

## CHARAKTERISTIKA CHLÓRU V CHLÓRLIGNÍNOCH (III)

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

V predchádzajúcich publikáciách [1, 2] sa zisťovala pevnosť väzieb chlóru v chlórovaných lignínoch voči pôsobeniu vody, vodných roztokov uhličitanu sodného a lúhov pri reakčných teplotách do 100 °C. Z výsledkov sa vyvodil záver, že chlórované ligníny obsahujú okrem menšieho množstva aromaticky viazaného chlóru prevažne chlór viazaný na bočnom reťazci, a to tak isto rozličným spôsobom.

V tejto práci sa uvádzajú výsledky tlakového pôsobenia uhličitanu sodného, lúhov a amoniaku na chlórované ligníny. Podobne ako pri beztlakových záhrevoch i v tomto prípade prebieha odštiepovanie chlóru. Pritom časť (asi 3/4) sa odštiepi veľmi ochotne, kým zvyšok je značne rezistentný a odštiepi sa jedine za vysokých teplôt, resp. po dlhej reakčnej dobe. Tento ťažko sa odštiepujúci chlór svojim chovaním pripomína chlór viazaný na aromatickom jadre. Odštiepovanie chlóru je pri tlakových záhrevoch sprevádzané ďalšími chemickými zmenami lignínovej makromolekuly, ktorá je na jednej strane odbúraná (najmä za prítomnosti NaOH), kým na druhej strane naopak, kondenzuje sa (najmä za prítomnosti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a NH<sub>3</sub>). Ako zistila Šoryginová a Kolotovová [3], pri zmydelňovaní chlórovaných lignínov z hydrolýzy sa zvyšuje množstvo karbonylových a najmä karboxylových skupín.

### Experimentálna časť

Na pokusy sa používal chlórovaný AS-lignín (CIL), pripravený obdobne, ako sa opisuje v predchádzajúcich prácach [1, 2, 4]. Tlakové zahrievanie prebiehalo v autoklávoch z nehrdzavejúcej ocele, vyhrievaných v olejovom kúpeli na príslušnú teplotu. Po skončení zahrievania sa reakčná zmes okyslila zriedenou kyselinou sírovou, vyzrážaný lignín sa odfiltraval, premyl vodou a sušil pri teplote 105 °C. V preparátoch sa stanovil neodštiepený chlór Pringsheimovou metódou spojenou s potenciometrickou titráciou.

#### 1. Tlakové pôsobenie uhličitanu sodného

50 g CIL o sušine 87,1 % a obsahu celkového chlóru 30,8 % (z čoho 28,1 % je organicky viazaného) sa rozpustilo v 180 ml 23 % uhličitanu sodného, pridali sa 2 g molekulovej medi ako katalyzátora (podľa zistenia med' urýchľuje odštiepovanie Cl pôsobením uhličitanu až o 1/3), načo sa zmes rôzne dlhú dobu zahrievala pri 160 °C. Výsledky zachycuje tab. 1.

Preparáty po zahrievaní boli tmavej farby a mali značne zníženú rozpustnosť v rozpúšťadlách AS-lignínu, resp. CIL (lúh, alkoholy atď.), čo nasvedčuje na polymerizačné procesy počas zahrievania.

#### 2. Tlakové pôsobenie líhu

40 g CIL o sušine 96,85 % a obsahu organicky viazaného chlóru 20,49 % sa rozpustilo v 120 ml 21 % vodného roztoku NaOH (1,72 mólu NaOH na 100 g CIL), načo sa zahrievalo pri rôznej teplote rôzne dlhú dobu. Výsledky sú v tab. 2 a 3.

Tabuľka 1

Odštiepovanie chlóru z chlórovaného AS-lignínu pôsobením uhlíčitanu sodného pri 160 °C

Doba zahrievania (hod.)	Neodštiepený organický Cl (%)
0	28,10
2	6,40
4	5,10
6	2,38

Tabuľka 2

Odštiepovanie chlóru z chlórovaného AS-lignínu pôsobením ľúhu sodného pri 160 °C

Doba zahrievania (hod.)	Neodštiepený organický Cl (%)
0	20,49
1	5,25
2	4,30
3	4,00
4	3,71
6	3,20
12	1,72

Tabuľka 3

Odštiepovanie chlóru z chlórovaného AS-lignínu pôsobením ľúhu sodného pri rôznych dobách zahrievania a rôznych teplotách

Teplota (°C)	Reakčná doba (hod.)		
	1	2	3
Neodštiepený organický Cl (%)			
100	9,8	10,5	9,6
130	8,0	6,7	5,5
160	5,25	4,3	4,0
190	3,00	1,3	0,76

Pri tomto druhu záhrevov sa popri odštiepovaní chlóru pozorovalo i čiastočné odbúrание lignínovej makromolekuly až na jednoduché látky. Napríklad z reakčnej zmesi po 6 hod. zahrievaní na 160 °C sa extrakciou éterom izolovalo asi 4,5 % kryštalickej

látky (počítané na východiskový CIL) s obsahom 6 % celkového Cl. V látke bola popri menšom množstve fenolov kvalitatívne dokázaná kyselina šťaveľová. O odbúraní, prípadne iných zmenách v lignínovej makromolekule svedčí aj to, že CIL po tlakovom záhreve s lúhom obsahuje menej —OH skupín, než by odpovedalo teoretickému množstvu. Napríklad CIL, ktorý pôvodne obsahoval 22,5 % chlóru s 1,8 % —OCH<sub>3</sub>, po tlakovom záhreve (2 hod. pri 160 °C) obsahoval 4,6 % Cl, 1,84 % —OCH<sub>3</sub> a 8 % —OH, hoci teoretické množstvo by malo byť asi 14,5 % —OH, z toho 5 % pôvodných a 9,5 % vzniknutých zmydlením CIL. Toto množstvo by bolo ešte väčšie, keby sa prepočet robil na pôvodný lignín, pretože aj pri chlorácii nastáva určitý úbytok —OH skupín, resp. —OCH<sub>3</sub>. Ďalším dôkazom o vedľajších reakciách pri alkalickom zmydľovaní CIL za vzniku kyslých produktov je zistenie, že ak sa pri reakcii použilo iba teoretické množstvo lúhu (napr. 1 gramekvivalent NaOH na 0,84 gramekvivalentu Cl), po 2 hod. zahrievaní na 160 °C reakcia reakčnej zmesi bola kyslá, hoci obsah neodštiepeného chlóru v CIL bol ešte 8,67 % (pôvodný obsah chlóru bol 21,5 %).

### 3. Tlakové pôsobenie amoniaku

Ako je známe, pri pôsobení amoniaku na chlórované preparáty dochádza k výmene chlóru za aminoskupinu, a to či už primárnu, sekundárnu alebo terciárnu. Pri alifaticky viazanom chlóre prebieha táto výmena hladko (podobne ako s lúhom), kým pri aromaticky viazanom iba za vyšších teplôt a tlaku. Reakciu katalyticky podporuje meď [5].

Týmto spôsobom možno pripraviť z chlórovaných lignínov príslušné aminozlúčeniny. V literatúre sa spomína príprava aminolignínu z nitrolignínu pôsobením chloridu titaničného [6].

Pri dechlorácii chlórovaného lignínu amoniakom sa pracovalo v 250 ml autokláve z nehrdzavejúcej ocele, v ktorom sa suspendovalo 30 g CIL v 90 ml roztoku obsahujúceho 20 % NH<sub>3</sub> a 1,5 % Cu. Zmes sa zahrievala v olejovom kúpeli rôzne dlhú dobu pri rôznych teplotách. Po skončení zahrievania sa reakčná zmes spracovala ako v predchádzajúcich prípadoch. Po vysušení sa v nej stanovil neodštiepený organicky viazaný chlór a organicky viazaný dusík (ako rozdiel medzi dusíkom stanoveným Kjeldahlovou metódou a dusíkom stanoveným destiláciou lúhom).

Výsledky sa uvádzajú v tab. 4 a 5. Ako vidieť, za prítomnosti meďnatého katalyzátora

Tabuľka 4

Odštiepovanie chlóru z chlórovaného AS-lignínu obsahujúceho 18,2 % Cl amoniakom obsahujúcim Cu-komplex po dobu 2 hod.

Teplota (°C)	Neodštiepený organický Cl (%)
100	9,23
130	3,05
160	1,30

prebieha reakcia odštiepovania chlóru amoniakom rýchlejšie než lúhom. Pokiaľ ide o organicky viazaný dusík (tab.6), vždy sa ho zisťuje väčšie množstvo, než by odpovedalo teoretickej výmene za chlór (za predpokladu tvorby primárneho amínu). Je to zrejme

Tabuľka 5

Odštiepovanie chlóru z chlórovaného AS-lignínu amoniakom za prítomnosti Cu pri 160 °C v závislosti od času

Doba zahrievania (hod.)	Neodštiepený organický Cl (%)
0	20,49
1	4,17
2	1,30
3	1,00

Tabuľka 6

Vzťah medzi obsahom viazaného N a odštiepaním chlóru z chlórovaného AS-lignínu pri 160 °C a rôznej dobe zahrievania

Pôvodný obsah Cl (%)	Obsah Cl po reakcii (%)	Obsah N po reakcii (%)	Teoretický obsah N (%)
18,2	2,26	7,30	6,30
18,2	1,30	7,62	6,65
18,2	1,00	7,30	6,80

spôsobené jednak tým, že už sám chlórovaný AS-lignín obsahuje dusík (priemerne 1 %), jednak tým, že pri podmienkach tlakového zahrevu CIL s amoniakom môže sa naň ďalší dusík naviazať podobným spôsobom, akým sa viaže na AS-lignín [7]. Napríklad AS-lignín, ktorý obsahoval 3 % organického dusíka, po tlakovom zahreve s 20 % roztokom  $\text{NH}_3$  a 1,5 % Cu (3 hod. pri 160 °C) naviazal ďalších 1,5 % N.

Dusík, ktorý nahradzuje chlór v CIL, bude pravdepodobne aminový. Dalo by sa tak usúdiť z konduktometrických titrácií produktov, ktoré v kyslej oblasti vykazujú charakteristický zlom, aký spravidla spôsobujú slabo alkalické funkčné skupiny.

### Súhrn

Študovala sa tlaková dechlorácia chlórovaných lignínov za prítomnosti uhličitanu sodného, líhu a amoniaku. Podobne ako pri beztlakovej dechlorácii časť chlóru sa odštiepuje ochotne, kým zvyšok vyžaduje jednak vyššie teploty, jednak dlhú reakčnú dobu. O tomto zvyškovom chlóre možno predpokladať, že je viazaný na aromatickom jadre lignínových stavebných jednotiek. Popri dechlorácii prebiehajú i ďalšie chemické premeny lignínovej makromolekuly.

Pri pôsobení amoniaku na chlórovaný lignín dochádza k nahradzovaniu chlóru dusíkom. Okrem toho sa časť dusíka viaže priamo na lignín podobným spôsobom, ako je to pri AS-ligníne.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ХЛОРА В ХЛОРЛИГНИНАХ (III)

ЯН ПОЛЧИН

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

Было исследовано дехлорирование хлорированных лигнинов под давлением в присутствии углекислого натрия, щелока и аммиака. Также как и при дехлорировании без давления, часть хлора отщепляется легко, тогда как остаток требует повышенной температуры и более продолжительного времени реакции. Об этом остаточном хлоре можно предположить, что он является вязанным на ароматическое ядро, пропилфенольных единиц лигнина. Кроме дехлорирования также происходит дальнейша перемена лигниновой макромолекулы.

При действии аммиака на хлорированный лигнин происходит замещение хлора азотом. Кроме того часть азота вляется прямо на лигнин подобным образом, как тому было и у AS-лигнина.

Поступило в редакцию 10. 6. 1956 г.

## CHARAKTERISTIK DES CHLORS IN CHLORLIGNINEN (III)

JÁN POLČÍN

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Druckdechlorierung chlorierter Lignine in Anwesenheit von Natriumcarbonat, Lauge und Ammoniak studiert. Ähnlich wie bei der drucklosen Dechlorierung spaltet sich auch hier ein Teil des Chlors bereitwillig ab, während die Abspaltung des Restchlorgehalts einerseits höhere Temperaturen, andererseits eine längere Reaktionsdauer erforderlich macht. Man kann von diesem Restchlor annehmen, dass es am aromatischen Kern der Ligninbausteinen gebunden ist. Neben der Dechlorierung spielen sich auch noch weitere Veränderungen des Ligninmakromoleküls ab.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das chlorierte Lignin kommt es zu einem Austausch des Chlors durch Stickstoff. Ausserdem wird ein Teil des Stickstoffs direkt an das Lignin auf ähnlich Weise gebunden, wie dies beim AS-Lignin der Fall ist.

In die Redaktion eingelangt den 10. 6. 1956

## LITERATÚRA

1. Polčín J., Chem. zvesti 10, 450 (1956). — 2. Polčín J., Chem. zvesti 12, 60 (1958). — 3. Šorygina N. N., Kolotova J. L., Ž. obšč. chim. 23, 2037 (1953). — 4. Polčín J., *Sborník výzkumných prací z oboru celulosy a papíru I*, VÚPC, VÚPP, Praha—Bratislava 1956, 217. — 5. Ullmann a spolupracovníci, Ber. 36, 2382 (1903); 38, 2125 (1905); Criege R., *Katalyse II*, Wien 1943, 259. — 6. Kürschner K., *Chemie dřeva*, Bratislava 1953, 386. — 7. Polčín J., Chem. zvesti 10, 301 (1956).

Došlo do redakcie 10. 6. 1956