

УДК 630*813.11

*А.Ф. ГОГОТОВ, А.Н. ЗАКАЗОВ, В.А. БАБКИН*Отдел химии древесины Иркутского института органической химии
СО РАН

Гоготов Алексей Федорович родился в 1949 г., окончил в 1973 г. Иркутский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории делигнификации древесины Иркутского института органической химии СО РАН. Имеет 75 печатных трудов в области химии лигнина и древесины.



Заказов Александр Николаевич родился в 1956 г., окончил в 1978 г. Иркутский государственный университет, кандидат химических наук, заведующий лабораторией делигнификации древесины Иркутского института органической химии СО РАН. Имеет более 60 печатных трудов в области химии древесины.



Бабкин Василий Анатольевич родился в 1941 г., окончил в 1968 г. Иркутский государственный университет, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии древесины Иркутского института органической химии СО РАН. Имеет свыше 300 печатных трудов в области химии древесины.



ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА С БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЛИГНИНА И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложены методики дифференциации структурных фрагментов лигнина типа кониферил(синапил)альдегидных единиц со свободным и этерифицированным фенольными гидроксилами и определения содержания древесных масс в бумажных композициях.

Methods of differentiation of lignin structural fragments of the coniferyl(sinapyl)aldehyde units with free and esterified phenolic hydroxyls have been suggested, as well as methods of content determination of wood pulp in paper compositions.

В химии лигнина известен ряд реакций, сопровождающихся образованием новых хромофоров и потому называемых цветными [13]. Таких реакций на сегодня описано около 100. К наиболее изученным цветным реакциям лигнина относятся реакции с солями диазония [6, 12, 15, 18], метиленактивными соединениями (МАС) [4], в частности с барбитуровой кислотой (БК) [8, 10], а также с ароматическими аминами [4, 5] и рядом неорганических реагентов, например феррицианидом калия [1, 11, 16]. Однако эти реакции в большинстве своем имеют качественный характер. В последние годы изучение превращений образующихся хромофоров, в первую очередь их кислотно-основной таутомерии, позволило предложить ряд аналитических методик для исследования лигнина и лигноцеллюлозных материалов [2, 3, 6, 7, 9, 14].

В настоящем сообщении приведены результаты спектрофотометрического титрования лигнина барбитуровой кислотой и изложена методика анализа бумажных композиций с использованием реакции лигнина с БК.

Продукты конденсации лигнина с БК получали, смешивая исходные компоненты в присутствии кислого катализатора (чаще всего HCl) и растворителя (диоксан) при нагревании на водяной бане (расчет производили в молях БК на 1 г лигнина (Л)). После реакции раствор продукта конденсации подвергали фотометрированию относительно исходного лигнина при различных рН на спектрофотометре «Specord M40».

Реакцию БК с лигноцеллюлозными материалами осуществляли следующим образом. Навеску лигноцеллюлозного материала (древесная масса, смесь древесной массы и беленой целлюлозы, бумажная композиция и т. п.) массой 1 г абс. сухого вещества, взятую с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$, замачивали в минимальном объеме дистиллированной воды, хорошо перемешивали до однородного состояния и заливали раствором БК определенной концентрации в количестве 50 мл. Суспензию подкисляли до рН 3...4, нагревали до кипения и кипятили под часовым стеклом в течение 15...20 мин. После этого суспензию охлаждали и готовили отливку окрашенного лигноцеллюлозного материала, которую промывали водой, сушили и анализировали. Спектры поглощения и отражения снимали на спектрофотометре «Specord M40». Древесные массы получали размолотом соответствующей древесины на дисковой мельнице с последующим домолом на целлюлозоразмельном аппарате до степени помола 60 °ШР.

Ранее установлено [8], что при реакции БК с органосольвентным лигнином, древесной массой и щепой появляется яркая желто-оранжевая окраска. При взаимодействии сульфатного и натронного щелочных лигнинов, лигносульфонатов, нитрозолигносульфонатов,

Таблица 1

Характеристики барбитуратов препаратов лигнина

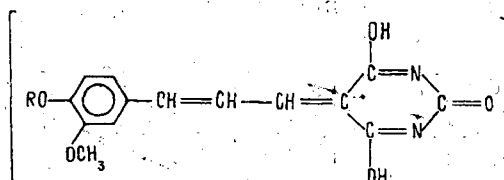
Препарат	Длина волны максимумов поглощения, нм	
	λ_1	λ_2
Диоксанлигнин осины	420	606
Диоксанлигнин ели	434	588
Органосольвентный (спиртовый) лигнин осины	454	592
Лигнин автогидролиза осины	373	588

активированного щелочью гидролизного лигнина изменения окраски препаратов не наблюдается.

В обзоре [17] отмечается, что среди хромофоров лигнина 10...20 % абсорбции света в области 457 нм приходится на кониферил-альдегид, дающий желтое окрашивание, хотя содержание кониферилальдегидных единиц в природном лигнине не превышает 3...4 %. Авторы [4], описывая реакцию лигнина с метиленактивными соединениями, приводят в качестве основной реакции взаимодействие кониферил-альдегида с различными МАС, в том числе с барбитуровой кислотой.

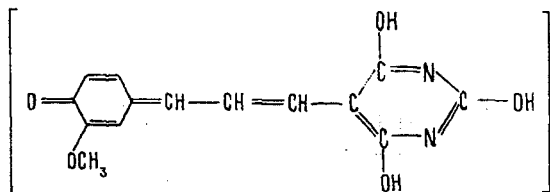
Полученные нами результаты показывают, что кроме диоксанлигнина осины с БК реагируют диоксанлигнин ели, органосольвентный лигнин осины, выделенный водно-этанольной смесью при кислотном катализе, а также лигнин осины, подвергнутой автогидролизу с последующим выделением диоксан-водной (9 : 1) смесью (табл. I).

Приведенные в табл. I данные с учетом [4, 8] позволяют предположить, что λ_1 соответствует поглощению хромофора



где R = H, Alk;

а λ_2 – поглощению резонансного таутомерного хромофора



Поскольку отмеченные хромофоры существенно различаются положениями максимумов поглощения, было проведено титрование органосольventного лигнина осины барбитуровой кислотой и последующее фотометрирование продукта конденсации при рН 1 (λ_1) и рН 12 (λ_2) с учетом предположения, что таким образом можно найти точки насыщения и по расходу БК (в ммоль/1 г Л) в этих точках определить количество альдегидных групп, сопряженных со структурными ароматическими фрагментами.

Кривые титрования «спиртового» лигнина при рН 1 и рН 12 (рис. 1) подтверждают правильность вышеуказанного предположения.

Установлено, что при рН 1 определяется общее содержание сопряженных альдегидных групп в препаратах, а при рН 12 — только та доля от их общего количества, которая соответствует резонансным структурам, образующимся в щелочной среде при наличии незтерифицированного фенольного гидроксила в титруемом фрагменте. Характер кривой титрования лигнина барбитуровой кислотой в обоих случаях аналогичен кривым титрования солями diaзония [9], т. е. на кривой присутствует излом прямолинейной зависимости, соответствующий точке насыщения, что и представляет собой искомую аналитическую характеристику препарата лигнина.

Результаты титрования показывают, что содержание С сопряженных альдегидных групп в анализируемом препарате составляет примерно 0,1 ммоль БК/1 г Л, причем $[C_{\lambda_1}] > [C_{\lambda_2}]$, что закономерно, поскольку при рН 1 фиксируется сумма фенольных ($R = H$) и нефенольных ($R = Alk$) фрагментов, а при рН 12 — только фенольные фрагменты.

Таким образом, показана возможность использования реакции лигнина с БК для его структурно-функционального анализа.

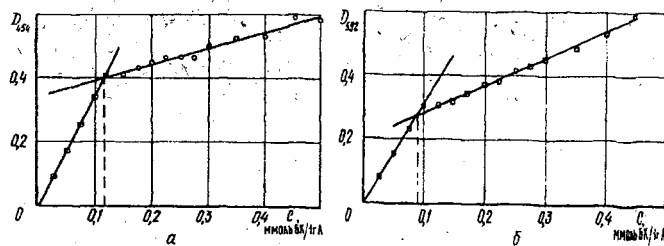


Рис. 1. Кривая титрования органосольventного лигнина при рН 1 (а) и рН 12 (б)

Выше отмечалось, что исследуемая реакция применима и к лигнинам лигноцеллюлозных материалов (ТММ, ХТММ, ДДМ и др.), так как сопровождается интенсивным окрашиванием последних после обработки их барбитуровыми кислотами.

Как известно, многие виды бумаги представляют собой не чистую беленую целлюлозу, а различные по процентному содержанию композиции из целлюлозы и древесных масс. Экспериментом было установлено, что беленая сульфатная целлюлоза практически не взаимодействует с БК. Эти различия в поведении компонентов бумажной композиции в реакции с БК были использованы для разработки методики анализа бумаг на содержание в них древесных масс. Исследуемые образцы, содержащие древесную массу (ТММ) и сульфатную целлюлозу в различных соотношениях, тщательно размалывали для придания их волокнам большей однородности.

На следующем этапе была установлена минимальная концентрация БК, при превышении которой не происходит увеличения интенсивности окраски древесной массы. Для определения оптимальной концентрации было исследовано несколько образцов различных древесных масс (рис. 2). Полученные результаты показывают, что расход БК в количестве 2,0...2,5 % от массы навески лигноцеллюлозного материала оказывается достаточным для насыщения.

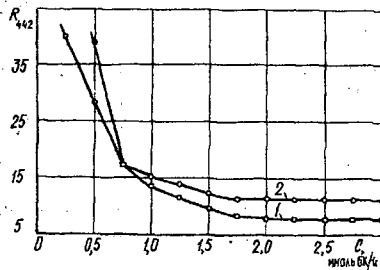
Экспериментально установлены следующие оптимальные условия обработки лигноволокнистых композиций барбитуровой кислотой: расход БК 2,0...2,5 %; pH 3...4; температура 70 °С; продолжительность 15...20 мин.

Следующей стадией исследования являлась обработка избытком БК серии композиций, состоящих из белой целлюлозы и древесной массы. Количество целлюлозы изменяли от 0 до 100 % с шагом 10 %, древесной массы – от 100 до 0 % с шагом 10 %. Затем определяли коэффициент отражения R_{∞} образцов в области 442 нм и по уравнению Кубелки-Мунка – относительный коэффициент поглощения

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Для исключения влияния на окраску обработанной реагентом композиции посторонних примесей и цвета исходной композиции были

Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения от концентрации барбитуровой кислоты при титровании древесных масс: 1 – еловая термомеханическая масса (ТММ); 2 – осиновая ТММ



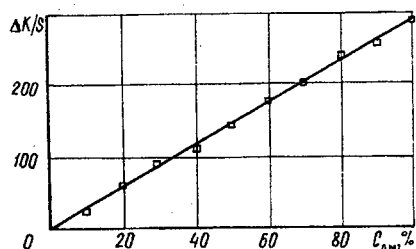


Рис. 3. Калибровочная кривая титрования барбитуровой кислотой композиции целлюлоза : древесная масса

поставлены идентичные холостые опыты, в которых получены значения показателей отражения и найдены соотношения $K/S_{необр}$. После этого построены калибровочные графики (рис. 3) в координатах $\Delta K/S = f(C_{ДМ})$ (где $\Delta K/S = K/S_{обр} - K/S_{необр}$; $C_{ДМ}$ – концентрация древесной массы).

Проведенный анализ показал наличие линейной зависимости величины $(\Delta K/S)_{442}$ от содержания древесной массы в композиции (коэффициент линейной корреляции равен 0,98).

Для проверки построенного калибровочного графика были использованы два вида бумаги: газетная (соотношение целлюлозы (Ц) и древесной массы (ДМ) равно 30 : 70); книжно-журнальная (Ц : ДМ = 50 : 50).

Полученные результаты подтверждают приемлемость предлагаемой методики для анализа бумажных композиций. Относительная ошибка определения составляет 2...3 % (табл. 2), что позволяет использовать разработанную методику в заводских условиях на стандартном лабораторном оборудовании.

Обработка древесины и лигноцеллюлозных материалов барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами может выступать как самостоятельный метод модификации с целью изменения их окраски. Варьируя концентрацию БК получают образцы, окрашенные в цвета от желтого до ярко-оранжевого, (тио) БК – от розового до кирпично-красного.

Таблица 2

Результаты обработки бумажных композиций барбитуровой кислотой

Показатели	Значения показателей для бумаги	
	газетной	книжно-журнальной
$K/S_{необр}$	20,8	10,1
$K/S_{обр}$	228	151
$\Delta K/S$	207,2	140,9
$C_{ДМ}, \% \text{ масс.}$	69,2	51,5

Примечание. Условия обработки: температура 70 °С; продолжительность 20 мин.

Таким образом, нами установлено следующее:

1) высокая селективность цветных реакций лигнина с барбитуровой кислотой является основой для разработки новых методик анализа лигнина и лигнинсодержащих материалов;

2) в реакцию с барбитуровой кислотой вступают только мало измененные в процессе выделения лигнины и лигнины лигноцеллюлозных материалов, основные виды технических лигнинов (сульфатный, лигносульфонаты, гидролизный) с барбитуровой кислотой не взаимодействуют;

3) наличие кислотно-основной таутомерии барбитуратов лигнина позволяет проводить структурно-функциональную дифференциацию фрагментов лигнина с количественной их оценкой, т. е. определять содержание кониферил(синапил)альдегидных фрагментов в лигнинах со свободными и этерифицированными фенольными гидроксильными группами;

4) предложена экспрессная методика количественного анализа бумажных композиций на содержание в них лигнинсодержащих древесных масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 580265 СССР, МКИ² D 21 C 3/02. Способ определения лигнина в растворах химической переработки целлюлозосодержащих материалов / Ю.Г. Хабаров, Е.В. Новожилов, Г.Ф. Прокшин, И.М. Боховкин (СССР). - № 2359171/29-12; Заявлено 13.05.76; Опубл. 15.11.77, Бюл. № 42 // Открытия. Изобретения. - 1977. - № 42. - С.72. [2]. А.с. 1223098 СССР, МКИ⁴ G 01 N 21/78. Способ определения содержания неконденсированных фенольных единиц в лигнинах / А.Ф. Гоготов, И.М. Лужанская, Н.М. Бородина, С.А. Стрельская (СССР). - № 3813564/23-04; Заявлено 20.07.84; Опубл. 07.04.86, Бюл. № 13 // Открытия. Изобретения. - 1986. - № 13. - С.181. [3]. А.с. 1269008 СССР, МКИ⁴ G 01 N 21/78. Способ определения состава смесей лигнинов / А.Ф. Гоготов, И.М. Лужанская (СССР). - № 3847507/23-04; Заявлено 22.01.85; Опубл. 07.11.86, Бюл. № 41 // Открытия. Изобретения. - 1986. - № 41. - С. 177. [4]. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Цветные реакции лигнифицированных материалов // Химия лигнина. - М.: Лесн. пром-сть, 1964. - С. 45 - 79. [5]. Ванэг Г.Я. Лигнин как реактив на амины // Журнал аналитической химии. - 1950. - Т. 5, № 2. - С. 110 - 118. [6]. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина. I. Хинонгидразонная таутомерия азолигнинов // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С.66 - 69. [7]. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. Использование реакции лигнина с метиленактивными соединениями для анализа лигноцеллюлозных материалов // Тез. докл. междунар. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск, 1992. - С.108 - 109. [8]. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. О взаимодействии лигнина с метиленактивными соединениями // Химия древесины. - 1992. - № 2 - 3. - С. 44 - 46. [9]. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Новая методика анализа лигнина // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С. 110 - 111. [10]. Заказов А.Н., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. Исследование реакции лигнина с метиленактивными соединениями // Тез. докл. 6-й Межреспубл. школы-семинара «Исследования в области химии древесины». - Рига, 1991. - С. 22. [11]. Комаров Е.В., Хабаров Ю.Г.,