

УДК 66.095.268+661.632.12+665.947.4

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ*

© Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.
Д.Е. Лахманов, асп.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, 17, г. Архангельск, Россия, 163000; e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Цель исследования – изучение деполимеризующего действия азотной кислоты на конденсированные лигнины в водно-органо-сольвентной среде. Проведены сравнительные исследования деполимеризации технического гидролизного лигнина в водной и водно-спиртовой средах разбавленной азотной кислотой. Установлено, что реакция протекает примерно одинаково: в раствор переходит 50...60 % гидролизного лигнина. Полной деполимеризации гидролизного лигнина не удалось достичь даже за 2 ч. Жидкостный модуль (19 – 21) является оптимальным для проведения реакции в водно-спиртовой среде. В водной среде гидролизующее действие азотной кислоты проявляется сильнее, растворилось 9,1 % хлопковой, 17,8 % беленой лиственной сульфатной целлюлозы и 7,9 % беленой хвойной сульфатной целлюлозы. В водно-спиртовой эти показатели составили 3,6; 9,4 и 8,0 % соответственно. Нами впервые установлено, что при использовании апротонных растворителей (диоксан, диметилсульфоксид), деполимеризация конденсированных лигнинов полностью происходит всего за 15...30 мин. Нерастворившиеся остатки отличаются по физическим свойствам и имеют различные ИК-спектры, в которых сильно уменьшено поглощение при 1506 и 1593 см⁻¹, обусловленное скелетными колебаниями ароматического кольца, возрастает поглощение при 1720 см⁻¹, относящееся к валентным колебаниям карбонильных и карбоксильных групп.

Ключевые слова: лигнин Класона, гидролизный лигнин, деполимеризация, азотная кислота, этанол, диоксан, диметилсульфоксид (ДМСО).

Нативные лигнины при химической переработке растительного сырья претерпевают различные превращения, связанные с изменением как молекулярной массы, так и функционального состава макромолекул лигнина. Такие лигнины называют техническими, их можно рассматривать в качестве побочных продуктов химической переработки древесины. Химическая природа технических лигнинов сильно зависит от процесса, при котором они образовались. Основными видами технических лигнинов являются сульфатный лигнин, гидролизный лигнин, ферментативный лигнин, лигносульфоновые кислоты и их соли (лигносульфонаты). Гидролизный лигнин (ГЛ) наиболее изменен по сравнению с природными лигнинами [9, 10, 14]. В условиях кислотного гидролиза растительного сырья происходит не только гидролиз полисахаридов, но и очень сильное изменение лигнина. В макромолекулах ГЛ появляются конденсированные ароматические структуры (нафталиновые, антраценовые, фенантроновые), структура лигнина становится трехмерной сетчатой.

Модификация технических лигнинов необходима для расширения направлений их использования за счет изменения свойств и усиления товарной привлекательности. Важным направлением модификации технических лигнинов является деполимеризация вплоть до получения растворимых низкомолекулярных продуктов различного назначения. Среди многочисленных методов деполимеризации большое значение имеют реакции с азотной кислотой, в ходе которых образуются производные лигнина с азотсодержащими группами, уменьшается молекулярная масса модифицированного лигнина, увеличивается растворимость. К настоящему времени известно большое количество методов обработки лигнинов азотной кислотой.

Одним из направлений использования лигнинов, в том числе и гидролизного, является получение азотсодержащих удобрений. С лигнинами способны взаимодействовать аммиак, амины, азотная и

* Статья является введением в цикл работ, посвященных взаимодействию азотной кислоты с лигнинами и лигноцеллюлозными материалами в водно-органосольвентной среде, и выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31593 мол_а) и Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

азотистая кислоты, гидразин и его производные, гидроксилламин, изоцианаты, мочевины, однако крупнотоннажными, а значит, и коммерчески выгодными реагентами являются азотная кислота, аммиак, мочевины [15].

Азотная кислота используется в реакциях электрофильного нитрования и в то же время является окислителем [11, 12]. Результаты исследований процессов, происходящих при взаимодействии лигнинов с азотной кислотой в различных условиях, обобщены в монографии [16].

Некоторое время широко проводились исследования по разработке азотнокислой варки целлюлозы, результаты которой были даже использованы в промышленных условиях. Из-за возникающих экологических проблем широкого применения этот способ варки не нашел, однако интерес к этому виду варочного процесса не потерял и в настоящее время [1]. Кроме того, обработка древесины азотной кислотой может быть использована для получения азотсодержащих препаратов, стимулирующих рост растений [6].

Азотная кислота используется для производства нитроцеллюлозы – основы порохов, лаков, эмалей, пластмасс [7]. В аналитической практике химии древесины известны различные направления использования азотной кислоты [8, 13]. Водно-спиртовой раствор азотной кислоты применяется при анализе древесного сырья для определения количественного содержания целлюлозы по методу Кюршнера и Хоффера [8].

Один из известных способов деполимеризации ГЛ – обработка его водным раствором азотной кислоты [4]. Для этого в реактор помещают ГЛ в растворе азотной кислоты и нагревают реакционную смесь при температуре $(83 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, для модификации используется 5...10 %-ая азотная кислота. После этого полученный продукт промывают до нейтральной реакции среды и высушивают. Значительная часть ГЛ остается нерастворенной даже после 4 ч обработки. Экологическая нагрузка процесса нитрования лигнинов может быть снижена [5].

Цель исследования – изучение деполимеризирующего действия азотной кислоты на гидролизный лигнин в водно-органо-растворительной среде.

Методическая часть

При выполнении экспериментов были использованы: азотная кислота (х. ч., 65 %); этанол (ректификат, 96 %); серная кислота (ч., 94 %); диоксан (х. ч.); диметилсульфоксид – ДМСО (х. ч.).

Эксперименты проведены на лабораторных образцах лигнина Класона ели (ЛКЕ), березы (ЛКБ) и фракции производственного ГЛ размерами 0,2...1,0 мм, который был промыт водой до нейтральной среды и высушен до воздушно-сухого состояния.

Количественное определение полисахаридов в техническом ГЛ (по величине РВ) было проведено в фильтрах после обработки технического ГЛ в соответствии с методом Класона по методике [3]. Лигнин Класона выделен из опилок еловой и березовой древесины (фракция 0,2...1,0 мм) по методике [8].

Реакцию ГЛ с азотной кислотой проводили в установке с обратным холодильником на водяной бане в течение заданного времени. Для этого в колбу помещали 2,5 г лигнина и заданный объем реагента. Реагент готовили путем смешения азотной кислоты концентрацией 65 % с растворителем в соотношении 1:4 по объему. По завершении реакции нерастворившуюся часть отделяли от раствора вакуум-фильтрованием. Осадок промывали водой до нейтральной реакции, затем сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Эффективность деполимеризации оценивали по степени растворения лигнина.

Обсуждение результатов

Для сравнения действия азотной кислоты в водной и в водно-органо-растворительной среде на ГЛ были проведены опыты при продолжительности реакции 2 ч. Жидкостный модуль изменяли в диапазоне от 13 до 25 (табл. 1).

Таблица 1

Влияние на деполимеризацию условий проведения реакции ГЛ с азотной кислотой

Растворитель	Жидкостный модуль	Процент растворившегося лигнина
Этанол	13	69,6
»	17	55,6
»	19	44,0
»	21	40,8
»	23	56,0
»	25	61,2
Вода	25	70,4

Как видно из табл. 1, в водно-спиртовой среде деполимеризующее действие азотной кислоты проявляется несколько сильнее, чем в водной. Оптимальным с точки зрения деполимеризующего действия является жидкостный модуль от 19 до 21. Процент нерастворившегося ГЛ довольно высок, даже при большой длительности проведения реакции.

Технические ГЛ всегда содержат не только лигнинные соединения, но и полисахариды, которые могут принимать участие в химических процессах, протекающих при взаимодействии ГЛ с азотной кислотой, что затрудняет интерпретацию результатов. В образце ГЛ, используемом в эксперименте, содержание углеводов (по величине РВ) составило (21,2±0,2) %. Поэтому для оценки воздействия азотной кислоты на полисахариды в условиях, аналогичных условиям обработки ГЛ, были проведены опыты с хлопковой целлюлозой и белеными сульфатными целлюлозами из лиственной и хвойной древесины (табл. 2).

Таблица 2

**Растворимость целлюлозы при взаимодействии с азотной кислотой
в различных растворителях**

Целлюлоза	Растворитель	Процент растворившейся целлюлозы
Хлопковая	Этанол	3,6
	Вода	9,1
Беленая сульфатная: лиственная	Этанол	9,4
	Вода	17,8
хвойная	Этанол	8,0
	Вода	7,9

Оказалось, что водный и водно-спиртовые растворы азотной кислоты по-разному действуют не только на лигнинные соединения, но и на полисахариды. В водной среде гидролизующее действие азотной кислоты проявляется сильнее, растворилось 9,1 % хлопковой, 17,8 % беленой лиственной и 7,9 % беленой хвойной сульфатной целлюлозы; в водно-спиртовой среде эти показатели составили 3,6; 9,4 и 8,0 % соответственно.

Чтобы исключить влияние полисахаридов на взаимодействие лигнина с азотной кислотой, были проведены опыты с конденсированными лигнинами Класона (ели и березы) лабораторного приготовления, в которых углеводные компоненты отсутствуют. Результаты этих опытов, приведенные в табл. 3, показывают, что продолжительность реакции существенно влияет на процесс деполимеризации не только ГЛ, но и лигнинов Класона. Поэтому в дальнейшем было изучено влияние продолжительности процесса на деполимеризацию самого ГЛ. Результаты этих опытов представлены в виде графиков на рис. 1.

Таблица 3

**Влияние на деполимеризацию условий проведения реакции
лигнина Класона с азотной кислотой**

Лигнин Класона	Растворитель	Продолжительность обработки, мин	Процент растворившегося лигнина Класона
Еловый	Этанол	15	3,7
		120	43,6
	Вода	15	5,4
		120	32,1

Березовый	Диоксан	15	100,0
	ДМСО	15	100,0
	Этанол	15	26,0
		120	84,5
	Вода	15	23,1
		120	74,2
	Диоксан	15	100,0
	ДМСО	15	100,0

Как видно из рис. 1, деполимеризующее действие азотной кислоты в водной и водно-спиртовой средах примерно одинаково. Но при большой продолжительности процент растворившегося в водно-спиртовой среде ГЛ выше, чем при проведении реакции в водной среде. Скорость растворения ГЛ в водно-спиртовой среде слабо зависит от продолжительности реакции, а в водной среде наблюдается тенденция постоянного снижения скорости процесса. Даже за 2 ч растворяется только половина ГЛ. Решить задачу полной деполимеризации ГЛ путем проведения реакции в водной или водно-спиртовой средах, к сожалению, не удалось.

Известно, что на протекание большое влияние оказывает сольватация. При изменении типа растворителя скорость химической реакции может измениться в 10^9 раз. Сольватация определяет относительную устойчивость конформеров, изомеров, влияя на механизм реакций [2]. Сильными сольватирующими свойствами обладают апротонные органические растворители, диоксан, ДМСО. Можно было ожидать, применение даст положительный эффект. Это предположение полностью оправдалось. Уже через 15 мин и еловый, и лигнин Класона полностью растворились. Полная деполимеризация ГЛ азотной кислотой в водно-диоксановой среде проходит за 20...30 мин (рис.1, кривая 3). Аналогичный эффект получен и при использовании в качестве растворителя ДМСО.

Нерастворимый остаток представляет собой светло-опытах с водным и водно-спиртовыми растворами азотной кислоты нерастворившийся остаток красно-коричневый цвет. В спиртовом ГЛ окрашен в Большие различия наблюдаются и в (рис. 2). По сравнению с ИК-исходного ГЛ в спектрах нерастворившейся части реакции ГЛ очень сильно поглощение ароматических колебаниями при 1593 см^{-1} , обусловленное колебаниями ароматического кольца, возрастает поглощение при 1720 см^{-1} , что обычно относят к валентным колебаниям карбонильных групп.

Таким образом, установлено, что азотная

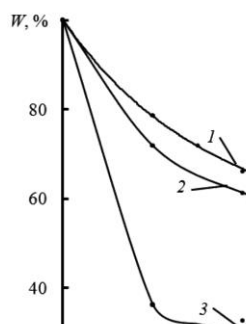


Рис. 1. Кинетика деполимеризации технического ГЛ азотной кислотой в водно-спиртовой (1), водной (2) и водно-диоксановой (3) средах (W – нерастворившийся остаток ГЛ от массы исходного лигнина; τ – продолжительность реакции)

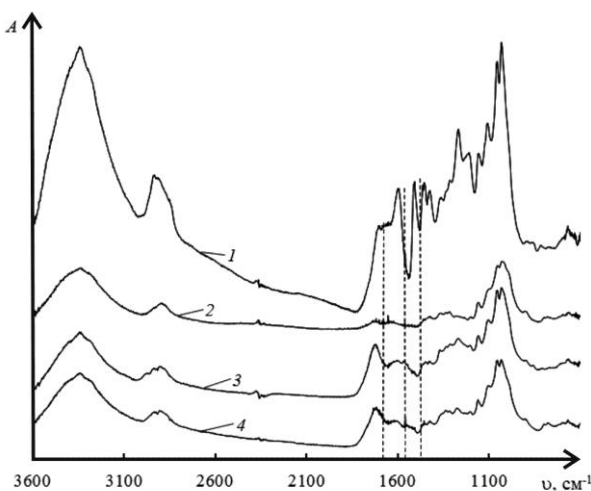


Рис. 2. ИК-спектры нерастворившихся остатков ГЛ после реакции с азотной кислотой: 1 – исходный ГЛ; 2 – водно-диоксановая; 3 – водно-спиртовая; 4 – водная среда (A – оптическая плотность, ν – волновое число)

реакции При изменении реакции может определять таутомеров, механизм

некоторые например что их эффект. Это с лигнинами березовый растворились. кислотой в буквально за Аналогичный качестве

остаток серую массу. В спиртовом

ГЛ окрашен в Большие ИК-спектрах спектром

продуктов уменьшено ядер при 1506 и скелетными кольца, 1720 см^{-1} , что колебаниям карбоксильных

впервые кислота быстро и

полностью деполимеризует конденсированные лигнины, если реакция проводится в водно-диоксановой или водно-диметилсульфоксидной средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестн. 2013. № 3. С. 163–173.
2. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 256 с.
3. Вешняков В.А., Хабаров Ю.Г., Камакина Н.Д. Сравнение методов определения редуцирующих веществ: метод Бертрана, эбулиостатический и фотометрический методы // Химия раст. сырья. 2008. № 4. С. 47–50.
4. Виноградова Л.М., Горбатенко И.В., Зильберглейт М.А., Кандыбович И.И., Кебич М.С., Федорова О.И. Конверсия технического лигнина растворами азотной кислоты // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. № 3. С. 87–89.
5. Гоготов А.Ф., Панасенков Ю.В., Панчуков И.Л., Шилкин Е.В., Бабкин В.А. Повышение экологической безопасности технологии нитрования лигнина // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. № 4. С. 245–257.
6. Ефанов М.В., Галочкин А.И. Нитрование древесины осины при механохимической обработке // Лесн. журн. 2003. № 2–3. С. 112–116. (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Коваленко В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 8. С. 803–817.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
9. Резников В.М. Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // Химия древесины. 1977. № 3. С. 3–23.
10. Спирина Т.Н., Сапрыкина Н.Н., Андреева О.А., Куликова Е.М., Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Юдин В.Е. Морфология модифицированного гидролизного лигнина // ЖПХ. 2012. Т. 85, вып. 5. С. 794–798.
11. Топчиев А.В. Нитрование углеводов и других органических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 488 с.
12. Фойер Г. Химия нитро- и нитрозогрупп. Т.2. М.: Мир, 1973. 301 с.
13. Хабаров Ю.Г., Песьякова Л.А. Аналитическая химия лигнина: моногр. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. 172 с.
14. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 233 с.
15. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. 3-е изд., испр. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 200 с.
16. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.М. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.

Поступила 12.02.14