

Научная статья

УДК 676.084.2:66.095.82

DOI: 10.37482/0536-1036-2025-6-155-168

Применение катионитов при модификации сульфатного лигнина азотистой кислотой

Ю.Г. Хабаров[✉], д-р хим. наук, проф.; *ResearcherID*: [P-1802-2015](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

Е.А. Скрипников, аспирант; *ResearcherID*: [AFB-6325-2022](#),

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-8028-4056>

В.А. Вешняков, канд. хим. наук; *ResearcherID*: [E-3882-2017](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

В.А. Плахин, канд. хим. наук; *ResearcherID*: [AAH-6544-2020](#),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9143-1663>

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; khabarov.yu@mail.ru[✉], frimen1004@mail.ru, v.a.veshnyakov@narfu.ru, v.plahin@narfu.ru

Поступила в редакцию 10.06.25 / Одобрена после рецензирования 02.09.25 / Принята к печати 05.09.25

Аннотация. Сульфатный лигнин является самым крупнотоннажным техническим лигнином, образующимся при сульфатной варке целлюлозы. По статистике в год образуется порядка 70 млн т такого отхода. Его основное количество утилизируется в системе регенерации химикатов и выработки тепловой энергии. Примерно 10...20 % сульфатного лигнина могут быть использованы для получения разнообразных продуктов, например, в производстве полимеров, низкомолекулярных соединений, выработке активированного угля, резинотехнической промышленности и др. Для этого сульфатный лигнин подвергают различным видам модификаций, в т. ч. и химическим: окислению периодатами, галогенированию, сульфированию, сульфометилированию, нитрованию, нитрозированию и др. В данной статье представлен новый способ модификации сульфатного лигнина азотистой кислотой в водно-диоксановой среде с применением твердофазного катализа. В качестве катализатора применяли содержащие сульфогруппы катионообменные смолы в Н-форме: катионит КУ-2-8 и вофатит. Определены оптимальные расходы реагентов, которые составили 50 % нитрита натрия и 230 % катионита от сульфатного лигнина. Показано, что разработанный способ и известный – с использованием в качестве катализатора серной кислоты, дают симбатные результаты. Изучены молекулярные и электронные спектры модифицированного сульфатного лигнина. На электронных спектрах модифицированного сульфатного лигнина появляется новая, характерная для нитрозогруппы полоса поглощения в области 400...500 нм с максимумом при 451 нм. С помощью деконволюции электронный спектр модифицированного сульфатного лигнина аппроксимируется 6 гауссианами с погрешностью 2,5 %, в то время как для исходного сульфатного лигнина с погрешностью 3,4 % спектр может быть описан с помощью 4 гауссиан. В отличие от ИК-спектра сульфатного лигнина на спектрах модифицированного лигнина возникают новые полосы поглощения при 615, 760, 1330 и 1550 см⁻¹, которые обусловлены наличием колебаний NO-связей.

Ключевые слова: лигнин, сульфатный лигнин, модификация, модифицированный лигнин, азотистая кислота, нитрозирование, твердофазный катализ, электронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSRU-2024-0010. Использовано оборудование ЦКП НО «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова.

Для цитирования: Хабаров Ю.Г., Скрипников Е.А., Вешняков В.А., Плахин В.А. Применение катионитов при модификации сульфатного лигнина азотистой кислотой // Изв. вузов. Лесн. журн. 2025. № 6. С. 155–168. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-6-155-168>

Original article

The Use of Cationites in the Modification of Kraft Lignin with Nitrous Acid

Yuriy G. Khabarov[✉], Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

Evgeniy A. Skripnikov, Postgraduate Student; ResearcherID: [AFB-6325-2022](https://orcid.org/0009-0007-8028-4056),
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-8028-4056>

Viacheslav A. Veshnyakov, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

Vadim A. Plakhin, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [AAH-6544-2020](https://orcid.org/0000-0001-9143-1663),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9143-1663>

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; khabarov.yu@mail.ru[✉], frimen1004@mail.ru, v.a.veshnyakov@narfu.ru, v.plahin@narfu.ru

Received on June 10, 2025 / Approved after reviewing on September 2, 2025 / Accepted on September 5, 2025

Abstract. Kraft lignin is the largest-tonnage technical lignin formed during kraft pulp cooking. According to statistics, approximately 70 mln t of such waste are generated annually. Most of it is disposed of in the system of chemicals recovery and thermal energy generation. Approximately 10...20 % of kraft lignin can be used to obtain a variety of products, for example, in the production of polymers, low-molecular compounds, activated carbon production, rubber industry, etc. For this purpose, kraft lignin is subjected to various types of modifications, including chemical ones: periodate oxidation, halogenation, sulfonation, sulfomethylation, nitration, nitrosation, etc. This article presents a new method for modification of kraft lignin with nitrous acid in a water-dioxane medium using solid-phase catalysis. The cation-exchange resins in H-form containing sulfogroups (cationite KU-2-8 and wofatite) have been used as catalysts. The optimal reagent consumption has been determined to be 50 % sodium nitrite and 230 % cationite from kraft lignin. It has been shown that the developed method and the well-known one using sulfuric acid as a catalyst give similar results. The molecular and electronic spectra of modified kraft lignin have been studied. In the electronic spectra of modified kraft lignin, a new absorption band appears characteristic of the nitroso group in the region of 400...500 nm with a maximum at 451 nm. By deconvolution, the electronic spectrum of modified kraft lignin is approximated by 6 Gaussians with an error of 2.5 %, while for the initial kraft lignin the spectrum can be described by 4 Gaussians with an error of 3.4 %. In contrast to the IR spectrum of kraft lignin, new absorption bands appear in the spectra of modified lignin at 615, 760, 1,330 and 1,550 cm⁻¹, which are due to vibrations of NO bonds.

Keywords: lignin, kraft lignin, modification, modified lignin, nitrous acid, nitrosation, solid-phase catalysis, electron spectroscopy, infrared spectroscopy



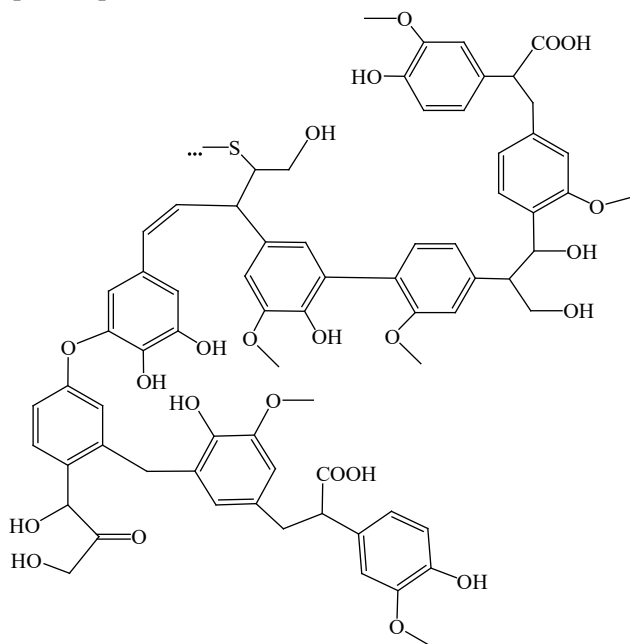
Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project no. FSRU-2024-0010. The equipment from the Centre for Collective Use of Scientific Equipment “Arktika” of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov.

For citation: Khabarov Yu.G., Skripnikov E.A., Veshnyakov V.A., Plakhin V.A. The Use of Cationites in the Modification of Kraft Lignin with Nitrous Acid. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2025, no. 6, pp. 155–168. (In Russ.).

<https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-6-155-168>

Введение

Ежегодно в мире образуется порядка 70 млн т сульфатного лигнина (СЛ) [17, 19], являющегося основным видом технических лигнинов. СЛ характеризуется сложной структурой, широким набором различных функциональных групп, в т. ч. серосодержащих:



Применение сульфатного лигнина. СЛ в основном используется в системе регенерации химикатов (сульфида и гидроксида натрия) и выработки технологического пара и энергии [15, 32, 33]. Существуют и другие направления его практического применения.

Газификация – это термохимический процесс с преобразованием углеродсодержащего сырья в синтез-газ при повышенных температурах с использованием кислорода, водяного пара или диоксида углерода [30]. Газификация черного щелока, направленная на производство биотоплива, является эффективным методом получения синтез-газа, который может быть переработан в различные виды топлива и химические вещества [23].

Новый подход к превращению сульфатного лигнина в полезные продукты – его совместная переработка с ископаемым сырьем на установках, перерабатывающих более тяжелые традиционные углеводородные фракции на нефтеперерабатывающих заводах [9].

Гидротермальное ожижение – технология переработки влажных смесей органических веществ при температуре 250–450 °С и приложении нагрузки 4–25 МПа, во время такой переработки происходят реакции разложения и деполимеризации органических макромолекул. При использовании сульфатного лигнина в виде черного щелока (или после его предварительного выделения) получают биомасла. Выход масла по углероду может достигать 80 % [24], кроме того, образуется смесь газов и продуктов обугливания. Преимуществом данного метода является то, что использованный лигнин или биомассу не нужно предварительно высушивать.

Ожижение лигнина может проводиться с этерификацией насыщенными карбоновыми кислотами с длиной углеродной цепи не менее 8 С-атомов [20]. Этерифицированные лигнины в разной степени растворимы в различных растворителях, в т. ч. в газойлях, распространенных в нефтеперерабатывающей промышленности. На растворимость такого лигнина влияет степень этерификации [13, 29].

Многочисленные свойства, присущие лигнину, позволяют использовать его вместо химикатов, полимеров или производных на основе ископаемого топлива при изготовлении различных материалов. Полифенольный характер лигнина обуславливает его антиоксидантные свойства, что делает его привлекательным в качестве УФ-стабилизирующего компонента [25–27, 31] и антиоксиданта [11], имеющего значительный потенциал для применения в смеси с другими полимерами [12]. Кроме того, в ароматической структуре лигнина есть алифатические и фенольные гидроксильные группы, что делает его способным подвергаться биологическому разложению [10, 18].

Гидрокселирование бензильных атомов углерода приводит к появлению гидроксильных групп, повышающих реакционную способность вещества по отношению к изоцианатам, что улучшает его характеристики до сопоставимых с коммерчески доступными аналогами при производстве полиуретанов [8, 28].

Фенолформальдегидные смолы, полученные в результате частичной замены фенола деметилированным лигнином при производстве фанеры, выделяют меньше формальдегида, характеризуются лучшей адгезией и быстрее отверждаются [35].

Эпоксидные смолы являются термореактивными материалами, мировой рынок которых в 2021 г. достиг 3,5 млн т. При производстве эпоксидов СЛ представляет собой безопасную альтернативу токсичному бисфенолу-А – основному сырью для производства эпоксидных термореактивных материалов [27].

Кроме того, СЛ находит применение при получении термопластов, наполнителей, композитов [14, 31], при производстве биопластиков, биокомпозитов для 3D-печати, углеродных волокон, поверхностно-активных веществ, клеев, гидрогелей и пенопластов [21, 22, 37].

Модификация сульфатного лигнина. Для расширения областей использования СЛ часто прибегают к его модификации. К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, посвященных модификации и применению СЛ, включая введение в смесь азотсодержащих функциональных групп [29].

В работе [7] модифицированный СЛ использовался как эффективный ингибитор нежелательной термополимеризации при переработке пирококденсатов. СЛ модифицировали путем нитрования нитрит-нитратной смесью.

Химическая модификация СЛ ароматическими аминокислотами изучена в ходе исследования [3]. Использована ацилирующая смесь ароматических аминокислот с толуолом и тионилхлоридом. Получены кинетические зависимости и определены термодинамические параметры, а также общая энергия активации процесса.

Еще одним направлением модификации СЛ является окисление перидатом натрия. Реакция протекает в мягких условиях, а полученный продукт превосходит другие сорбенты на основе лигнинов при детоксикации мест проливов ракетных топлив на основе 1,1-диметилгидразина, а также очистки содержащих его сточных вод [1].

Существует патент на модификацию СЛ, позволяющий эффективно получать нитропроизводные ацетилированного сульфатного лигнина. Способ основан на использовании смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом и предварительном растворении СЛ в диоксане [2].

Цель – разработка метода нитрозирования сульфатного лигнина с помощью реакции электрофильного замещения, проводимой в гомогенных условиях и катализируемой катионитами.

Объекты и методы исследования

Реактивы и материалы. При выполнении исследования использованы реактивы квалификации ч.д.а.: NaNO_2 , NaOH , H_2SO_4 (96 %), HCl (35 %), диоксан, уксусная кислота (10 %). Катиониты в Н-форме: КУ-2-8 и вофатит. Хвойный сульфатный лигнин был выделен с помощью серной кислоты из производственного черного щелока, освобожден от водорастворимых и экстрактивных веществ [34]. Элементный состав СЛ (%): С (65,8), Н (6,2), S (3,2), О (24,8).

Методика подготовки и регенерации катионообменной смолы. Применяли катионообменную смолу КУ-2-8 в Н-форме влажностью 54,6 %. Регенерацию проводили по ГОСТ 20298–74.

Методика нитрозирования СЛ в водно-диоксановой среде. Нитрозирование СЛ проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси на виброустановке при комнатной температуре следующим образом. Готовили растворы СЛ (0,2 г) в диоксане (3 мл) и нитрита натрия в воде с заданными концентрациями. В колбе смешивали раствор 0,2 г СЛ в 3 мл диоксана с заданными объемами водного раствора нитрита натрия концентрацией 7,5 % и воды для постоянного объема реакционной смеси. Затем добавляли заданную навеску катионита в Н-форме. Для контроля реакции в мерные колбы, в которые предварительно было долито 2,5 мл 1 М раствора NaOH , через заданные промежутки времени отбирали по 0,1 мл реакционной смеси. Объем раствора доводили до 25 мл дистиллированной водой и после этого измеряли оптическую плотность.

Методика регистрации электронных спектров. Перед записью электронных спектров продуктов реакции готовили исходный раствор, для чего в мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 1 мл реакционной смеси, 2 мл 1 М раствора NaOH и объем раствора доводили до 25 мл дистиллированной водой. Для приготовления щелочного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 2 мл исходного раствора, 2,5 мл 1 М раствора NaOH и объем раствора доводили до 25 мл дистиллированной водой. При приготовлении кислого

раствора вместо раствора NaOH использовали 2,5 мл 10%-го раствора H_2SO_4 . Спектры ионизации получали вычитанием спектра кислого раствора из спектра щелочного раствора.

Спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i (Япония) в диапазоне длин волн 230...550 нм относительно дистиллированной воды, используя кварцевые кюветы с толщиной рабочего слоя 10 мм.

Методика измерения оптической плотности. Измерение проводили на фотометре «Эксперт-003» (Россия) при длине волны 430 нм (A_{430}) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм.

Методика регистрации ИК-спектров. Для регистрации молекулярных спектров после завершения реакции катионит отделяли от раствора. Промывали небольшим количеством воды, упаривали объединенную жидкую фазу в вакууме и затем высушивали в вакуум-эксикаторе.

ИК-спектры записывали в диапазоне волновых чисел 4000...600 cm^{-1} на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400 S (Япония) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения PIKE MIRacle (США). Полученные спектры обрабатывали с помощью ATR-коррекции.

Результаты исследования и их обсуждение

Лигносультфоновые кислоты хорошо растворимы в водной среде в широком диапазоне pH, что позволяет проводить химические реакции, в т. ч. нитрозирование, в гомогенных условиях [5]. В водной среде СЛ легко растворяется в щелочах, что затрудняет электрофильные реакции, такие как нитрование и нитрозирование. Поэтому для проведения реакции нитрозирования СЛ в гомогенных условиях было решено использовать бинарный растворитель – вода-диоксан.

Для синтеза нитрозированного СЛ, не содержащего катионов металлов, использовали катиониты в Н-форме, которые выполняли 2 функции. Во-первых, они являлись катализаторами реакции, а во-вторых позволяли удалить из реакционной среды катионы металлов.

Так как при нитрозировании ароматических соединений сильно изменяются их окраска и электронные спектры [36], то при изучении нитрозирования СЛ в качестве основного метода контроля протекания реакции была использована электронная спектроскопия. Для выбора длины волны записаны электронные спектры сульфатного лигнина – исходного и нитрозированного – в водно-диоксановой среде (рис. 1).

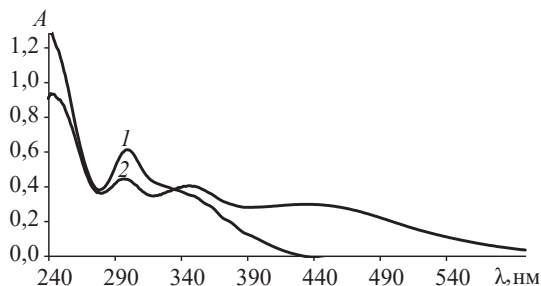


Рис. 1. Электронные спектры СЛ: исходного (1) и нитрозированного (2).
 A – оптическая плотность;
 λ – длина волны

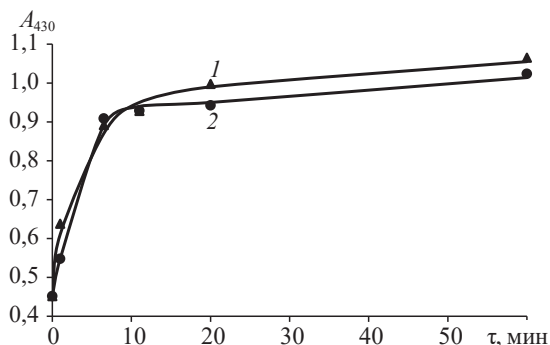
Fig. 1. The electronic spectra of kraft lignin: initial (1) and nitrosated (2).
 A – absorbance; λ – wavelength

Как видно из рис. 1, на электронных спектрах нитрозированного СЛ в области 430...450 нм появляется интенсивная полоса поглощения. Поэтому в дальнейшем использовали фотометрию при 430 нм.

Динамика реакции нитрозирования. При проведении реакции нитрозирования с катионитом КУ-2-8 была оценена динамика протекания реакции. Кроме того, для сравнения осуществлено нитрозирование с использованием 10%-й серной кислоты при одинаковых расходах СЛ и нитрита натрия. Как видно из рис. 2, реакция практически полностью протекает за 10...20 мин и не зависит от типа катализатора, за последующие 40 мин прирост оптической плотности при 430 нм составил всего 9 %.

Рис. 2. Кинетические кривые нитрозирования СЛ при использовании H_2SO_4 (1) и катионита КУ-2-8 (2). τ – продолжительность процесса

Fig. 2. The kinetic curves of kraft lignin nitrosation using H_2SO_4 (1) and cationite KU-2-8 (2). τ – duration of the process



Влияние расхода нитрита натрия. Расход нитрита натрия варьировали в диапазоне 18,8...75,0 % от массы СЛ при использовании навески катионита КУ-2-8 массой 1 г. Рис. 3 показывает, что при максимальном расходе нитрита натрия после 5 мин реакции оптическая плотность изменяется незначительно. При расходе нитрита натрия 56 % реакция проходит медленнее, но к 20 мин оптические плотности достигают одинакового значения. При расходах 18,8 и 37,5 % реакция проходит еще медленнее, что связано, вероятно, с полным расходом нитрита натрия.

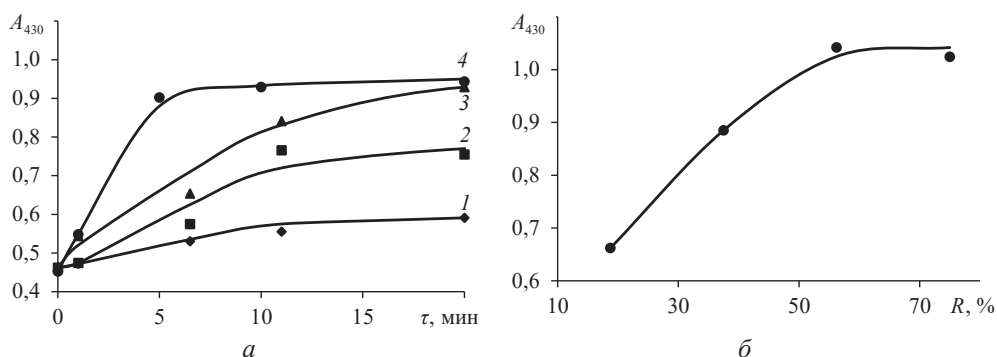


Рис. 3. Кинетические кривые нитрозирования СЛ при расходах R (% от массы СЛ) $NaNO_2$: 18,8 (1); 37,5(2); 56 (3); 75(4) (а) и изменение оптической плотности при 430 нм в зависимости от расхода $NaNO_2$ в конечной точке (60 мин) нитрозирования СЛ (б)

Fig. 3. The kinetic curves of kraft lignin nitrosation at consumption rates R (% of kraft lignin weight) of $NaNO_2$: 18.8 (1); 37.5(2); 56 (3); 75(4) (a) and the change in absorbance at 430 nm depending on the $NaNO_2$ consumption at the end point (60 min) of kraft lignin nitrosation (b)

Зависимость начальной скорости, рассчитанной на активном участке, от расхода нитрита натрия приведена на рис. 4. Как видно, увеличение расхода

нитрита приводит к нелинейному ускорению реакции нитрозирования: при повышении расхода нитрита натрия с 56 до 75 % начальная скорость возрастает практически в 3 раза.

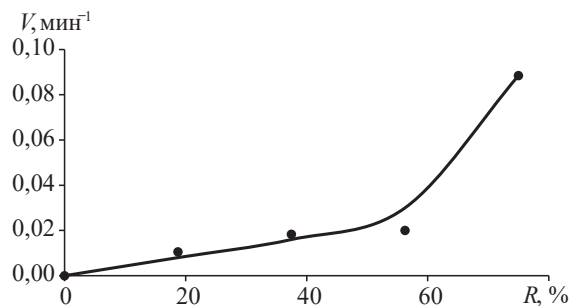


Рис. 4. Влияние расхода NaNO_2 на начальную скорость V реакции нитрозирования

Fig. 4. The influence of NaNO_2 consumption on the initial velocity V of the nitrosation reaction

Влияние расхода катионита. Расход катионита варьировали в диапазоне 27...400 % (влажного катионита) при расходе 7,5%-го раствора нитрита натрия равном 2 мл. Как видно из рис. 5, увеличение расхода катионита приводит к некоторому ускорению реакции нитрозирования (рис. 6). К завершению реакции оптические плотности оказались одинаковыми при расходах 270 и 400 % сухого катионита от СЛ.

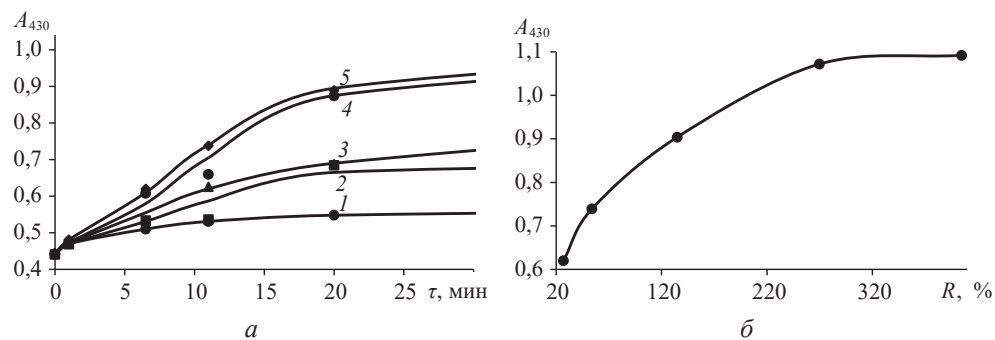


Рис. 5. Кинетические кривые нитрозирования СЛ при расходах КУ-2-8 (% от массы СЛ): 27(1); 54(2); 135(3); 270 (4); 400 (5) (а) и изменение оптической плотности при 430 нм от расхода катионита (% от СЛ) в конечной точке (60 мин) нитрозирования СЛ (б)

Fig. 5. The kinetic curves of kraft lignin nitrosation at KU-2-8 consumption rates (% of kraft lignin weight): 27 (1); 54 (2); 135 (3); 270 (4); 400 (5) (a) and the change in absorbance at 430 nm from the cationite consumption rate (% of kraft lignin) at the end point (60 min) of kraft lignin nitrosation (b)

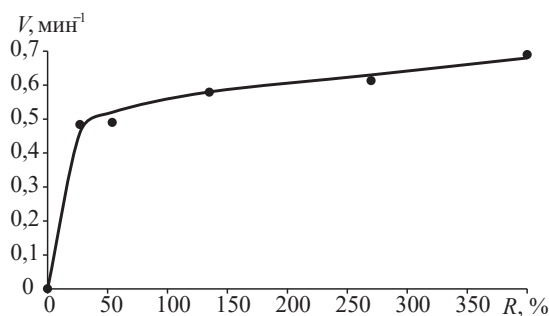


Рис. 6. Зависимость начальной скорости реакции нитрозирования от расхода катионита

Fig. 6. The dependence of the initial rate of nitrosation reaction on the cationite consumption

Нитрозирование с вофатитом. Рынок катионитов весьма разнообразен, поэтому был проведен эксперимент с использованием в качестве катализатора

катионита вофатита (сульфокислая катионообменная смола феноло-альдегидного типа). Как и ожидалось, результаты, полученные с использованием вофатита, близки к результатам нитрозирования с применением в качестве катализатора катионита КУ-2-8 в аналогичных условиях (рис. 7).

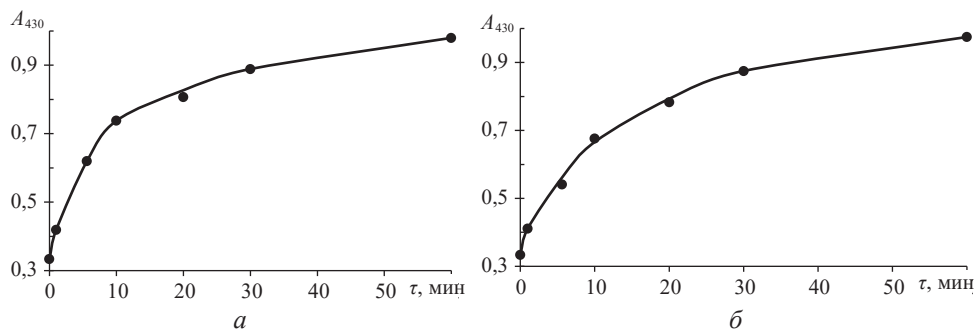


Рис. 7. Кинетические кривые нитрозирования СЛ при расходах NaNO_2 75 % и катионита 400 % от СЛ: КУ-2-8 (а) и вофатит (б)

Fig. 7. The kinetic curves of kraft lignin nitrosation at NaNO_2 consumption of 75 % and cationite – 400 % of kraft lignin: KU-2-8 (a) and wofatite (b)

Свойства нитрозированного СЛ. В ходе нитрозирования СЛ в водно-диоксановой среде с использованием твердофазного катализа происходят значительные изменения, что проявляется в виде новых полос поглощения на электронных спектрах. Нитрозогруппа как сильный электроноакцептор оказывает существенное влияние на распределение электронной плотности в бензольном кольце фенилпропановых единиц лигнина. В результате такого влияния усиливаются кислотные свойства фенольных групп. На рис. 8 приведены электронные спектры ионизации исходного и нитрозированного СЛ. Концентрации исходного и модифицированного СЛ в фотометрируемых растворах составили 78 и 75 мг/л соответственно.

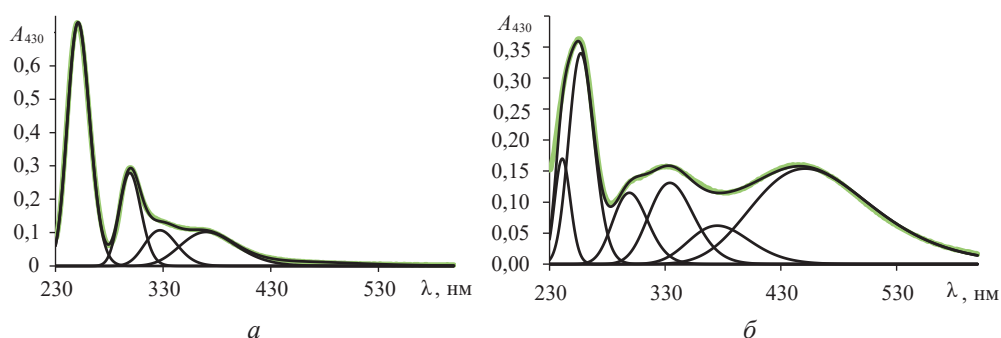


Рис. 8. Электронные спектры ионизации исходного (а) и нитрозированного (б) СЛ. Зеленым цветом обозначен экспериментальный спектр, черным – индивидуальные гауссианы и суммарный спектр

Fig. 8. The electronic ionization spectra of the initial (a) and nitrosated (b) kraft lignin. The experimental spectrum is indicated in green, the individual Gaussians and the total spectrum are indicated in black

Электронный спектр СЛ является типичным для большинства водорастворимых лигнинов [6]. При деконволюции с помощью кривой Гаусса электронный спектр исходного СЛ описывается 4 гауссианами, а для описа-

ния спектра ионизации модифицированного СЛ потребовалось 6 гауссиан. Характеристика индивидуальных полос поглощения (гауссиан) приведена в таблице.

Характеристика гауссиан, получаемых деконволюцией спектров ионизации
The characteristics of Gaussians obtained by deconvolution of ionization spectra

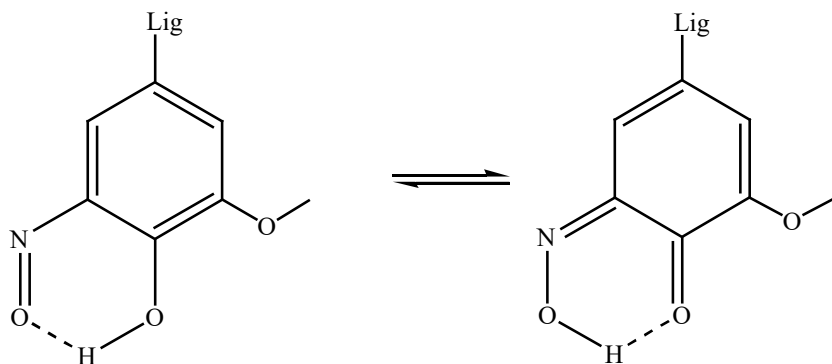
Лигнин	Характеристика полосы	Значение характеристики для полосы					
		1	2	3	4	5	6
Исходный	λ , нм	—	251	299	327	370	—
	σ , см ⁻¹	—	3500	2400	3000	4000	—
	A_{\max}	—	0,730	0,279	0,107	0,102	—
Модифицированный	λ , нм	241	257	299	334	375	451
	σ , см ⁻¹	2500	3500	3600	3700	4000	5400
	A_{\max}	0,170	0,340	0,340	0,131	0,062	0,154

Примечание: σ – ширина полосы на половине интенсивности ($A_{\max}/2$).

Полосы поглощения при 251 и 299 нм связаны с поглощением фенольных ОН-групп, а поглощение в области 370 нм обусловлено поглощением альдегидных или кетонных групп, сопряженных с бензольным ядром фенилпропановой единицы. Полоса поглощения при 327 нм к настоящему времени не может быть достоверно отнесена к какой-либо структуре или функциональной группе. Погрешность аппроксимации спектра исходного СЛ составила 3,4 %.

Для спектра модифицированного СЛ наряду с теми же полосами поглощения, как у исходного СЛ (257, 299, 375 нм), потребовалось 2 дополнительных полосы поглощения с максимумами при 241 и 451 нм. Полоса поглощения при 451 нм обусловлена NO-группой, сопряженной с бензольным ядром [16]. Полоса при 241 нм не идентифицирована. Погрешность аппроксимации спектра модифицированного СЛ составила 2,5 %.

Интенсивность полосы поглощения при 257 нм в 2,15 раза меньше, чем у исходного СЛ, а полосы при 370 нм – в 1,67 раза. В то же время для полосы при 299 нм интенсивность увеличилась на 20 %. По-видимому, такие изменения в электронных спектрах обусловлены характерной для нитрозофенолов таутомерией между нитрозо- и хинонмонооксимной формами.



Кроме электронных спектров были записаны ИК-спектры исходного СЛ и модифицированного с помощью твердофазного катализа, которые приведены на рис. 9.

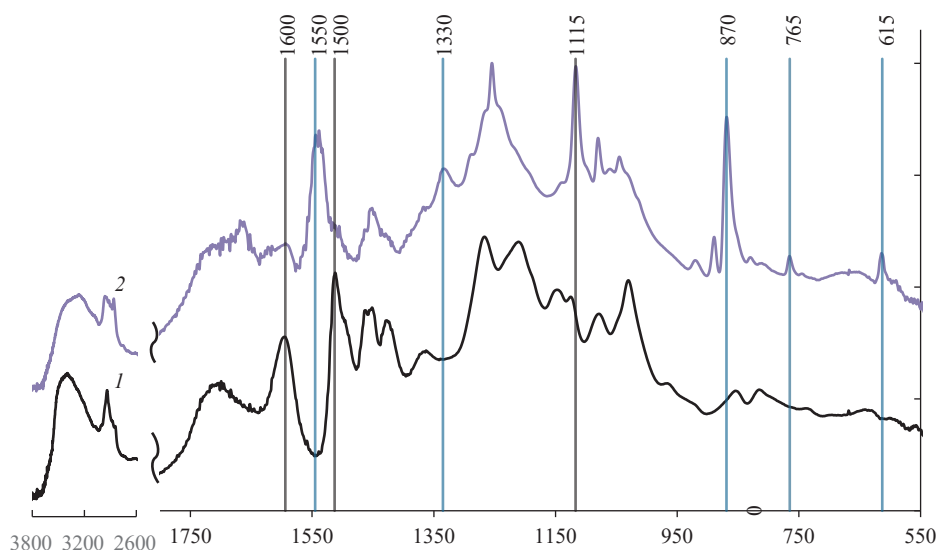


Рис. 9. ИК-спектры СЛ: исходного (1) и модифицированного (2)

Fig. 9. The IR spectra of kraft lignin: initial (1) and modified (2)

При расшифровке инфракрасных спектров использовали справочные данные [4, 34]. На спектрах присутствуют полосы поглощения (см^{-1}), относящиеся к разным структурным элементам:

615, 765.....	органические нитриты (цис-форма)
1250.....	C–N, C–O связь в ароматических или алифатических соединениях; также характерно для N–O
1330.....	нитро- или нитрозогруппы
1500, 1600.....	скелетные колебания ароматического кольца
1550.....	нитрозосоединения C–N=O
2929.....	валентные колебания C–H-связей в метильных и метиленовых группах
3500...3400.....	валентные колебания OH-групп, вовлеченных в водородную связь

Выявленные полосы поглощения при 615, 765, 1330 и 1550 см^{-1} свидетельствуют о присутствии в структуре модифицированного СЛ нитрозогрупп. При этом остались не идентифицированы полосы при 870 и 1115 см^{-1} .

Выводы

1. Разработан катализируемый катионитами метод модификации сульфатного лигнина, основанный на реакции электрофильного замещения с азотистой кислотой в бинарном растворителе вода–диоксан, позволяющий получать свободный от катионов модифицированный сульфатный лигнин.

2. С помощью электронной спектроскопии показано, что расходы реагентов для достижения максимальной полноты протекания реакции составили: катионита – 230 % от количества сульфатного лигнина, а NaNO_2 – 50 %. При увеличении расхода нитрита натрия наблюдается рост начальной скорости реакции.

3. Сравнение нитрозирования сульфатного лигнина с применением катионитов и серной кислоты показало, что реакция проходит симбатно. Активная

фаза реакции продолжается в течение 10...20 мин. Расхождение значений оптических плотностей не превышают 5–10 %.

4. Нитрозирование сульфатного лигнина приводит к изменению спектральных характеристик продукта реакции. На электронных и молекулярных спектрах возникают новые полосы поглощения, которые обусловлены появлением нитрозогрупп. Новые полосы поглощения при 451 нм на электронных и при 615, 765, 1330 и 1550 см⁻¹ на молекулярных спектрах являются следствием появления NO-групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Кожевников А.Ю., Ульяновская С.Л., Семушина М.П., Покрышкин С.А., Ладесов А.В., Пиковской И.И., Косяков Д.С. Модификация сульфатного лигнина периодатом натрия с целью получения сорбента 1,1-диметилгидразина // Журн. приклад. химии. 2017. Т. 90, № 4. С. 416–422.

Kozhevnikov A.Yu., Ul'yanovskaya S.L., Semushina M.P., Pokryshkin S.A., Ladosov A.V., Pikovskoi I.I., Kosyakov D.S. Modification of Sulfate Lignin with Sodium Periodate to Obtain Sorbent of 1,1-Dimethylhydrazine. *Zhurnal prikladnoy khimii* = Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, vol. 90, pp. 516–521. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040048>

2. Патент 2753533 РФ. С07G 1/00 (2021.05); С08H 6/00 (2021.05). Способ модификации сульфатного лигнина / А.Ю. Гаркотин, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков // Бюл. 2021. № 23.

Garkotin A.I., Khabarov I.G., Veshniakov V.A. *Method for Modifying Kraft Lignin*. Patent. RF, no. RU 2753533 C1, 2021. (In Russ.).

3. Протопопов А.В., Клевцова М.В. Химическая модификация сульфатного лигнина ароматическими аминокислотами // Ползуновск. вестн. 2014. № 3. С. 42–44.

Protopopov A.V., Klevtsova M.V. Chemical Modification of Sulfate Lignin with Aromatic Amino Acids. *Polzunovskiy vestnik*, 2014, no. 3, pp. 42–44. (In Russ.).

4. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 55 с.

Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials*. Moscow, 2012. 55 p. (In Russ.).

5. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Плахин В.А., Скрипников Е.А., Овчинников Д.В. Нитрозирование лигносульфонатов в условиях твердофазного катализа // Изв. вузов. Лесн. журн. 2024. № 3. С. 175–187.

Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Plakhin V.A., Skripnikov E.A., Ovchinnikov D.V. Nitrosation of Lignosulfonates under Solid-Phase Catalysis Conditions. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2024, no. 3, pp. 175–187. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-3-175-187>

6. Хабаров Ю.Г., Кузяков Н.Ю., Вешняков В.А., Комарова Г.В., Гаркотин А.Ю. Исследование нитрования сульфатного лигнина в гомогенных условиях с помощью электронной спектроскопии // Изв. Акад. наук. Сер.: Химическая. 2016. Т. 65, № 12. С. 2925–2931.

Khabarov Yu.G., Kuzyakov N.Yu., Veshnyakov V.A., Komarova G.V., Garkotin A.Yu. Nitration of Sulfate Lignin under Homogeneous Conditions Studied by Electron Spectroscopy. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya: Khimicheskaya* = Russian Chemical Bulletin, 2016, vol. 65, pp. 2925–2931. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1679-2>

7. Хай Д.Т.Т., Гоготов А.Ф., Тай Д.Т. Нитрит-нитратная модификация лигнина как способ получения ингибиторов термополимеризации пироконденсатов // Вестн. ИрГТУ. 2011. № 4(51). С. 100–104.

Hai D.T.T., Gogotov A.F., Tai D.C. Nitrite-Nitrate Modification of Lignin as a Method to Obtain Pyrocondensate Thermopolymerization Inhibitors. *Vestnik Irkutskogo gosudarst-*

vennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University, 2011, no. 4(51), pp. 100–104. (In Russ.).

8. Ahvazi B., Wojciechowicz O., Ton-That T.-M., Hawari J. Preparation of Lignopolymers from Wheat Straw Soda Lignin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, iss. 19, pp. 10505–10516. <https://doi.org/10.1021/jf202452m>

9. Argyropoulos D.D.S., Crestini C., Dahlstrand C., Furusjö E., Gioia C., Jedvert K., Henriksson G., Hultberg C., Lawoko M., Pierrou C., Samec J.S.M., Subbotina E., Wallmo H., Wimby M. Kraft Lignin: A Valuable, Sustainable Resource, Opportunities and Challenges. *ChemSusChem*, 2023, vol. 16, iss. 23, art. no. e202300492. <https://doi.org/10.1002/cssc.202300492>

10. Bai L., Greca L.G., Xiang W., Lehtonen J., Huan S., Nugroho R.W.N., Tardy B.L., Rojas O.J. Adsorption and Assembly of Cellulosic and Lignin Colloids at Oil/Water Interfaces. *Langmuir*, 2019, vol. 35, iss. 3, pp. 571–588. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01288>

11. Bass G.F., Epps T.H. Recent Developments towards Performance-Enhancing Lignin-Based Polymers. *Polymer Chemistry*, 2021, vol. 12, no. 29, pp. 4130–4158. <https://doi.org/10.1039/D1PY00694K>

12. Blanco I., Cicala G., Latteri A., Saccullo G., El-Sabbagh A.M.M., Ziegmann G. Thermal Characterization of a Series of Lignin-Based Polypropylene Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, vol. 127, pp. 147–153. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5596-2>

13. Dahlstrand C., Orebom A., Samec J., Sawadjoon S., Löfstedt J. *Composition Comprising Derivatized Lignin for Fuel Production*. Patent Application, no. WO 2016204682, 2016.

14. Di Francesco D., Rigo D., Reddy Baddigam K., Mathew A.P., Hedin N., Selva M., Samec J.S. A New Family of Renewable Thermosets: Kraft Lignin Poly-adipates. *ChemSusChem*, 2022, vol. 15, iss. 11, art. no. e202200326. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200326>

15. Duval A., Lawoko M. A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 85, pp. 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>

16. Goldschmid O., Maranville L.F. Improved Spent Sulfite Liquor Determination by Nitrosolignin Method. *Analytical Chemistry*, 1959, vol. 31, iss. 3, pp. 370–374. <https://doi.org/10.1021/ac60147a012>

17. Graupner N. Application of Lignin as Natural Adhesion Promoter in Cotton Fibre-Reinforced Poly(Lactic Acid) (PLA) Composites. *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, pp. 5222–5229. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2762-3>

18. Grigsby W.J., Scott S.M., Plowman-Holmes M.I., Middlewood P.G., Recabar K. Combination and Processing Keratin with Lignin as Biocomposite Materials for Additive Manufacturing Technology. *Acta Biomaterialia*, 2020, vol. 104, pp. 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.12.026>

19. Laurichesse S., Avérous L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, iss. 7, pp. 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>

20. Lewis H.F., Brauns F.E., Buchanan M.A., Brookbank E.B. Lignin Esters of Mono- and Dibasic Aliphatic Acids. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1943, vol. 35, iss. 10, pp. 1113–1117. <https://doi.org/10.1021/ie50406a020>

21. Li Y., Li J., Ren B., Cheng H. Conversion of Lignin to Nitrogenous Chemicals and Functional Materials. *Materials*, 2024, vol. 17, no. 20, art. no. 5110. <https://doi.org/10.3390/ma17205110>

22. Llevot A., Grau E., Carlotti S., Grelier S., Cramail H. From Lignin-Derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, vol. 37, iss. 1, pp. 9–28. <https://doi.org/10.1002/marc.201500474>

23. Naqvi M., Yan J., Dahlquist E. Black Liquor Gasification Integrated in Pulp and Paper Mills: A Critical Review. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, iss. 21, pp. 8001–8015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.013>

24. Orebom A., Verendel J.J., Samec J.S.M. High Yields of Bio Oils from Hydrothermal Processing of Thin Black Liquor without the Use of Catalysts or Capping Agents. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, iss. 6, pp. 6757–6763. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00854>
25. Patil S.V., Argyropoulos D.S. Stable Organic Radicals in Lignin: A Review. *ChemSusChem*, 2017, vol. 10, iss. 17, pp. 3284–3303. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700869>
26. Qian Y., Zhong X., Li Y., Qiu X. Fabrication of Uniform Lignin Colloidal Spheres for Developing Natural Broad-Spectrum Sunscreens with High Sun Protection Factor. *Industrial Crops and Products*, 2017, vol. 101, pp. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.001>
27. Rochester J.R. Bisphenol A and Human Health: A Review of the Literature. *Reproductive Toxicology*, 2013, vol. 42, pp. 132–155. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>
28. Sadeghifar H., Cui C., Argyropoulos D.S. Toward Thermoplastic Lignin Polymers. Part 1. Selective Masking of Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignins via Methylation and Oxypropylation Chemistries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, iss. 51, pp. 16713–16720. <https://doi.org/10.1021/ie301848j>
29. Samec J., Löfstedt J., Dahlstrand C., Orebom A., Sawadjoon S. *Composition Comprising Esters of Lignin and Oil or Fatty Acids*. Patent US, no. US 10030147, 2016.
30. Sansaniwal S.K., Pal K., Rosen M.A., Tyagi S.K. Recent Advances in the Development of Biomass Gasification Technology: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 72, pp. 363–384. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>
31. Sen S., Patil S., Argyropoulos D.S. Thermal Properties of Lignin in Copolymers, Blends, and Composites: A Review. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, iss. 11, pp. 4862–4887. <https://doi.org/10.1039/C5GC01066G>
32. Tomani P., Axegård P., Berglin N., Lovell A., Nordgren D. Integration of Lignin Removal into a Kraft Pulp Mill and Use of Lignin as a Biofuel. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, vol. 45, iss. 7–8, pp. 533–540.
33. Udeni Gunathilake T.M.S., Ching Y.C., Chuah C.H. Enhancement of Curcumin Bioavailability Using Nanocellulose Reinforced Chitosan Hydrogel. *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 2, art. no. 64. <https://doi.org/10.3390/polym9020064>
34. Wallmo H., Theliander H., Jönsson A.-S., Wallberg O., Lindgren K. Chemical Pulping: The Influence of Hemicelluloses during the Precipitation of Lignin in Kraft Black Liquor. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2009, vol. 24, iss. 2, pp. 165–171. <https://doi.org/10.3183/npprj-2009-24-02-p165-171>
35. Wang H., Eberhardt T.L., Wang C., Gao S., Pan H. Demethylation of Alkali Lignin with Halogen Acids and its Application to Phenolic Resins. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 11, art. no. 1771. <https://doi.org/10.3390/polym11111771>
36. Williams D.L.H. Chapter 6 – Nitrosation. *Nitrosation Reactions and the Chemistry of Nitric Oxide*. Amsterdam, Elsevier Publ., 2004, pp. 105–115. <https://doi.org/10.1016/B978-044451721-0/50007-4>
37. Zinoviyev G., Sumerskii I., Korntner P., Sulaeva I., Rosenau T., Potthast A. Molar Mass-Dependent Profiles of Functional Groups and Carbohydrates in Kraft Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2017, vol. 37, iss. 3, pp. 171–183. <https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1253103>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article