

УДК 547.992.3

**К.Г. Боголицын<sup>1</sup>, Т.А. Махова<sup>2</sup>, Т.Э. Скребец<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН<sup>2</sup>Архангельский государственный технический университет

Махова Татьяна Анатольевна родилась в 1963 г., окончила в 1985 г. Архангельский лесотехнический институт, старший преподаватель кафедры химии и экологии в строительстве Архангельского государственного технического университета. Имеет 6 печатных работ в области применения «зеленых» растворителей, ионных жидкостей в химии растительного сырья.

E-mail: tatiana-makhova2008@yandex.ru

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 90 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.

E-mail: t.skrebets@agtu.ru



### **ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОКСАНЛИГНИНА В АЦЕТАТЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ\***

Методом вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства растворов диоксанлигнина ели в ацетате 1-метил-3-бутилимидазолия; определена конформация макромолекулы лигнина в ионной жидкости; показана возможность применения ацетата 1-метил-3-бутилимидазолия в химии лигнина.

*Ключевые слова:* гидродинамические характеристики лигнина, конформация, ионная жидкость, вискозиметрия.

В целях изучения физико-химических свойств лигнинов широко используют такие органические растворители, как диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диоксан, пиридин, обладающие рядом недостатков, несовместимых с требованиями «зеленой» химии: они летучи, пожаро- и взрывоопасны, токсичны.

В последние годы возрос интерес к новому классу растворителей, называемых ионными жидкостями (ИЖ).

Ионные жидкости – это соли, имеющие температуру плавления ниже 100 °С. Для фундаментальных и прикладных исследований огромный интерес представляют [1] ИЖ с температурой плавления ниже комнатной, так как они очень удобны для применения в качестве растворителей.

Основное направление использования ИЖ в химии растительного сырья – растворение древесины и целлюлозы [6–10, 12]. Это обусловлено уникальными свойствами ИЖ – высокой полярностью, электропроводно-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 09-03-12310-офи\_м).

стью, совместимостью с другими органическими соединениями и возможностью варьировать свойства в зависимости от строения молекулы. ИЖ привлекательны и с технологической точки зрения, так как они находятся в жидком состоянии в широком диапазоне температур, имеют низкое давление паров и не загрязняют атмосферу, негорючи и термостабильны.

Анализ литературных данных показал, что практически не затронут вопрос применения ИЖ в качестве растворителей для изучения свойств лигнинов.

Цель данной работы – исследовать гидродинамические характеристики лигнина в ионной жидкости ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия

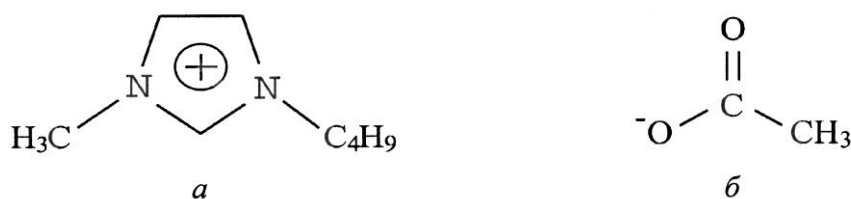


Рис. 1. Структурная формула ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия:  
*a* – катион; *б* – анион

([BMIM][CH<sub>3</sub>COO]) (рис. 1).

Выбор данной ИЖ обусловлен тем, что ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия обладает селективным растворяющим действием по отношению к лигнину: растворимость лигнина при комнатной температуре составляет  $(12,4 \pm 0,1)$  % масс., целлюлоза в этих условиях практически не растворяется [11].

ИЖ использовали без дополнительной очистки с предварительным высушиванием над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Характеристики ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия торговой марки BASIONIC BC02 приведены ниже.

Молекулярная масса.....	198,26
Вязкость при температуре, °С:	
25.....	393,3 мПа·с
80.....	22,4 мПа·с
Плотность при температуре, °С:	
25.....	1,0550 г/см <sup>3</sup>
80.....	1,0192 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления.....	-20 °С
«  воспламенения.....	435 °С

Электрохимическое окно..... (-2,3/+0,8)В  
 Электропроводность..... 1100 мкС·м/см

В работах [2, 4, 5] установлены характеристические полосы поглощения [BMIM][CH<sub>3</sub>COO] в ИК- и УФ-областях спектров, рассчитана энергия активации вязкого течения ИЖ (49,33 кДж/(моль·К)), определены температурные зависимости показателя преломления, плотности, абсолютной вязкости, поверхностного натяжения в диапазоне температур 25...50 °С.

Диоксанлигнин (ДЛ), выделенный из древесины ели по методу Пеппера, с использованием стандартных методик охарактеризован по функциональному и элементному составу (%): -ОСН<sub>3</sub> – 15,62; -СООН – 0,87; -СО – 5,66; ОН<sub>общ</sub> – 3,12; -ОН<sub>фен</sub> – 1,88; С – 61,16; Р – 5,43; О – 33,41.

По химическим характеристикам выделенный препарат ДЛ не отличается от аналогичных препаратов, описанных в литературе.

Фракционирование ДЛ проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель) – бензол (осадитель). Молекулярные массы исходного лигнина ( $M_w$  – 16700;  $M_w/M_n$  – 1,44) и фракций определены методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге MOM-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы.

Вязкость  $\eta$  растворов ДЛ в ИЖ и ДМСО измеряли в капиллярном вискозиметром Уббелодде (диаметр капилляра соответственно 2,10 и 0,54 мм). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  ДЛ и фракций определяли линейной экстраполяцией зависимости приведенной вязкости  $[\eta]_{уд}/C$  (где  $[\eta]$  – характеризует вязкость;  $C$  – концентрация ДЛ) к бесконечному разбавлению, выполненному в соответствии с известным уравнением Хаггинса и учетом поправки на плотность растворов.

Изучение гидродинамических свойств полимеров в органических растворителях позволяет установить наличие химического сродства между компонентами, форму макромолекулы, термодинамическое качество растворителя и структуру раствора. Для растворов лигнина хвойных пород в органических растворителях характерны низкие значения  $[\eta]$ , которая определяется формой и размерами макромолекулярного клубка в растворителе.

Исследование растворов ДЛ в [BMIM][CH<sub>3</sub>COO] методом вискозиметрии показало, что, начиная с определенной для каждой температуры

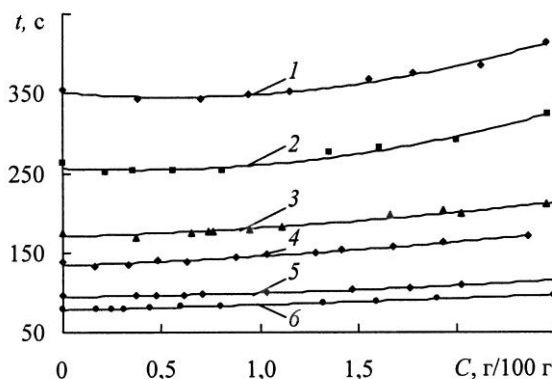


Рис. 2. Зависимость времени истечения растворов ДЛ в [BMIM][CH<sub>3</sub>COO] от его концентрации при различной температуре, °С: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50

концентрации лигнина в растворе, время истечения  $t$  раствора становится меньше времени истечения растворителя. При этом, чем выше температура  $T$ , тем ниже пороговая концентрация  $C$  (рис. 2, 3).

Это можно объяснить с точки зрения изменения первоначальной структуры ИЖ. При введении малых количеств лигнина, являющегося по своей природе электролитом, полиэлектролитное взаимодействие ИЖ–лигнин вызывает разрыв водородных связей в структуре ИЖ, проявляющийся в понижении вязкости системы. Дальнейшее повышение концентрации лигнина в растворе интенсифицирует процессы сольватации и образования макромолекулярных ассоциатов.

Последнее повышает вязкость раствора. Рост температуры также приводит к разрушению первоначальной структуры ИЖ и увеличению подвижности образующихся ассоциатов.

Таким образом, традиционный подход к изучению гидродинамических свойств лигнина в ИЖ возможен для растворов, имеющих концентрацию больше пороговой в соответствующем диапазоне температуры. Учитывая это, характеристическую вязкость ДЛ в [ВММ][CH<sub>3</sub>COO] определяли в диапазоне температур 25...50 °С (рис. 4, а). Полученная зависимость показывает, что при  $T > 35$  °С лигнин ведет себя в ИЖ так же, как в классическом растворителе, в качестве которого был использован ДМСО (рис. 4, б).

При  $T < 35$  °С использование традиционных методик определения характеристической вязкости невоз-

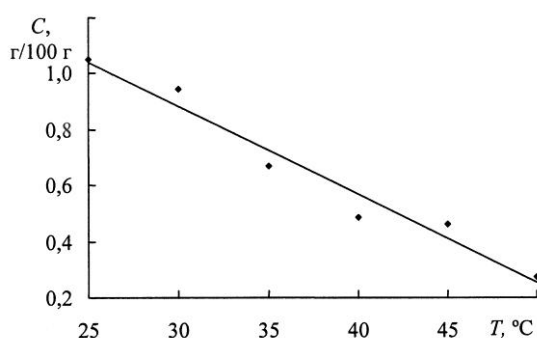


Рис. 3. Зависимость пороговой концентрации ДЛ в [ВММ][CH<sub>3</sub>COO] от температуры ( $y = -0,0315x + 1,82$ ;  $R^2 = 0,96$ )

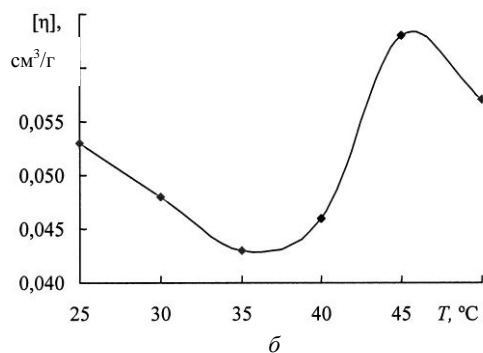
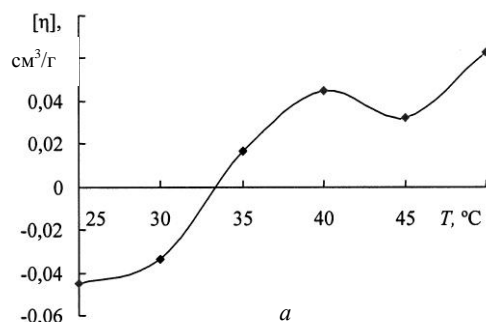


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости растворов ДЛ в ИЖ [ВММ][CH<sub>3</sub>COO] (а) и ДМСО (б) от температуры

можно, поскольку  $[\eta]$  становится отрицательной величиной.

Гидродинамический радиус макромолекулы лигнина в ДМСО и ИЖ рассчитывали по уравнению Эйнштейна (табл. 1):

$$r^3 = \frac{30M_w[\eta]}{\pi N_A}, \quad (1)$$

где  $r$  – эффективный гидродинамический радиус макромолекулы (радиус Эйнштейна), нм;

$M_w$  – молекулярная масса полимера;

$[\eta]$  – характеристическая вязкость раствора, см<sup>3</sup>/г;

$N_A$  – число Авогадро.

Как видно из данных табл. 1, в диапазоне температур 35..50 °С характеристическая вязкость и гидродинамический радиус лигнина являются величинами одного порядка для растворов ДЛ как в ДМСО, так и в ИЖ и указывают на относительно высокую плотность и компактность макромолекул, что характерно для хвойных лигнинов.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики ДЛ в ДМСО и [ВММ][СН<sub>3</sub>СОО]

Температура, °С	ДЛ – ДМСО		ДЛ – ИЖ	
	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$r \cdot 10^9$ , м	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$r \cdot 10^9$ , м
25	5,30	2,42	–	–
30	4,84	2,33	–	–
35	4,38	2,25	1,65	1,63
40	4,56	2,30	4,48	2,28
45	6,28	2,55	3,20	2,04
50	5,95	2,47	6,05	2,54

Зависимость  $[\eta]$  от молекулярной массы полимера обычно выражают уравнением Марка–Куна–Хаувинка, которое позволяет сделать вывод о конформационных превращениях лигнина в растворах:

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha. \quad (2)$$

Для системы ДЛ – ДМСО в уравнении (2) получены следующие скейлинговые параметры:  $K = 4,81 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0,26$ . Коэффициенты  $K$  и  $\alpha$  показывают, что макромолекулы ДЛ в растворах находятся в конформации непротекаемого клубка.

Для проверки справедливости этого уравнения для растворов ДЛ в ИЖ были установлены гидродинамические параметры фракций ДЛ в ионной жидкости (табл. 2).

Значения характеристической вязкости растворов фракций в ИЖ получены при температуре 50 °С. При более низких температурах время истечения растворителя ИЖ, растворов ДЛ и фракций в ИЖ велико вследствие повышенной вязкости растворов. Как видно из табл. 2, зависимость  $[\eta]$

от  $M_w$  слабо выражена (фракции 2–5). Это свидетельствует о том, что молекулы лигнина имеют примерно одинаковую форму.\*

Таблица 2

## Характеристическая вязкость фракций ДЛ в ИЖ

Образец	$M_w$	$[\eta]_{50}$ , см <sup>3</sup> /г
Исходный ДЛ	16 700,0	5,95
Фракция ДЛ в ИЖ:		
1	28 606,0	7,33
2	17 017,0	3,53
3	10 689,0	3,65
4	7 511,1	3,86
5	4 898,5	2,34

Примечание. Для системы ДЛ – ДМСО характеристическая вязкость составляет 6,04 см<sup>3</sup>/г.

Прямолинейность зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  для ДЛ в ИЖ говорит о соблюдении принципа масштабной инвариантности в диапазоне измеренных молекулярных масс, что позволило вычислить скейлинговые параметры  $K = 2,90 \cdot 10^{-2}$ ,  $\alpha = 0,52$  и сделать вывод, что макромолекулы ДЛ в ИЖ находятся в конформации набухшего непротекаемого клубка.

Макромолекулярный клубок в разбавленных растворах в определенных условиях можно рассматривать как фрактальный объект. Анализ фрактальных свойств полимеров позволяет получить дополнительную информацию о структуре и свойствах сложных макромолекул.

Метод расчета фрактальной размерности  $d_f$  основан на определении гидродинамических характеристик, в частности характеристической вязкости и взаимосвязи между молекулярной массой, коэффициентом Хаггинса и массовой фрактальной размерностью, характеризующей плотность макромолекулярного клубка [3].

Значение фрактальной размерности ДЛ в ИЖ ( $d_f = 1,97$ ), рассчитанное из уравнения

$$[\eta] = K_{\eta} M^{3/(d_f-1)},$$

подтверждает наш вывод о конформации макромолекулы лигнина в ионной жидкости [ВММ][СН<sub>3</sub>СОО].

Таким образом, гидродинамическое поведение ДЛ в ИЖ при температуре выше 35 °С оказалось подобным поведению растворов лигнина в классическом органическом растворителе ДМСО. Следовательно, для системы ДЛ–[ВММ][СН<sub>3</sub>СОО] применимо уравнение Марка–Куна–Хаувинка, выражающее взаимосвязь характеристической вязкости с молекулярной массой. Отличие состоит в том, что в ДМСО макромолекулы ДЛ образуют

\* Авторы выражают благодарность д-ру. хим. наук А.П. Карманову, канд. хим. наук В.Ю. Беляеву и Д.В. Кузьмину (Институт химии Коми НЦ УрО РАН) за помощь в организации эксперимента.

более плотные, чем в [BMIM][CH<sub>3</sub>COO], клубки, близкие к сферам Эйнштейна.

Таким образом, ионную жидкость ацетат 1-метил-3-бутилимидазолия можно использовать в качестве альтернативного растворителя при изучении поведения лигнина в растворах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланов, Л.А. Ионные жидкости в ряду растворителей [Текст] / Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. – М.: МГУ, 2005. – 272 с.
2. Боголицын, К.Г. Физико-химические свойства ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия [Текст] / К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, Т.А. Махова // ЖОХ. – 2009. – Т. 79. – Вып. 1. – С. 128–131.
3. Карманов, А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина [Текст] / А.П. Карманов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 269 с.
4. Bogolitsyn, K.G. Application of imidazolium-based ionic liquids in chemistry of lignin [Text] / K.G. Bogolitsyn T.E. Skrebets, T.A. Makhova // 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry: book of abstracts. – MSU, 2008. – P. 329.
5. Bogolitsyn, K.G. Application of ionic liquids as solvents in lignin chemistry [Text] / K.G. Bogolitsyn, T.E. Skrebets, T.A. Makhova // Proceedings 10th EWLP, Stockholm, Sweden, 25–28 August 2008. – P. 153–156.
6. Dissolution of cellulose with ionic liquids [Text] / R. Swatloski [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 4974–4975.
7. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a minireview [Text] / S. Zhu [et al.] // Green Chem. – 2006. – Vol. 8. – P. 325–327.
8. Honglu, X. Wood liquefaction by ionic liquids [Text] / X. Honglu, S. Tiejun // Holzforschung. – 2006. – Vol. 60. – P. 509–512.
9. Kilpelanen, I. Dissolution of wood in ionic liquids [Text] / I. Kilpelanen, H. Xie, A. King // J. Agric. Food Chem. – 2007. – Vol. 55. – P. 9142–9148.
10. Kosan, B. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids [Text] / B. Kosan, C. Michels, F. Meister // Cellulose. – 2008. – Vol. 15. – P. 59–66.
11. Makhova, T.A. Application of ionic liquids in lignin chemistry [Text] / T.A. Makhova, K.G. Bogolitsyn, T.E. Skrebets // Abstracts X International Conference on the problems of solvation and complex formation in solutions, Suzdal, 1–6 July, 2007. – Vol. I. – P. 287.
12. Pat. WO 2005/017252 PCT/AU2004/001093.

Поступила 21.09.09

*K.G. Bogolitsyn<sup>1</sup>, T.A. Makhova<sup>2</sup>, T.A. Skrebets<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch, Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Arkhangelsk State Technical University

#### **Study of Dioxanlignin Hydrodynamic Characteristics in 1-buthyl-3-methylimidazolium Acetate**

Hydrodynamic properties of spruce dioxanlignin solution in 1-buthyl-3-methylimidazolium acetate are investigated by a viscosimetry method. The lignin macromolecule conformation in the ionic liquid is determined. The possibility of using 1-buthyl-3-methylimidazolium acetate in the lignin chemistry is demonstrated.

Keywords: hydrodynamic characteristics of lignin, conformation, ionic liquid, viscosimetry.

---

---