

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*813.11

*А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын,
Д.С. Косяков, О.Е. Кривоногова*

Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, член-корреспондент РАИН. Имеет более 100 печатных трудов в области теории растворов и физикохимии полимеров.



Богданов Михаил Владиславович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 печатных трудов в области теории растворов и физикохимии полимеров.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, академик РИА и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 17 печатных работ в области физикохимии редокс-систем в водно-спиртовых растворах.



ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА

Потенциометрическим методом с использованием системы феррицианид-ферроцианид калия в качестве медиатора получены значения эффективного окислительного потенциала для различных препаратов лигнина в щелочных водных растворах. Предложено использовать полученный параметр в качестве критерия реакционной способности лигнина в редокс-реакциях.

Ранее [1] нами по экспериментальным данным были рассчитаны значения «эффективного потенциала» E_2^{01} мономерных модельных соединений структурного звена лигнина, родственных лигнинам хвойной древесины. Полученная характеристика является критерием реакционной способности этих органических веществ в редокс-взаимодействии и функцией строения органического субстрата. Установлено, что если использовать структуру фенола в качестве базовой, не содержащей в боковой цепи заместителей, то наличие, например, метоксильной группы в *орто*-положении по отношению к фенольному гидроксилу значительно повышает реакционную способность мономерной единицы (E_2^{01} уменьшается с 853 мВ у фенола до 678 мВ у гваякола), карбонильная группа, наоборот, оказывает стабилизирующее действие. Так, для ванилина $E_2^{01} = 862$ мВ.

В задачу исследований, представленных в данной работе, входит оценка возможности использования критерия реакционной способности при интерпретации данных, полученных для различных препаратов лигнина.

Как известно, молекула лигнина построена главным образом из фенилпропановых структурных звеньев, бензольное кольцо имеет гидроксильную группу в *пара*-положении по отношению к пропановой цепи и (для хвойных лигнинов) метоксильную группу в *мета*-положении к ней (базовая модель – гваякол, $E_2^{01} = 678$ мВ). Однако «эффективный потенциал» модельных соединений по сути является неким физико-химическим параметром, характеризующим активность фенольного гидроксила в реакциях окисления-восстановления. Но на окисление лигнинной макромолекулы будут влиять, как минимум, еще два фактора: доступность фенольного гидроксила (стерический фактор) и функциональный состав препарата, определяющийся способом его выделения или получения. Поэтому не следует ожидать совпадения абсолютных значений E_2^{01} для препаратов лигнина и модельных соединений его структурного звена с близким набором заместителей.

Параметр E_2^{01} для лигнинных препаратов является интегральным показателем, характеризующим не только активность фенольного гидроксила, но и влияние на нее пространственного расположения молекулы полимера в целом. Сравнение препаратов лигнина по их «эффективному потенциалу», на наш взгляд, имеет физический смысл только для тех из них, которые объединены общими условиями получения (диоксанлигнины, сульфатные лигнины и др.).

Построение шкалы реакционной способности различных типов лигнинов позволит оценить эффективность методов химической переработки

древесины, предложить новые пути химической трансформации лигнина. Полученные нами экспериментальные результаты следует рассматривать как первичную информацию для развития этого направления.

Отличительной особенностью методики расчета параметра E_2^{01} является невозможность использования для этих целей спектрофотометрических данных, так как характеристическая полоса медиатора при 420 нм для большинства препаратов лигнина закрыта. Поэтому нами был предложен потенциометрический способ расчета равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм медиатора в процессе окисления препаратов лигнина.

В термостатированную при $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ стеклянную реакционную ячейку с вмонтированными платиновым и хлорсеребряным (ЭВЛ-1МЗ) электродами (электрод сравнения подключали к реакционной смеси через агар-агаровый электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором хлорида натрия), подключенными к цифровому ионномеру, помещали определенный объем (23 или 24 мл) окислительно-восстановительной системы (ОВС) феррицианид-ферроцианид калия (общий объем реакционной смеси для всех экспериментов – 25 мл), чтобы концентрация окислителя в реакционной среде составила $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. (Соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм $[\text{Ox}] : [\text{Red}] = 100:1$, растворитель 0,01М гидроксид натрия).

В процессе эксперимента фиксировали начальное значение потенциала $E_{\tau=0}$, добавляли 1 или 2 мл исследуемого лигнина, предварительно растворенного в 0,01М гидроксиде натрия и выдержанного не менее 24 ч. Исходная концентрация препаратов лигнина составляла 1 или 2 г/л в зависимости от содержания в нем фенольных гидроксильных групп. После этого при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой фиксировали потенциал смеси в момент достижения постоянного значения параметра E_τ (через 10 мин). Далее определяли параметр $\Delta E = E_{\tau=0} - E_\tau$. Расчет значений равновесных концентраций $[\text{Ox}]_\tau$ и $[\text{Red}]_\tau$ осуществляли следующим образом.

Известно, что измеряемый любым индифферентным электродом окислительный потенциал исходной обратимой ОВС подчиняется уравнению Нернста (температура 25°C):

$$E_{\tau=0} = E_0 + 0,059 \lg([\text{Ox}]_0/[\text{Red}]_0) + 0,059 \lg(\gamma_{\text{Ox}}/\gamma_{\text{Red}}),$$

где $[\text{Ox}]_0$, $[\text{Red}]_0$ – начальные концентрации окисленной и восстановленной форм медиатора;

γ_{Ox} и γ_{Red} – коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм при данной ионной силе раствора.

Добавление в ОВС исследуемого препарата приводит к протеканию окислительно-восстановительных взаимодействий между ними. При этом изменяется начальное соотношение Ох- и Red-форм: количество окисленной формы уменьшается на величину X_τ , а восстановленной – увеличивается на ту же величину. Тогда разница значений ЭДС между исходной ОВС ($E_{\tau=0}$) и

ее смесь с анализируемой пробой (при постоянстве ионной силы раствора) через время τ (E_τ) будет определяться выражением

$$\Delta E = 0,0591 \lg \{ 1 + [\text{Ox}]_0 / [\text{Red}]_0 \} / (1 - y),$$

где $E_\tau = E_0 + 0,059 \lg ([\text{Ox}]_\tau / [\text{Red}]_\tau) + 0,059 \lg (\gamma_{\text{Ox}} / \gamma_{\text{Red}})$;

$$y = ([\text{Ox}]_0 - [\text{Ox}]_\tau) / [\text{Ox}]_0.$$

Можно записать

$$X_\tau = [\text{Ox}]_0 - [\text{Ox}]_\tau = [\text{Red}]_\tau - [\text{Red}]_0.$$

Если обозначить $\alpha = 10^{\Delta E / 0,059}$, тогда

$$\alpha = (1 + [\text{Ox}]_0 / [\text{Red}]_0) / (1 - y),$$

откуда

$$y = (\alpha - 1) / (\alpha + [\text{Ox}]_0 / [\text{Red}]_0).$$

Расчет равновесных концентраций Ox- и Red-форм препаратов лигнина осуществляли по содержанию фенольных гидроксильных групп в исследуемом препарате с учетом порядков реакции, установленных при изучении кинетики окисления модельных соединений структурного звена лигнина ($n_{\text{Ox}} = 2$, $n_{\text{орг.в}} = 1$). Так, концентрацию окисленной и восстановленной форм лигнинной макромолекулы определяли из следующих соотношений:

$$[\text{Ox}]_л = 0,5 ([\text{Ox}]_0 - [\text{Ox}]_\tau);$$

$$[\text{Red}]_л = [\text{PhOH}]_0 - [\text{Ox}]_л.$$

где $[\text{PhOH}]_0$ – концентрация фенольных OH-групп в реакционной среде.

«Эффективный потенциал» препаратов лигнина рассчитывали по уравнению для модельных соединений.

Характеристика используемых препаратов лигнина приведена в табл. 1.

Таблица 1

Препарат*	\bar{M}_w	%				
		$[\text{OH}]_{\text{фен}}$	$[\text{OH}]_{\text{общ}}$	$[\text{OCH}_3]$	$[\text{HCO}]$	$[\text{COOH}]$
1. Сульфатный хвойный лигнин	4 390	6,12	-	11,00	-	5,31
2. Лигносульфونات хвойные технические	47 850	1,39	-	-	-	-
3. Еловый лигнин Бьеркмана	8 800	2,65	9,52	14,90	2,24	-
4. »	38 000	2,70	9,80	14,70	2,30	-
5. Диоксан-лигнин сосны	27 600	2,74	10,90	14,80	5,87	-
6. Диоксан-лигнин ели	41 200	2,98	9,20	16,00	3,58	-

* Препараты лигнина предоставлены Институтом химии и химической технологии АГТУ.

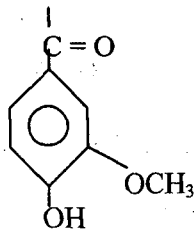
Таблица 2

Препарат	$[\text{PhOH}]_0 \times 10^4$, моль/л	$\Delta E = a / (1 + be^{-ct})$			r	ΔE , мВ	E_2^{01} , мВ
		a	b	c			
1	2,88	34,79	-0,29	1,70	0,99	49	763±1
	1,44	26,03	-0,25	1,62	0,99	35	
	8,64	41,70	-0,40	3,57	0,99	70	
2	12,84	17,16	-0,61	4,05	0,99	44	831±9
	1,47	7,52	-0,53	0,74	0,99	16	
	6,42	17,16	-0,34	0,99	0,99	26	
3	2,50	19,47	-0,41	2,66	0,98	33	815±3
	1,25	13,56	-0,41	2,28	0,98	23	
4	0,64	1,99	-0,68	0,15	0,96	6	853±3
	1,28	5,25	-0,53	0,74	0,99	11	
5	1,28	7,38	-0,43	0,88	0,99	15	837±3
	1,61	10,37	-0,47	3,05	0,98	19	
6	0,74	1,99	-0,68	0,15	0,95	6	850±6
	1,48	6,76	-0,48	1,29	0,99	13	
	1,84	8,37	-0,47	3,05	0,98	16	

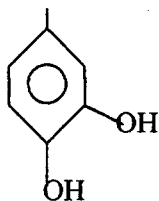
Примечание. r – коэффициент корреляции.

Для определения более корректных значений равновесного потенциала реакционной смеси проведена аппроксимация экспериментальных значений ΔE уравнением вида $\Delta E = a / (1 + be^{-ct})$. После математической обработки экспериментальных данных, полученные функциональные зависимости были экстраполированы на значения $1/\tau = 0$. Значения потенциала при $1/\tau = 0$ были использованы при расчетах в качестве равновесных потенциалов. Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены в табл. 2.

Таким образом, «эффективный потенциал» препаратов лигнина является комплексной количественной характеристикой содержания различных функциональных групп в лигнине. Сложность такой количественной оценки для лигнина обусловлена тем, что его химические свойства и реакционная способность изменяются в довольно широких пределах благодаря взаимному влиянию функциональных групп и пространственному расположению фенилпропановых звеньев. Так, фенольная гидроксильная группа [2, 3] в структурах типа



имеет повышенную кислотность (рК 7 ... 8), что связано с отрицательным индукционным эффектом СО-группы и эффектом сопряжения. В свою очередь, фенольные группы с углеродными заместителями в этом же положении имеют низкую кислотность (рК >10, до 14). В лигнинах, прошедших различную химическую обработку, могут появляться фенольные группы и других типов, например пирокатехиновые:



Подобные превращения могут происходить и с другими функциональными группами.

Полученные нами данные показали, что реакционная способность, оцениваемая величиной E_2^{01} , для лигнинов, близких к нативному, в водно-щелочной среде близка по значению у препаратов Бьеркмана и диоксанлигнинов. Однако прослеживается зависимость величины «эффективного потенциала» от молекулярной массы образца, т.е. от конформационных свойств молекулы полимера. Что касается технических лигнинов, то в этом случае параметр E_2^{01} , по-видимому, определяется специфическими изменениями функционального состава, обусловленными технологическими режимами процесса делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина // Лесн. журн. – 1998. – № 2–3. – С. 83–89. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Закус Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
3. Лигнины (структура, свойства, реакции) // Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг; Пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.

Архангельский государственный технический университет

Поступила 20. 04. 98

*A.M. Aizenschtadt, M.B. Bogdanov, K.G. Bogolitsyn, D.S. Kosyakov,
O.E. Krivonogova*

Assessment of Lignin Compounds Reactivity

The values of efficient oxidizing potential for different lignin compounds in alkali water solutions have been obtained by the potentiometric method using the system of