

УДК 630*86:547.992.3

*О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, К. Г. БОГОЛИЦЫН***ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
В ЭТАНОЛЬНО-ВОДНОЙ СРЕДЕ
НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСАНЛИГНИНОВ**

Изучено изменение состава и свойств диоксанлигнинов ели и березы при обработке азотной кислотой и щелочью в этанольно-водной среде. Показано, что при низких концентрациях кислоты преобладают конденсационные превращения, при высоких – деметилирование и окислительная деструкция лигнинов.

Changes in composition and attributes of dioxanelignins of spruce and birch have been studied when treated by nitric acid and alkali in ethanol-aqueous environment. It has been shown, that condensing conversions prevail in low acid concentrations, whereas demethylation and oxidizing destruction of lignins predominate in high concentrations.

Ранее [2] нами было установлено, что при обработке елового диоксанлигнина азотной кислотой и щелочью в этанольно-водных растворах в условиях делигнификации (продолжительность пропитки при температуре 60 °С и концентрации HNO 43...48 г/л – 2 ч, варки при 85...90 °С и концентрации HNO 30 г/л – 2 ч) наблюдалась инактивация лигнина, в результате чего до 60 % его становилось нерастворимым в диоксане и щелочи. В соответствующих условиях, но при использовании водной среды, этого не наблюдалось.

Образование нерастворимого лигнина при обработке диоксанлигнина (ДЛ) можно соотнести с присутствием остаточного лигнина в целлюлозной массе и, особенно, непроваре [1], которые получают при делигнификации древесины.

Цель данной работы – установить влияние концентрации азотной кислоты в этанольно-водной среде на образование нерастворимых лигнинов из ДЛ ели и березы (как наиболее близких к природным) и исследовать изменение их состава и свойств.

В ходе эксперимента концентрацию азотной кислоты изменяли от 25...28 г/л (0,40...0,45 моль/л) до 120...130 г/л (1,90...2,10 моль/л). Температура обработки – 85...90 °С; продолжительность как I (кислотной), так и II (щелочной) стадий – 1 ч; концентрация щелочи на II стадии – 5%.

Диоксанлигнины были получены по методике [2], выход очищенного продукта около 12...13 % от исходной древесины.

Для проведения азотнокислотных обработок к 2,0 г ДЛ, помещенного в круглодонную колбу, добавляли 30 мл этанольно-водного раствора (1:1) азотной кислоты необходимой концентрации и нагревали при температуре 85...90 °С с обратным холодильником в течение 1 ч. Нерастворившийся лигнин отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр, промывали небольшим (15...20 мл) количеством этанольно-водного (1:1) раствора. Нерастворившийся остаток, вновь помещенный в круглодонную колбу, заливали 30 мл 5 %-го гидроксида натрия в этанольно-водном растворе (1:1) и снова нагревали 1 ч на водяной бане.

По окончании щелочной обработки щелочной раствор отфильтровывали, нерастворившийся лигнин промывали этанольно-водным раствором (20...30 мл), выделенный остаток 10...15 мин обрабатывали горячим раствором соляной кислоты, промывали горячей водой до отрицательной реакции на кислоту и сушили, получая нерастворимый на II стадии лигнин.

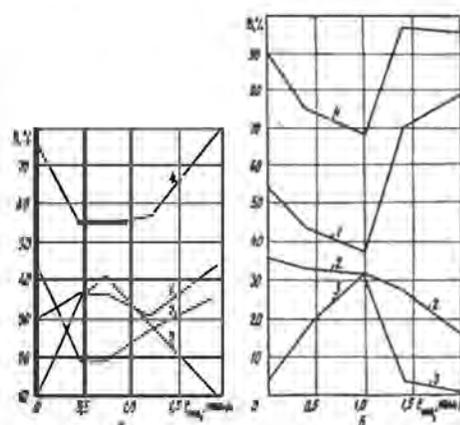
Из кислого азотнокислотного раствора часть лигнина осаждали при охлаждении до комнатной температуры, раствор после отделения осадка частично упаривали в вакууме, снова отделяли осадок фильтрованием и получали растворимый на I азотнокислотной стадии лигнин.

Из щелочного раствора после добавления воды лигнин осаждали при подкислении 3...5 н. соляной кислотой, отфильтровывали (или отфильтровывали) растворы и получали растворимый на II щелочной стадии лигнин.

Содержание растворимого лигнина в маточных растворах определено методом УФ-спектроскопии при длине волны $\lambda = 280$ нм в буферном растворе (рН 6) на спектрофотометре СФ-46. Полярографические исследования выполнены на полярографе ПУ-1 в переменноточковом режиме ТАСТ с принудительным отрывом ртутных капель (фон – 0,05 М гидроксид лития) [2]. Функциональные группы и элементный состав определены по известным методикам [3, 4], молекулярные массы – методами неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге [6] и жидкостной хроматографии. ИК-спектры записаны на спектрофотометре «Specord M80» в области частот 600...4000 см⁻¹ (20...40 мг лигнина растирали в агатовой ступке с тремя каплями вазелинового масла для получения однородной массы, которую помещали между пластинами бромистого калия), УФ-спектры – на спектрофотометре СФ-46 в области 220...400 нм (концентрация лигнина 40...50 мг/л) [3].

В результате обработок диоксанлигнинов при меняющейся концентрации HNO₃ было получено три типа образцов: растворимые на I стадии после HNO₃-обработки, растворимые на II щелочной стадии и нерастворимые на II стадии.

Рис. 1. Выход лигнинов (В) после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ ели (а) и березы (б): 1 – растворимые на I стадии; 2 – растворимые на II стадии; 3 – нерастворимые на II стадии; 4 – растворимые на I + II стадиях (C_{HNO_3} – концентрация азотной кислоты)



Выход лигнинов, полученных в результате обработки ДЛ ели и березы, представлен в табл. 1 и на рис. 1.

Из полученных данных следует, что при обработках ДЛ в этанолю-водной среде выход образующихся щелоченерастворимых лигнинов зависит от концентрации азотной кислоты: с ростом концентрации HNO_3 до 45,0...63,0 г/л (0,7...1,0 моль/л) отмечается увеличение выхода щелоченерастворимого лигнина до 42,5 % для елового и до 32,5 % для березового ДЛ. Дальнейшее повышение концентрации HNO_3 до 75,0...130,0 г/л (1,2...2,0 моль/л) приводит к снижению выхода щелоченерастворимого лигнина (до 30,0...9,5 % для елового и до 4,0...1,0 % для березового ДЛ).

Таблица 1
Влияние концентрации HNO_3 в этанолю-водной (1:1) среде на поведение ДЛ ели и березы при HNO_3 - NaOH -обработке

Концентрация HNO_3 , г/л (моль/л)	На I стадии определено, % от исходного (выделено, % от растворившегося)	На II стадии		Всего, %
		определено, % от исходного (выделено, % от растворившегося)	выделено нерастворимого, %	
Еловый ДЛ (ДЛ-94)				
0,00 (0,00)	46,0 (...)	40,0 (...)	10,0	96,0
28,35 (0,45)	36,6 (87,9)	19,2 (65,1)	36,0	91,8
45,00 (0,71)	36,7 (69,5)	19,0 (72,0)	42,5	98,2
75,00 (1,19)	30,9 (50,0)	28,1 (70,2)	30,0	89,0
120,0 (1,90)	44,0 (55,7)	36,0 (72,3)	9,5	89,5
Березовый ДЛ (ДЛ-96)				
0,00 (0,00)	54,4 (87,6)	36,2 (89,8)	5,0	95,6
26,20 (0,42)	43,3 (62,4)	33,0 (65,2)	18,5	94,8
63,00 (1,00)	37,0 (44,4)	32,0 (34,4)	32,5	101,5
90,00 (1,42)	69,8 (32,3)	28,3 (2,5)	4,0	102,1
130,00 (2,04)	79,1 (29,7)	17,5 (28,6)	1,0	97,6

В кислый этанольно-водный раствор при концентрации азотной кислоты до 1,2 моль/л переходит 30,0...36,7 % елового лигнина, количество которого увеличивается до 44,0 % при повышении концентрации HNO_3 до 2,0 моль/л. При обработках березового ДЛ с изменением концентрации HNO_3 от 0,0 до 1,0 моль/л наблюдалось снижение количества кислоторастворимого лигнина от 54,4 до 37,2 % и далее увеличение до 70,0...80,0 % при концентрации кислоты 1,4...2,1 моль/л.

Количество щелочерастворимого лигнина из елового ДЛ при концентрации HNO_3 0,4...0,7 моль/л сохраняется постоянным (19,0 %), как и кислоторастворимого (36,6...36,7 %), а с повышением концентрации до 1,2...1,9 моль/л увеличивается до 28,0...36,0 %.

Количество щелочерастворимого лигнина из березового ДЛ после II стадии обработки снижается от 36,2...33,0 % (0,0...0,4 моль / л HNO_3) до 17,5 % (2,1 моль / HNO_3 л). Снижению количества щелоченерастворимого и щелочерастворимого лигнина при обработках березового ДЛ в области концентраций HNO_3 1,4...2,1 моль/л, как уже отмечено, соответствует значительное повышение количества лигнина, растворившегося на I (кислотной) стадии обработки (до 70,0...79,0 %). Более низкие выходы щелоченерастворимых лигнинов из березового ДЛ указывают на менее выраженную способность его к конденсационным превращениям.

Повышение молекулярных масс растворимых лигнинов по сравнению с исходными, которое сопровождается увеличением выхода нерастворимых лигнинов и некоторым увеличением в них содержания углерода (табл. 2) при концентрации кислоты 0,4...1,0 моль/л, также свидетельствует о прохождении процессов конденсации. Увеличение концентрации HNO_3 сопровождается снижением молекулярных масс растворимых лигнинов.

Исследование функционального состава лигнинов, полученных из кислого и щелочного растворов, после их обработки (табл. 2) показало значительное влияние концентрации HNO_3 на содержание метоксильных групп: для всех образцов отмечается снижение OCH_3 -групп и увеличение COOH -групп с ростом концентрации HNO_3 .

Для каждого вида лигнина было рассчитано количество OCH_3 -групп в процентах от их содержания в исходных лигнинах. Графические зависимости представлены на рис. 2, а. Анализируя графики, можно отметить следующую закономерность: изменение концентрации HNO_3 от 0,0 до 1,0 моль/л приводит к резкому снижению содержания OCH_3 -групп в растворимых лигнинах I и II стадий (на 40 % для елового – кривые 1, 2 и на 40...50 % для березового – кривые 1', 2'). Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 до 2,0 моль/л не приводит к изменению их содержания.

У нерастворимых лигнинов (из елового и березового ДЛ) наблюдалось медленное снижение содержания OCH_3 -групп (кривые 3, 3'):

на 15 % при концентрации HNO_3 , 0,0...1,0 моль/л, на 35...40 % с увеличением концентрации HNO_3 до 2,0 моль/л.

Таблица 2

Характеристика лигнинов

Лигнин	Концентрация HNO_3 , г/л	Содержание функциональных групп, % в лигнине						Среднемассовая молекулярная масса M_w
		OCH_3	CO	COOH*	ОН _ф	NO ₂	C	
Полученный из елового ДЛ:								
растворимый на I стадии	0,0	14,29	3,83	0,73	3,38	0,00	61,5	11 500
	28,0	14,24	4,71	2,66	0,21	0,21	63,4	27 400
	45,0	10,12	7,31	6,66	1,23	1,36	59,2	29 500
	75,0	9,10	8,34	9,15	1,19	1,59	50,6	15 700
	120,0	9,06	7,97	8,61	2,19	1,60	53,7	13 070
растворимый на II стадии	0,0	14,69	1,88	1,48	2,96	0,00	56,8	27 000
	28,0	15,16	2,63	1,45	5,10	0,07	60,4	20 000
	45,0	10,12	3,87	3,93	2,19	0,22	51,5	20 300
	75,0	10,27	4,74	6,25	1,29	0,60	55,0	13 090
	120,0	8,87	4,12	7,85	1,06	0,66	52,1	10 160
нерастворимый на II стадии	0,0	14,62	2,26	0,95	62,2	...
	28,0	15,24	1,69	0,47	4,36	...	66,9	...
	45,0	14,70	2,61	1,78	3,44	...	63,0	...
	75,0	11,90	3,23	2,57	2,79	...	57,0	...
	120,0	9,40	4,12	5,31	57,0	...
Полученный из березового ДЛ:								
растворимый на I стадии	0,0	18,96	4,76	0,86	1,95	0,00	...	16 060
	26,0	15,82	6,39	3,76	2,04	0,99	66,2	30 110
	63,0	8,36	13,18	10,12	1,68	0,70	62,8	39 280
	90,0	8,73	8,98	8,93	1,06	1,00	67,1	16 170
	130,0	9,02	11,62	8,84	1,18	1,02	57,5	15 700
растворимый на II стадии	0,0	17,25	2,78	2,26	1,71	0,00
	26,0	16,45	2,16	1,58	2,12	0,11	59,5	19 620
	63,0	10,15	3,69	4,16	1,38	0,14	63,3	33 380
	90,0	10,14	...	6,48	0,82	0,31	53,1	10 890
	130,0	8,71	4,54	6,83	0,85	0,34	55,5	11 230
нерастворимый на II стадии	0,0	17,29	...	1,19	3,50	...	66,2	...
	26,0	16,03	2,54	0,88	65,5	...
	63,0	12,07	3,27	2,43	3,77	...	67,1	...
	90,0	7,93	...	6,47	57,5	...
	130,0	12,07
ДЛ-94	-	15,83	3,58	0,75	3,21	-	62,7	22 500
ДЛ-96	-	18,99	4,88	1,58	2,81	-	64,6	16 050

* Определено в расчете на ОН-группы.

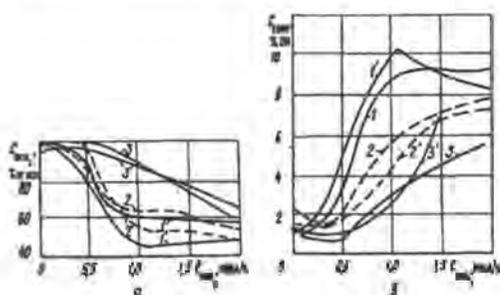


Рис. 2. Изменение содержания метоксильных C_{mox} (а) и карбоксильных C_{coo} (б) групп в лигнинах после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ ели (цифры без штриха) и березы (со штрихом): 1, 1' – растворимые на I стадии; 2, 2' – растворимые на II стадии; 3, 3' – нерастворимые

Связь между содержанием карбоксильных групп и концентрацией HNO_3 представлена на рис. 2, б. Как видно из табл. 2 и рис. 2, б, наибольшее содержание COOH -групп (до 9,0...10,0 % в расчете на OH) наблюдается при концентрации азотной кислоты 1,0...1,2 моль/л, т. е. при тех же значениях, что и у OSN_3 -групп (кривые 1, 1'). Для растворимых лигнинов II стадии наибольшее количество COOH -групп составляет 6,25...7,25 % (еловый ДЛ) и 6,48...6,83 % (березовый ДЛ) при концентрации азотной кислоты 1,2...2,0 моль/л.

У нерастворимых лигнинов наблюдалось более низкое содержание карбоксильных групп (для елового и березового ДЛ соответственно 0,47...1,78 % и 0,88...2,43 % при концентрации кислоты 0,4...1,0 моль/л, 3,57...5,31 % и 6,47 % при концентрации кислоты 1,2...2,0 моль/л), которое повышалось на 3,0...5,0 % (или в 4–7 раз) по сравнению с исходными ДЛ.

Эти изменения в содержании COOH -групп подтверждаются данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах нерастворимых лигнинов отмечены (рис. 3) полосы поглощения карбоксильных групп (1700...1720 cm^{-1}), относительная интенсивность которых сравнима с полосой поглощения скелетных колебаний ароматического кольца (1600 и 1505 cm^{-1}).

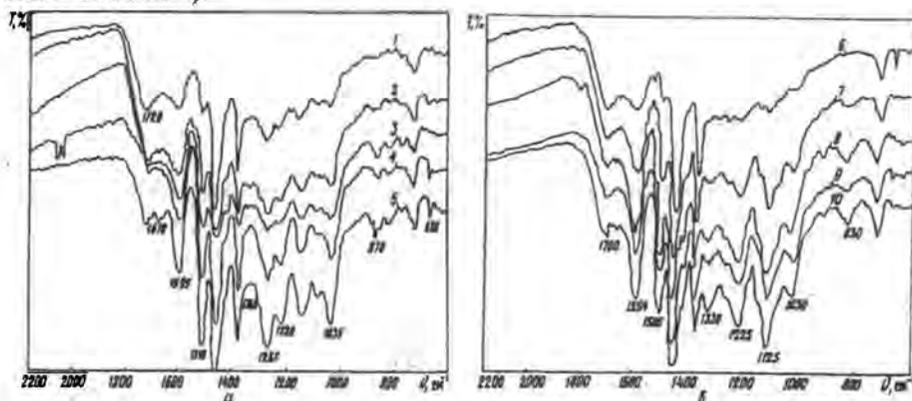
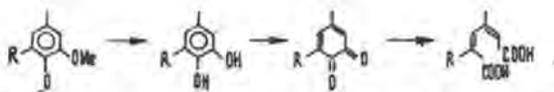


Рис. 3. ИК-спектры нерастворимых лигнинов после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ ели (а) и березы (б) в этанольно-водной среде при различной концентрации HNO_3 : 1 – 1,90 моль/л; 2 – 1,20; 3 – 0,71; 4 – 0,44; 5, 10 – исходный ДЛ; 6 – 1,43; 7 – 1,00; 8 – 0,41; 9 – 0,00 моль/л (T – пропускание, ν – частота)

Увеличение количества карбонильных групп в основном наблюдается для кислоторастворимых лигнинов после I стадии (из елового и березового ДЛ) при концентрации HNO_3 0,4...0,7 моль/л и выше. У лигнинов после II (щелочной) стадии (как щелочерастворимых, так и щелоченерастворимых) происходят незначительные колебания в содержании СО-групп, не превышающие их первоначального содержания в исходных ДЛ.

Из данных табл. 3 и рис. 4, а, б, представляющих соотношение ОСН_3 -, СООН - и СО -групп и их изменение по сравнению с исходным (выражены количеством групп на единицу лигнина с молекулярной массой, равной 1000, или в мг-экв/г), можно видеть, что для кислого и некоторых образцов щелочерастворимых лигнинов (особенно из еловых ДЛ) снижение метоксильных групп на одну единицу приводит к увеличению примерно на две единицы СООН -групп, т. е. реакция деметилирования лигнина идет по схеме окислительного расщепления кольца:



Для кислоторастворимых лигнинов из березового ДЛ такое соотношение наблюдается в меньшей степени. Однако, если учесть количество СООН - и СО - групп, тогда и для них будет иметь место соотношение, как и для еловых ДЛ.

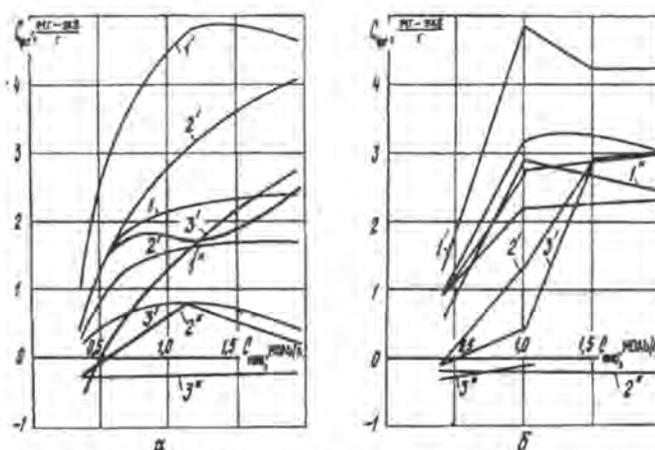


Рис. 4. Влияние концентрации HNO_3 на изменение содержания функциональных групп $\text{C}_{\text{ф.г}}$ (по сравнению с исходными ДЛ) после HNO_3 - NaOH -обработки в этанольно-водной (1:1) среде елового (ДЛ-94) (а) и березового (ДЛ-96) (б) ДЛ: 1, 2, 3 – снижение ОСН_3 -групп; 1', 2', 3' – увеличение СООН -групп; 1'', 2'', 3'' – изменение СО -групп соответственно для растворимых на I и II стадиях и нерастворимых на II стадии

Соотношение между функциональными группами в результате деметилирования и окисления лигнинов

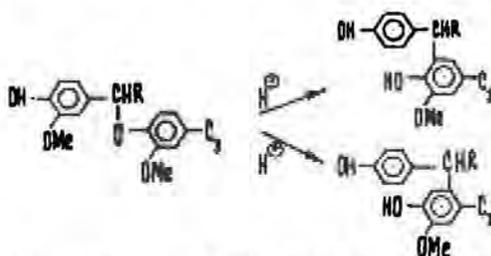
Концентрация HNO ₃ на I стадии, г/л (моль/л)	Содержание функциональных групп, мг-экв/г, в лигнине*									
	растворимом на I стадии			растворимом на II стадии			нерастворимом на II стадии			
	OCH ₃	COOH	CO	OCH ₃	COOH	CO	OCH ₃	COOH	CO	OH _φ
Полученный из елового ДЛ**										
28,0 (0,44)	4,59 (0,51)	1,56 (1,12)	1,68 (0,40)	4,89 (0,40)	0,85 (0,21)	0,94 (0,41)	4,92 (-0,34)	0,28 (-0,05)	0,60 (-0,32)	-
45,0 (0,71)	3,25 (1,84)	3,91 (3,47)	2,61 (1,33)	3,26 (1,84)	2,31 (1,87)	1,38 (0,10)	4,74 (0,36)	1,05 (0,61)	0,93 (-0,35)	2,56 (0,88)
75,0 (1,19)	2,94 (2,16)	5,38 (4,94)	2,98 (1,70)	3,31 (1,79)	3,68 (3,24)	1,69 (0,41)	3,83 (1,27)	2,10 (1,66)	1,15 (-0,13)	2,02 (0,16)
120,0 (1,90)	2,92 (2,18)	5,06 (4,62)	2,85 (1,57)	2,87 (2,23)	4,62 (4,18)	1,47 (0,19)	3,03 (2,07)	3,12 (2,68)	1,47 (0,19)	1,64 (-)
Полученный из березового ДЛ***										
26,0 (0,41)	5,10 (1,02)	2,21 (1,29)	2,28 (0,54)	5,30 (0,82)	0,93 (0,01)	0,77 (-0,97)	5,20 (0,92)	0,91 (-0,01)	0,52 (-1,22)	-
63,0 (1,00)	2,70 (3,42)	5,95 (5,03)	4,70 (2,96)	3,27 (2,85)	2,45 (1,53)	1,32 (-0,92)	3,89 (2,29)	1,43 (0,51)	1,17 (-0,57)	2,21 (0,56)
90,0 (1,43)	2,80 (3,32)	5,19 (4,27)	3,20 (1,46)	3,27 (2,85)	3,81 (2,89)	...	2,56 (3,56)	3,80 (2,88)	...	-
130,0 (2,06)	2,91 (3,21)	5,20 (4,28)	4,15 (2,41)	2,80 (3,32)	4,01 (3,09)	1,62 (-0,12)	3,89 (2,29)

* В скобках приведена разность между содержанием групп в исходных ДЛ и полученных после обработки (в случае OCH₃-групп) и разность между содержанием COOH и CO в полученных лигнинах и исходных ДЛ.

** Содержание функциональных групп в исходном образце, мг-экв/г: 5,10 – OCH₃; 0,44 – COOH; 1,28 – CO; 1,88 – OH_φ.

*** То же: 6,12 – OCH₃; 0,92 – COOH; 1,74 – CO; 1,65 – OH_φ.

Более низкое содержание фенольных гидроксильных групп (по сравнению с исходными) у растворимых лигнинов I и II стадий также указывает на реакции окисления, однако для нерастворимого лигнина из елового ДЛ (после II стадии), особенно при низких концентрациях HNO_3 (0,4...1,0 моль/л), наблюдалось их некоторое (не превышающее 1 %) увеличение, что можно объяснить реакциями перегруппировки [5, с. 95]:

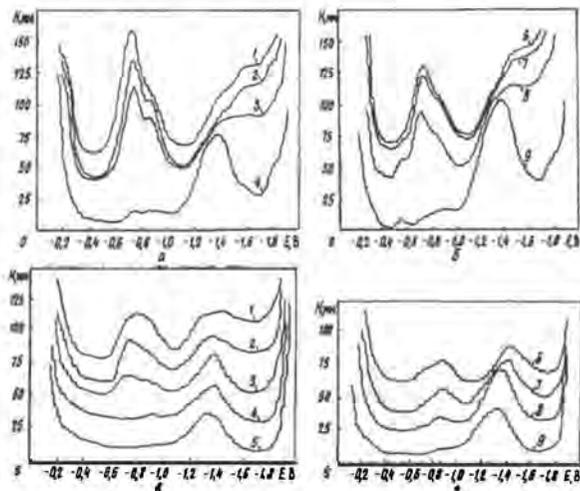


Снижение количества фенольных групп наблюдалось при увеличении концентрации HNO_3 .

В растворимых лигнинах из елового ДЛ при относительно высоких концентрациях HNO_3 (1,2...2,0 моль/л) отмечено более высокое содержание NO_2 -групп по сравнению с лигнинами из березового ДЛ (1,59...1,60 % против 1,00...1,02 %), что можно объяснить присутствием в нем дополнительного количества OCH_3 -групп. В щелочерастворимых лигнинах отмечается более низкое содержание NO_2 -групп как для лигнинов из ДЛ ели (0,60...0,66 %), так и ДЛ березы (0,31...0,34 %). Это свидетельствует о том, что реакция нитрования в гетерогенной среде (этанол-вода) идет в незначительной степени и мало влияет на растворение лигнина. Полярограммы кислото- и щелочерастворимых лигнинов представлены на рис. 5.

Данные ИК-спектроскопии нерастворимых лигнинов, полученных при концентрации HNO_3 1,4...2,0 моль/л, также указывают на

Рис. 5. Полярограммы лигнинов (концентрация 200...220 мг/л), полученных после HNO_3 - NaOH -обработки в этанольно-водной среде в условиях двухстадийной делигнификации елового (а, в) и березового (б, г) ДЛ после I (а, б) и II (в, г) стадий обработки при различной концентрации HNO_3 : 1 - 1,90 моль/л; 2 - 1,20; 3 - 0,71; 4 - 0,45; 5 - 0,00; 6 - 2,04; 7 - 1,40; 8 - 1,00; 9 - 0,42 моль/л (Н - высота пика; Е - потенциал)

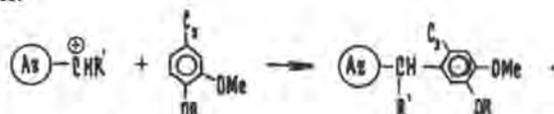


присутствие незначительного количества NO_2 -групп, о чем свидетельствует появление полос поглощения при 1340 и 1560 см^{-1} .

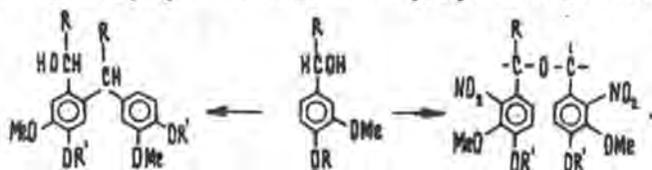
На основании сравнения состава и свойств трех типов лигнинов, образующихся после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ в этанольно-водной (1:1) среде, можно сказать, что реакции конденсации и окисления лигнина протекают в гетерогенной среде, в твердой фазе, когда его макромолекулы сильно сближены и необходимым образом ориентированы. При проникновении первых порций кислого катализатора (HNO_3) наиболее реакционноспособные группировки, содержащие карбонильные группы, участвуют в реакциях конденсации, о чем свидетельствует снижение их количества в образцах нерастворимых лигнинов, образующихся при низких концентрациях кислоты. Существование реакций конденсации [5] обусловлено присутствием структур, способных превращаться в ионы карбония. Например, группировки α -карбинола или его простого эфира, дающие ионы бензилкарбония:



которые взаимодействуют с другими ароматическими структурами в б-м положении:



В разбавленных растворах азотной кислоты (0,2...0,3 н.) соединения, содержащие бензилспиртовые группы перед нитрованием могут димеризоваться с образованием дибензилметановых и бензилэфирных структур, способствуя увеличению молекулярной массы лигнинов:



Таким образом, при увеличении концентрации азотной кислоты начинают преобладать реакции деметилирования и окислительной деструкции, приводящие к снижению молекулярной массы, а реакции конденсации сводятся к минимуму, в результате чего лигнин становится растворимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Боголицын К.Г. Влияние условий азотнокисотно-щелочной обработки на поведение лигнина при делигнификации древесины // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 41 - 51. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Боголицын К.Г. Изменение диоксанлигнина в условиях азотнокисотно-