

УДК 547.992.3

А. Н. ШКАЕВ, К. Г. БОГОЛИЦЫН, С. А. ПОПОВ

Шкаев Андрей Николаевич родился в 1970 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, младший научный сотрудник Института химии и химической технологии древесины при АГТУ. Имеет 5 научных трудов в области исследования процессов сульфирования лигнинов.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФИРОВАНИЕ ЛИГНИНА

Исследованы некоторые аспекты механизма окислительного сульфирования лигнина.

Some aspects of the process of lignin oxidizing sulphonation have been investigated.

Одним из перспективных методов химической модификации технических лигнинов является введение сульфогрупп при окислительном сульфировании в ароматические ядра и боковые цепочки лигнина с целью придать последнему заранее заданные потребительские свойства, в значительной мере определяемые гидрофильностью. Сульфированные лигнинные продукты можно использовать для получения глинистых суспензий при бурении нефтяных скважин, добавок к цементу и бетону, дубильных веществ, диспергаторов в производстве красок, покрытий для бумаги, в производстве резины.

Анализ литературных данных [1, 2, 5, 6, 8–12] позволяет сделать вывод о том, что окислительное сульфирование лигнина, вероятно, протекает по нескольким направлениям: во-первых, реакция окислительного сульфирования, или реакция Богданова [1, 2]; во-вторых, реакция нуклеофильного замещения у α -атома боковой цепочки фенилпропановой структуры лигнина; в-третьих, реакция присоединения сульфита или бисульфита по ненасыщенным связям в структуре лигнина.

Впервые механизм окислительного сульфирования лигнина и некоторых модельных соединений бисульфитом натрия в смеси с азотной и азотистой кислотами был изучен Чудаковым с сотрудниками [5, 6]. Чтобы исключить сульфирование боковых цепей в препаратах лигнина, их восстанавливали боргидридом натрия и метилировали диазометаном. Проведенный анализ элементного состава показал, что из

четырех взятых препаратов лигнина сульфируются диоксанлигнин ели и натронный лигнин ели, а диоксанлигнин осины и лигнин Вильштеттера ели не сульфировались. Это явление объяснялось стерическими трудностями: в лигнине лиственных пород преобладают синрингильные компоненты с метоксилированным 5-м положением ароматического ядра, а лигнин Вильштеттера представляет собой достаточно конденсированный препарат. В то же время это можно объяснить тем, что лигнины, отличающиеся по молекулярной массе, возможно, проявляют разную реакционную способность в гетерогенных условиях.

В дальнейшем был опубликован целый ряд работ, посвященных радикальному сульфированию лигнина [9–12]. По результатам исследований авторы предполагают реализацию реакции по свободнорадикальному механизму.

Анализируя приведенные здесь работы, нельзя отдать предпочтение ни ионному, ни радикальному механизму протекания процесса сульфирования лигнина смесью сульфита и окислителя. Поэтому цель настоящей работы – изучить основные закономерности и уточнить механизм окислительного сульфирования лигнина.

Для сульфирования брали около 1 г воздушно-сухого сульфатного лигнина и растворяли его вместе с определенной навеской сульфировющего агента (сульфит или дитионит натрия) в 25 мл 1 н. гидроксида натрия, затем приливали еще 25 мл 1 н. NaOH, содержащего определенное количество окислителя. Процесс проводили при температуре 20 °С. Лигнин из раствора осаждали концентрированной соляной кислотой, осадок отделяли на центрифуге и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 6...8 ч.

В таблице приведены условия получения и функциональный состав препаратов лигнина, определенный методом ВЧ-титрования (результаты отнесены на 1 г абсолютно сухого лигнина за вычетом зольности с погрешностью $\pm 0,12$ мэкв/г). Как следует из данных таблицы, реакция сульфирования для образцов 4–6 идет только при совместном действии сульфировющего агента и окислителя. Это свидетельствует о том, что для наших условий

Образец	Расход реагента, г/г лигнина				Функциональный состав*, мэкв/г		
	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ S ₂ O ₄	H ₂ O ₂	-ОН _{Фен}	-COOH	-SO ₃ H
Хвойный лигнин							
Исходный	-	-	-	-	3,43	0,99	-
1	5	4	-	-	4,86	1,62	6,49
2	-	4	5	-	4,09	2,58	4,31
3	5	-	-	0,62	3,64	1,68	4,56
4	5	-	-	-	3,38	1,05	-
5	-	-	1	-	3,35	0,95	-
6	-	4	-	-	3,10	1,52	-
Лиственный лигнин							
Исходный	-	-	-	-	3,10	1,13	-
7	5	4	-	-	4,29	1,13	2,03

можно не учитывать реакции нуклеофильного замещения у α -атома боковой цепочки и присоединения сульфита по ненасыщенным структурам, так как эти реакции протекают и в отсутствие окислителя. Следовательно, реакция окислительного сульфирования реализуется по свободнорадикальному механизму. Это косвенно подтверждается еще и тем, что она в присутствии окислителя протекает мгновенно (образец 1).

Данные опыта по получению образца 3 показывают, что действие пероксида водорода в реакции окислительного сульфирования лигнина аналогично действию персульфата. Несколько меньшая степень сульфирования по сравнению с опытом 1, вероятно, объясняется разными условиями смешения реагентов. Использование пероксида как окисляющего агента делает процесс получения сульфопродуктов на основе лигнина более технологичным.

При сравнении действия сульфита и дитионита натрия (образцы 1, 2) можно сделать вывод о том, что они проявляют схожие сульфорирующие свойства, хотя в опыте с дитионитом степень сульфирования несколько меньше.

Наличие синрингильных структур в лиственном сульфатном лигнине (образец 7) оказывает сильное влияние на степень сульфирования (2,03 мэкв/г против 6,49 мэкв/г у хвойного (образец 1)) лигнинов.

В ИК-спектрах (спектры записаны на спектрофотометре «Specord-75IR» с использованием метода суспензий [3, 4] в иммерсионной среде на основе нуйола ($4000 \dots 600 \text{ см}^{-1}$), окна из NaCl) сульфированного лигнина проявляются полосы 1150 и 1050 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям S=O- и S-O-связей в органических сульфокислотах. При переходе от исходного лигнина к сульфированному увеличивается интенсивность поглощения в области 830 и 860 см^{-1} . Рост интенсивности, возможно, связан с колебаниями группы O-S-O.

Определение молекулярно-массового распределения (ММР) образцов лигнина проводили методом ВЭЖХ [7] на хроматографе «Милихром-4» (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что в результате окислительного сульфирования (образец 1) происходят параллельно два процесса: укрупнение макромолекул и появление низкомолекулярных фракций. При действии

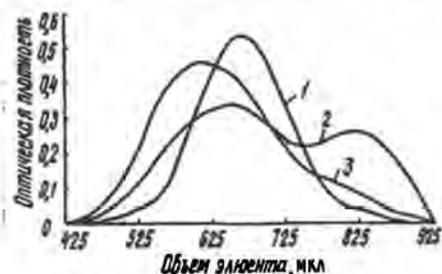


Рис. 1. Хроматограммы образцов лигнина: 1 – исходный хвойный лигнин; 2 – образец 6; 3 – образец 1 (оптическая плотность записана при длине волны 280 нм)

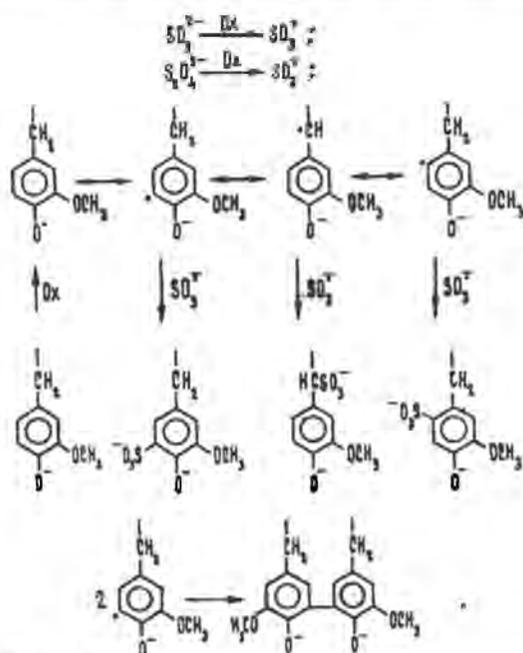


Рис. 2. Возможные варианты сульфирования лигнина

персульфата (образец 6) наблюдаются процессы деструкции и конденсации, но доля высокомолекулярных фракций ниже, чем в образце 1.

Сопоставляя литературные [1, 2, 5, 6, 8–12] и полученные экспериментально данные по изменению функционального состава и полимерных свойств лигнина, можно предложить следующую схему окислительного сульфирования лигнина (рис. 2).

Выводы

Экспериментально показано, что в изучаемых условиях сульфирование лигнина протекает только в присутствии окислителей, следовательно по свободнорадикальному механизму. Реакции нуклеофильного замещения у α -атома боковой цепочки структурного звена лигнина и присоединения сульфита по ненасыщенным структурам практически не имеют места. Одновременно с сульфированием протекают процессы деструкции и конденсации лигнина, причем последние преобладают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов С.В., Иванова В.А. // Журнал общей химии. - 1937. - № 7. - С. 2284 - 2286. [2]. Карандашева Н.Н. Сульфирование солями сернистой кислоты. - М.: Химия, 1965. - 53 с. [3]. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. - М.: Мир, 1977. - 590 с. [4]. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 327 с. [5]. Соколова И.В., Парамонова Л.Л., Чудаков М.И. Сульфирование лигнина и его модельных соединений сульфитом натрия в присутствии кислорода //Химия древесины. - 1976.-