

УДК 630*86 : 547. 992. 3

О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, К. Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет

**ИЗМЕНЕНИЕ
ДИОКСАНЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ
АЗОТНОКИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
В ВОДНОЙ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДАХ**

Показано, что обработка азотной кислотой приводит к нитрованию, деметилированию и окислению лигнина в большей степени в водной, чем в водно-этанольной среде при концентрации спирта 50 %. Установлено, что для водно-этанольной среды характерны конденсационные процессы, приводящие к образованию щелоче- и диоксаннерастворимых лигнинов.

It has been shown that nitric acid treatment results in nitration, demethylation and oxidation of lignin to a greater extent in aqueous medium than in that of aqueous-ethanol at the alcohol concentration of 50 %. It has been found out that the condensation processes resulting in alkaline- and dioxannonsoluble lignins' formation are characteristic to aqueous-ethanol mediums.

Обработка древесины растворами азотной кислоты как в водной, так и в спиртовой среде приводит к почти полному растворению содержащегося в ней лигнина. На многократной обработке растворами азотной кислоты в этиловом спирте основан способ определения целлюлозы по Кюршнеру [11]. Делигнификацию древесины с азотной кислотой и щелочью использовали во Франции и Германии для промышленного получения целлюлозы [9], однако широкого распространения этот способ не нашел.

В настоящее время появились различные модификации этого способа, характеризующиеся как глубокой делигнификацией, так и повышенной белизной целлюлозной массы [3, 8, 10, 12-14].

Нами были проведены исследования в области делигнификации древесины с азотной кислотой в водной [1, 2, 5, 6] и водно-этанольной средах, а также установлено влияние этанола на выход целлюлозной массы (см. с. 41-51).

Цель данного исследования изучить изменение диоксанлигнина (как препарата, наиболее близкого к природному лигнину), в процессе азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной и водно-этанольной средах.

Методика эксперимента

Диоксанлигнин был получен обработкой еловой древесной муки 0,2 н. раствором HCl в смесях диоксан / вода (соотношение 9 : 1) при температуре $t = 90 \dots 95$ °С. После нейтрализации бикарбонатом натрия и упаривания в вакууме на водяной бане диоксанный раствор

влит в воду, осажденный лигнин отделен от воды центрифугированием, промыт, высушен при температуре не выше 50 °С и пересажен из диоксана в диэтиловый эфир (1 : 10). Выход диоксанлигнина составил 12 % от древесной муки.

Азотнокислотные обработки диоксанлигнина проведены в условиях делигнификации древесины и включали пропитку при комнатной температуре (жидкостный модуль $M=5$; продолжительность 16 ... 18 ч); добавление водно-этанольного (1:1) или водного растворов азотной кислоты в количестве 43 ... 46 % (в расчете на лигнин до $M=10$); пропитку при $t = 60$ °С в течение 2 ч. После этого раствор разбавляли водой или водно-этанольным раствором до $M=15$ и обрабатывали лигнин при $t = 90$ °С в течение 2 ч, кислый раствор отделяли, нерастворившийся лигнин отфуговывали, промывали, сушили и взвешивали (образцы 1 и 3, табл. 1). В параллельных варках после отделения кислого раствора лигнин обрабатывали 3 %-м раствором гидроксида натрия в водном или водно-этанольном (1:1) растворе HNO_3 при $t = 80$ °С в течение 1,5 ч. Растворившийся в щелочном растворе лигнин выделяли при подкислении 2 н. HCl , промывали и взвешивали (образцы 2 и 4, табл. 1). Нерастворившийся лигнин отделяли от щелочного раствора, обрабатывали 0,05...0,10 н. HCl при комнатной температуре с перемешиванием на магнитной мешалке в течение 4...5 ч, удаляли HCl , промывали, сушили и взвешивали (образец 6, табл. 2). При охлаждении водно-этанольного азотнокислотного раствора выпадал растворимый лигнин (образец 5, табл. 2), из соответствующего водного раствора лигнин не осаждался. Характеристики исходного диоксанлигнина (образец 0) приведены в табл. 2.

Содержание растворимого лигнина в маточных растворах определено электрофотокolorиметрическим методом [6], функциональных групп – по методике [4], за исключением метоксильных групп, найденных по предложенной нами (с. 41–51) методике.

Полярнографические исследования выполнены на полярнографе ПУ-1 в 3-электродном переменноточковом режиме ТАСТ с принудительным отрывом ртутных капель при концентрации лигнина в ячейке 0,15 ... 0,40 мг/мл на фоне 0,05 М раствора гидроксида лития. В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод. При концентрации нитрогрупп 0,0005 ... 0,0035 мг/мл и лигнина 0,15 ... 0,25 мг/мл в маточных растворах в ячейку отбирали 0,2 ... 0,5 мл исследуемого раствора (табл. 3).

Сравнительные обработки диоксанлигнина азотной кислотой на I стадии и гидроксидом натрия на II стадии в водной и водно-этанольной средах показали, что при водно-этанольной обработке в азотнокислотный раствор переходило несколько больше лигнина, чем при водной (12,2 ... 12,8 % против 8,1 ... 11,2 %); на II стадии в щелочном растворе обнаружен весь лигнин, не растворившийся на I стадии. При водно-этанольной обработке в щелочной раствор переходило только 24,1 % лигнина. Остальной (остаточный) лигнин (61,0 %) на II стадии не растворялся не только в щелочном, но и диоксановом растворе(см.табл.1).

Таблица 1

Поведение диоксанлигнина ели при обработке в условиях азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной и водно-этанольной средах

Номер образца	После I стадии			После II стадии					Всего лигнина после I и II стадий	Индекс образца
	Выход лигнина в виде нерастворимого остатка, %	Содержание лигнина в растворе, %	Всего	Выход лигнина в виде нерастворимого остатка, %	Содержание лигнина в растворе, %	Содержание лигнина после осаждения из щелочного раствора, %				
						в осадке	в растворе	всего		
1	100,0	11,2	111,2	111,2	ДЛ - 94 № 1(I)
2	...	8,1	...	-	87,1	77,5	7,0	...	93,6	ДЛ - 94 №2 (II)
3	91,0	12,2	103,2	103,2	ДЛ - 94 №3 (I)
4	...	12,8	...	61,0	24,1	13,0	7,0	81,0	93,8	ДЛ - 94 №4 (II)

Примечание. Содержание лигнина определено в процентах от загруженного на I стадии. Обработки для образцов 1 и 2 проведены в водной среде, 3 и 4 – в водно-этанольной среде (концентрация этанола 50 %).

Таблица 2

Состав (%) лигнинов, полученных при азотнокислотно-щелочных обработках диоксанлигнина ели в водной и водно-этанольной средах

Номер образца	Индекс и характеристика образца лигнина	OCH ₃	C=O	COOH	ОН _{Фен}	NO ₂	С	Н
0	ДЛ-94 – исходный диоксанлигнин	16,00	3,58	0,61	2,84	–	61,70	5,50
1	ДЛ-94 № 1 (I) – нерастворимый на I стадии	8,67	6,10	4,57	2,02	2,53	54,90	5,21
2	ДЛ-94 № 2 (II) – растворимый на II стадии	10,32	3,00	4,50	1,90	1,46	55,30	6,76
3	ДЛ-94 № 3 (I) – нерастворимый на I стадии	13,85	3,77	1,51	3,55	0,31	59,50	6,67
4	ДЛ-94 № 4 (II) – растворимый на II стадии	14,35	2,58	2,31	2,30	0,08	59,88	5,98
5	ДЛ-94 № 3 - 4 (I) – растворимый на I стадии	8,28	...	5,77	3,63	1,80	54,00	3,20
6	ДЛ-94 № 4 (II) – нерастворимый на II стадии (остаточный)	14,66	1,97	0,96	3,48	–	64,15	5,63

Примечание. Содержание групп COOH-групп определено в расчете на ОН. Обработки для образцов 1 и 2 проведены в водной среде, 3 – 6 – в водно-этанольной.

Таблица 3
 Определение нитрогрупп в маточных растворах и лигнинах, полученных после азотнокислотно-щелочных обработок
 диоксанлигнина ели в водной и водно-этанольной средах

Номер образца	Индекс и характеристика образца лигнина или маточного раствора	Концентрация лигнина в ячейке		Высота пика, мм, при потенциале, В		Содержание нитрогрупп, % от лигнина		
		мг	мг/мл	-0,67... -0,75	-0,82... -0,95	по волне нитрофенола		всего
						ortho-	para-	
1	ДЛ-94 № 1 (I) – нерастворимый на I стадии лигнина	3,85	0,192	100,0	80,0	1,30	1,23	2,53
2	ДЛ-94 № 2 (II) – растворимый на II стадии лигнина	3,42	0,171	72,0	30,0	1,02	0,44	1,46
3	ДЛ-94 № 3 (I) – нерастворимый на I стадии лигнина	2,45	0,123	8,0	17,0	0,05	0,26	0,31
5	ДЛ-94 № 3-4 (I) – растворимый на I стадии лигнина	3,80	0,185	73,0	43,0	1,15	0,65	1,80
7	ДЛ-94 № 1 (I) – маточный раствор I стадии	3,70	0,185	75,0	47,0	1,21	0,70	1,91
8	ДЛ-94 № 2 (II) – маточный раствор II стадии	7,60	0,380	120,0	74,0	0,73	0,57	1,30
9	ДЛ-94 № 3 (I) – маточный раствор I стадии	2,45	0,123	75,0	47,0	0,94	0,98	1,92
10	ДЛ-94 № 4 (I) – маточный раствор I стадии	2,70	0,135	86,0	42,0	1,20	0,83	2,03
11	ДЛ-94 № 4 (II) – маточный раствор II стадии	8,28	0,414	3,0	9,0	0,02	0,06	0,08

Примечание. Обработки для образцов 1, 2, 7, 8 проведены в волной среде, 3, 5, 9 – II в водно-этанольной.

Суммарное количество определяемого лигнина (табл. 1) и полученного после I стадии в водной среде было более высоким по сравнению с водно-этанольной средой (111,0 против 103,2 %). Выход лигнина после II стадии при водной и водно-этанольной обработках соответственно составлял 93,6 и 93,8 %, что указывает на протекание реакций присоединения и отщепления (табл. 1).

Снижение растворимости образцов диоксанлигнина в щелочи после их обработки азотной кислотой в водно-этанольном растворе указывает на процессы конденсации лигнина. Большое количество остаточного лигнина (61 %), не растворяющегося при обработке щелочным раствором ($t = 80 \dots 85 \text{ }^\circ\text{C}$) после азотнокислотной обработки, свидетельствует о преобладании процессов конденсации над процессами деструкции, в результате которых исходный щелочерастворимый диоксанлигнин превращается в нерастворимое соединение. Это может означать, что лигнин в водно-этанольной среде в большей степени реагирует с HNO_3 как с минеральной кислотой, в меньшей степени – как с нитрующим агентом.

С другой стороны, возможно в водно-этанольной среде создаются условия дополнительного образования α -карбинольных структур, способных конденсироваться с образованием углерод-углеродных связей [7, с. 94-96]. Кроме того, на превращения лигнина и образование нерастворимого лигнинного продукта может оказывать влияние и фактор физического воздействия, заключающийся в расслоении среды с образованием смолоподобной фазы лигнина, в которую, по видимому, ионы водорода проникают легче, чем ионы нитрозония. В водной среде такого расслоения реагирующих компонентов не наблюдается.

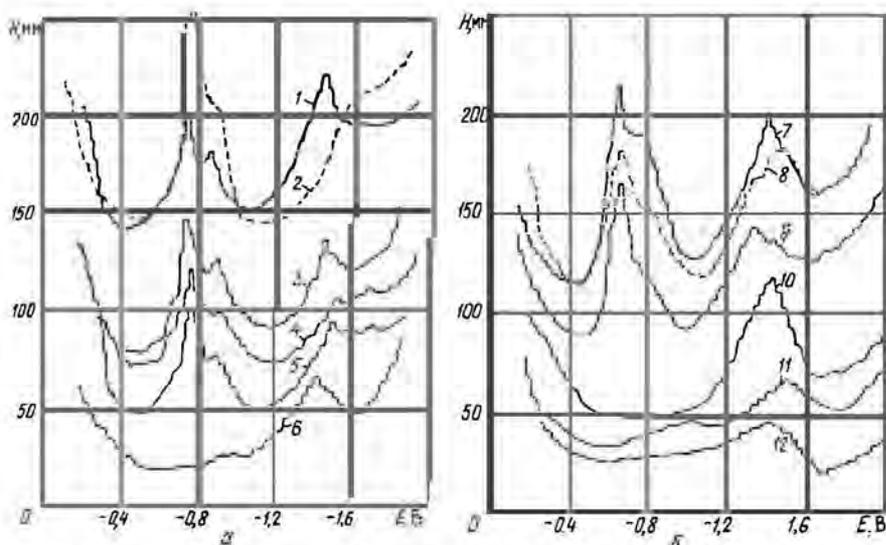
Состав продуктов после обработки диоксанлигнина или в условиях азотнокислотно-щелочной делигнификации представлен в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о значительном деметилировании и окислении диоксанлигнина. Содержание OCH_3 -групп снижается с 16,00 до 8,60 %, COOH - и C=O -групп соответственно увеличивается с 0,61 до 4,57 % и с 3,58 до 6,10 % при обработке в водной среде на I стадии (образец 1). Обработка щелочным раствором в водной среде дает образец 2 (табл. 2) с более высоким содержанием OCH_3 -групп (10,32 %) и низким C=O -групп (3,00 %). Количество $\text{OH}_{\text{фен}}$ - и COOH -групп при этом практически не меняется. Несколько более высокое содержание OCH_3 - и низкое C=O -групп после II стадии обработки в водной среде можно объяснить тем, что наиболее деструктурированная, окисленная и деметилированная часть лигнина (7,00 %) не осаждается при подкислении.

При обработке диоксанлигнина азотной кислотой в водно-этанольной среде образец 3, не растворимый на I стадии, также претерпел некоторое деметилирование (13,85 % OCH_3) и окисление (1,50 % COOH против 0,61 % у образца 0), но в значительно меньшей степени, чем образец 1, полученный в водной среде. Этот образец имеет больше $\text{OH}_{\text{фен}}$ -групп по сравнению как с образцом 0, так и соответствующим образцом, полученным в водной среде. Часть лигнина, растворимая на I стадии в водно-этанольном растворе (образец 5), деметилирована до такой же степени, что и нерастворившаяся на I стадии в

водной среде (образец 1), но значительно окислена (5,77 % COOH). По-видимому, процессы деметилирования и окисления при использовании водно-этанольной среды усиливаются в лигнине, перешедшем в азотнокислотный раствор, о чем свидетельствует характеристика образца 4, растворимого в щелочном водно-этанольном растворе, но не растворимого в кислом. Этот образец, по сравнению с растворимым в кислоте образцом 5, имел меньше COOH-групп (2,31 %) и значительно больше OCH₃-групп (14,35 %). Нерастворившаяся в щелочном водно-этанольном растворе часть лигнина (образец 6), составляющая 61 %, содержит меньше C=O- (1,9 %) и OCH₃-групп (14,66 %), чем в образце 0, но больше OH_{фен}-групп (3,48 %). Это свидетельствует о незначительном расщеплении арил-эфирных связей.

Таким образом, в результате обработки диоксанлигнина азотной кислотой в водно-этанольной среде на соответствующих стадиях образуются лигнины, деметилированные и окисленные в меньшей степени, чем после обработки в водной среде. Они содержат больше OH_{фен}-групп и значительно конденсированы.

На основании полярографических исследований образцов после обработки диоксанлигнина азотной кислотой в условиях делигнификации древесины получены полярограммы на фоне гидроксида лития (см. рисунок).



Полярограммы маточных растворов (1–6) и лигнинов (7–9, 11, 12) после обработки исходного диоксанлигнина ели (10) при азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной (2, 4, 5, 7, 9) и водно-этанольной (1, 3, 6, 8, 11, 12) средах (фон – 0,05 М гидроксид лития): 1 – образец 10; 2 – 8; 3 – 9; 4 – ДЛ 94 № 2 (I); 5 – 7; 6 – 11; 7 – 1; 8 – 5; 9 – 2; 10 – 0; 11 – 3; 12 – 4 (H – высота пика; номера образцов, характеристики лигнинов и маточных растворов приведены в табл. 1–3)

Как видно из рисунка, после азотнокислотной обработки в водно-этанольной среде щелочерастворимые лигнины в области значений потенциала $E = -0,6 \dots 0,9$ В дают волны с очень малой высотой пика H (кривые 6, 11, 12) по сравнению с лигнинами после соответствующих обработок в водной среде. Для всех остальных образцов (за исключением исходного диоксанлигнина, кривая 10) отмечены волны, характерные для ароматических нитрогрупп. Такие же результаты получены при полярографировании маточных растворов без выделения лигнина.

Сравнение полярограмм лигнинов, не растворимых на I стадии (кривые 7, 11), подтверждает тот факт, что нитрование диоксанлигнина в водной среде протекает уже в твердой фазе, в то время как при обработке в водно-этанольной среде нитрование происходит только в растворившейся части лигнина (кривые 8 и 1, 3). Данные определения высоты пиков в области $E = -0,68 \dots 0,95$ В и содержание нитрогрупп, рассчитанное с использованием калибровочных графиков, которые получены при полярографировании *орто*- и *пара*-нитрофенола (в присутствии соответствующего количества лигнина), представлены в табл. 3. Из данных этой таблицы следует, что наибольшее содержание нитрогрупп характерно для лигнинов, перешедших в раствор I стадии обработки (1,78 ... 2,03 %). Исключение составляет образец, не растворимый на I стадии при водной обработке (2,53 %). Возможно, при щелочной обработке он теряет часть нитрогрупп (снижение до 1,46 %) за счет водорастворимой части, оставшейся в фильтрате (7,00 %), или частичного омыления при нагревании в щелочной среде.

При водно-этанольной обработке только лигнин, перешедший в раствор на I стадии, имеет содержание нитрогрупп, близкое к лигнинам после водной обработки (соответственно 1,78 ... 2,03 и 1,91 ... 2,53 %). В нерастворимом на I стадии лигнине и щелочерастворимой части образца после II стадии обработки в водно-этанольной среде содержание нитрогрупп составило 0,08 %.

На основании проведенной работы можно сделать заключение, что обработка диоксанлигнина азотной кислотой в сравнимых условиях способствует нитрованию, деметилированию и окислению в большей степени в водной среде, чем в водно-этанольной. Для водно-этанольной среды в большей степени характерны конденсационные процессы, приводящие к образованию щелоче- и диоксаннерастворимых лигнинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Кочергина Г.Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн. - 1991. - № 3. - С. 89-95. - (Изв. высш. учеб. заведений).
- [2]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Герасимова Л.В. Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотной делигнификации древесины / Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 179-184. - (Изв. высш. учеб. заведений).
- [3]. Делигнификация еловой древесины азотнокислотным способом / В.С. Громов, В.В. Витолс, В.В. Прусаков и др. // Химия древесины. - 1983. - № 3. - С. 76-81.
- [4]. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп. - Рига: Зинатне, 1975. - 165 с.
- [5]. Исследование лиг-