры и продолжительности ее отверждения. Наибольшая интенсивность поликонденсации смолы отмечается при 140 °С, продолжительность отверждения составляет 50–90 с. Это объясняет причину уменьшения содержания формальдегида в плитах с использованием указанной смолы.

Таблица 3.7. Отверждение смолы КФ-МТ-БП при температуре 120–180°C

Продолжительность отверждения, с	Величина сухого остатка, %, при температуре прессования, °C			
	120	140	160	180
20	82,2	80,2	60,1	54,0
30	79,4	78,4	57,3	51,4
40	77,1	75,3	56,0	50,3
50	72,0	64,4	54,5	49,4
70	68,4	63,0	53,1	48,7
90	66,2	62,4	—	48,4

Результаты проведенных исследований и анализ работы цехов костроплит льнозаводов позволили предложить наиболее оптимальную рецептуру состава костроплит, мас. %: костра льняная – 82,25–82,37, смола карбамидоформальдегидная – 10,14–10,17, хлористый аммоний – 0,10–0,15, технический парафин – 0,47–0,50, вода – остальное.

По сравнению с древесными костровые плиты обладают недостаточной прочностью, что сужает их область применения. С целью расширения области применения плит необходимо было повысить их физико-механические показатели.

Для повышения качества плит решено было использовать добавку к костре отходов древесины в виде опилок и стружек. На основании проведенных исследований определено следующее соотношение костры и древесных отходов: 40–50 % древесных отходов и 50–60 % костры. Предложены три рецептуры изготовления древесно-костровых плит:

1) древесные стружки или опилки, костра – 81,15 мас. %, смола карбамидоформальдегидная – 9,05, хлористый аммоний – 0,04, парафин технический – 0,41 мас. %, вода – остальное;

2) древесные стружки или опилки, костра – 80,15 мас. %, смола карбамидоформальдегидная – 9,05, хлористый аммоний – 0,035, парафин технический – 0,40 мас. %, вода – остальное;

3) древесные стружки или опилки, костра – 80,14 мас. %, смола карбамидоформальдегидная – 9,67, хлористый аммоний – 0,037, парафин технический – 0,41 мас. %, вода – остальное.

При использовании малотоксичных смол время отверждения плит несколько увеличивается. В связи с этим для уточнения отдельных параметров прессования плит с использованием новых вяжущих в цехе костроплит Кобринского льнозавода были проведены эксперименты с варьированием толщины костровых плит, продолжительности их выдерживания под давлением и температурного режима. В исследовании использовали костру влажностью не более 2 %. Давление пресса для экспериментов было принято постоянным и составляло 2500 кПа. Продолжительность прессования составляла 10–20 с/мм толщины плит. Получение экспериментальных плит проводили на оборудовании цеха костроплит, предназначенного для выпуска готовой продукции.

На Несвижском льнозаводе в цехе костроплит были определены качественные показатели костровых и древесно-костровых плит с глубоким теснением, а также необлицованных и облицованных текстурной бумагой и древесным шпоном. Указанные плиты были получены на оборудовании цеха костроплит Несвижского льнозавода, а затем было налажено их производство. По результатам испытаний были разработаны нормы качества новых древесно-костровых плит и расширена область их применения по новым техническим условиям [5, 61].

Таким образом, технология производства плит (костровых и древесно-костровых) на Кобринском и Несвижском льнозаводах по разработанной нами технологии показала целесообразность использования для этой цели малотоксичных карбамидоформальдегидных смол. Это позволяет получать практически менее токсичный материал и одновременно улучшать условия труда работающих, так как при прессовании выделяется значительно меньше формальдегида, уменьшается его содержание в плитах, что расширяет область их применения. На основании проведенных исследований разработана технология получения костровых и древесно-костровых плит с использованием малотоксичных смол, которая внедрена на шести льнозаводах Республики Беларусь.

Исходное сырье и материалы, используемые для технологии получения костровых и древесно-костровых плит с использованием малотоксичных смол:

костра – отходы переработки стланцевой тресты льна, отвечающие следующим требованиям: влажность – до 15 %, содержание волокна – до 5 %, содержание пыли – до 15 %;

смола карбамидоформальдегидная марки КТ-МТ-15, отвечающая требованиям ТУ 6–06–12–88;

аммоний хлористый технический, отвечающий требованиям ГОСТ 2081–73Е;

карбамид, отвечающий требованиям ГОСТ 2081–75Е;

парафин марки Т, отвечающий требованиям ГОСТ 23683–75Е «Парафины нефтяные твердые».

3.8. Разработка технологического регламента получения строительных материалов с использованием костры

Результаты исследования технологических параметров производства модифицированных костроплит, строительных блоков, органоминеральных удобрений и выращивания съедобных грибов с использованием костры, их отработка в условиях Дзержинского экспериментального льнозавода, а также изучение научно-технической и патентной литературы позволили разработать технологический регламент по комплексному использованию костры лубяных культур.

Для разработки технологического регламента получения строительных материалов использовали экспериментальную установку на Дзержинском льнозаводе (рис. 3.5). При этом изменяли соотношения наполнителя и связующего, влажность массы, поступающей в форму, время прессования изделия, температуру воздуха в сушилке, время вылежки изделия в естественных условиях.

Технологический процесс заключается в следующем. Костра пневмотранспортом поступает в бункер-наполнитель 1 для пропарки. В бункере 1 имеется патрубок с запорным вентилем для отвода образовавшейся воды. Из бункера-накопителя пропаренная костра через дозатор 2 поступает в смеситель 3.

Из бункера 4 вяжущее вещество через дозатор 7 поступает в смеситель 3. При необходимости в смесь добавляется вода из водопровода. В смеситель 3 при производстве блоков может добавляться карбамидоформальдегидная смола. После переме-

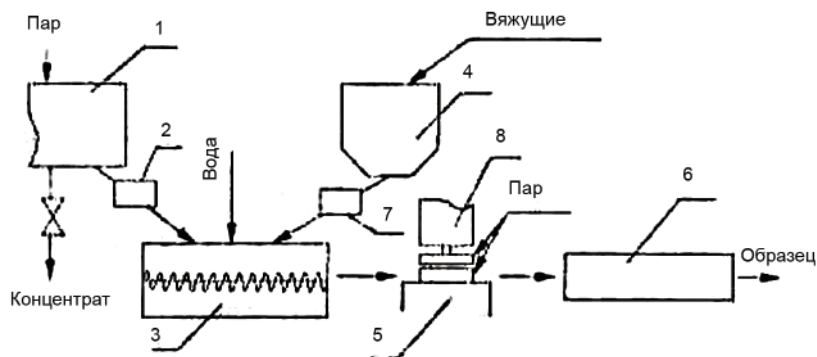


Рис 3.5. Схема опытной установки для получения строительных материалов с использованием костры льна: 1 – бункер для костры; 2 – дозатор костры; 3 – смеситель; 4 – бункер для вяжущего; 5 – пресс-форма; 6 – сушилка; 7 – дозатор вяжущего; 8 – пресс

шивания вяжущего и заполнителя костры получают смесь, которая поступает в пресс-форму 5. Размер формы $200 \times 200 \times 400$ мм, что определяется требованиями к термическому сопротивлению толщины стен 200 мм.

Для эксперимента использовали разработанные ранее составы: состав 2, но с использованием не корней, а костры льна, а также составы 14 и 26 [1]. Кроме того, для блочных утеплителей использовали следующие составы, мас. %: 1) костра – 43; строительный гипс – 25; гидролизный лигнин – 10; карбаминоформальдегидная смола – 12; отвердитель – 1 (от навески смолы); вода – остальное; 2) костра – 40; строительный гипс – 26; торф – 12; карбаминоформальдегидная смола – 12; отвердитель – 1 (от навески смолы); вода – остальное.

Качественные показатели полученных образцов представлены в табл. 3.8.

В пресс-форме смесь уплотняется с помощью прессового устройства. Полученное изделие вместе с пресс-формой подается в сушилку, где находится 3–4 ч при температуре $80\text{--}100$ °С для набора изделием расформовочной прочности. Затем изделие раскрывается и направляется на отделку в естественных условиях на 10–12 сут.

Таблица 3.8. Качественные показатели полученных образцов

Номер образца (состава)	Вид образца	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклов	Теплопроводимость, Вт/(м·К)	Сопротивление	
						сжатию, МПа	при изгибе, МПа
2	Блочный утеплитель	442	25	25	0,14	2,6	1,0
15	Строительный блок	563	11,5	28	0,21	2,8	1,1
16	Блочный утеплитель	410	24,7	31	0,12	2,5	0,8
I	Блочный утеплитель	480	23,2	25	0,19	2,6	0,7
II	Блочный утеплитель	460	22,7	24	0,14	2,5	0,75

Примечание. В экспериментах средние показатели технологических режимов следующие: температура при пропарке костры – 95 °С; влажность костры после пропарки – 175 %; влажность смеси, поступающей в пресс-форму, – 16 %; время загрузки пресс-формы – 5 мин; время прессования – 2 мин; время сушки полученного изделия – 4 ч; время вылежки образца в естественных условиях – 12 сут; температура воздуха в сушилке – 90 °С.

Технологические параметры производства строительных блоков

Температура пара, подаваемого в костронакопитель, °С	90–100
Влажность костры, поступающей в смеситель, %	150–200
Влажность массы, поступающей в пресс-форму, %	12–18
Время прессования, мин	1–2
Температура воздуха в сушилке, °С	80–100
Время сушки получаемого изделия, мин	180–240
Время вылежки образца в естественных условиях, сут	10–12

Для упрощения технологии получения строительных блоков с использованием костры, облегчения труда работающих и повышения производительности возможно использование виброформовочной машины. При этом полученная готовая смесь поступает в формы, имеющиеся на виброформировочной машине.

В Научно-исследовательском институте строительных материалов (НИИСМ) для изготовления стеновых блоков спроектирована и изготовлена виброформировочная машина, которая формирует одновременно четыре блока с тремя пустотами из любых составов смесей. Разработаны также чертежи на взаимозаменяемые матрицы и дополнительные вибровкладыши (пригрузы), которые монтируются на основной раме виброплощадки.

Конструкция вибромашины представляет собой цельносварную раму из швеллеров и угольников с габаритными размерами 960×915×1770 мм. На раме монтируются подвижные элементы — матрица, в которую производится загрузка смеси. Виброплощадка с вибратором и пуансонами при необходимости заменяются дополнительными вибровкладышами. Вопросами изготовления виброформовочной машины и получения чертежей владеет разработчик (г. Минск, НИИСМ).

Получение блоков на виброформовочной машине заключается в следующем. Вибромашину устанавливают в исходное положение на подготовительной площадке. Виброплощадка с пуансонами находится в крайнем верхнем положении. Матрица (форма) загружается строго дозированной порцией смеси, затем виброплощадка с пуансонами опускается в матрицу. После погружения пуансонов в смесь включается вибратор. Как только виброплощадка под действием вибрации опускается в крайнее нижнее положение, вибратор отключается. Включением кнопки «Подъем» поднимается виброплощадка, затем матрица, а блоки остаются на поддоне, который транспортируют в сушилку. При поднятии виброплощадки и матрицы в крайнее положение зазор между нижним обрезом матрицы и верхом отформованных блоков позволяет перекатить виброформовочную машину на новое место формовки. После этого цикл повторяется. В конце смены смесь в блоках набирает достаточную прочность для транспортировки в сушилку. Формирование блоков на вибромашине производится с немедленным их раскрытием. Цикл формирования составляет 3—4 мин. При этом в смену изготавливается 500 блоков. Набор прочности строительных блоков может происходить в естественных условиях при положительной температуре либо для ускорения — в сушилке.

По разработанной технологии можно изготовить стеновые блоки размерами 400×400×200 мм для мансардных одноквартирных жилых домов. Их можно использовать для строительства одноэтажных зданий с сухим и нормальным режимом эксплуатации. При расходе вяжущего 540–580 кг/м³ прочность на сжатие блоков через 28 сут с использованием костры составляет 2,5–2,8 МПа.

Обычно смесь, содержащая костру, после перемешивания имеет рыхлую структуру, что является недостатком и препятствует формированию геометрически правильных изделий по сравнению с формированием чисто бетонных смесей. Поэтому для получения качественных изделий с использованием костры необходимы особые режимы перемешивания и уплотнения смеси. Наиболее эффективные для арболитовых смесей (бетонов с использованием отходов растительных материалов) безопасные смесители спирально-вихревого действия марки СЕВ-ПТЛ-М. Пригодны также лопастные растворосмесители марки С-80 с горизонтально расположенным валом.

Очень важно, чтобы уже в процессе приготовления смеси происходило сближение частиц заполнителя, что позволит увеличить толщину насыпного слоя арболитовой смеси при формировании изделий.

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы.

1. Костра льна является ценным сырьем, пригодным для получения бумаги, картона, спирта, выращивания грибов, производства удобрения, строительных материалов и других ценных продуктов.

2. Углубленная переработка продукции льна позволит получать изделия, которые могут использоваться повышенным спросом: обои для стен, огнеустойчивые утеплители для домов и автомобилей, а также строительные материалы, волокно типа ваты, нити для прядения.

3. Исследования по использованию малотоксичных смол для получения костровых и древесно-костровых плит позволили разработать технологию производства и улучшить их качествен-

ные показатели. В результате возросли физико-механические показатели плит и снизилось содержание в них формальдегида, расширена их область применения.

4. По сравнению с древесными волокна льняной и пеньковой целлюлоз легко расщепляются и фибриллируются. Такая масса наиболее пригодна для производства тонких видов бумаг (папиросной, копировальной, конденсаторной и т. п.).

5. Исследованием бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов, полученных из костры и низкосортного короткого льняного волокна, установлено, что из них можно получать картон и массовые виды бумаг.

6. Костра может быть использована в качестве субстрата для выращивания съедобных грибов – вешенки.

7. Из льняного семени можно получать льняное масло, обладающее лекарственными свойствами. Его использование в пищу позволяет улучшать здоровье людей.

8. Важное значение имеет добавка льняной муки из семян льна для выпечки изделий, что позволяет улучшать вкусовые качества целевого продукта, который обладает целебными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

К гл. 1

1. **Никитин Н. И.** Химия древесины и целлюлозы. – М.; Л., 1962. – 710 с.
2. **Никитин В. М.** Лигнин. – М.: Гослесбумиздат, 1961 – 586 с.
3. **Грушников О. П., Елкин В.** Достижения и проблемы химии лигнина. – М., 1973. – 672 с.
4. **Nimz H.** Über zwei aldehydische aus fichten lignin // Chemish. Berichte. – 1967. – Bd. 100, N 1. – S. 148–153; Bd. 100, N 8. – S. 2633–2639.
5. **Freudenberg K., Neish F. C.** Constitution and biosynthesis of lignin. – Berlin-Heidenberg; New York: Springer- Verlag, 1968. – P. 82–97.
6. **Соболев М. А.** Химии льна и лубоволокнистых материалаов. – М.: Гизлегпром, 1963. – 142 с.
7. **Карпунин И. И., Мурашкевич Т. В.** Даследаванне экстрактыўных рэчываў лубу, драўніны і валакна льяняной соломы // Весці АНБССР. Сер. хім. навук. – 1991. – № 2. – С. 59–64.
8. **Карпунин И. И., Казакевич П. П., Перевозников В. Н.** О химическом составе льняной соломы и использовании отходов переработки льна. – Минск, 2003. – 82 с.
9. **Карпунин И. И.** Изучение химического состава льносоломы урожая 1982–1986 гг. // Технология и оборудование, экономика и охрана труда в промышленности первичной обработки лубяных культур. – Торжок; Минск, 1988. – С. 34–45.
10. **Карпунин И. И., Чернушок А. З., Ткаченко В. И.** Продолжительность процесса сокращения // Лен и конопля. – 1986. – № 6. – С. 31–32.
11. **Ткаченко В. И., Карпунин И. И., Чернушок А. З.** и др. Качество волокна и сроки созревания // Лен и конопля. – 1987. – № 1. – С. 27–28.
12. **Карпунин И. И.** Исследование химического состава соломы // Лен и конопля. – 1987. – № 5. – С. 45–46.
13. **Поиск** новых направлений использования отходов предприятий первичной обработки лубяных культур: отчет НИИПОЛВ по теме № 881202. – Минск, 1988. – 97 с.
14. **Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н.** Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. – М.: Экология, 1994. – Т.3. – 592 с.
15. **Яковлев М. С.** Анатомический метод в селекции льна // Применение к трудам по прикладной ботанике, генетике и селекции. – 1935. – Вып. 3, № 74. – С. 53–59.

16. **Магитт М. С.** Микроскопия лубяных растений. 3-е изд. – М.; Л., 1938. – 36 с.
17. **Магитт М. С.** Основы технической анатомии лубяных культур. 4-е изд. – М., 1948. – 96 с.
18. **Bowless B. G.** Preliminary observation on the fine-structure of flax fibers // Abstr. 5-th Cell. Meeting. Edinburg. – 1989. – P. 183–190.
19. **Лен-долгуец** / под ред. М. М. Труша. – М.: Колос, 1976. – 352 с.
20. **Сальников В. В., Агеева М. В., Юмашев В. Н.** и др. Ультразвуковой анализ лубяных волокон // Физиология растений. – 1993. – Т. 40. – С. 458–464.
21. **Goldshmid O.** Aqueous hydrolysis of the wood // TAPPI. – 1955. – Vol. 38. – P. 728–735.
22. **Карпунин И. И., Скриган А. И.** Исследование водных гидролизатов лигнина разновозрастной сосновой древесины. // Исследование природных и синтетических полимерных материалов и их использование. – Минск, 1970. – С. 19–25.
23. **Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П.** и др. О химическом составе углеводов водных предгидролизатов сосны // Журн. прикл. химии. – 1963. – Т. 36, № 7. – С. 1579–1583.
24. **Карпунин И. И.** Водный предгидролиз льносоломы // Журн. прикл. химии. – 1979. – № 6. – С. 1358–1363.
25. **Винокуров И. И.** Исследование глюкозидов некоторых видов ив. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1970. – 22 с.
26. **Карпунин И. И., Музыченко М. П.** Исследование химического состава продуктов превращения модельных соединений лигнина в условиях щелочной варки // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1996. – № 1. – С. 15–23.
27. **Adler E., Marton J.** Zur kenntnis der carbonylgruppen // Acta chem. Scand. – 1989. – Vol. 13, № 1. – P. 75–96.
28. **Карпунин И. И.** Нитробензольное окисление лигнина льняной соломы // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 10. – С. 2387–2389.
29. **Карпунин И. И., Мурашкевич Т. В.** Нитробензольное окисление лигнина луба и древесины льняной соломы // Химическая переработка древесины: межвуз. сб. науч. тр. – СПб., 1992. – С. 84–88.
30. **Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М., 1991. – 320 с.
31. **Pepper J. M., Baylis R. E., Adler E.** The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxan-water // Canad. Journ. chem. – 1959. – Vol. 37, N 8. – P. 1241–1248.
32. **Закис Г. Ф., Можейко Д. Н., Тельшева Г. М.** Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига, 1975. – 174 с.
33. **Leopold B.** Studies on lignin oxidations of wood from picea abies (L) Karst (Norway spruce) with nitrobenzene and alkali // Acta chem. Scand. – 1952. – Vol. 6, N 1. – P. 38–42.
34. **Карпунин И. И.** Нитробензольное окисление лигнина, выделенного из торфа // Химическая переработка древесины: межвуз. сб. науч. тр. – СПб., 1992. – С. 76–79.

35. **West E., MacIlnnes A. S., Hibbert H.** Studies on lignin and related compounds // Journ. Amer. Chem. soc. – 1943. – Vol. 65, N 6. – P. 1185–1187.
36. **Kulka M., Hibbert H.** Studies on lignin and related compounds // Journ. Amer. Chem. soc. – 1943. – Vol. 65, N 2. – P. 1180–1185.
37. **Карпунин И. И.** Этаноллиз лигнина луба и древесной части льняной соломы // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1993. – № 2. – С. 108–112.
38. **Карпунин И. И.** Выделение соединений из лигнина луба и древесины льняной соломы // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 4. – С. 12–19.
39. **Карпунин И. И., Скриган А. И.** Об изменениях лигнина на разных стадиях превращения сосновой древесины // Химия древесины. – Рига, 1975. – Вып. 4. – С. 101–109.
40. **Лигнины** (структура, свойства и реакции) / под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг / пер. с англ. – М.: Лесная пром-сть, 1975. – 632 с.
41. **Lenz B. L.** Estimation of content condensation structures in lignins by method magnetic resonans // TAPPI. – 1968. – Vol. 51, N 3. – P. 511–516.
42. **Пилипчук В. С., Пен Р. З., Шуфлядович В. И.** и др. Возможность изучения лигнина с помощью ИК-спектроскопии // Химия и использование лигнина. – Рига, 1974. – С. 134–139.
43. **Hergert H. L., Kurth E. F.** She infrared spectra of lignins and related compounds // Journ. Amer. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75, N 5. – P. 1622–1625.
44. **Michell A. J.** Infrared spectra of lignin model compounds and lignins from eucalyptus regnans // Austral. Journ. Chem. – 1966. – Vol. 19. – P. 2285–2291.
45. **Marton J., Adler E., Person K. I.** Carbonil groupe in lignins. I. Infrared absorption studies and examination of the volumetric borohydrite method // Acta chem. Scand. – 1961. – Vol. 5, N 2. – P. 384–389.
46. **Карпунин И. И.** О строении лигнина льна // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 1. – С. 110–112.
47. **Званский Б. В., Резников В. М.** Исследование препаратов диоксанлигнинов лубяной и древесной части льна // Химия древесины. – 1982. – № 4. – С. 43–47.
48. **Freudenberg K.** // Holzforschung. – 1964. – Vol. 18. – P. 166–170.
49. **Freudenberg K.** // Science. – 1965. – Vol. 148. – P. 595–600.
50. **Freudenberg K., Harkin Y. M.** // Holzforschung. – 1964. – Vol. 18. – P. 171–175.
51. **Карпунин И. И.** Научно-технические основы ресурсосберегающих экологически состоятельных технологий переработки растительного целлюлозосодержащего сырья: дис.... д-ра техн. наук / И. И. Карпунин. – Минск, 2004. – 318 с.

К гл. 2

1. **Никитин Н. И.** Химия древесины и целлюлозы. – М.; Л., 1962.
2. **Никитин В. М.** Лигнин. – М.: Гослесбумиздат, 1961.
3. **Грушников О. П., Елкин В. В.** Достижения и проблемы химии лигнина. – М., 1973.

4. Лигнины / под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвига; пер. с англ. – М., 1975.
5. Никитин В. М. Теоретические основы делигнификации. – М., 1981.
6. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина. – М.: Лес. пром-сть, 1964.
7. Bjorkman A. // Svensk Papperst. – 1957. – Vol. 60. – P. 329–335.
8. Бейнарт И. И., Ведерников Н. А., Громов В. С. и др. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии. – Рига: Зинатне, 1972.
9. Senju R., Ishikawa H. Chem Abstr. – 1952. – Vol. 46. – P. 8367.
10. Иванов В. И., Корнева Г. М., Сучкова Л. А. // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 156. – С. 1112–1116.
11. Simonson R. // Svensk Papperst. – 1967. – Vol. 70. – P. 695–698.
12. Simonson R. // Svensk Papperst. – 1969. – Vol. 72. – P. 735–740.
13. Hawley J. W., Norman A. G. // Ind. Eng. Chem. – 1932. – Vol. 24. – P. 1190–1193.
14. Kawamura J., Higuchi T. J. // Soc. Text. Cellulose Ind. Japan. – 1952. – № 9. – P. 157–161.
15. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголов В. П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лес. пром-сть, 1978.
16. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000.
17. Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А. и др. Химия углеводов. – М., Химия. 1967.
18. Jongh D. C. // Journ. Org. Chem. – 1965. – Vol. 30. – P. 453–456.
19. Jongh D. C. // Journ. Org. Chem. – 1965. – Vol. 30. – P. 1963–1967.
20. Jongh D. C. // Journ. Org. Chem. – 1964. – Vol. 86. – P. 3149–3154.
21. Drumond M., Aoyama M., Chen C. L. // Journ. Wood Chem and Technol. – 1989. – Vol. 9, N 4. – P. 421–441.
22. Pan D. R., Tai D. S., Chen C. L., Robert D. // Holzforschung. – 1990. – Bd.44, N 1. – S. 7–16.
23. Kilpelainen I. // Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A, II. Chemica. – 1994. – Vol. 255. – P. 1–32.
24. Chen C. L., Robert D. // Methods in Enzymology / W. A. Wood, S. T. Kellog – San Diego, 1988. – Vol. 161 (B), Ch. 15. – P. 137–174.
25. Kringstad K. P., Morck R. // Holzforschung. – 1983. – Bd. 37, N 5. – S. 237–244.
26. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. – М.: Лес. пром-сть, 1972.
27. Карпунин И. И., Козлов Н. Г., Горский Г. М. О природе лигноуглеводных комплексов льна. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 3. – С. 116–121.

К гл. 3

1. Карпунин И. И. Отходы предприятий переработки льна – сырье для получения волокнистых полуфабрикатов, пригодных для получения бумаги и картона: тез. докл. Весоюз. науч.-техн. совещания об опыте и проблемах производства бумаги и картона из полуфабрикатов высокого выхода. – Л., 1990. – С. 66–72.

2. **Поиск** новых направлений использования отходов предприятий первичной обработки лубяных культур: отчет НИИПОЛВ по теме № 881202. – Минск, 1988. – 97 с.

3. **Разработать** технологический регламент комплексной природоохранной утилизации костры льна, обеспечивающей повышение рентабельности производства на 3–5 %: отчет БелНИИльна № 1292. – Минск, 1992. – 36 с.

4. **Провести** производственную проверку утилизации отходов льна и определить качественные показатели продукции: отчет БелНИИльна по теме 2193. – Минск, 1993. – 42 с.

5. **Карпунин И. И.** Ресурсосберегающие и экологически состоятельные технологии переработки растительного целлюлозосодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Минск, 2004. – 42 с.

6. **Зубцов В. А., Осипова Л. Л., Антипова Н. В.** Новый конкурентноспособный продукт льноводства – мука льняная. – ТУ 9280–001–47022121–04.2 «Мука льняная».

7. **Ильина З. М.** и др. Проблемы и перспективы развития льноводства // Весці НАН Беларусі. Сер. аграр. навук. – 2006. – № 4. – С. 26–36.

8. **Закордонец Л. А.** и др. Биосинтез белка, аминокислот и жирных кислот фузариями // Микробиолог. журн. – 1986. – Т. 48, № 5. – С. 82–83.

9. **Лобанок А. Г.** и др. Микробный синтез на основе целлюлозы. – Минск.: Наука и техника, 1986. – 259 с.

10. **Бекер М. Е.** Трансформация продуктов фотосинтеза. – Рига, 1984. – 247 с.

11. **Минкевич И. П., Ерошин В. К.** Закономерности внутриклеточного материально энергетического баланса роста микроорганизмов // Успехи современной биологии. – 1976. – Т. 82, № 1. – С. 103–116.

12. **Покровская С. Ф.** О производстве спирта из целлюлозосодержащего сырья // Земледелие и растениеводство. – 1980. – № 9. – С. 9–16.

13. **Карпунин И. И., Казакевич. П. П., Перевозников В. Н.** О химическом составе льняной соломы и использовании отходов переработки льна. – Минск, 2003. – 82 с.

14. **Березовский Н. И., Березовский С. Н., Костюкевич Е. К.** Технология энергосбережения. – Минск: БИП-С ПЛЮС, 2007. – 152 с.

15. **Карпунин, И. И., Жидко Л. А.** О получении волокнистого полуфабриката для производства бумаги и картона из отходов предприятия первичной переработки льна // Перспективная технология, новая техника и организация труда в первичной обработке льна. – Торжок; Минск, 1989. – С. 47–58.

16. **Карпунин И. И.** Отходы переработки льна – ценное сырье для производства бумаги и картона // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 7. – С. 40–43.

17. **Карпунин И. И., Казакевич. П. П.** Влияние стадий роста и погодных условий на переработку и химический состав льна. – Минск, 2007. – 76 с.

18. **Хинчин Я. Г., Розенберг Н. А.** Об использовании соломы льна-кудряша в бумажной промышленности // Бум. пром-сть. – 1930. – Т. 9, № 7. – С. 23–28.

19. **Робинов М. Я.** Применение соломы льна-долгунца и отходов заводов первичной обработки льна и также катонинных отходов в бумажной промышленности // Тр. ЦНИИБ. – 1935. – В. 17. – С. 203–223.

20. **Чуистов В. М.** Об использовании льняной и конопляной костры в бумажной промышленности // Бум. пром-сть. – 1940. – Т. 18, № 12. – С. 43–62.
21. **Дербенцов Ф. Ф., Шишко А. М., Дербенцова М. А.** Получение целлюлозы из закостренных волокнистых отходов льнозаводов // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1960. – № 3. – С. 51–60.
22. **Скриган А. И., Беленькая Т. В., Шишко А. М., Дайнеко З. И.** Комплексное использование льняной костры // Пром-сть Белоруссии. – 1962. – № 7. – С. 52–53.
23. **Хрол Ю. С.** Делигнификация древесины азотной кислотой и свойства целлюлозы: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Рига, 1991. – 48 с.
24. **Шишенок М. В., Шадрина В. И.** Выделение ваты из льняных волокон посредством азотной кислоты // Журн. приклад. химии. – 2006. – Т. 79, вып. 9. – С. 1958–1961.
25. **Артемов А. В.** // Текстильная пром-сть. – 2004. – № 5. – С. 60–62.
26. **Иванов С. Н.** Технология бумаги. – М.: Лесн. пром-сть., 1970. – 696 с.
27. **Фрей-Висслинг А.** Общая структура волокон: основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – С. 9–13.
28. **Ласкеев П. Х.** Производство древесной массы. – М.: Лесн. пром-сть, 1967.
29. **Непенин Ю. Н.** Технология целлюлозы. – М.: Гослесбумиздат, 1963. – Т. 2. – 936 с.
30. **Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н.** Очистка, сушка и отбелка целлюлозы, прочие способы производства целлюлозы. – М.: Экология, 1994. – Т. 3 – 592 с.
31. **Лигнины** (структура, свойства и реакции) / под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг; пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.
32. **Никитин В. М.** Теоретические основы делигнификации. – М., 1981. – 296 с.
33. **Грушников О. П., Елкин В.** Достижения и проблемы химии лигнина. – М., 1973. – 672 с.
34. **Магит М. С.** Основы технической анатомии лубяных культур. 4-е изд. – М., 1948. – 96 с.
35. **Лен-долгунец** / под ред. М. М. Труша. – М.: Колос, 1976. – 352 с.
36. **Bowless B. G.** Preliminary observation on the fine-structure of flax fibers // Abstr. 5-th Cell. Meeting. – Edinburg, 1989. – P. 183–190.
37. **Непенин Ю. Н.** Повышение выхода целлюлозы при сульфатной варке // Новое в производство сульфатной целлюлозы: тез. семинара. – Братск, 1970. – С. 17–21.
38. **Аким Г. Л.** Кислородно-щелочная отбелка целлюлозы: дис. ... д-ра техн. наук. – Л., 1977. – 606 с.
39. **Непенин Ю. Н.** Производство сульфатной целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – Т. 2. – 599 с.
40. **Богомолов Б. Д.** Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М., 1973. – 398 с.
41. **Суревич В., Вандельт П., Моджиевский К.** и др. Щелочная варка с применением катализаторов // Cellulosechem. and Technol. – 1979. – Vol. 13, N 3. – P. 373–383.

42. **Рощин В. И., Носова С. И.** Отбелка целлюлозы. – М.: Лесная пром-сть, 1977. – 304 с.
43. **Комаров Ф. П., Ружникова Т. Е.** Некоторые вопросы отбелки целлюлозы // Науч. тр. ВНИИБ. – М., 1961. – Вып. 46. – С. 135–145.
44. **Hasband R. M., Logan C. D., Purves C. B.** The oxidation of substance related to vanillin with sodium chlorite and chlorine dioxide // *Canad. Journ. of Chemistry*. – 1955. – Vol. 33, N 1. – P. 82–96.
45. **Аким Г. Л.** Кислородно-щелочная отбелка целлюлозы: дис. ... д-ра техн. наук. – Л., 1977. – 606 с.
46. **Давыдовская Л. Г., Аким Л. Г.** Исследование влияния активных каталитических металлов и стабилизаторов на процесс кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы // *Химия древесины*. – 1984. – № 4. – С. 31–34.
47. **Соловьева Т. В.** Превращения компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесно-волоконистых плит: дис. ... д-ра техн. наук. – Минск, 1997. – 259 с.
48. **Гальпер Г. Е., Цыпкина М. Н.** Изменение некоторых физических характеристик древесины и компонентов // *Химия древесины*. – 1970. – № 5. – С. 151–162.
49. **Домбург Г. Э., Сергеева В. Н., Кошик М. Ф.** Термографическая характеристика лигнина березы // *Химия древесины*. – 1968. – № 2. – С. 33–36.
50. **Кислицин А. Н.** Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 312 с.
51. **Громов В. С.** Роль структуры клеточных стенок в процессе получения из древесины целлюлозно-волоконистых материалов // *Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии*. – Рига: Зинатне, 1972. – С. 347–426.
52. **Леонович А. А., Авдеенко А. Г.** Получение модифицированных древесно-волоконистых плит сухим способом // *Технологии и оборудование для производства древесных плит, малоэтажных стандартных деревянных домов и столарно-строительных изделий*. – Балабаново: ВНИИДрев, 1973. – № 6. – С. 110–114.
53. **Лопатин А. Н.** Исследование некоторых вопросов пиролиза гемицеллюлоз: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Л., 1969. – 20 с.
54. **Немировский В. Д., Костенко В. Т.** О химической природе «лигногуминовых веществ», образующихся при кислотном гидролизе древесины // *Химия древесины*. – 1989. – № 1. – С. 71–74.
55. **Роффэзль Э.** Выделение формальдегида из древесностружечных плит / под ред. проф. А. А. Эльберта; пер. с нем. – М.: Экология, 1991. – 160 с.
56. **Эльберт А. А.** Химическая технология древесностружечных плит. – М.: Лесн. пром-сть, 1984. – 224 с.
57. **Карпунин И. И., Казакевич П. П.** Перспективные технологии производства плит. – Минск, 2006. – 76 с.
58. **Солечник Н. Я., Эльберт А. А.** Влияние термической обработки на надмолекулярную структуру целлюлозы древесины // *Журн. прикл. химии*. – 1968. – № 12. – С. 711–712.

59. **Хрол Ю. С., Громов В. С.** Изменение лигнина березовой древесины в процессе ее водно-тепловой обработки // *Химия древесины*. – 1968. – № 1. – С. 287–293.

60. **Методические** указания по измерению вредных веществ в воздухе. – М., 1985. – С. 64–68.

61. **Технические** условия. Плиты костровые и древеснокостровые. ТУ РБ 05545201/69–95.

62. **Малютин В. Н.** Целлюлозно-бумажная пром-сть Франции. – М., 1965.

63. **Карпунин И. И.** Изучение химического состава льносолумы урожая 1982–1986 гг. // *Технология и оборудование, экономика и охрана труда в промышленности первичной обработки лубяных культур*. – Минск; Торжок, 1988. – С. 34–45.

64. **Карпунин И. И.** Исследование химического состава соломы// *Лен и конопля*. – 1987. – № 5. – С. 45–46.

65. **Марков В. В.** и др. Первичная обработка лубяных волокон. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 415 с.

66. **Изучение** особенностей льняного сырья нового урожая и разработка режимов обработки: отчет НИИПОЛВ. – Минск, 1986. – 133 с.

67. **Тордуа Г. А.** Установки непрерывной варки целлюлозы. – Л.: ЛТА, 1980. – 114 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Химия льна	3
1.1. Химический состав целлюлозосодержащего сырья	3
1.2. Свойства нетрадиционных видов целлюлозосодержащего сырья	3
1.3. Водный предгидролиз льняной соломы	5
1.4. Нитробензольное окисление лигнина льна	12
1.5. Этаноллиз луба и древесной части льняной соломы	18
1.6. Выделение и идентификация новых соединений из лигнина луба и древесной части льняной соломы	21
1.7. Строение лигнина льна	27
Глава 2. Природа связи лигноуглеводных комплексов льна (костры)	32
2.1. О природе связи лигноуглеводных комплексов древесины льна	32
2.2. О химической природе связи лигноуглеводных комплексов луба льна	44
Глава 3. Перспективные технологии, углубленные переработки продукции льна и его отходов	54
3.1. Использование костры и низкосортного короткого волокна	54
3.2. О направлениях использования льна	63
3.3. Технология изготовления интерьера салона автомобиля	64
3.4. Характеристика волокнистых полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги и выпуска иной льнопродукции	65
3.5. Использование отходов первичной переработки льна для производства высококачественной бумаги и упаковки	69
3.6. Получение волокнистых полуфабрикатов для производства бумаги и картона при углубленной переработке продукции льна	74
3.7. Разработка новых технических условий на древеснокостровые плиты	77
3.8. Разработка технологического регламента получения строительных материалов с использованием костры	82
Литература	88

Научное издание

Карпунин Иван Иванович

Голуб Иван Антонович

Казакевич Петр Петрович

**ХИМИЯ ЛЬНА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ЕГО УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

Редактор *Г. В. Малахова*

Художественный редактор *А. М. Свириденко*

Технический редактор *О. А. Толстая*

Компьютерная верстка *О. М. Пархоменко, Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 04.07.2013. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 5,7. Уч.-изд. л. 4,1. Тираж 120 экз. Заказ 130.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.

Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.