

УДК 546.992.3

**Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын, Д.Г. Чухчин, С.А. Вербицкая**

Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии АГТУ, академик МАНЭБ и РАИИ, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 300 научных трудов в области физико-химических процессов переработки древесины.



Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 печатных работ в области химической переработки древесины.



**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ДИОКСАНЛИГНИНА  
ПОСЛЕ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ  
В ПРИСУТСТВИИ ЭТАНОЛА**

Установлено, что интенсификация процессов окисления лигнина растворенным кислородом и гидролитической деструкции в щелочной среде может происходить как за счет повышения температуры обработки, так и за счет изменения состава растворителя.

*Ключевые слова:* лигнин, этанол, щелочь, функциональный состав, молекулярная масса, окисление, деструкция.

Известно, что в щелочных средах лигнин достаточно легко окисляется кислородом. Большое число публикаций на эту тему обобщено в монографии В.М. Никитина [4]. Однако во многих из них речь идет об обработках лигнина различного происхождения водными растворами щелочей и, как правило, при подаче кислорода (воздуха) в систему. Эти и последующие многочисленные исследования были, в основном, направлены на обоснование и изучение процессов кислородно-щелочной отбелики и варки.

Введение в состав растворителя органического компонента (в частности алифатических спиртов) не только увеличивает растворимость лигнина, но и изменяет условия взаимодействия растворенного кислорода с органическим субстратом (лигнин или древесина): во-первых, концентрация

растворенного кислорода увеличивается с возрастанием доли спирта в составе растворителя [8], во-вторых, в растворителе (щелочной спирто-водный раствор) происходят структурные изменения, снижающие межмолекулярные взаимодействия в системе гидроксид натрия – вода, что приводит к ускорению диффузии гидроксида к реакционным центрам субстрата [2].

Цель настоящей работы – проанализировать изменения, происходящие с диоксанлигнином, как представителем малоизмененных лигнинных препаратов, в процессе щелочной обработки в присутствии этанола. Критериями оценки служили функциональный состав, молекулярно-массовые характеристики и выход кислотонерастворимого лигнина.

Диоксанлигнин (ДЛ) выделен из еловой муки, проэкстрагированной этиловым спиртом, по методу Пеппера [1]. Содержание лигнина Классона в муке, определенное по Комарову с 72 %-й серной кислотой [5], составило 29,17 %. Для извлечения ДЛ выбрана методика обработки древесной муки в токе азота при температуре 90 °С и атмосферном давлении смесью диоксан – вода в соотношении 9:1, содержащей 0,2 М соляную кислоту. Выход ДЛ составил 9,25 % лигнина Классона. Функциональный состав определяли по стандартным методикам [3]: метоксильные ( $-\text{OCH}_3$ ) – модифицированным микрометодом по Цейзелю–Фибеку–Шваппаху, общие кислые – барий-хлоридным методом, карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ) – хемосорбционным кальций-ацетатным методом, карбонильные ( $-\text{CO}$ ) – методом оксимирования. Содержание фенольных гидроксильных групп рассчитывали как разность между содержанием общих кислых и сильнокислых (карбоксильных) групп. Молекулярно-массовые характеристики ДЛ и образцов после обработки (среднечисловую  $M_n$ , среднемассовую  $M_w$ , молекулярные массы и степень полидисперсности) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе «Милихром-4». Сорбентом служил жесткий гель G-20 (размер частиц 20 мкм), эффективность колонки 2300 ... 2700 теоретических тарелок. Гель выдерживает давление до 50 МПа, частицы его практически однородны по форме и размерам. Разделение полидисперсного образца по размерам обеспечено элюентом следующего состава: диметилформамид (ДМФА) – 5 % ледяной уксусной кислоты – 1% LiCl. Детектируемая длина волны 280 нм, объем пробы 2 мкл, концентрация пробы лигнина 1%, время полного выхода образца 20 мин. Детектирование выходящего из колонки элюента и запись хроматограмм (на ЭВМ) ведется непрерывно. Ошибка определения параметров удерживания 0,5 %. Для калибровки хроматографической системы использованы фракции хвойного диоксанлигнина, охарактеризованные по молекулярным массам методом аналитического центрифугирования.

Исходный образец ДЛ имеет следующие характеристики: содержание метоксильных групп 16,00 %, общих кислых – 3,37 %, карбоксильных – 0,11 %, фенольных гидроксильных – 2,98 %;  $M_n = 8\ 500$ ,  $M_w = 27\ 400$ ; степень полидисперсности 3,2.

Обработки елового диоксанлигнина проведены водным раствором NaOH при температуре 25 ... 90 °С и водно-этанольными (25 и 50 об.% этанола в смеси) растворами NaOH при температуре 25 °С. Концентрация щелочи (0,2 г-экв/л) выбрана из условия необходимости наиболее полной ионизации фенольных гидроксидов лигнина, которые являются основными исходными объектами окислительных превращений. Максимальное время обработки 6 ч. После обработки щелочные растворы лигнина подкисляли соляной кислотой до pH 2...3, осадившийся лигнин отфильтровывали, промывали водой, сушили и определяли выход и функциональный состав (количество общих кислых, карбонильных, карбоксильных, метоксильных и фенольных гидроксильных групп). Концентрация лигнина в растворе в начале обработки составляла в каждом случае 5 г/л. Переменные факторы – состав растворителя и температура обработки.

Анализ функционального состава лигнинов, полученных после обработок по названным режимам, показал, что процесс деметоксилирования препарата во всех случаях практически отсутствует (содержание метоксильных групп стабильно и составляет  $(14,5 \pm 1,6)$  %).

Обнаружено, что изменение содержания фенольных гидроксильных групп в обработанных образцах является чрезвычайно лабильным параметром, который характеризует не только убыль фенольных гидроксидов в процессах редокс-превращений, но и появление их в результате деструкции макромолекул лигнина. Таким образом, этот показатель является интегральной характеристикой, включающей процессы окисления (убыль OH-групп) и деструкции (увеличение OH-групп) лигнина. Судя по полученным данным (см. таблицу), в щелочном водном растворе до температуры 70 °С преобладает окисление фенольных OH-групп, а при 80 ... 90 °С достаточно интенсивно идут и деструкционные процессы.

Накопление сильноокислых (карбоксильных) групп в лигнине после обработки происходит с увеличением как температуры при обработке в водной среде, так и содержания этанола в растворителе при постоянной температуре.

Изменение содержания карбонильных групп в лигнине после обработки вполне объясняется их промежуточным положением в цепочке окислительных превращений функциональных групп лигнина: фенольный гидроксил – карбонил – карбоксил. В водной среде отсутствует корреляция между температурой обработки и содержанием карбонильных групп. При переходе к смешанному растворителю наблюдается тенденция к накоплению этих групп.

Для характеристики процесса окислительной деструкции макромолекул лигнина в щелочной среде выбран метод эксклюзионной ВЭЖХ, позволяющий анализировать молекулярно-массовые свойства полимера. Метод ВЭЖХ дает достоверные результаты для характеристики молекулярно-массового состава как технических лигнинов, так и малоизмененных препаратов [7], каковым является исследуемый образец ДЛ.

Наиболее приемлемой для ВЭЖХ зависимостью коэффициента распределения  $K_d$  от молекулярной массы  $M$  является логарифмическая [6]:

$$K_d = A - b \cdot \lg M,$$

где  $A$  и  $b$  – коэффициенты, полученные при калибровке системы,  $A = 1,5534$  и  $b = 0,2658$ .

Программное обеспечение, созданное для компьютерной обработки экспериментальных данных [7], позволяет корректировать границы фракционирования, вычитать фон, рассчитывать молекулярные массы, степень полидисперсности.

#### Показатели ДЛ после обработки водным раствором NaOH

Температура обработки, °С	Общие кислоты	–COOH	–CO	–ОН	$M_n$	$M_w$	Выход лигнина, %
25	3,23	0,14	4,31	3,09	11 800	31 500	88,4
*	3,08	0,41	4,22	2,67	12 500	33 200	76,6
**	3,27	0,79	5,35	2,48	13 200	38 400	30,0
35	1,67	0,31	2,64	1,36	9 400	28 600	88,2
45	3,10	0,78	1,47	2,32	10 200	27 800	89,1
55	2,83	0,56	2,07	2,27	11 400	31 400	88,1
70	4,01	0,91	2,51	3,10	8 000	26 000	75,7
80	4,41	1,07	2,78	3,34	10 400	31 200	72,1
90	4,42	1,00	3,91	3,42	9 200	30 700	72,8

\* Обработка 25 %-м этанольно-водным раствором NaOH.

\*\* Обработка 50 %-м этанольно-водным раствором NaOH.

Полученные результаты показывают, что степень полидисперсности лигнина после обработки не претерпевает значительных изменений по сравнению с исходным образцом и во всех случаях составляет  $2,9 \pm 0,2$ .

По средним значениям молекулярных масс обработанных образцов (см. таблицу) трудно судить о влиянии температуры на процесс. Однако обработка лигнина этанольно-водным раствором явно приводит к увеличению значений  $M_n$  и  $M_w$ . Если после обработки водным раствором гидроксида натрия  $M_n$  увеличивается на 38,8 %, то после обработки 25- и 50 %-м этанольно-водным раствором этот показатель возрастает соответственно на 47,0 и 55,3 %. На значениях среднемассовых молекулярных масс влияние обработок не столь очевидно (отмечено увеличение  $M_w$  соответственно на 15,0, 21,2 и 40,1 %), так как изменение в содержании низкомолекулярных фракций оказывает большее влияние на величину  $M_n$ . Увеличение средних молекулярных масс лигнина связано с удалением низкомолекулярной составляющей: чем выше содержание этанола, тем большая доля фрагментов лигнина с низкими молекулярными массами остается в растворе. Эти данные подтверждаются изменением выхода кислотонерастворимого лигнина после обработок (см. таблицу).

Хроматограммы лигнинов (рис.1, 2), обработанных при различных температурах или разными по составу растворителями, более наглядно по-

казывают изменения в относительном содержании низко- и высокомолекулярных фракций. Очевидно молекулярно-массовые свойства лигнина изменяются при обработках в сторону увеличения доли высокомолекулярных фракций полимера за счет «вымывания» низко- и среднемолекулярных составляющих, которые становятся более растворимыми в воде после обработки. Интенсифицируют этот процесс добавки этанола в растворитель. Накопление высокомолекулярной составляющей в присутствии этанола в составе растворителя явно происходит при более низкой температуре, чем при обработке в водной среде, и осуществляется более энергично.

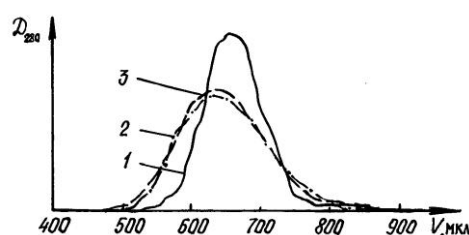


Рис. 1. Хроматограммы лигнинов, обработанных водным раствором щелочи при температуре 25 (1), 50 (2), 90 °С (3)

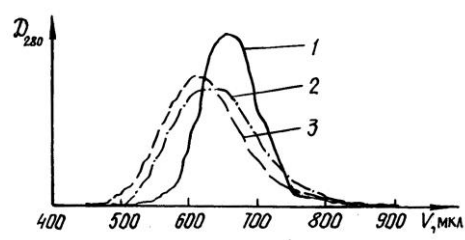


Рис. 2. Хроматограммы лигнинов, обработанных этанольно-водным раствором щелочи при температуре 25 °С и содержании этанола 0 (1), 25 (2), 50 % (3)

Таким образом, интенсификация процессов окисления растворенным кислородом и щелочной гидролитической деструкции лигнина может осуществляться как за счет повышения температуры обработки, так и путем изменения состава растворителя (введение этанола). Увеличение содержания этанола в реакционной среде до 50 % оказывает более существенное воздействие, чем увеличение температуры от 25 до 90 °С в водной среде. Полученные данные могут служить предпосылкой для исследования оптимизации процесса натронной делигнификации древесины в среде смешанного (водно-органического) растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина: Пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 540 с.
2. Галашина В.Н. и др. Влияние алифатических спиртов на состояние растворов гидроксида натрия / В.Н. Галашина, Н.А. Якунин, С.М. Губина, Б.Н. Мельников // Химия древесины. – 1992. – №2-3. – С. 81–84.
3. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – 75 с.
4. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 296 с.
5. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 441с.
6. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гельфильтрации: Учеб. пособие. – Л.: ЛТА, 1978. – 74 с.
7. Соколов О.М., Чухчин Д.Г., Майер Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография лигнинов // Лесн. журн. – 1998. – № 2-3. – С. 132–136. – (Изв. высш. учеб. заведений).

---

8. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных систем: Т.2.Трехкомпонентные системы. – Л.; М.: Госхимиздат, 1953. – 671 с.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 9.01.04

*T.E. Screbets, K.G. Bogolitsyn, D.G. Chukchin, S.A. Verbitskaya*

**Change of Dioxanlignin Characteristics after Alkali Treatment in Ethanol Presence**

It was found out that intensification of lignin oxidation by dissolved oxygen and its hydrolytic destruction in the alkali medium could take place both through increase of treatment temperature and change of dissolvent composition.

---