

ФГБОУ ВО «АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. И.И. Ползунова»

На правах рукописи

ЕФРЮШИН ДАНИЛ ДЕМЕНТЬЕВИЧ

АЦИЛИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ КАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ (СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
д.х.н., доцент Коньшин В.В.

Барнаул – 2017

	стр.
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
Введение.....	7
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1 Общая характеристика лигнина.....	14
1.2 Химическое строение лигнина.....	15
1.3 Функциональные группы лигнина.....	18
1.4 Физическо-химические свойства лигнина.....	25
1.5 Основные промышленные (технические) лигнины.....	27
1.6 Химическая модификация лигнинов.....	33
1.6.1 Взаимодействие лигнина с неорганическими реагентами.....	33
1.6.2 Взаимодействие лигнина с органическими соединениями.....	42
1.6.3 Взаимодействие лигнинов с полимерами.....	48
Заключение по главе 1.....	52
Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	53
2.1 Подготовка материалов.....	53
2.1.1 Подготовка технических лигнинов.....	53
2.1.2 Экстракция лигнинов.....	53
2.2 Подготовка исходных реагентов.....	53
2.3 Методика ацилирования технических лигнинов смесью «карбоновая кислота (ε-аминокапроновая кислота) – тионилхлорид» в среде трифторук- сусной кислоты.....	54
2.4 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид».....	55
2.5 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид» в присутствии H ₂ SO ₄	55
2.6 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид» в среде толуола.....	55

2.7 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид» в среде толуола в присутствии H_2SO_4	56
2.8 Химический и физико-химический анализ лигнинов и их производных.....	57
2.8.1 Определение гидроксильных групп лигнина.....	57
2.8.2 Определение содержания связанной карбоновой кислоты в ацилированном лигнине методом потенциометрического титрования	60
2.8.3 Исследование продуктов ацилирования лигнина методом ИК-спектроскопии.....	61
2.8.4 Исследование продуктов ацилирования лигнина методом ЯМР ^{13}C спектроскопии.....	62
2.8.5 Методика расчета кинетических закономерностей и термодинамических параметров реакции ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота».....	62
2.8.6 Квантово-химический расчет зарядов на атомах в молекуле лигнина.....	64
2.8.7 Термический анализ технических лигнинов и продуктов их химической модификации.....	65
2.8.8 Методика определения растворимости ацилированных продуктов лигнина.....	66
2.8.9 Методика определения адсорбции на ацилированных продуктах технических лигнинов.....	66
2.8.9.1 Методика определения адсорбционной активности ацилированных продуктов технических лигнинов по йоду.....	66
2.8.9.2 Методика определения адсорбции метиленового голубого ацилированными продуктами технических лигнинов.....	67
2.8.9.3 Методика определения адсорбции фенола ацилированными продуктами технических лигнинов.....	69
2.8.9.4 Методика определения сорбции ионов металлов ацилированными продуктами технических лигнинов.....	71

2.9 Синтез модельных соединений лигнина.....	74
2.9.1 Синтез ванилинового спирта.....	74
2.9.2 Синтез гваяцилпропанола-2 (1-(3-метокси-оксифенил)-пропанола-2) и дигидрокониферилового спирта (1-(3-метокси-оксифенил)-пропанола-3).....	75
Глава 3. СИНТЕЗ АЦИЛИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.....	76
3.1 Обоснование выбора технических лигнинов.....	76
3.2 Обоснование выбора ацилирующей системы.....	77
3.3 Синтез ацилированных продуктов сульфатного лигнина с карбонowymi кислотами в среде «тионилхлорид – трифторуксусная кислота».....	78
3.4 Некоторые особенности взаимодействия модельных соединений лигнина с ацилирующими системами, изученные квантово-химическими методами...	91
3.5 Синтез ацилированных продуктов технических лигнинов с карбонowymi кислотами в среде «толуол - тионилхлорид – серная кислота».....	103
3.6 Термический анализ технических лигнинов и продуктов их химической модификации	107
Заключение по главе 3.....	114
Глава 4. СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ.....	116
4.1 Изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к катионным красителям.....	116
4.2 Изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к раствору фенола.....	118
4.3 Изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к ионам Pb^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} ...	120
Заключение по главе 4.....	122
ВЫВОДЫ.....	123

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	125
Приложение А.	
Акт об использовании результатов.....	140
Приложение Б.	
Ноу-хау «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» (приказ АлтГТУ Д-384 от 01.12.2016 г.).....	141

Список используемых сокращений

ТХ – тионилхлорид

ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал

СЛ – сульфатный лигнин

ГЛ – гидролизный лигнин

ТФУК – трифторуксусная кислота

УК – уксусная кислота

ПК – пальмитиновая кислота

КК – карбоновая кислота

ε-АКК – ε-аминокапроновая кислота

РРКМ – теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса

ИК – инфракрасный

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ХГЛ – хлорлигнин

ПХАС – полихлоралифатические соединения

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

МГ – метиленовый голубой

СП – степень полимеризации

ФПЕ – фенилпропановые единицы

ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации промышленных отходов является одной из актуальных задач рационального природопользования. Накапливаясь, промышленные отходы занимают значительные земельные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды, вызывая ухудшение условий жизни человека и среды обитания живых организмов. Между тем, некоторые углеродсодержащие отходы в последнее время можно рассматривать как вторичные техногенные сырьевые ресурсы.

Лигнин, являясь составной частью древесины, представляет собой наиболее трудноутилизируемый материал, образующийся при ее химической переработке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях. С другой стороны, лигнин может выступать в роли потенциального сырьевого ресурса для синтеза новых продуктов.

Следует отметить, что в настоящее время отсутствуют исчерпывающие технические решения по утилизации технических лигнинов, хотя обзор научной литературы последних лет свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к этому сырьевому ресурсу.

Пути переработки лигнинов в исходной (немодифицированной) форме основаны преимущественно на использовании их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойств.

Наиболее крупномасштабное направление использования технических лигнинов – это синтез углеродных сорбентов. В настоящее время разрабатываются новые методы термопереработки лигнина с получением пористых углеродных материалов с регулируемым размером пор, с требуемыми поверхностными функциональными группами и высокими прочностными свойствами.

Химическая модификация лигнинов позволяет получить новые продукты для применения в различных областях: нитролигнин для изготовления

преобразователей ржавчины, хлорлигнин для бурения, сульфированный лигнин для диспергирования красок, в биоразлагаемых композиционных материалах и т.д. Химической переработкой лигнинов возможно получение ароматических альдегидов, органических кислот, жидких топлив.

Проводимые ранее исследования на кафедре химической технологии (ХТ) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (АлтГТУ) под руководством д.х.н., профессора Чемериса М.М. показали перспективность использования системы «карбоновая кислота – тионилхлорид (ТХ) – трифторуксусная кислота (ТФУК)» для получения сложных эфиров целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья. В качестве реагентов были использованы различные карбоновые кислоты, которые, по сравнению с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, являются более устойчивыми и доступными соединениями. В качестве ацилирующей системы применялись смеси «алифатическая карбоновая кислота – ТХ – ТФУК» и «алифатическая аминокислота – ТХ – ТФУК». В ходе ацилирования, помимо самой целлюлозы, в реакцию вступают и другие компоненты древесного комплекса, в частности, лигнин. В связи с этим представлялся интерес расширения использования систем «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК», а также систем, содержащих различные карбоновые кислоты и ТХ, для получения ацилированных продуктов лигнина. Данное исследование представляет определенный интерес, поскольку лигнин, согласно предварительным исследованиям, оказался более реакционноспособным по сравнению с целлюлозой и древесиной.

Предмет исследования. Ацилированные продукты технических лигнинов с незамещенными и замещенными алифатическими карбоновыми кислотами и их свойства.

Объект исследования. Химическая модификация технических лигнинов смесями «алифатическая карбоновая кислота – ТХ – ТФУК», «алифатическая

аминокислота – ТХ – ТФУК», «карбоновая кислота – ТХ – толуол – серная кислота».

Цель работы - модификация техногенных отходов растительного происхождения (технических лигнинов) усовершенствованными ацилирующими системами для получения ряда практически значимых материалов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- провести ацилирование модельных соединений и технических лигнинов ацилирующими системами, содержащими в своем составе карбоновые кислоты и тионилхлорид;
- изучить термодинамические и кинетические параметры реакции ацилирования технических лигнинов;
- физическими и физико-химическими методами (ЯМР ^{13}C , ИК-спектроскопия, термографический анализ, потенциометрия и др.) изучить свойства полученных ацилированных производных лигнина;
- исследовать адсорбционные свойства ацилированных лигнинов по отношению к органическим и неорганическим соединениям, и определить возможность их практического использования.

Теоретическая и методологическая основа исследований. В основе проведенных исследований лежат результаты, полученные зарубежными и отечественными учеными, разработавшие теоретические основы получения ацилированных производных растительного сырья, в том числе и лигнина (Ф.Э. Браунс, Р.М. Ровелл, Н. Г. Базарнова, М.М. Чемерис и др.).

При выполнении работы были использованы физические и физико-химические методы исследования (методы ИК-, ЯМР ^{13}C -спектроскопии, потенциометрии, термографии), а также методы квантово-химического расчета (в частности метод функционала плотности, DFT в рамках базиса B3LYP/6-31G).

Научная новизна. Предложены усовершенствованные варианты синтеза ацилированных производных лигнина путем использования смесей: «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК», «алифатическая аминокислота – ТХ – ТФУК»,

«карбоновая кислота – ТХ – толуол – серная кислота», что позволило оптимизировать расход реагентов, сократить продолжительность процесса и снизить температуру реакционной смеси до 20–50 °С.

С применением теорий Эйринга и Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) определены термодинамические параметры и кинетические закономерности процесса ацилирования технических лигнинов карбоновыми кислотами, подтверждающие эффективность использования предлагаемых ацилирующих систем.

На основе исследования реакции ацилирования модельных соединений лигнина и с помощью методов квантово-химического расчета (DFT, базис B3LYP/6–31G) определены наиболее вероятные пути реакции ацилирования ОН–групп лигнина карбоновыми кислотами в присутствии тионилхлорида.

Исследованы адсорбционные свойства ацилированных лигнинов с алифатическими карбоновыми кислотами по отношению к ионам поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} и Th^{4+}) и органическим соединениям на примере фенола и метиленового голубого.

На основе метода термического анализа установлена зависимость термостабильности химически модифицированных лигнинов от содержания ацильных групп.

Практическая значимость. Предлагаемые простые и нетрудоемкие способы синтеза позволяют получать ацилированные продукты технических лигнинов с высокими степенями превращения при относительно низких температурах (20–50 °С).

Данные продукты могут быть использованы в качестве эффективных ионоселективных адсорбентов (ионов тяжелых и радиоактивных металлов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}), а также как адсорбенты для органических соединений: фенолов и катионных красителей.

Продукты ацилированных технических лигнинов были использованы в качестве адсорбентов при опытно-промышленном испытании на ООО

«Перспектива» (г. Барнаул). Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что технические лигнины, химически модифицированные различными карбоновыми кислотами, являются эффективными адсорбентами для извлечения из сточных вод фенола и его производных, катионных красителей, ионов поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}).

Работа вносит теоретический и практический вклад в развитие химии древесины и её основных компонентов, в частности, в разработку и теоретическое обоснование метода ацилирования технических лигнинов простыми и доступными ацилирующими агентами – карбоновыми кислотами; а также в практическое использование продуктов модификации в качестве эффективных адсорбентов ионов тяжелых металлов, радиоактивных элементов, красителей и фенолов.

Положения, выносимые на защиту. В рамках специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины (п. 10 – химия и технология переработки сульфитных и сульфатных щелоков, лигнина и предгидролизатов целлюлозного производства; щелоков других методов производства целлюлозы) на защиту выносятся:

1 Закономерности ацилирования технических лигнинов и их модельных соединений системами «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК», «алифатическая аминокислота – ТХ – ТФУК», «карбоновая кислота – ТХ – толуол – серная кислота». Исследование реакционной способности алифатических и ароматических ОН–групп в зависимости от условий синтеза и состава ацилирующей системы.

2 Анализ кинетических параметров активированного комплекса, определенных по теории РРКМ, процесса ацилирования технических лигнинов системами «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК», «алифатическая аминокислота – ТХ – ТФУК».

3 Подтверждение строения и состава ацилированных производных лигнина физико-химическими методами исследования (ИК–, ЯМР ^{13}C –спектроскопия, потенциометрия, термический анализ).

4 Адсорбционные характеристики ацилированных производных лигнина по отношению к фенолу, катионным красителям и ионам поливалентных металлов.

Достоверность результатов определяется использованием актуальных методов химического и физико-химического анализов, в том числе ЯМР ^{13}C – и ИК–спектроскопии, а также математической обработки результатов эксперимента и методов квантово-химического расчета (в частности метод функционала плотности, DFT).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на: XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2013 г.); VII-ой, VIII-ой, IX-ой Всероссийской научно–практической конференции «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии» (г. Барнаул, 2013–2015 гг.); 10-ой и 11-ой Всероссийской научно-практической конференции «Наука и Молодежь» (г. Барнаул, 2013–2015 гг.); Международной научно–практической конференции «Наука и инновации–2014» (Польша, г. Пржемысл, 2014 г.); Международной научно-практической конференции «Научные горизонты–2014» (Великобритания, г. Шеффилд, 2014 г.); XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экономика региона. Промышленная политика: теория и практика разработки и реализации» (г. Бийск, 2015 г.); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей» (г. Барнаул, 2016 г.); VII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2017 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 19 печатных работ, из них 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus. Получено ноу-хау «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» (приказ АлтГТУ Д-384 от 01.12.2016 г.).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 144 страницах, включает 18 таблиц, 27 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографического списка из 140 наименований и 2-х приложений.

Вклад автора. Основной объём исследований по теме диссертации: проведение экспериментов, обработка, анализ и обобщение полученных результатов осуществлены автором. В исследованиях, выполненных в соавторстве, автор принимал непосредственное участие на всех стадиях работы.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н., доценту Коньшину В.В. за помощь на всех этапах выполнения диссертации.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика лигнина

Лигнин – это сложный природный полимер, содержащийся в клетках сосудистых растений. Относится к инкрустирующим веществам оболочки растительной клетки, придает жесткость и гидрофобность клеточных стенок механическим волокнам и проводящим элементам растений, живущим на суше. Его отложение в клеточных оболочках вызывает одревеснение клеток, увеличивая их прочность. Наибольшее количество лигнина содержится в древесине. Так, древесина лиственных пород содержит 20—30 % лигнина, хвойных — до 50 % по массе. В некоторых водорослях содержится в небольших количествах, у низших растений, мхов, грибов лигнин не обнаружен [1]. Одревесневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, напоминающие структуру железобетона: микрофибриллы целлюлозы соответствуют арматуре, а лигнин - бетону, обладая высокой прочностью на сжатие.

Лигнин в сухом виде представляет собой аморфное вещество жёлто-коричневого цвета, нерастворимое в воде, но растворимое в ряде органических растворителей, окрашивается в основных красителях, даёт качественные реакции, характерные для фенолов. Горюч, взрывоопасен, температура самовоспламенения: аэрогеля 300 °С, аэровзвеси 450 °С; нижний концентрационный предел распространения пламени 40 г/м³; максимальное давление взрыва 710 кПа; максимальная скорость нарастания давления 35 МПа/с; минимальная энергия зажигания 20 мДж; минимальное взрывоопасное содержание кислорода 17 % об. [2].

Лигнин является смесью разветвленных полимеров нерегулярного строения, в основе которых лежат ароматические вещества, близкие по строению. Макромолекулы лигнина построены из фенилпропановых структурных единиц (ФПЕ) C₆ - C₃ [3], которые соединены друг с другом преимущественно α-O-4 -

эфирной связью [4,5]. В зависимости от состава функциональных групп алифатические боковые цепи ФПЕ могут иметь различное строение, поэтому лигнин является сополимером. При этом лигнины хвойных пород древесины имеют более простое строение, чем лиственных. Не смотря на то, что лигнин не гидролизуется кислотами до мономерных звеньев - фенилпропановых единиц (ФПЕ), он очень чувствителен даже к мягким обработкам, поэтому при выделении подвергается существенному изменению [3].

1.2 Химическое строение лигнина

Лигнин с химической точки зрения является сложным полифункциональным полимером ароматической природы [6-8].

Лигнины лиственных пород имеет в своем составе гваяцилпропановые (I), а также большое количество сингилпропановых единиц (II) (рисунок 1.1). Сингилпропановые единицы могут быть рассмотрены в качестве производных пирогаллола, а гваяцилпропановые – в качестве производных пирокатехина [9]. В зависимости от типа структурных единиц лигнины лиственных пород относят к гваяцил-сингильным лигнинам, а лигнины хвойных пород - к гваяцильным лигнинам. В состав хвойных лигнинов в незначительном количестве входят п-гидроксифенилпропановые единицы (III), которые также имеются и в составе лиственных лигнинов, но в меньших количествах, чем в лигнинах хвойных пород.

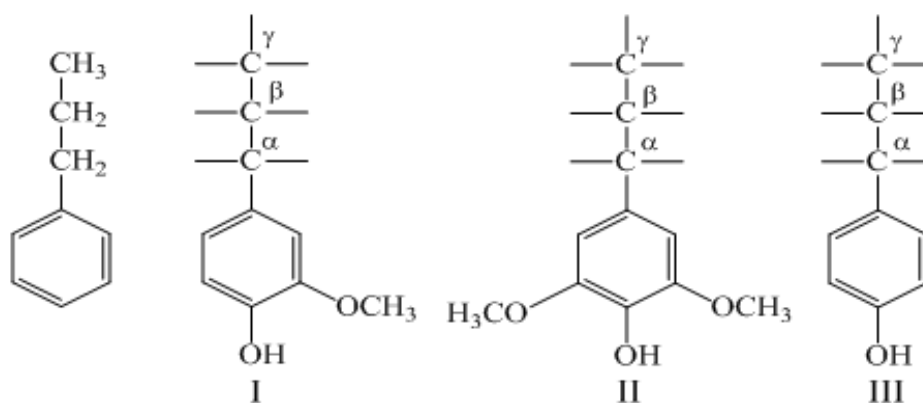


Рисунок 1.1 – Структурные единицы лигнина

Наличие хаотичного набора различных фрагментов определяет отсутствие кристалличности и нерегулярную структуру лигнина (рисунок 1.2) [10]. Надмолекулярная структура лигнинов различной природы значительно отличается степенью упорядоченности.

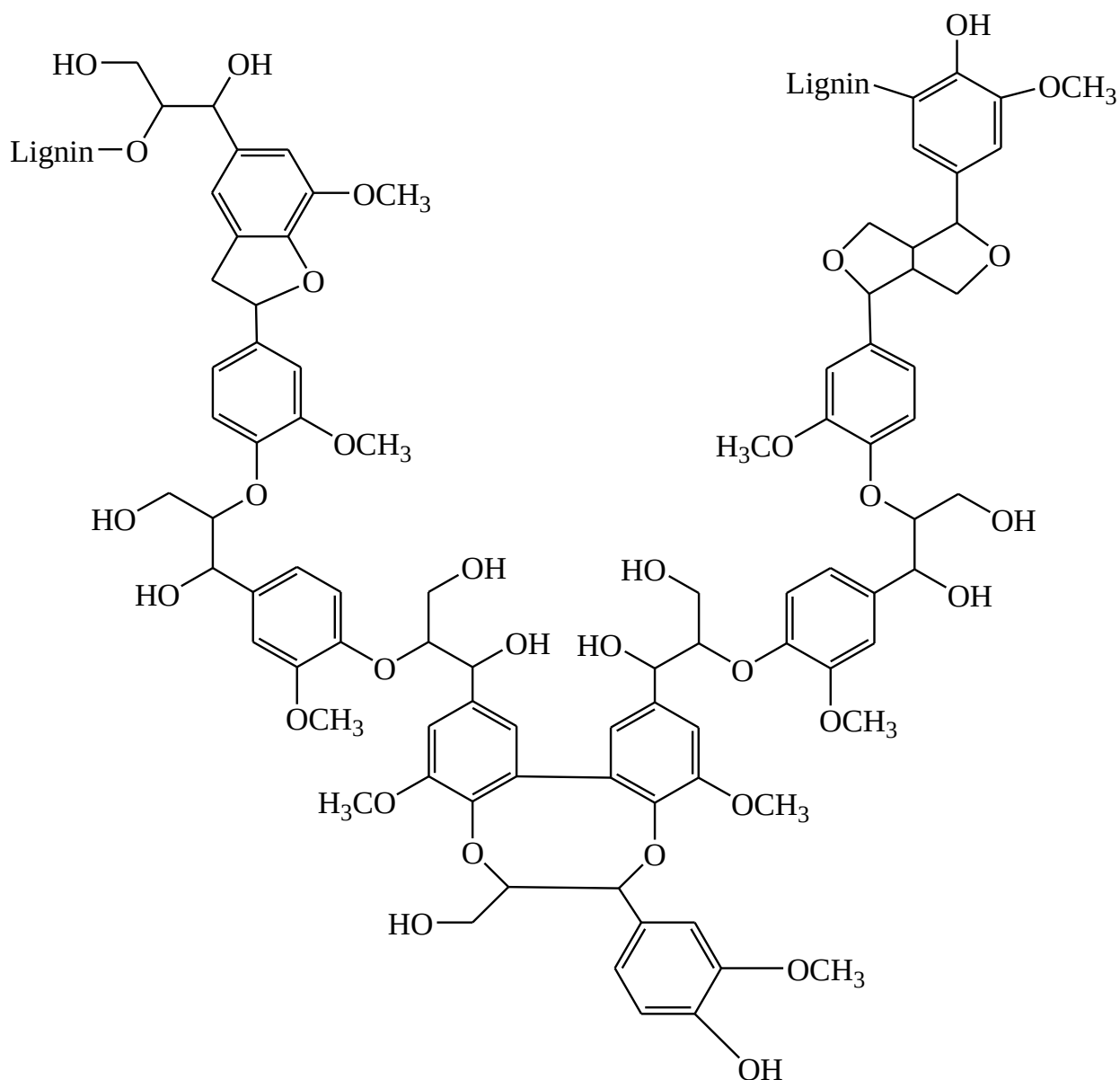


Рисунок 1.2 – Фрагмент структуры макромолекулы природного лигнина [8]

В химические реакции лигнина вступают функциональные группы ($-\text{OH}$ -фенольные и алифатические, $=\text{CO}-$, $-\text{COOH}$ -группы), которые содержатся в его фенилпропановых единицах.

Вследствие необратимых изменений структуры лигнина в процессе промышленного гидролиза, содержание функциональных групп в его макромолекулах резко уменьшается, что существенно сказывается на реакционной способности [11,12].

Согласно исследованиям российских ученых, макромолекулы лигнинов являются реальными фрактальными кластерами с хаотически разветвленными цепями [13] и представляют собой звездообразные структуры с линейной топологией ветвей, число которых равно четырем [14].

Путем комбинирования атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии выявлено существование сильных межмолекулярных сил притяжения между двумя индивидуальными макромолекулярными глобулами лигнина, и установлено, что они обладают слоистой структурой типа луковиц. Преобладающая часть пространства в глобулах заполнена либо окружающим растворителем, либо газом [15].

В работе [16] были рассмотрены следующие структуры лигнина: цепная; дендровидная с разветвлениями от каждого узла (рисунок 1.3); дендровидная с редкими разветвлениями (рисунок 1.4); дендровидно-сшитая (рисунок 1.4).

Автором установлено, что цепная структура макромолекул не является характерной для лигнина.

Также не характерна для лигнина и дендровидная топологическая структура с разветвлением каждого узла (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 - Фрагмент дендровидной топологической структуры макромолекулы с разветвлениями от каждого узла

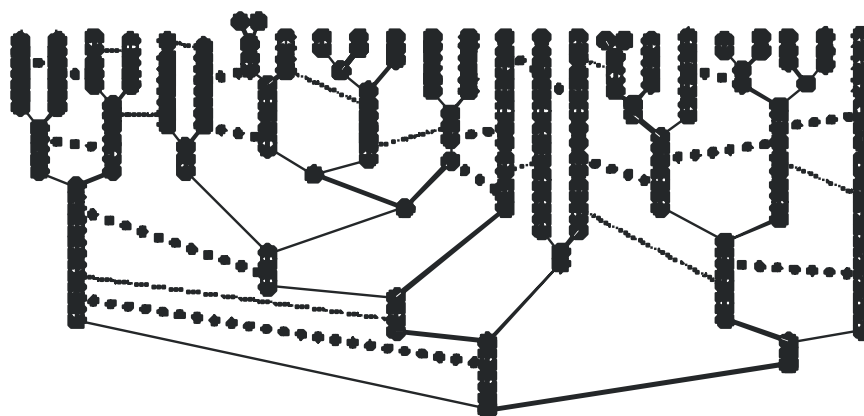


Рисунок 1.4 - Фрагмент дендровидной топологической структуры макромолекул с редкими разветвлениями (сплошные линии), с редкой внутримолекулярной сшивкой (сплошные и пунктирные линии) и более частой внутримолекулярной сшивкой (сплошные, пунктирные и двойные пунктирные линии)

Промежуточной по отношению к двум рассмотренным выше моделям является дендровидная структура с редкими разветвлениями (рисунок 1.4), содержащая цепные участки разной протяженности и разветвляющиеся ФПЕ.

На основе проведенных исследований сделано заключение о том, что дендровидно-сшитая структура является наиболее близкой к реальной топологической структуре нативного лигнина [16].

Входящие в состав лигнина гваяцилпропановые, сирингилпропановые и *p*-оксифенилпропановые структуры [5] при его окислительной или восстановительной деструкции, образуют ароматические и фенольные соединения, наиболее важными из которых считают ванилин, сиреневый альдегид, *p*-гидроксибензальдегид, пирокатехин, пирогаллол, фенол [17].

1.3 Функциональные группы лигнина

Функциональные группы в макромолекулах лигнина в значительной мере определяют реакционную способность, отношение лигнина к различным

реагентам, а также большинство физических свойств, определяющих его растворимость, а, следовательно, и способ удаления из древесины.

Точное и дифференцированное определение содержания всех функциональных групп является одной из наиболее сложных задач химии лигнина. Решение этой задачи имеет большое значение, поскольку более точная информация о типах и количестве функциональных групп дает возможность не только охарактеризовать свойства лигнина и превращения, претерпеваемые им в процессе взаимодействия с различными реагентами, но и определить способность лигнина к дальнейшим реакциям модификации и, следовательно, пригодность препаратов лигнина для практического использования.

Основными функциональными группами лигнина являются метоксильные ($-\text{OCH}_3$), гидроксильные ($-\text{OH}$), карбонильные ($-\text{C}=\text{O}$) и карбоксильные ($-\text{COOH}$).

Одними из наиболее характерных функциональных групп лигнина является метоксильные группы. Хвойные лигнины содержат большее количество метоксильных групп по сравнению с лигнинами лиственных пород. По количеству метоксильных групп можно определить чистоту препарата лигнина [18].

Количество метоксильных групп определяется методом Цейзеля, который основан на реакции деметоксилирования группы $-\text{OCH}_3$ концентрированной йодистоводородной кислотой.

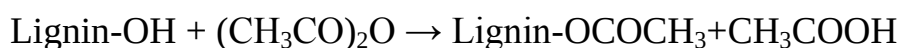


Гидроксильные группы лигнина разделяются на алифатические (спиртовые), находящиеся в пропановой цепи, и фенольные, связанные с бензольным кольцом. Гидроксильные группы частично свободны и частично связаны в виде простых эфиров [19]. Фенольными единицами называют структурные единицы лигнина, имеющие в своем составе свободные фенольные гидроксилы. Структурные единицы со связанными фенольными гидроксилами

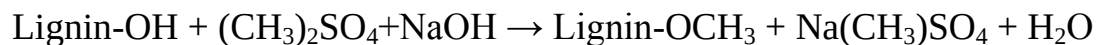
называют нефенольными единицами. Фенольные гидроксилы – это кислые гидроксильные группы. Их кислотность зависит от характера других заместителей в бензольном кольце.

В лигнине содержатся также свободные гидроксильные группы. Их количество различно и может колебаться в зависимости от метода выделения лигнина.

Общее количество ОН-групп определяется ацелированием образца лигнина уксусным ангидридом в среде пиридина. По результатам определения содержания ацетильных групп в продукте ацелированного лигнина можно рассчитать количество гидроксильных групп [3].



Другим методом определения ОН-групп является метилирование диметилсульфатом в присутствии щелочи.

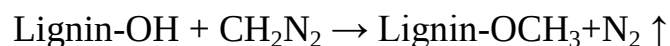


По разности в содержании метоксильных групп до и после метилирования вычисляют содержание свободных гидроксильных групп. Для разных лигнинов в среднем содержание гидроксидов составляет 9-11 % [3].

Гидроксилы лигнина различаются по своему характеру. В фенилпропановых единицах они могут быть как спиртовыми, так и фенольными. Спиртовые (алифатические) ОН-группы располагаются в боковой цепи.

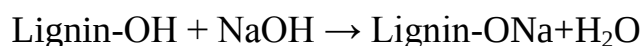
Для определения фенольных ОН-групп применяются следующие методы:

1. Метилирование диазометаном по реакции:

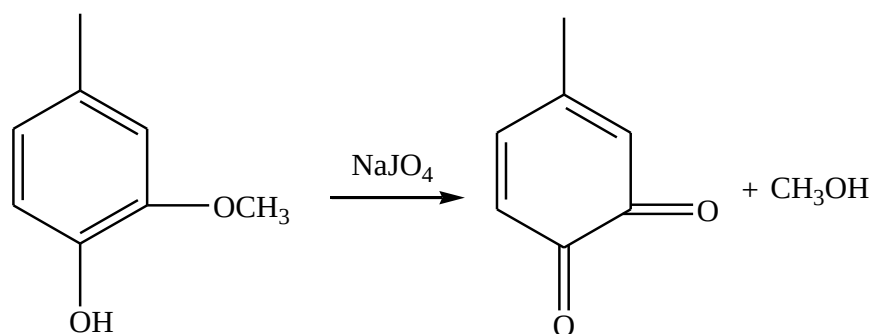


Спиртовые гидроксилы лигнина не метилируются CH_2N_2 ;

2. Метод потенциометрического титрования в неводных средах;
3. Метод кондуктометрического титрования;
4. Хемосорбционный метод, основан на обменной реакции с $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
5. Спектрофотометрический метод, основанный на смещении максимума в сторону длинных волн УФ-поглощения в щелочной среде в результате реакций:

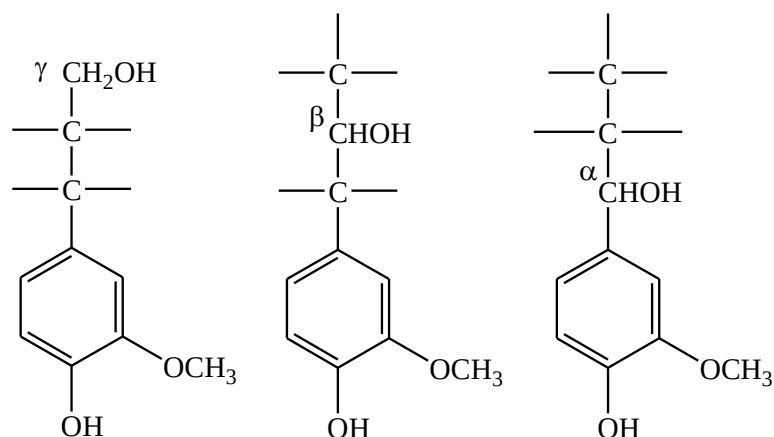


6. Метод окисления периодатом натрия (NaJO_4) [3]:

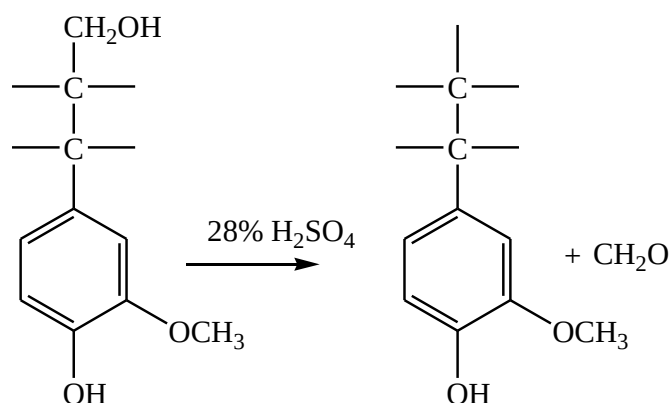


Метилловый спирт образуется в количестве, которое эквивалентно содержанию свободных фенольных OH -групп.

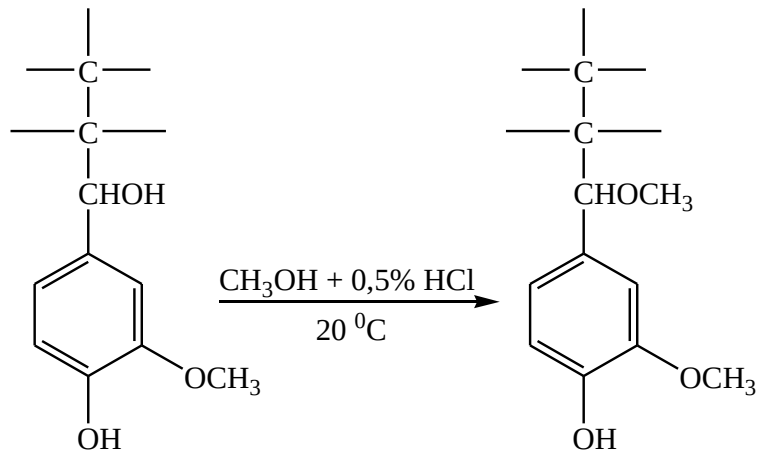
Спиртовые гидроксилы, находящиеся в алифатической цепи лигнина, являются преимущественно вторичными, реже первичными (иногда находят и третичные гидроксильные группы).



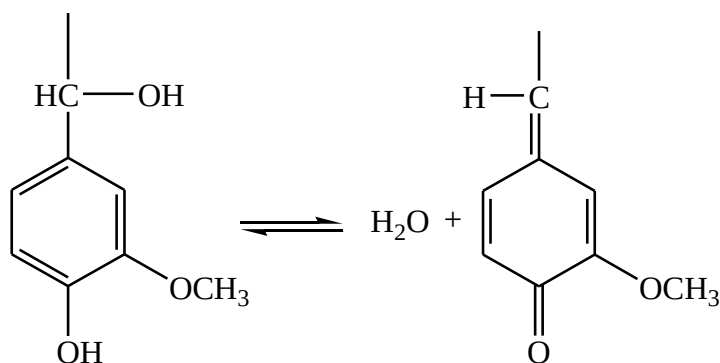
Спиртовые группы в γ -положении, т. е. первичные спиртовые группы, определяют по способности отщеплять формальдегид при нагревании с разбавленными кислотами (28 % H_2SO_4):



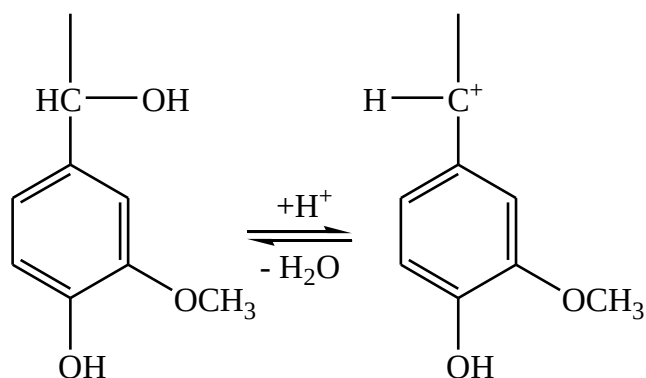
Спиртовые группы в α -положении, т. е. группы бензилового спирта, легко метилируются при действии метилового спирта в присутствии соляной кислоты [3].



Бензильные спиртовые гидроксилы являются весьма реакционноспособными. В связи с этим они оказывают влияние на ряд реакций лигнина: при взаимодействии с фенолом, в реакции сульфирования при сульфитной варке и др. Высокую реакционную способность этой группировки в различных реакциях объясняют образованием из нее активного промежуточного соединения – хинонметида.



Промежуточные хинонметиды образуются в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде реакции группировок п-оксибензилового спирта могут протекать с образованием иона карбония [3]:

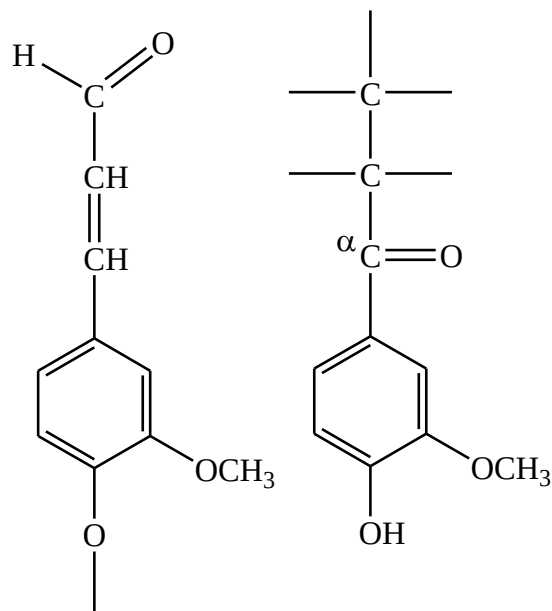


Карбонильные группы лигнина могут быть как кетонными, так и альдегидными. Кетонные группы находятся в α -положении и β -положении, как в фенольных, так и в нефенольных единицах. Альдегидные группы находятся в γ -положении пропановой цепи в концевых фенилпропановых единицах.

Карбонильные группы, находящиеся в сопряжении с бензольным кольцом, являются сопряженными карбонильными группами. К сопряженным карбонильным группам можно отнести кетонные группы в α -положении и альдегидные группы в концевых звеньях кониферилового альдегида. К несопряженным карбонильным группам относятся кетонные группы в β -положении и альдегидные группы в так называемых отсоединенных цепях. Также

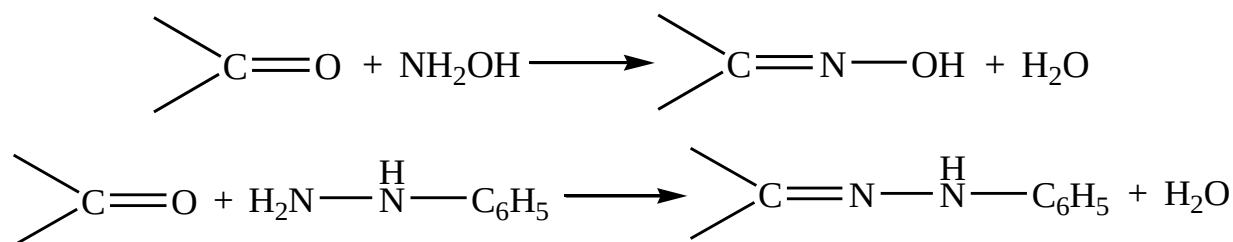
к карбонильным группам относятся и хинонные СО-группы (в том числе и хинонметидные), которые в незначительных количествах находят в лигнине [19].

Присутствие карбонильных групп в лигнине доказано с помощью ИК-спектров поглощения.

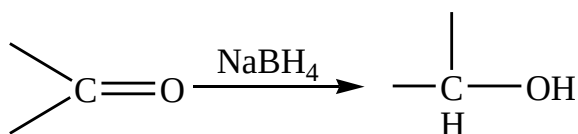


Для количественного определения карбонильных групп применяют [3]:

а) реакции конденсации с гидросиламином и фенилгидразином с получением оксимов и фенилгидразонов:



б) восстановление боргидридом натрия:



Карбоксильные группы в природном лигнине и его препаратах, близких к природному лигнину, присутствуют в весьма малых количествах (0,05 % на

фенилпропановую единицу), но в технических лигнинах, а также некоторых других препаратах, их доля возрастает. В природном лигнине они алифатические, т.е. находятся в γ -положении пропановой цепи. В продуктах окислительных превращений могут появиться ароматические карбоксильные группы [9].

Определение карбоксильных групп лигнина возможно хемосорбционным методом, в основе которого лежит определение уксусной кислоты, выделившейся при взаимодействии кислых ОН-групп лигнина с $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ [20].

1.4 Физическо-химические свойства лигнина

Лигнин является длинноцепным полимером. Поскольку природный лигнин чувствителен к мягким химическим реагентам, на его физические свойства влияет способ выделения, во время которого имеют место основные структурные изменения.

В работе [21] проведено исследование растворимости природного елового и осинового лигнинов, индулина, мидола, этанольного кленового лигнина, в ходе которого обнаружено, что способность растворителей вызывать набухание лигнина или растворять его повышается с возрастанием в них емкости водородных связей до тех пор, пока их параметр растворимости приближается к 11.

В растворителях с широкими пределами параметров растворимости емкости водородных связей лучше растворялись фракции лигнина с более низкой молекулярной массой.

Неполярные субстраты (в том числе и неполярные полимеры) обладают максимальной растворимостью в растворителях, имеющих δ -величины, максимально приближающиеся к их собственным. Найдено, что эта способность образовывать связи идет примерно в следующем порядке:

Углеводороды и хлористые соединения < нитросоединения < нитрилы < сложные эфиры < эфиры и кетоны < спирты < амины

Для достаточно значительного растворения препаратов лигнина с высокой молекулярной массой применяются растворители с определенной способностью образовывать водородные связи [21].

В работе [21] исследованы растворы этанольного елового лигнина, которые были получены путем трехступенчатой экстракции древесины смесью CHCl_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии HCl . Авторами было установлено, что значение удельной вязкости ($\eta_{\text{уд}}$) растворов с концентрацией 0,012-2,58 г лигнина в 100 г раствора находится в пределах 0,026-0,330 при 20 °С. Соотношение « $\eta_{\text{уд}}$ – концентрация» при этом является линейным. Сравнение данных показателей для других лигнинов и полимерных растворов установило, что молекулярные массы исследуемых лигнинов составляет примерно 1000-5000 [21].

В работе [10] описаны изопиестический метод с тетрагидрофураном и криоскопический метод с диоксаном и этиленкарбонатом, пригодные для определения молекулярной массы продуктов разложения лигнинов.

Молекулярная масса (ММ) лигнина Бьоркмана, полученного методом ультрацентрифугирования, составляла ~ 1100. Это значение соответствует степени полимеризации (СП), равной 60, при условии, что средняя молекулярная масса ФПЕ лигнина составляет 185 г/моль. Это значение превышает ММ растворимого природного елового лигнина, являющегося первой из экстрагированных фракций и обладающего наиболее низкой ММ [10].

Высокомолекулярная фракция имеет тот же химический состав и дает те же химические реакции, что и растворимый природный лигнин. Это еще раз показывает, что лигнин является смесью гомологических полимеров с различной молекулярной массой.

1.5 Основные промышленные (технические) лигнины

Лигнин, будучи составной частью древесины, является наиболее трудноутилизируемым отходом, который образуется при химической переработке древесного сырья на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях.

В качестве самостоятельного материала лигнин находит ограниченное применение. Следует отметить, что взрывоопасность лигнина существенно затрудняет его переработку.

В процессе химической переработки древесины с целью получения целлюлозы лигнин претерпевает существенные структурные изменения.

Основными промышленными лигнинами являются лигносульфонаты, сульфатный и гидролизный лигнины.

Лигносульфонаты (сульфитные щелоки) образуются в количествах около 30 % от исходного сырья. В СССР ежегодно получали до 2,5 млн тонн органических веществ в сульфитном щелоке (СЩ), который, помимо лигносульфонатов (ЛС), содержит гемицеллюлозные сахара (гексозы и пентозы), а также некоторое количество примесей органического и минерального происхождения (карбоновые кислоты, фурфурол, сернистый ангидрид и т.д.). Способ сульфитной варки в значительной степени влияет на состав ЛС [22].

Сброс сульфитных щелоков в водоемы запрещен, т.к. сульфированный лигниновый комплекс, имея фенольную природу, является токсичным продуктом. При производстве сульфитной целлюлозы образуются лигносульфоновые кислоты $C_{26}H_{30}O_{12}S$ в виде солей – лигносульфонатов натрия, кальция, магния или аммония, на состав которых в значительной мере влияют методы выделения и глубина сульфирования (средний элементный состав, %: С - 53,46; $ОН_3$ - 12; Н - 5,37; S - 5,02).

Лигносульфонаты и щелочные лигнины можно использовать в различных областях промышленности как: диспергаторы (инсектицидах, в углеродной саже, пестицидах, гербицидах, красителях, пигментах, глинах, керамических

материалах); адсорбенты ионов металлов (в сельскохозяйственных микроудобрениях, технологической воде); эмульгаторы, стабилизаторы и наполнители (в дорожных покрытиях, асфальтах, почвах, восках, мылах, латексах, каучуках, пенах для огнетушения); связующие и клеящие вещества (в гранулированных кормах, типографской краске, слоистых пластиках, литейных формах, рудах); добавки (к бурильным растворам, цементу, бетону, моющим составам, резинам, дубильным веществам, пластикам на основе виниловых мономеров); частичные заменители реагентов (в карбамидоформальдегидных и феноло-формальдегидных, фурановых и эпоксидных смолах, полиуретанах) [22].

В ходе сульфитных варочных процессов происходит разрыв лабильных α -эфирных связей и замещение бензилспиртовых гидроксильных групп на сильнополярные сульфоновокислотные группы. Одновременно появляются новые С-С связи. По химической природе промышленные лигносульфонаты – анионные водорастворимые полимеры (рисунок 1.5) с широким диапазоном значений молекулярной массы – 2000-100000 [3,8].

Реальную схему строения сульфатного лигнина изучить невозможно. Предлагаемые схемы строения лишь в некоторой степени отражают знания о качественном и количественном составе лигнина. Химические свойства сульфатного лигнина зависят от породы древесины, условий варки и методов его выделения. Из исходного древесного сырья образуется 30-35 % щелочного сульфатного лигнина.

Сульфатный лигнин выделяют путём осаждения серной кислотой или диоксидом углерода из черного сульфатного щелока, образующегося при варке целлюлозы [23].

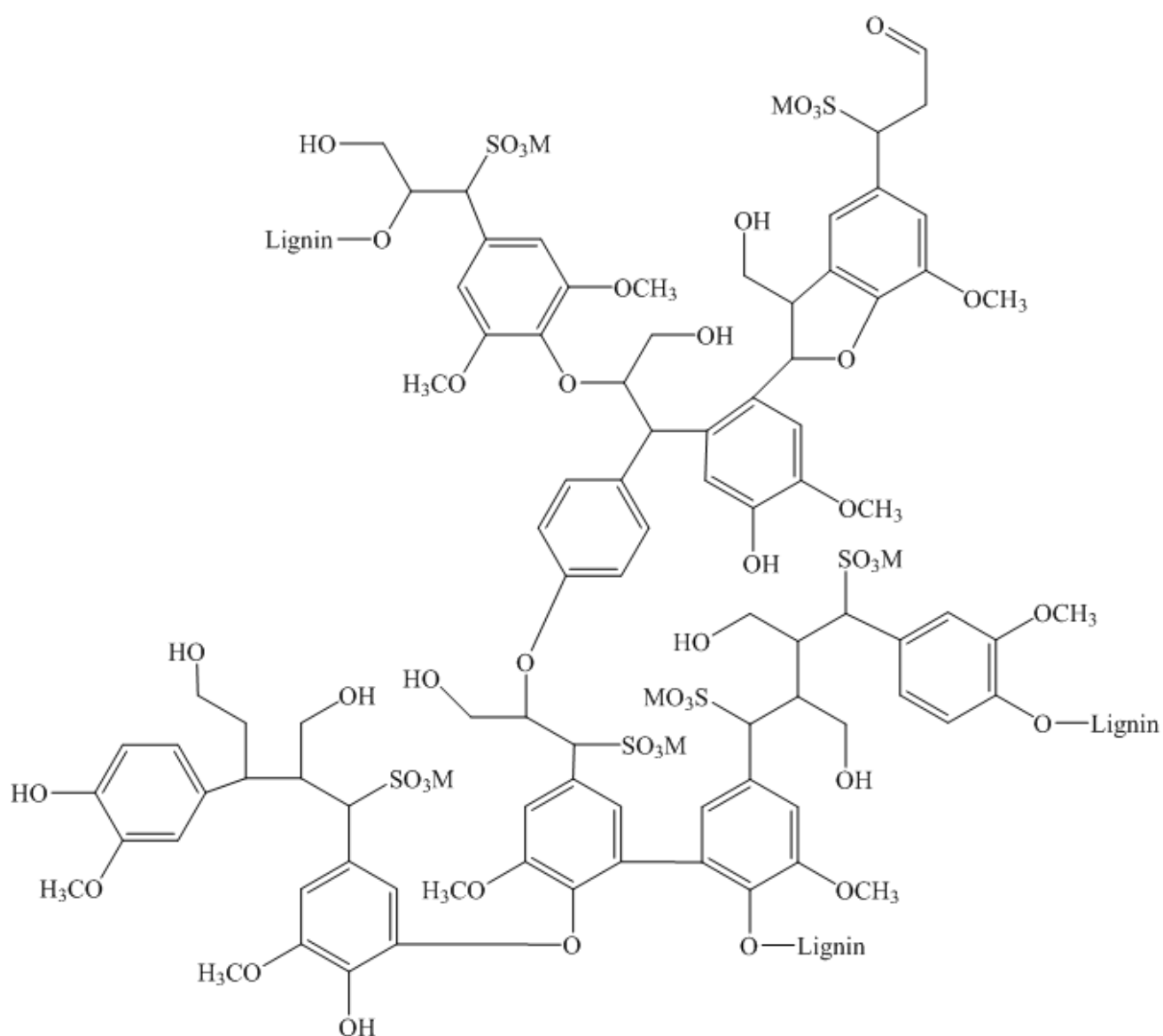


Рисунок 1.5 – Фрагмент структуры макромолекулы лигносульфоната
($M = Na^+$ или NH_4^+)

Сульфатный лигнин (СЛ) в сухом виде - это порошок светло-желтый или темно-коричневый порошок, размер частиц которого может колебаться в интервале от 10 (и менее) до 5000 мкм; плотность - 1300 кг/м³.

СЛ обладает высокой растворимостью в водных растворах щелочей и аммиака, а также в органических растворителях, таких как диоксан, этиленгликоль, пиридин, фурфурол, диметилсульфоксид, ацетон (90%), ледяная уксусная кислота

(93%); ограниченно растворим в этиловом спирте. Содержание основных компонентов в сульфатном лигнине приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание основных компонентов в сульфатном лигнине

Содержание компонента, %				
Лигнин Класона	Зола	Кислоты (в расчете на H_2SO_4)	Водорастворимые фракции	Смолистые фракции
85	1,0 – 2,5	0,1 – 0,3	9,0 – 11,0	0,3 – 0,5

Среднемассовая молекулярная масса колеблется в диапазоне от 4500 до 8800, среднечисловая - от 650 до 2200, степень полидисперсности - от 2,8 до 6,9.

Талловый СЛ образуется в количестве 3–5 % от исходного сырья, что составляет в России 5–10 тыс. т/год, при разложении сульфатного мыла серной кислотой. Часть талового лигнина утилизируется при регенерации щелочи, остальное идет в стоки. Представляет собой композицию из СЛ, таллового масла, воды и неорганических сульфатов [23].

При сульфатной варке основным направлением деструкции лигнина является разрыв β -эфирных связей, чему предшествует удаление бензилспиртовых гидроксильных групп и возникновение непредельных группировок. (рисунок 1.6) [8].

Вследствие протекания конкурирующих реакций межмолекулярной и межзвенной конденсации, в лигнине увеличивается доля углерод-углеродных связей. Эти реакции приводят к дезактивации орто-положений ароматических ядер относительно фенольных гидроксильных групп, что снижает реакционную способность полимера в реакциях с нуклеофильными реагентами. Сульфатные лигнины (тиолигнины) представляют собой достаточно полидисперсные системы, имеющие ММ в пределах 5600-25000 [8]; они нерастворимы в воде, но растворяются в щелочных растворах и в некоторых органических растворителях.

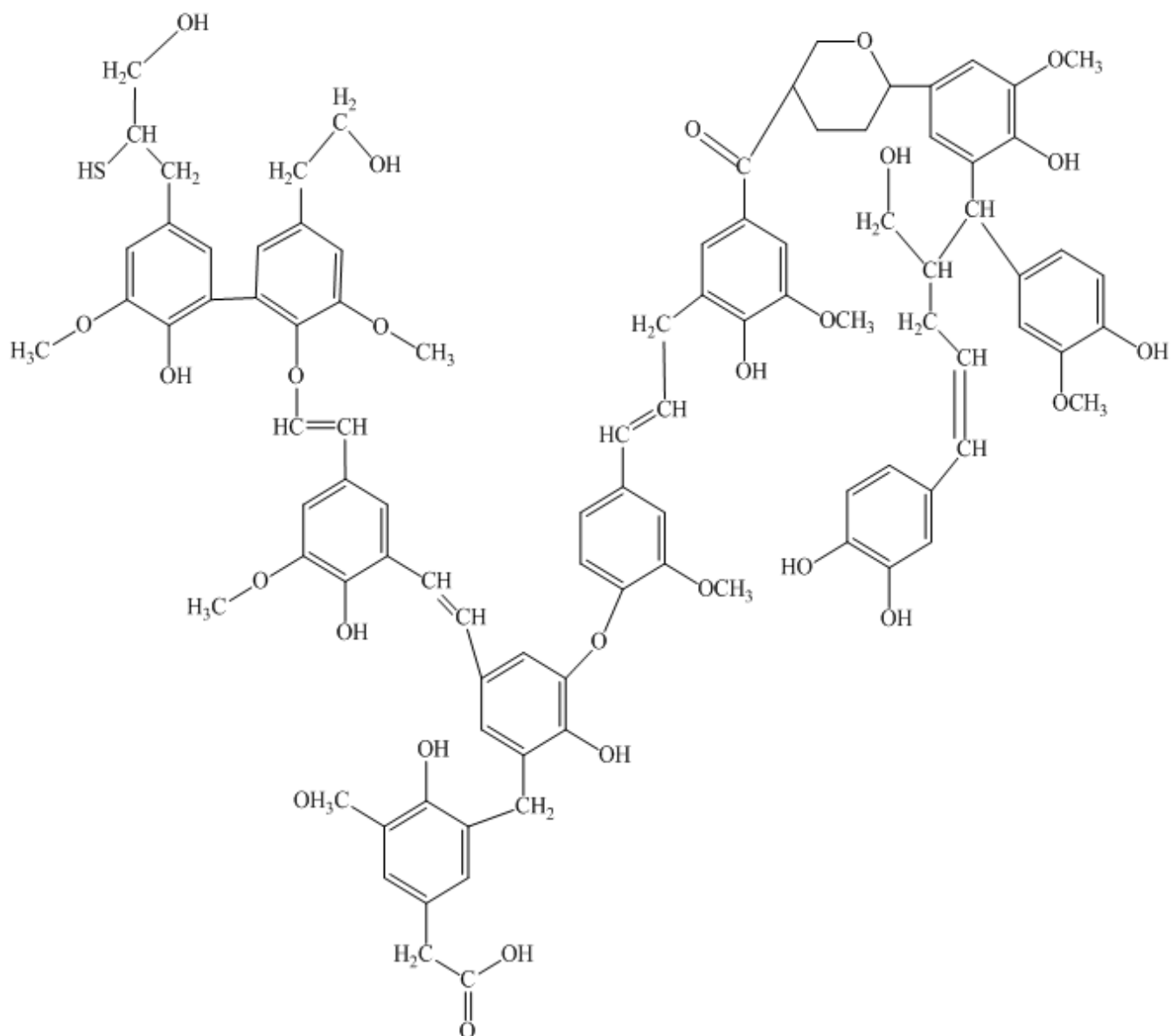


Рисунок 1.6 – Предполагаемая структура фрагмента сульфатного лигнина

Гидролизный лигнин (ГЛ) представляет собой опилкоподобную массу с влажностью 65-70 %. Состав ГЛ, помимо собственно лигнина растительной клетки, включает некоторую часть полисахаридов, группу веществ лигногуминового комплекса, моносахариды, неотмытые после гидролиза, а также кислоты минерального и органического происхождения, золу и другие вещества.

ГЛ образуется в количествах 30–40 % от древесного сырья, на некоторых гидролизных заводах количество его достигает 70 тыс т/год [23]. Содержание основных компонентов в гидролизном лигнине приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Содержание основных компонентов в гидролизном лигнине

Содержание компонента, %			
Лигнин	Полисахариды (трудногидролизуемые)	Смолистые вещества / вещества лигногуминового комплекса	Зола
40,0 – 88,0	13,0 – 45,0	5,0 – 19,0	0,5 – 10,0

ГЛ существенно отличается от нативного и технических лигнинов, получаемых при производстве целлюлозы. В процессе гидролиза в нем значительно уменьшается количество основных функциональных групп, кроме метоксильных. ГЛ нерастворим в полярных растворителях и щелочах. Структура ГЛ состоит из новообразованных многоядерных систем, при окислении которых образуются бензолполикарбоновые кислоты [23].

ГЛ характеризуется высокой пористостью, приближающейся к пористости древесного угля. Данный тип лигнина обладает высокой реакционной способностью в сравнении с традиционными углеродистыми восстановителями. По содержанию твердого углерода ГЛ превосходит древесину в 2 раза (30 %, т.е. почти половины углерода древесного угля) [24].

ГЛ может переходить в вязкопластическое состояние при давлении ~ 100 МПа, что предопределило перспективное направление применения ГЛ в качестве брикетированного материала.

Лигнобрикеты являются малодымным высококалорийным бытовым топливом, качественным восстановителем в черной и цветной металлургии. Может заменять древесный уголь, кокс и полукокс, а также может быть сырьем для производства угля типа древесного и углеродистых сорбентов.

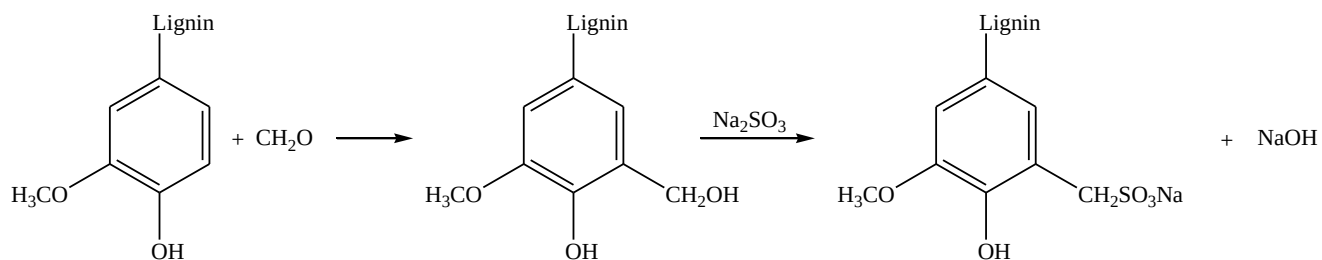
Брикетированный ГЛ может применяться в качестве ценного сырья для энергетической, металлургической и химической отраслей народного хозяйства, а также может служить высокосортным топливом для коммунально-бытовых нужд [24].

1.6 Химическая модификация лигнинов

Лигнины в чистом виде находят крайне ограниченное применение, но продукты их химической модификации широко используются во всех отраслях промышленности. Для улучшения диспергирующих, комплексообразующих, адгезионных и других свойств лигнины могут подвергаться химическому модифицированию, включающему сульфирование, сульфоалкилирование, десульфирование, окисление, карбоксилирование, алкилирование, ацилирование, аминирование, конденсацию, деполимеризацию, сополимеризацию (графт-полимеризацию) и комбинацию методов. В промышленности используются лишь некоторые из этих методов [25-27].

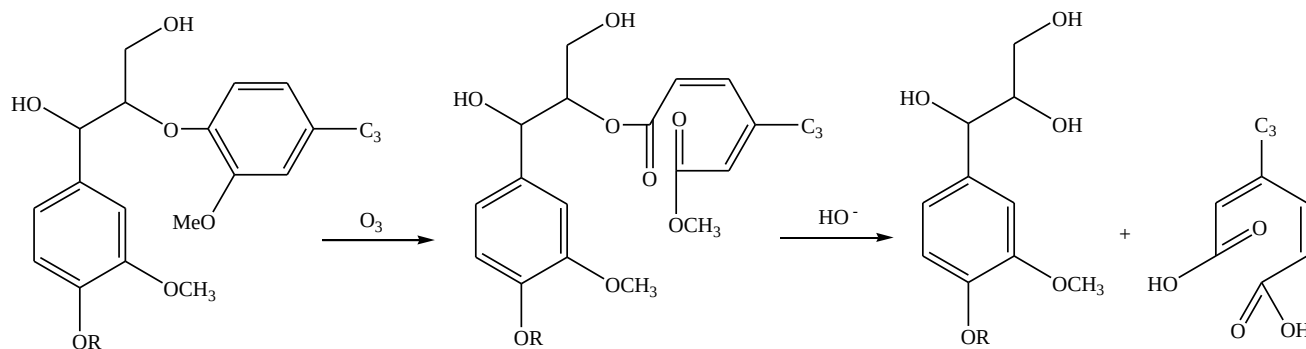
1.6.1 Взаимодействие лигнина с неорганическими реагентами

Для повышения гидрофильности лигнина в состав макромолекулы вводят сульфонатные группы. Наиболее эффективным способом осуществления такого модифицирования является предварительное получение гидроксиметильных производных [24].



Сульфонатные группы можно также вводить и непосредственной обработкой щелочных лигнинов сульфитом натрия. Однако для проведения этого процесса требуется использование высоких температур (150-200 °C), что вызывает нежелательные побочные реакции.

Несколькими методами возможно введение в лигнин карбоксильных групп. Озонирование сульфатного лигнина и лигносульфонатов [28] позволяет получать уникальные диспергаторы, используемые для повышения продуктивности нефтяных скважин, а также при диспергировании красителей, инсектицидов. Процесс проводят при мягких условиях: 45-55 °С, pH ≥ 8, расход озона 11-14 %.



На основе гидролизного лигнина был получен и внедрен в производство преобразователь ржавчины ПРЛ-2. После аммонолиза в лигнине значительно увеличивается содержание -COOH (14,3%) и общих OH-групп (20,9%), которые принимают участие в процессах ионообмена и комплексообразования с оксидами и гидроксидами железа, при этом ржавчина преобразуется в стабильные водонерастворимые продукты [23].

С увеличением количества функциональных групп (-OH, -COOH, -NH₂) в макромолекулах лигнина его свойства как ионообменника и сорбента значительно улучшаются. В связи с этим, для определения ингибирующего действия лигнина против коррозии металлов, выбирают ряд модификаций, содержащих различные данные и типы функциональных групп.

Сравнение результатов, полученных в растворе кислоты с добавлением сульфатного лигнина, гидролизного лигнина, аммонизированного сульфатного лигнина, хлористого гидролизного лигнина и аммонизированного гидролизного лигнина, показывает, что некоторые модификации лигнина являются довольно эффективными ингибиторами кислотной коррозии стали [23].

Согласно исследованиям [29], существует прямая связь между скоростью коррозии и защитного эффекта от числа карбоксильных групп в макромолекулах лигнина или его модифицированных продуктов. Эффективность лигнина и его модификаций в качестве ингибиторов кислотной коррозии возрастает с увеличением количества COOH групп в макромолекуле [29].

Гидролизный лигнин может быть использован в качестве сырья для изготовления антикоррозионных материалов для металлических изделий без предварительной подготовки. Для этих целей ГЛ подвергается обработке в автоклаве 10–20 % водным раствором соли ($\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 , LaCl_3 , ZnCl_2 , ZrCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и BiCl_3) при температуре 160–200 °С, гидромодуле 1:10 в течение 0,5–2 ч [30].

Сухая смесь, состоящая из сульфонированного лигнина и щелочного лигнина (массовое соотношение 6:4–8:2) может быть использована как замедлитель твердения при получении вспененных портландцементов, пуццолановых, шлаковых, гипсовых, высокощелочных и высокоалюминатных цементов [30].

Варьируя условия электрохимического синтеза [31] были получены продукты гидролизного лигнина с различным содержанием фосфора и функциональных групп. При этом образуются высококачественные катиониты на основе фосфорсодержащих лигнинов, добавка которых улучшает прочностные свойства и снижает время отверждения эпоксидной смолы.

Одним из методов модификации лигнина является взаимодействие с катионами железа Fe^{3+} , обладающими сильными комплексообразующими свойствами. При этом пара Fe^{3+} /лигнин является обратимой окислительно-восстановительной системой.

Являясь одним из важнейших биогенных металлов, железо участвует в большом числе биохимических процессов клеток. Катионы Fe^{3+} способны образовывать комплексные соединения с различными молекулами, которые при

введении в реакционную систему на стадии синтеза позволяют получить продукт с содержанием железа до 28 % [32].

Увеличение ёмкости железолignoсульфонатного комплекса возможно непосредственно модификацией лигносульфонатов, в молекулы которых вводятся дополнительные функциональные группы. Для реализации этого направления синтеза разработаны простые и энергоэффективные нитритный и нитратный способы, позволяющие получить продукты с содержанием железа более 50 %. Лignoсульфоновые кислоты, модифицированные таким способом, способны образовывать прочные комплексы как с катионами железа, так и с катионами других биогенных металлов.

Полученные комплексы железа с лигносульфовыми кислотами являются биологически активными и экологически безопасными. В ходе проведенных исследований была доказана эффективность данных препаратов для лечения хлороза растений. Опыты проводились на различных сельскохозяйственных культурах в вегетационных и полевых условиях. При этом данные комплексы значительно дешевле синтетических аналогов [32].

Применение комплексов железа с лигносульфонатами позволяет восстановить содержание хлорофилла, тем самым нормализуя фотосинтетическую функцию и на 20-30 % увеличивая урожайность.

При взаимодействии лигнина с феррицианидом калия (ФЦК) в присутствии сульфид-анионов происходит окислительное сульфидирование, что приводит к образованию серосодержащих полимеров. Эта реакция протекает как с сульфатным лигнином, так и с низкомолекулярными фенолами. Продукты окислительного сульфидирования лигнина и фенолов являются хорошими сорбентами токсичных ионов тяжелых металлов (ртути, серебра, меди, хрома), поскольку содержат большое количество ковалентно связанной серы [32].

В работе [33] была изучена гидрогенизация елового лигнина по методу Вильштеттера. Особенностью гидрогенизации в водной щелочной среде является наличие кислот в продуктах реакции, чего не наблюдается, когда этот процесс

осуществляется с помощью методов, используемых японскими учеными [33] (отсутствие влаги и щелочи и в присутствии ряда веществ, включая фенолы, масла и т.д.). Это подтверждает, что гидрогенизация в присутствии водорода в качестве катализатора представляет собой процесс окислительной деструкции.

При гидрогенизации в щелочной среде в присутствии фенола как ингибитора, макромолекулы лигнина могут быть преобразованы в растворимые низкомолекулярные продукты с выходом около 80 % [33].

При выдержке лигнина в воде при температуре 390-450 °С, давлении 25 МПа за 5 с происходит его деполимеризация с выходом следующих фрагментов: полукокс, газообразные продукты, фенольные соединения (фенол, гваякол, катехол, о-крезол, м-крезол) и ароматические углеводороды (бензол, толуол, нафталин).

Формирование фенольных соединений в коротком времени пребывания указывает на лёгкое разрушение эфирных связей в лигнине в сверхкритических условиях [34].

При исследовании термощелочной активации лигнина из соломы пшеницы показана возможность формирования микропористых углеродных материалов с удельной поверхностью около 350 м²/г при карбонизации гидролизного лигнина при температурах 600-900 °С. Для дальнейшего развития пористости полученного из гидролизного лигнина углеродного материала используется его активация водяным паром при 800 °С, что позволяет получить активные угли с поверхностью до 865 м²/г и объёмом микропор около 0,37 см³/г [35]. При термической активации гидролизного лигнина соединениями щелочных металлов (500-900 °С) получены активные угли с удельной поверхностью до 80-200 м²/г [36].

При химической активации добавка щелочи усиливает реакции дегидратации, дегидрогенизации, образования межмолекулярных связей, приводящие в итоге к конденсации ароматических фрагментов. При термообработке химически модифицированной биомассы в результате

протекания окислительно-гидролитических превращений образуются газообразные продукты (CH_4 , H_2 , H_2O , CO и др.), что способствует развитию пористой структуры [37]. Действие щелочной добавки двояко: с одной стороны, она промотирует реакции расщепления имеющихся связей в трехмерной структуре, с другой – образование новых поперечных сшивок между фрагментами биополимера, углубляя процесс поликонденсации [38-40].

Развитие удельной поверхности активных углей, получаемых щелочной активацией лигнина, определяется условиями карбонизации и активации, способом введения и количеством щелочи. При карбонизации лигнина соломы в отсутствие щелочного активатора поверхность получаемого углеродного продукта возрастает с 5 до $70 \text{ м}^2/\text{г}$ при подъеме температуры от 300 до 800°C [40].

Щелочная термоактивация лигнина способствует значительному развитию пористой структуры углеродных продуктов. Под воздействием гидроксидов калия и натрия происходит значительное увеличение удельной поверхности и общего объема пор. Наиболее высокой удельной поверхностью обладают активные угли, полученные при соотношении лигнин : щелочь = $1 : 3$. Максимальная величина удельной поверхности ($2680 \text{ м}^2/\text{г}$) достигнута при активации исходного лигнина гидроксидом калия [40].

С увеличением количества вводимого щелочного агента, наряду с ростом удельной поверхности, происходит увеличение суммарного объема пор активных углей. При использовании КОН максимальная величина объема пор составляет $1,35 \text{ см}^3/\text{г}$, а при активации NaOH – $1,39 \text{ см}^3/\text{г}$.

Щелочная термоактивация улучшает пористость не только за счет образования новых пор, но и развивает существующие. Присутствие катионов (K, Na) оказывает значительное влияние на направление термодеструкции, в частности, на образование газообразных веществ в результате частичной газификации.

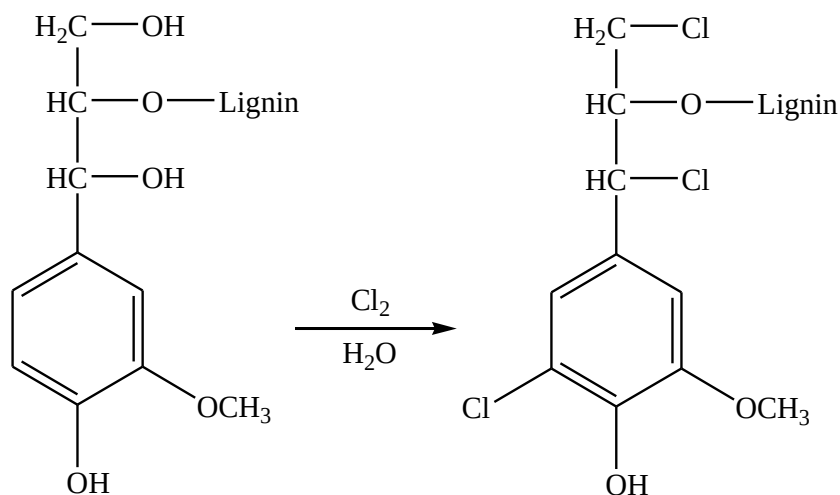
Предварительная карбонизация лигнина в инертной атмосфере при 800°C способствует при последующей термощелочной активации формированию

микропористых материалов (доля микропор 73-78 %) с узким распределением пор по размерам (1,7-1,9 нм) [40].

Благодаря дифильному строению лигнинных макромолекул, содержащих гидрофобный каркас и гидрофильные ионогенные функциональные группы, лигносульфонаты обладают поверхностно-активными свойствами, что определяет направления их практического использования. Модификация лигносульфонатов нитрозированием приводит к усилению их поверхностно-активных свойств. Нитрозированные лигносульфонаты способны пептизировать крупнодисперсные частицы магнетита, благодаря чему удается получить устойчивые ультрадисперсные коллоиды магнетита, обладающие свойствами магнитной жидкости [41].

Модификация лигносульфонатов с помощью реакции нитрозирования позволяет использовать их для синтеза магнитоактивного соединения на основе сульфата железа (II), представляющего собой ультрадисперсный коллоидный раствор с высокой относительной магнитной восприимчивостью. Нитрозированные лигносульфонаты за счет образования хелатных комплексов способны удерживать в растворимом состоянии значительное количество катионов железа (3-4 иона на фенилпропановую единицу), превышение этого порога ведет к выделению крупнодисперсного осадка, в котором далее начинают проходить окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию катионов железа (III), формированию магнитной активности, осадок приобретает черный цвет, характерный для магнетита Fe_3O_4 . В редокс-превращениях участвуют нитрит-анионы, выступающие в качестве окислителя. Через некоторое время после образования осадка начинается самопроизвольный процесс пептизации – диспергирования частиц осадка. Соотношение скоростей процессов осаждения осадка и формирования магнитной активности за счет редокс-превращений зависит от условий проведения реакции [42].

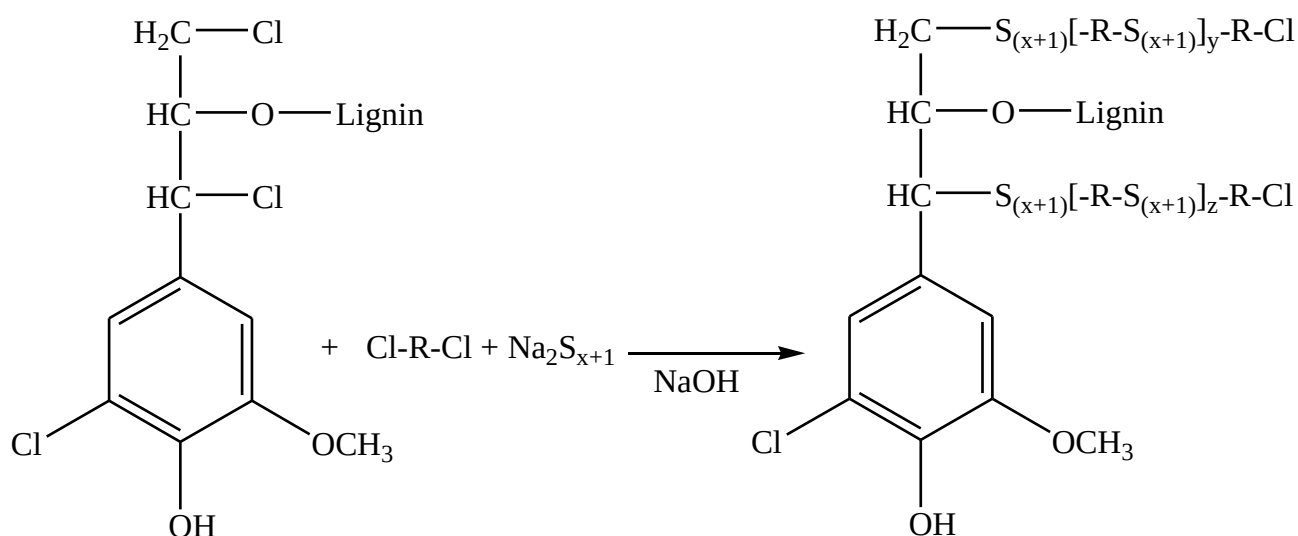
Метод мягкого хлорирования лигнина хлорной водой протекает при низких (5-15 °С) температурах. Хлорирование может быть представлено схемой, согласно данных авторов [43].



Процесс осуществляется путем одно- или многократной обработки образца лигнина хлорной водой до полного поглощения активного хлора при температуре 5-15 °С. Химизм взаимодействия лигнина с хлором зависит от следующих факторов: концентрации, скорости пропускания хлора, массообмена, температуры, среды, наличия растворителя, присутствия воды в нем и т.д. [44]. Лимитирующим фактором процесса хлорирования является температура реакционной среды, поскольку известно, что с повышением температуры начинают преобладать процессы деметилирования и окисления лигнина [45]. Путем многократной обработки лигнина хлорной водой концентрации 7-14 г/л возможно получение хлорлигнинов с содержанием хлора до 28 %. В патенте [46] описано электрохимическое хлорирование гидролизного лигнина с получением препаратов с содержанием хлора до 30 %. В последующем полученный хлорлигнин авторы вводили в реакцию с полисульфидами натрия в щелочной среде, получая высокосернистые лигнины.

Предложена методика введения в реакцию хлорлигнина (ХГЛ) с полисульфидами натрия дополнительно полихлоралифатические соединения

(ПХАС) [47]. При этом токсичная хлорорганика связывается с лигнином через полисульфидные мостики, не затрагивая фенольные гидроксилы гидролизного лигнина по схеме:



Продукт конденсации ХГЛ с ПХАС в присутствии полисульфидов позволяет повысить совместимость лигнина с битумом с 6-7 % до 20-22 % при конденсации ПХАС с модифицированным лигнином и серой. Понижение пенетрации при 25 °С, характерное для всех модифицированных образцов, приводит к более устойчивой консистенции асфальтобетонной смеси.

Все модифицированные образцы органического вяжущего характеризуются повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции по ГОСТ 18180-72. Это положительно влияет на сопротивление асфальтобетонного покрытия к образованию волн и колеиности в период летних высоких положительных температур [47].

Совместное использование обработанных гидролизных лигнинов отходами промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии в качестве модифицирующих битум добавок в количестве 7 % от массы композиционного вяжущего позволяет повысить водостойкость после 30-суточного водонасыщения на 25-30 %, а также морозостойкость после 25 циклов замораживания/оттаивания примерно на 20-38 %.

Содержание лигнина 8,8-10 % в этих композициях является предельным. При повышении содержания ГЛ наблюдается резкое снижение коэффициента длительной водостойкости, а смеси обладают плохой укладываемостью [47].

Хлорлигнин (ХГЛ) возможно использовать как флотореагент при обратной флотации руд тяжелых металлов.

ХГЛ является активным понизителем вязкости буровых растворов, которые применяются для очистки забоя от измельченной породы и улучшения состояния стенок скважин при их промывке, а при определенной дозировке может защищать буровые растворы от коагуляции при воздействии минеральных солей.

Также ХГЛ придает техническим тканям такие свойства как биостойкость и атмосферостойчивость [23].

1.6.2 Взаимодействие лигнина с органическими соединениями

Продукты модификации лигнина фосфорорганическими соединениями обладают рядом ценных свойств, такими как бактерицидность, негорючесть, пестицидные и ионообменные свойства.

Введение фосфора можно осуществлять различными методами синтеза, основанными на образовании связей углерод-фосфор и кислород-фосфор. Полимеры, имеющие в своей структуре реакционноспособные фрагменты фосфора (III) (фосфиты) представляют особый интерес, так как являются ценными полупродуктами для синтеза разнообразных высокомолекулярных соединений с заданными свойствами [48]. Существенным недостатком метода является высокая температура синтеза, которая вызывает необратимые изменения структуры лигнина [49].

При взаимодействии смешанных ангидридов карбоновых кислот или карбоновых и алкилфосфористых кислот в относительно мягких условиях (без термической деструкции полимерных структур природного лигнина), были получены так называемые фосфиты лигнина [50]. При этом изучено

взаимодействие монометилацетилфосфита с диоксанлигнином сосны и подсолнечной лузги, ультразвуковым лигнином осины. Обнаружено, что на количество вводимого фосфора влияет продолжительность и температурный режим проведения синтеза. При проведении полимераналогичных превращений полученных фосфитов лигнинов было доказано образование эфиров замещенной фосфорной кислоты.

Проведенные исследования показали, что увеличение продолжительности процесса фосфорилирования лигнинов более 8 ч нежелательно, т.к. при этом происходит уменьшение содержания фосфора в конечных продуктах реакции. Это объясняется процессом дефосфорилирования и деструкцией макромолекулы лигнина. Также происходит снижение выхода продукта реакции из-за растворения низкомолекулярных фрагментов в эфире [50].

Одним из вариантов модификации лигнина является его ацилирование производными карбоновых кислот.

Лигнин наиболее активный компонент древесного комплекса в реакции ацилирования. Каллоу изучал процесс ацетилирования уксусным ангидридом джутового лигнина различными способами. Многочисленные исследования показали большую реакционную способность лигнина по сравнению с целлюлозой. Длительное ацетилирование (48 ч) приводило к отщеплению -OCH₃ групп и их частичному замещению на ацетильные группы. Максимальное содержание связанной уксусной кислоты в лигнине достигало 38,5 % [51].

В работе [52] были ацетилированы различные лигнины хвойных пород. Полученные продукты содержали до 33 % связанной уксусной кислоты, при этом содержание -OCH₃ групп оставались постоянными.

В работе [53] проведено исследование ацилирования лигнина Фрейнденберга и лигнина древесины осины, подвергнутой механохимической активации [53].

Предварительно активация растительного сырья осуществлялась в шаровой мельнице. Синтез проводили в среде «уксусный ангидрид – масляная кислота». В

качестве катализатора использовался MgClO_4 (мольное соотношение лигнин:УА:МК=1:1:1, 1:3:3 и 1:10:10; условия проведения реакции: $T = 100^\circ\text{C}$, продолжительность 6 ч). При мольном соотношении реагентов 1:3:3 в течении 6 ч лигнин в составе древесины осины ацетируется на 72–89 %, что соответствует 66 % прореагировавших ОН-групп лигнина в первом случае, и 95 % – во втором. Установлено, что алифатические ОН-группы лигнина являются более реакционноспособными, чем фенольные. В процессе ацетилирования реакционная способность ОН-групп лигнина с ангидридами карбоновых кислот уменьшается в ряду [54,55]:



В работе [56] было проведено сравнение образцов исходного и ацетилированного елового лигнина. Анализ ЯМР спектров обоих образцов показал устойчивость ацетилированного лигнина к фотохимической деструкции, по сравнению с обычным лигнином. При этом на степень деструкции значительно влияет степень ацетилирования.

Введение ацетилированного лигнина в древесные композиты в количестве 12-20 % по массе защищает образцы от гниения, вызванного грибом коричневой и белой гнили [57].

Высокое содержание лигнина повышает степень этерификации, при этом удаляются некристаллические составляющие волокон на основе ЛЦМ, изменяя структуру поверхности волокна и снижая степень кристалличности [58].

Применение этерифицированного лигнина на основе фталевого ангидрида в качестве наполнителя в композиции с полиэтиленом увеличивает механические и термические свойства композита. При увеличении содержания фталатов лигнина возрастает термическая стабильность, а также повышается степень кристалличности смеси [59].

При добавлении лигнина, ацилированного малеиновым ангидридом, в композиты на основе полипропилена возрастает их термическая стабильность, повышается температура кристаллизации. Этерифицированный лигнин обладает высокой диспергирующей способностью в смесях на основе полипропилена, что повышает однородность свойств полученных композитов [60].

Реакция с хлорангидридами кислот позволяет получать ацилированные производные лигнина (рисунок 1.7, структура А) различной природы. В частности, взаимодействие с акрилоилхлоридами дает возможность вводить в состав лигнина неопредельные группировки с последующим получением полиакрилатов. Реакции с хлорангидридами дикарбоновых кислот позволяют проводить сшивку отдельных фрагментов лигнина.

Наиболее перспективны катализируемые основаниями реакции с алкиленоксидами с получением гидроксиалкилпроизводных лигнина (рисунок 1.7, структура В). С помощью таких реакций можно осуществлять рост цепей с введением ОН групп на определенном расстоянии от остова молекулы лигнина и, таким образом, исключить стерические препятствия, а также придавать гибкость относительно жесткой структуре лигнина с использованием сегментов различной длины. В результате можно получить звездоподобные структуры с заданной степенью разветвления, которая регулируется предварительным частичным алкилированием гидроксильных групп макромолекулы диэтилсульфатом [61, 62].

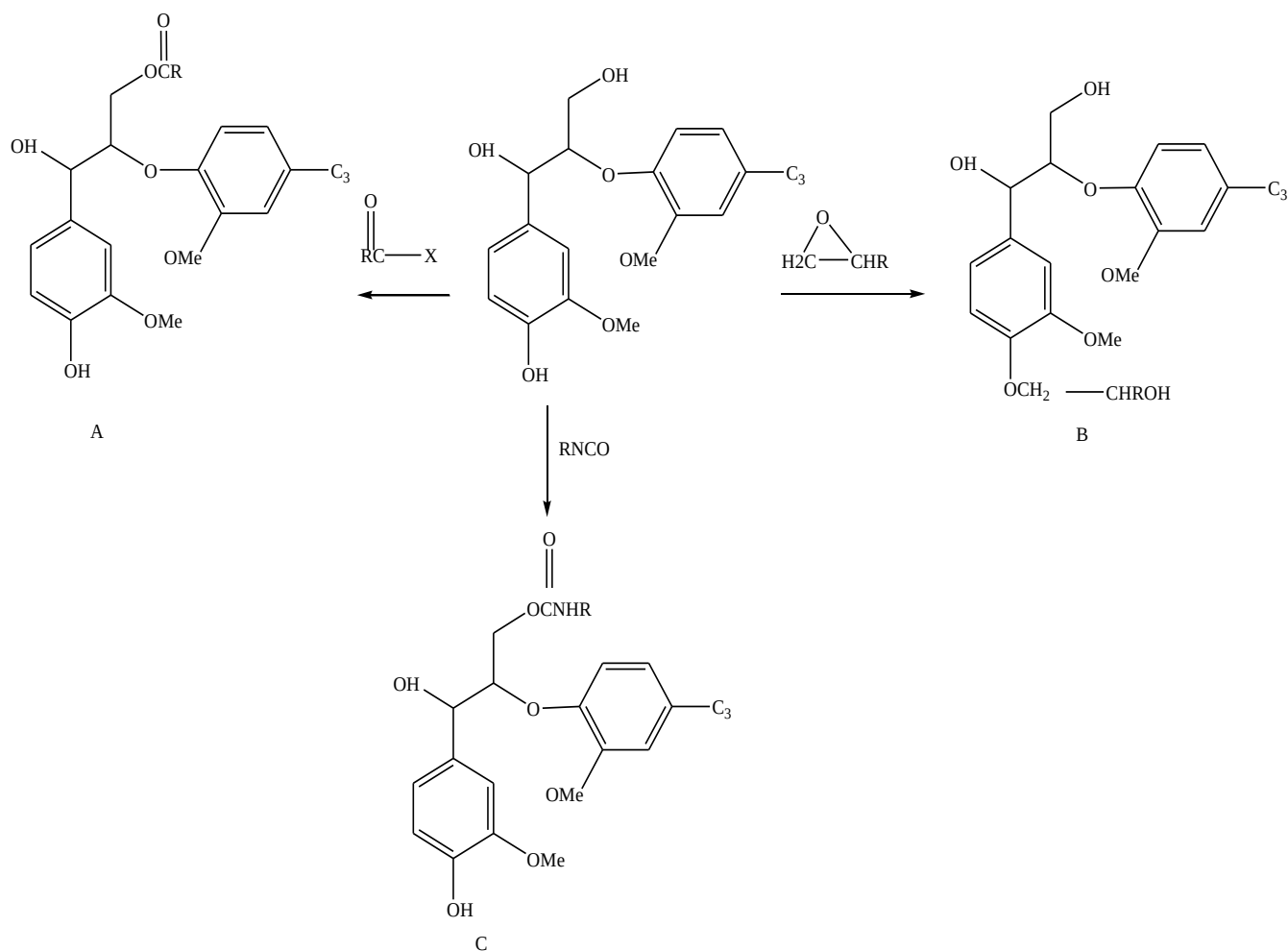
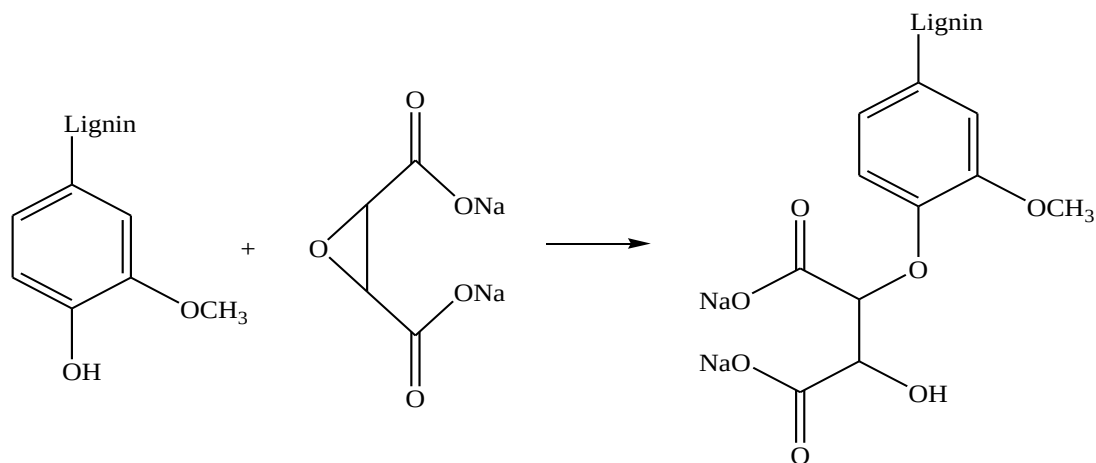


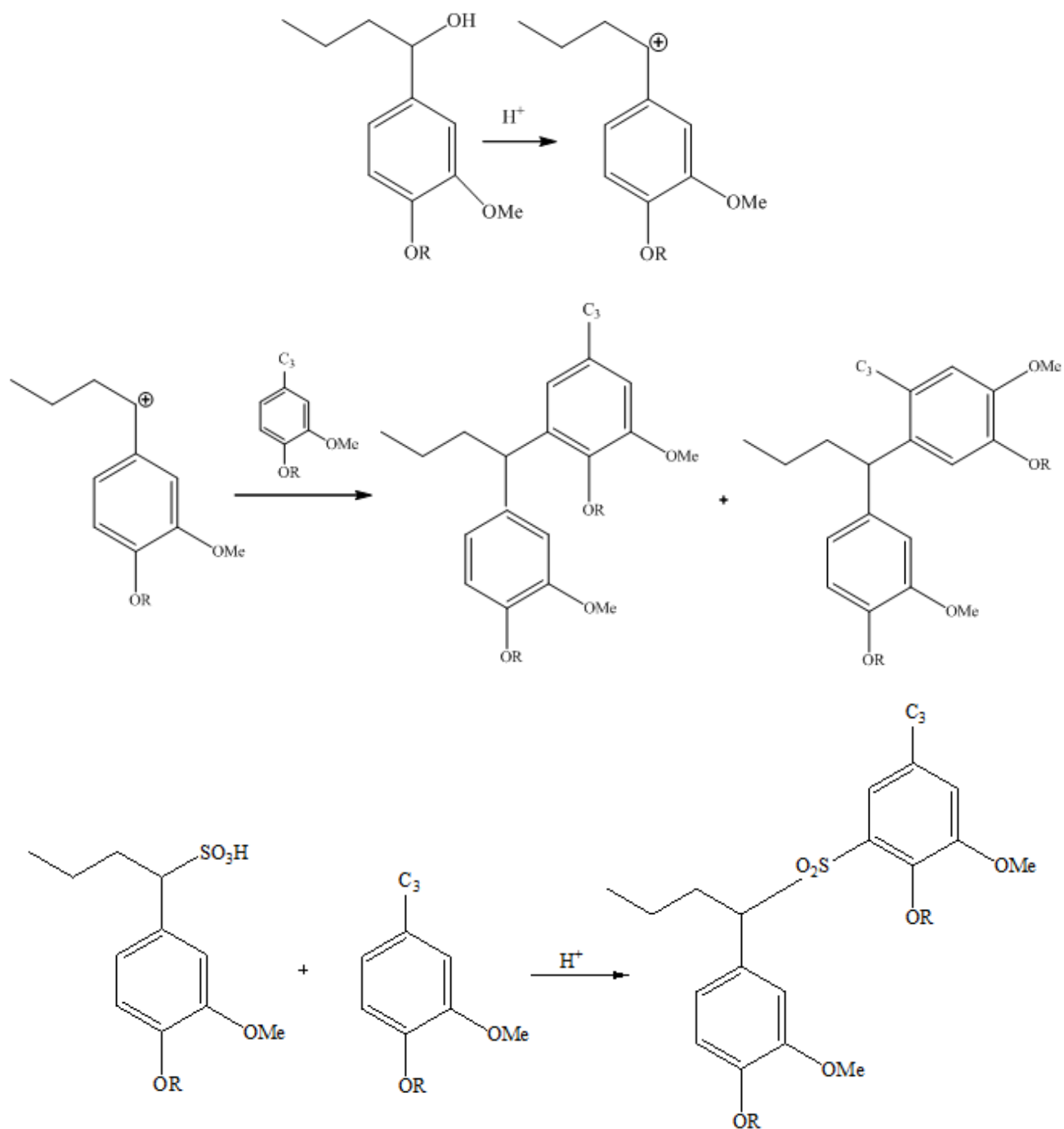
Рисунок 1.7 – Примеры получения производных лигнина

Разработан метод введения карбоксильных групп, основанный на реакции лигнина с эпоксисукцинатом, который готовится взаимодействием малеината натрия с пероксидом водорода. Реакцию лигнина с эпоксисукцинатом проводят в щелочной среде (pH 10,5-11,5), в температурном диапазоне 100-150 °C [28].



Введение карбоксильных групп также осуществляется окислением лигнина и посредством реакции карбоксиметилирования с ClCH_2COOH .

Для некоторых направлений использования лигнина необходимо иметь препараты с высокой молекулярной массой (ММ). В частности, для улучшения диспергирующей способности лигносульфонатов в глинистых суспензиях проводят их конденсацию в кислой среде [61].



1.6.3 Взаимодействие лигнинов с полимерами

Традиционно лигнины были включены в различные полимерные материалы в качестве дешевого наполнителя. В таких системах внедрение определенного количества лигнина увеличивается до уровня, при котором происходят минимальные потери механических свойств. Несмотря на это, лигнин является чрезвычайно перспективным в его способности способствовать биоразложению полиолефинов.

Реакции лигнина с изоцианатами позволяют получать различные производные, имеющие активные функциональные группы [63]. Подобного типа реакции можно проводить с производными лигнина. Например, конденсация с бифункциональными реагентами (диизоцианатами) оксиалкилированных лигнинов дает возможность осуществлять сшивку полимеров. В частности, из оксипропилированных лигнинов легко получают полиуретановые материалы.

С использованием соответствующих реакций из лигнинов могут быть приготовлены эпоксилигнины [25]. Реакции этих модифицированных макромономеров с диаминами или диангидридами позволяют получить жесткий поперечно сшитый материал, который может быть смягчен использованием макромономеров, содержащих NH_2 -концевые структуры.

Лигнины, сшитые диэпоксидом и галогенпроизводными полиоксиалкиленов, являются эффективными загустителями и флокулянтами.

Для улучшения термических свойств лигнина, используемого в качестве композитов эластомеров, проводится его обработка формальдегидом на воздухе, в результате чего происходит сшивка макромолекул [28].

В работе [64] показана возможность синтеза биоразлагаемых сополимеров лигнина, привитых полимеров сахаридов с лигнином, которые могут быть использованы в качестве основы для получения полимерных материалов (глицедилэфир, полиэтилентерефталаты) промышленного и бытового

назначения: материалы для сельского хозяйства, автодеталей, деталей бытовой техники, упаковки.

Сульфированный и (или) сульфометилированный лигнин возможно использовать как диспергатор для производства водных красок на основе дисперсных красителей [65].

Путем алкилирования СЛ или смешивания СЛ с синтетическими полимерами были получены термопласты с очень высоким содержанием лигнина. Эти новые материалы на основе лигнина обладают растяжением, сравнимым с полистиролом.

100 % сульфатный лигнин, а также алкилированные пленки и волокна на его основе весьма хрупкие, но могут быть эффективными пластификаторами путем смешивания с подходящими полиэфирами и полиэтенами. Например, путем включения 5 % полиэтиленоксида в сульфатный лигнин из древесины твердых пород можно производить волокна, которые демонстрируют увеличение прочности на разрыв и модуля Юнга почти на 10 %, что положительно сказывается на прочностных характеристиках волокна [66].

Возможна привитая сополимеризация лигнина и стирола, соинициированная лигнином, хлоридом кальция и перекисью водорода в растворе диметилсульфоксида. При этом выход полимеризованного продукта от 90 % и выше.

ИК-спектры привитых сополимеров показывает ряд характерных пиков поглощения полизамещенных ароматических колец и сильного поли (1-фенилэтилен) (полистирол) пика поглощения монозамещенных ароматических колец. Анализ спектров сополимера, взятого после 50 дней инкубации с четырьмя испытанными грибами белой гнили, показывает потерю функциональных групп от сополимера по сравнению с анализом спектра до инкубации. Привитой сополимер с длинными поли (1-фенилэтилен) боковыми цепями является высокомолекулярным поверхностно-активным веществом.

Активность привитых сополимеров свидетельствует об их способности образовывать стабильные эмульсии между фазами несовместимых жидкостей и связью деревянных поверхностей. Динамическое измерение угла контакта с использованием пластинчатого метода Вильгельма показывает, что привитые сополимеры изменяют угол контакта дерева с водой от 50 до 110 °, увеличивая гидрофобность материала [67].

Изучена возможность образования жидких полиолов реакцией удлинения цепи с окисью пропилена (оксипропилирование) с использованием гидроксида калия (KOH) в качестве катализатора.

Полученные полиолы имеют индекс вязкости в диапазоне, характерном для коммерческих полиолов, используемых для производства жестких пенопластов из полиуретана [68].

В настоящее время азот- и фосфорсодержащие комплексы синтезированы путем модифицирования аминопроизводных лигнина. Разработанный метод синтеза предполагает одновременное или последовательное использование amino- и оксосоединений (альдегида или кетона) с трехвалентными производными фосфора, способных к двукратной таутомерии.

Полиамфолиты, содержащие фосфор и азот с α -аминоалкилфосфорными группами интересны как реагенты с высокой способностью к комплексообразованию. Полученные продукты можно использовать в качестве ионоселективных адсорбентов тяжелых и переходных металлов [69].

Разработан метод привитой радикальной полимеризации с применением мономера акрилового ряда – метилакрилата. Синтез привитых сополимеров сульфированных лигнинов проводится при температуре 95-97 °C в реакторе с механической мешалкой, куда помещается расчетное количество лигносульфоновой кислоты, метилакрилат и пероксид водорода в качестве инициатора. В результате реакции сополимеризации образуются водные дисперсии, методом полива которых на подложку получают полимерные пленки.

Экстракцию полиметилакрилата проводят на аппарате Сокслета в течении 70 часов [70-74].

Продукт синтеза представляет собой смесь гомополимера полиметилакрилата и привитого сополимера производного лигнина с полиметилакрилатом. Это стабильные водные дисперсии, которые легко разбавляются водой и не коагулируют при добавлении разбавленных кислот и щелочей. Таким образом, привитой сополимер является эффективным стабилизатором полиметилакрилатом.

Модификация лигносульфоната метилакрилатом приводит к увеличению степени полидисперсности сополимера в сравнении с исходным лигносульфонатом, причем при увеличении расхода инициатора в процессе синтеза степень полидисперсности полученных сополимеров возрастает [75].

Заключение к главе 1

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что лигнин не является индивидуальным химическим соединением, а представляет собой смесь полимеров на основе фенилпропановых единиц. Сложность и неоднородность химического состава, подверженность воздействию химических реагентов, различные способы выделения усугубляют поиск путей рационального использования технических лигнинов. Наряду с этим, накопление данного вида техногенных отходов не способствует улучшению экологической ситуации как в России, так и за рубежом.

На наш взгляд, для успешной утилизации технических лигнинов с целью получения ценных продуктов необходимо использовать методы химической модификации. Выбор метода должен предполагать использование любого типа технического лигнина (или их большее количество), при этом способ не должен быть достаточно трудоемким и дорогостоящим. Особенность химической модификации заключается в том, что преимущественно происходит воздействие на один тип функциональных групп лигнина.

Для решения поставленной задачи нами предлагается химическая модификация ОН-групп лигнина смесями, содержащими карбоновые кислоты и тионилхлорид. Карбоновая кислота является более дешевым реагентом по сравнению с традиционно используемыми для этих целей ангидридами и хлорангидридами. При взаимодействии карбоновой кислоты и тионилхлорида образуется непосредственно в процессе синтеза активный ацилирующий агент – хлорангидрид, который и будет взаимодействовать с ОН-группами лигнина с образованием ацилированных продуктов при низких температурах. Введение различных остатков карбоновых кислот в дальнейшем расширит возможности практического использования технических лигнинов в различных областях промышленности.

Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Подготовка исходных материалов

В проведенных исследованиях использовался технический сульфатный лигнин (АО "Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат", г. Архангельск), а также в качестве сравнения - гидролизный лигнин (ООО "Сибирский целлюлозно-бумажный комбинат", г. Красноярск).

2.1.1 Подготовка технических лигнинов

Перед использованием лигнины подвергались механической очистке путем фракционирования. Для опытов отбирали фракцию 0,4-0,75 мм без размола крупных частиц. Отфракционированный лигнин выдерживался двое суток в эксикаторе над CaCl_2 .

2.1.2 Экстракция лигнинов

Поскольку технические лигнины содержат талловые масла и низкомолекулярные углеводные компоненты, которые затрудняют процесс ацилирования, их удаление проводилось с использованием спирто-бензольной смеси (объемное соотношение 1:1) в аппарате Сокслета в течение 8 ч [76].

2.2 Подготовка реагентов

Трифторуксусную кислоту марки «ч.д.а.» перегоняли при атмосферном давлении в присутствии H_2SO_4 (объемное соотношение 3:1). Для синтезов использовалась фракция с $T_{\text{кип}} = 72,4^\circ\text{C}$.

В работе использовались толуол, тионилхлорид, хлороформ, этиловый спирт, ацетон, алифатические карбоновые кислоты и ϵ -аминокапроновая кислота марки «х.ч.», 98% серная кислота.

2.3 Методика ацилирования технических лигнинов смесью «карбоновая кислота (ϵ -аминокапроновая кислота) – тионилхлорид» в среде трифторуксусной кислоты

В основе данной методики лежал разработанный ранее метод обработки лигноцеллюлозного материала ацилирующей смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид - ТФУК» [77, 78]. Навеска лигнина, полученная по п. 2.1.2, взвешивалась с точностью до 0,0002 г. Далее проводилось добавление ацилирующей смеси по следующей методике: в ТФУК растворяли 0,02 – 0,04 моль карбоновой кислоты на 1 г лигнина с последующим добавлением эквивалентного количества тионилхлорида (ТХ). Полученная смесь выдерживалась в термостате при определенной температуре синтеза в течение 30 мин. Реакцию ацилирования лигнина проводили при температуре 20 - 50 °С с продолжительностью синтеза от 1 до 5 ч. По окончании времени процесса, реакцию прекращали путем добавления в реакционную смесь осадителя (вода, ацетон). Ацилированный продукт тщательно отмывался на фильтре Шотта с целью очистки от ТХ и не прореагировавших карбоновых кислот (уксусной, валериановой, масляной, ϵ -аминокапроновой и т.д.) и высушивался на открытом воздухе, а затем в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Лигнин, ацилированный высшими карбоновыми кислотами, после высушивания экстрагировался диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета с целью очистки от не прореагировавших карбоновых кислот.

2.4 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид»

К 0,02 – 0,04 моль карбоновой кислоты на 1 г лигнина добавлялось эквивалентное количество ТХ (2,05 мл). Смесью термостатировалась в течение 0,5 ч. Реакцию ацилирования лигнина проводили температуре 20 - 50 °С с продолжительностью синтеза от 1 до 5 ч.

2.5 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид» в присутствии H_2SO_4

К 0,02 – 0,04 моль карбоновой кислоты на 1 г лигнина добавлялось эквивалентное количество ТХ (2,05 мл). Полученная смесь выдерживалась в термостате при определенной температуре синтеза в течение 0,5 ч. Далее добавлялось 0,1 мл концентрированной H_2SO_4 (в качестве катализатора). Смесью аналогично термостатировалась. Реакцию ацилирования лигнина проводили при температуре 20 - 50 °С с продолжительностью синтеза от 1 до 5 ч.

2.6 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид» в среде толуола

0,02 – 0,04 моль карбоновой кислоты на 1 г лигнина растворяли в 10 мл толуола. Полученная смесь выдерживалась в термостате при определенной температуре синтеза в течение 0,5 ч. Далее добавлялось эквивалентное количество ТХ (2,05 мл). Смесью аналогично термостатировалась. Реакцию ацилирования лигнина проводили при температуре 20 - 50 °С с продолжительностью синтеза от 1 до 5 ч.

Ацилированные продукты, полученные по п.п. 2.4-2.6, высаживались в воду, высушивались и отмывались диэтиловым эфиром на фильтре Шотта с целью очистки от не прореагировавших карбоновых кислот.

2.7 Методика ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид» в среде толуола в присутствии H_2SO_4

Приготовление смеси проводилось по следующей методике: 0,02 – 0,04 моль карбоновой кислоты на 1 г лигнина растворяли в 10 мл толуола. Полученная смесь выдерживалась в термостате при определенной температуре синтеза в течение 0,5 ч. Далее добавлялось эквивалентное количество ТХ (2,05 мл) и 0,1 мл H_2SO_4 (в качестве катализатора). Смесь аналогично термостатировалась в течение 0,5 ч. Реакцию ацилирования лигнина проводили при температуре 20 - 50 °С с продолжительностью синтеза от 1 до 5 ч.

Полученный продукт экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета, высушивали на открытом воздухе, а затем в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Выход ацилированных продуктов рассчитывали в процентах по следующей формуле

$$\text{Выход} = \frac{m_{\phi+\text{прод}} - m_{\phi}}{m_{\text{он}}} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где $m_{\phi+\text{прод}}$ – масса фильтра с продуктом, г;

m_{ϕ} – масса фильтра, г,

$m_{\text{он}}$ – масса навески лигнина, г.

2.8 Химический и физико-химический анализ лигнинов и их производных

2.8.1 Определение гидроксильных групп лигнина

2.8.1.1 Определение первичных гидроксильных групп лигнина взаимодействием с фталевым ангидридом

0,1 г анализируемого лигнина, 0,4 г фталевого ангидрида и 2 мл бензола помещали в мерную колбу ёмкостью 50 мл, которую плотно закрывали пробкой и выдерживали на водяной бане при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. По окончании процесса в реакционную смесь добавляли 30 мл дистиллированной воды и продолжали нагревание ещё 10 мин. Охлажденную реакционную смесь отфильтровывали через фильтр Шотта для удаления лигнина. Фильтрат оттитровывали 0,2 н раствором КОН. В качестве сравнения ставили параллельно холостой опыт без навески лигнина.

Если лигнин оттитровывался плохо, титровалась вся реакционная смесь, только в этом случае ставился глухой опыт с навеской лигнина [79]. В первом случае количество гидроксильных групп рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{ОН}} = (V_1 - V_2) \times 0,17/\text{г}, \quad (2.2)$$

во втором случае:

$$C_{\text{ОН}} = [(V_1 - V_3) - V_2] \times 0,34/\text{г} \quad , \quad (2.3)$$

где $C_{\text{ОН}}$ – содержание первичных гидроксильных групп, %;

V_1 – объём 0,2 н раствора КОН, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

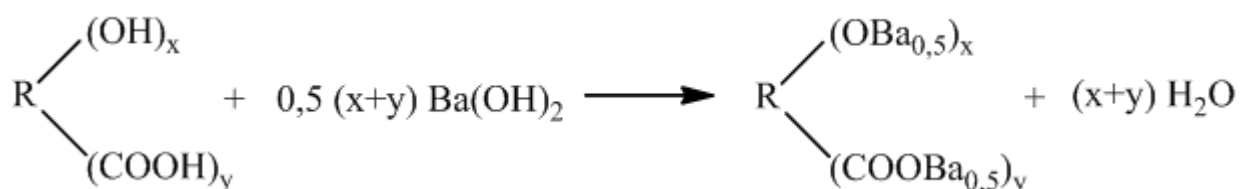
V_2 - объём 0,2 н раствора КОН, израсходованного на титрование в рабочем опыте, мл;

V_3 - объём 0,2 н раствора КОН, израсходованного на титрование в глухом опыте, мл [79].

2.8.1.2 Определение кислых гидроксильных групп в лигнине хемосорбционным методом

Определение кислых ОН-групп в нерастворимых высокомолекулярных органических веществах (гуминовых веществах, углях, лигнинах и т.д.) основано на хемосорбционном методе. Данный метод, разработанный Т.А. Кухаренко и К.И. Сысковым [80], получил широкое применение вследствие доступности химических реагентов и простого аппаратного исполнения.

Основой метода является ионный обмен между кислыми ОН-группами лигнина и $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



Избыток $\text{Ba}(\text{OH})_2$, который остается после взаимодействия с навеской исследуемого лигнина, оттитровывают кислотой. По найденному количеству связанного $\text{Ba}(\text{OH})_2$ вычисляется общее количество кислых ОН-групп лигнина [80].

К навеске лигнина (40 – 60 мг), помещенной в сухую мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляли 2 мл 96 %-го этанола и 5 мл 0,1 н LiOH. Колбу плотно закрывали и выдерживали на водяной бане при $T = 85^\circ\text{C}$ в течение 3 мин. Далее в горячий раствор прибавляли 1 мл 10 % раствора BaCl_2 и охлаждали в закрытой колбе в течение 15 мин. Смесь после охлаждения доводили до метки

прокипяченной дистиллированной водой, перемешивали, быстро переливали в пробирку, которую помещали в центрифугу на 3-5 мин.

Прозрачный фугат отбирали пипеткой (20 мл) и переливали в коническую колбу, содержащую 5 мл 0,1 н HCl. Избыток кислоты оттитровывали из микробюретки 0,1 н LiOH в присутствии индикатора.

Параллельно проводили холостой опыт без навески лигнина.

Расчет содержания OH-групп, [OH], %, проводили по формуле:

$$[OH] = \frac{(a_0 - a) \cdot f \cdot 1.25 \cdot 1.7 \cdot 100}{A}, \quad (2.4)$$

где a , a_0 - объемы 0,1 н LiOH, израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;

f - фактор к титру 0,1 н LiOH;

1,25 - коэффициент пересчета на полный объем;

1,7 - масса OH-групп, эквивалентная 1 мл 0,1 н LiOH, мг;

A - навеска лигнина, мг [80].

2.8.1.3 Определение общих алифатических гидроксильных групп в лигнине

В мерную колбу ёмкостью 100 мл помещали навеску лигнина (70-100 мг), 50 мл ацилирующей смеси (5 г фталевого ангидрида, растворенного в 50 мл пиридина) и 2 мл бензола. Колбу плотно закрывали пробкой и выдерживали на водяной бане при $T = 80$ °C. Дальнейшие операции аналогичны тем, которые использовались для определения первичных OH-групп лигнина взаимодействием со фталевым ангидридом (п. 2.8.1.1) [81].

2.8.2 Определение содержания связанной карбоновой кислоты в ацилированном лигнине методом потенциометрического титрования

В основе потенциометрического метода анализа лежит определение разности потенциалов между двумя электродами, опущенными в раствор с определенным составом. Значение электродного потенциала зависит от состава и концентрации раствора, материала электродов, температуры и других факторов. Резкое изменение потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности устанавливает окончание титрования. Титрование проводят до нейтральной среды ($\text{pH} \sim 7$) [82].

Навеску исследуемого лигнина ($0,35 \text{ г} \pm 0,01 \text{ г}$; точность до $0,002 \text{ г}$) помещали в коническую колбу ёмкостью 100 мл , смачивая его 10 мл этилового спирта. Закрытую пробкой колбу ставили в термостат ($T = 55\text{-}57 \text{ }^\circ\text{C}$) на 15 мин для лучшего набухания образца. Далее в колбу вносили 10 мл $0,5 \text{ н}$ раствора NaOH и оставляли до полного омыления в термостате при $T = 55\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч . После охлаждения на воздухе содержимое колбы оттитровывали $0,5 \text{ н}$ раствором HCl ; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлорсеребряный [82].

Содержание связанной карбоновой кислоты в ацилированном лигнине определяли:

$$C_{\text{св.к}} = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{10 \cdot m_{\text{л}}} \cdot M_{\text{КК.}}, \quad (2.5)$$

где $C_{\text{св.к}}$ - содержание связанной карбоновой кислоты, %

$N(\text{NaOH})$ - концентрация NaOH , н;

$N(\text{HCl})$ - концентрация HCl , н;

$V(\text{NaOH})$ - объём NaOH , мл;

$V(\text{HCl})$ - объём HCl , мл;

M_{KK} - молярная масса карбоновой кислоты, г/моль;

m_n - масса навески, г.

Количество ОН-групп лигнина, вступивших в реакцию с карбоновой кислотой, рассчитывали следующим образом:

$$C_{OH, KK}, \% = \frac{17 \cdot C_1 / (M_{KK} - 17)}{1 - \frac{(M_{KK} - 18) \cdot C_1}{(M_{KK} - 17) \cdot 100}}, \quad (2.6)$$

где $C_{OH, KK}$ – количество ацилированных ОН-групп лигнина, % от массы ацилированного лигнина [82].

$$C_1 = \frac{C_{св.к.} \times (M_{KK} - 17)}{M_{KK}}, \quad (2.7)$$

2.8.3 Исследование продуктов ацилирования лигнина методом ИК-спектроскопии

Анализ методом ИК-спектроскопии проводили с помощью таблеток, содержащих КВг и исследуемый образец лигнина в количестве 0,01 %. Исследования проводились с помощью спектрофотометра ИКС-40 в интервале частот 4000-700 см^{-1} .

Интерпретацию спектров проводили с использованием справочных данных, представленных в работах [83-88].

2.8.4 Исследование продуктов ацилирования лигнина методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии

Регистрацию ЯМР ^{13}C спектров в твердом теле проводили с помощью прибора Bruker Avance III 300WB при частоте 75 МГц с использованием стандартного метода кросс-поляризации с подавлением протонов и вращением под магическим углом (CPMAS), время контакта 2000 мкс, время накопления FID 40 мс, задержка между сканами 5 с, частота вращения 5 кГц.

Образец помещали в циркониевый ротор внешним диаметром 7 мм с крышкой из Kel-F. Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химический сдвиг отсчитывался относительно тетраметилсилана.

Интерпретация спектров проводилась с применением справочных данных, представленных в работах [89-96].

2.8.5 Методика расчета кинетических закономерностей и термодинамических параметров реакции ацилирования лигнина смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота»

Анализ кинетических параметров процесса ацилирования лигнина системой «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК» проводился путем расчета констант скоростей реакции.

Реакцию ацилирования лигнина можно отнести к разряду топохимических, т.к. она является гетерогенным процессом, происходящим на границе раздела фаз «макромолекула лигнина – ацилирующая среда». Обработка результатов проводилась с использованием уравнения Ерофеева-Колмогорова [97]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \cdot \ln \tau, \quad (2.8)$$

α – степень превращения гидроксильных групп в эфирные;

k – эмпирический коэффициент, сопоставляемый с константой скорости реакции;

n – эмпирический коэффициент, учитывающий число элементарных стадий при превращении зародыша в активно растущее ядро и число направлений, в которых растут ядра;

τ – время синтеза, с.

Степень превращения ОН-групп лигнина в ацильные рассчитывали:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ОН}, \text{КК}}}{C_{\text{ОН}, \text{КК}}^{\text{max}}}, \quad (2.9)$$

$C_{\text{ОН}, \text{КК}}^{\text{max}}$ – максимальное количество ОН-групп лигнина.

Между $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $\ln \tau$ наблюдаются линейные зависимости, на основании которых определяли константу скорости и $\ln K$ с применением метода Саковича:

$$K = n \cdot k^{1/n}, \quad (2.10)$$

где: n и k – эмпирические коэффициенты уравнения Ерофеева-Колмогорова;

K – константа скорости реакции, с^{-1} .

Термодинамические параметры реакции ацилирования вычисляли на основании уравнения Эйринга (2.11) при построении графика в координатах

$\ln \frac{K\hbar}{Tk_b}$ от $1/T$ [97].

$$\ln \frac{K\hbar}{Tk_b} = \frac{\Delta S_{\kappa}^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H_{\kappa}^{\ddagger}}{R} \frac{1}{T} \quad (2.11)$$

K – константа скорости, с^{-1} ;

T – температура, К;

$\hbar$ – постоянная Планка, $\hbar = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

K_b – постоянная Больцмана, $K_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

$\Delta S_{\kappa}^{\ddagger}$ – «кажущаяся» энтропия активации, Дж/(моль·К);

$\Delta H_{\kappa}^{\ddagger}$ – «кажущаяся» энтальпия активации, кДж/моль.

Истинные термодинамические параметры найдены по теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ) [98] с учетом трансмиссионного коэффициента κ :

$$\kappa = \frac{1}{4\pi e} e^{-\frac{A}{RB}}, \quad (2.12)$$

где: A и B – постоянные, вычисленные из уравнения:

$$\Delta H_i^{\ddagger} = A + B\Delta S_{i\kappa}^{\ddagger} \quad (2.13)$$

При этом, согласно теории РРКМ, принимается, что:

$$\Delta H_{\kappa}^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} \quad (2.14)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta S_{\kappa}^{\ddagger} - R \times \ln 4\pi e h \quad (2.15)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_{\kappa}^{\ddagger} - \ln 4\pi e h, \quad (2.16)$$

где: $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$, $\Delta G^{\ddagger}$ - истинные термодинамические параметры.

2.8.6 Квантово-химический расчет зарядов на атомах в молекуле лигнина

Квантово-химический расчёт зарядов на атомах в молекуле лигнина проводился с использованием метода теории функционала плотности (DFT). Вычисления проводились при помощи программы PC GAMESS методом DFT/B3LYP в рамках базиса 6-31G [99-101].

2.8.7 Термический анализ технических лигнинов и продуктов их химической модификации

Термический анализ осуществлялся при помощи аппарата «Термоскан-2», снабженного безынерционным пишущим цифровым механизмом для непрерывной записи кривых ТГ/ДТГ [102].

Образцы лигнина проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях: скорость нагрева 10 °С/мин, масса образца 0,15 г, тигель Al₂O₃. По окончании расшифровки термограммы делается вывод, в котором указываются температура разложения материала, содержание влаги и примесей [103].

Анализ кинетики термодеструкции образцов лигнина проводили на основе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели Бройдо [104, 105] по следующему уравнению:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = \frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{ART_m^2}{\beta E_a} \right), \quad (2.17)$$

где y – массовая доля неразложившегося лигнина,

E_a – энергия активации,

T – температура,

R – универсальная газовая постоянная,

A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор),

β – скорость нагрева,

T_m – температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ.

Процесс термического разложения лигнина является процессом первого порядка [106]. Из уравнения 2.17 следует, что энергия активации E_a определяется

по углу наклона прямой, построенной в координатах $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] - \frac{1}{T}$.

2.8.8 Методика определения растворимости ацилированных продуктов лигнина

Сухую коническую колбу ёмкостью 100 мл, в которую помещены 0,5 г лигнина (погрешность до 0,002 г) и 75 мл растворителя (смесь хлороформ - этанол 9:1, ДМФА, бензол, уксусная кислота, ацетон), устанавливали на вибромешалку. Перемешивание проводили в течение 1,5 ч, после чего давали смеси отстояться в течение 30 мин. Фильтрование проводили через фильтр Шотта (пор 100), который предварительно взвешивали и доводили до воздушно-сухого состояния. Содержимое колбы порциями (10 – 15 мл) переносили на фильтр, колбу обмывали растворителем, сливая каждую порцию в тот же фильтр [107].

Фильтр с остатком сушили до постоянного веса и взвешивали. Растворимость (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m - (m_1 - m_2)}{m} \times 100 \%, \quad (2.18)$$

где m – навеска;

m_1 - масса фильтра с высушенным остатком, г;

m_2 - масса пустого фильтра, г.

Погрешность результатов параллельных определений не должна превышать 0,3 абс. % [107].

2.8.9 Методика определения адсорбции на ацилированных продуктах технических лигнинов

2.8.9.1 Методика определения адсорбционной активности ацилированных продуктов технических лигнинов по йоду

Микропористая структура адсорбента характеризуется адсорбционной активностью по йоду [108]. В зависимости от полученных результатов делается вывод о пригодности адсорбента для извлечения йода из водных растворов, а также о возможности использования его для очистки сточных и природных вод от многих классов органических и неорганических загрязнений.

Определение адсорбционной активности по йоду проводили по методике МРТУ №6-16-1003-67 [109]. Объем раствора йода составил 50 мл, навеска препарата лигнина ($0,01 \pm 0,0002$) г.

Согласно ASTM D1510 [110], йодное число адсорбента – это количество йода, которое адсорбируется 1 г порошкообразного адсорбента из разбавленного водного раствора йода. Остаточная равновесная концентрация йода не должна превышать 0,02 н, т.к. при данной концентрации йод адсорбируется монослоем, что позволяет вычислить удельную поверхность адсорбента [111].

2.8.9.2 Методика определения адсорбции метиленового голубого ацилированными продуктами технических лигнинов

Осветляющая способность по метиленовому голубому (МГ) характеризует способность активных углей сорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ [112]. Принято считать, что подобные молекулы сорбируются на поверхности супермикро и мезопор, а значит, по результатам анализа мы получаем информацию об их содержании в исследуемом адсорбенте. Для определения осветляющей способности по метиленовому голубому используется методика, основанная на фотоколориметрическом определении светопропускания раствора метиленового голубого до и после обработки адсорбентом. Таким образом, адсорбционная активность по МГ дает представление о поверхности адсорбента, образованной порами с диаметром больше 1,5 нм [113].

Молекула МГ обладает относительно большими линейными размерами, однако с помощью адсорбционных опытов на силикатах со слоистой структурой решетки было установлено, что молекула МГ адсорбируется как плоская пластина вследствие резонанса трех колец [112].

Раствор метиленового голубого готовят путем взвешивания 1,5 г МГ и растворением его в колбе на 1 л до метки. Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения. Для этого в 10 мерных колб, емкостью 50 мл, вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 мл раствора МГ, доводя объемы водой до метки. Полученные растворы содержат в 1 л соответственно: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 мг/л МГ. Оптическую плотность D приготовленных растворов сравнения измеряли на фотоэлектроколориметре при синем светофильтре с длиной волны $\lambda = 400$ нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. В качестве контрольного раствора применяли дистиллированную воду. По полученным данным строили градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов сравнения [114].

Навеску лигнина (0,1 г), предварительно высушенного при температуре 100 °С в течение 2 ч, помещали в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляли 25 мл раствора МГ и взбалтывали на вибромешалке в течение 20 мин. После взбалтывания давали пробиркам постоять 5 мин, затем отбирали пипеткой 5 мл осветленного раствора и определяли его оптическую плотность на фотоэлектроколориметре. Если оптическая плотность осветленного раствора превышает 0,8 оптических единиц, то проводили разбавление 5 мл этого же раствора в мерной колбе вместимостью 50 мл. Оптическая плотность раствора после разбавления должна быть в пределах 0,1–0,8 оптических единиц. Эксперимент проводили 12 раз, по полученным значениям оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, определяли остаточную концентрацию МГ в осветленном растворе [114].

Адсорбционную активность лигнина по метиленовому голубому, в миллиграммах метиленового голубого на 1 г лигнина, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0,025}{m}, \quad (2.19)$$

где C_1 – концентрация исходного раствора красителя, мг/л ;

C_2 – концентрация раствора после контактирования с препаратом лигнина, мг/л ;

K – коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контактирования с препаратом лигнина, $K = 10$;

m – масса навески препарата лигнина, г;

0,025 – объем раствора метиленового голубого, взятого для осветления, л [114].

2.8.9.3 Методика определения адсорбции фенола ацилированными продуктами технических лигнинов

Мерным цилиндром отбирали 500 мл анализируемой воды и помещали в колбу для отгонки. Если в пробе присутствует активный хлор, приливали эквивалентное количество раствора тиосульфата натрия и выдерживали 5 мин. Далее добавляли 5 мл 10 % раствора сульфата меди и 10 мл 10 % раствора серной кислоты. Колбу, снабженную каплеуловителем и холодильником, помещали на электроплитку. Для уменьшения теплообмена колбу оборачивали стеклотканью. Выходной отросток холодильника опускали в колбу вместимостью 500 мл, в которую предварительно помещали 10 мл 0,05 н раствора NaOH [115].

Колбу нагревали до равномерного кипения. Отгонку пробы проводили в течении 3 ч, пока объем отгона не составит 460 мл.

Отгон переносили в делительную воронку вместимостью 1000 мл. Колбу споласкивали 30 - 40 мл дистиллированной воды, которую переносили в ту же воронку. Прибавляли 10 мл буферного раствора, 3 мл 2 % раствора 4-аминоантипирина и 3 мл 8 % раствора гексацианоферрата (III) калия, перемешивая пробу после добавления каждого раствора [115].

Пробу выдерживали на 10 - 15 мин, затем дважды экстрагировали хлороформом, используя для первой экстракции 20 мл, второй - 10 мл хлороформа. Первая экстракция выполнялась в течение 2 мин, вторая - 1 мин. После расслоения фаз хлороформные экстракты фильтровали через стеклянный фильтр в мерную колбу объемом 25 мл и доводили объем до метки хлороформом. Оптическая плотность экстракта измерялась на спектрофотометре при длине волны 460 нм или фотометре при длине волны 460 - 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Одновременно с пробами выполняли холостой опыт, используя 500 мл свежепрокипяченной дистиллированной воды. Оптическая плотность холостого опыта вычиталась из оптической плотности проб.

Если содержание фенолов превышает 30 мкг/л, для отгонки берется меньшая аликвота анализируемой воды и разбавляется свежепрокипяченной дистиллированной водой до объема 500 мл.

Массовая концентрация летучих фенолов в анализируемой пробе воды X находится по градуировочному графику.

Если перед определением проводилось разбавление пробы, результат, найденный по градуировочному графику, умножался на коэффициент:

$$K = 500/V, \quad (2.20)$$

где V - аликвота пробы воды, взятая для анализа, мл [115].

2.8.9.4 Методика определения сорбции ионов металлов ацилированными продуктами технических лигнинов

Равновесную концентрацию ионов металлов определяли с помощью колориметрического метода, в соответствии с ГОСТ 4388-72 для ионов Cu^{2+} [116], ГОСТ 18293-72 для ионов Pb^{2+} [117], ГОСТ 23862.31-79 для ионов Th^{4+} [118].

Сорбция ионов поливалентных металлов проводилась в статических условиях из водных растворов солей $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ различной концентрации марки «ч.д.а.».

Величина адсорбционной ёмкости ацилированного лигнина определялась по количеству адсорбированных ионов металлов из стандартных растворов.

Навеска сорбента (количество 1 г/л), выдерживалась в стандартных растворах исследуемых солей в течение 24 ч.

Процесс адсорбции катионов металлов полимерными адсорбентами на основе ацилированного лигнина был описан по уравнению Дубинина – Радускевича для жидкой фазы [119]:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_{ef}} \right)^2 \times \left[\ln \left(\frac{c}{c_p} \right) \right]^2, \quad (2.21)$$

где: a – величина равновесной адсорбции, ммоль/г;

a_0 - величина предельной адсорбции, ммоль/г;

R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

E_{ef} – эффективная энергия адсорбции катионов металлов, кДж/моль

C – концентрация стандартного раствора, мг/л;

C_p – равновесная концентрация, мг/л.

2.8.9.4.1 Методика определения ионов меди

В коллометрический цилиндр с отметкой на 50 мл отмеривали 50 мл исследуемой воды, куда последовательно прибавляли 1 мл раствора сегнетовой соли, 5 мл раствора аммиака, 1 мл раствора крахмала и 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия. После добавления каждого реактива раствор перемешивали. Используя шкалу стандартных растворов, визуально или фотометрически измеряли интенсивность полученной окраски. В цилиндры Неслера отбирали 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мл рабочего стандартного раствора (массовая концентрация меди в стандартных растворах шкалы соответственно равна 0,02; 0,04; 0,1; 0,6 мг/л), разбавляли до 50 мл дистиллированной водой и обрабатывали так же, как исследуемую пробу.

При фотометрическом колориметрировании использовали синий светофильтр ($\lambda = 430$ нм) и кювету с толщиной рабочего слоя 50 мм. Из измеренной оптической плотности исследуемой пробы вычисляли оптическую плотность контрольной пробы.

Калибровочный график строили, используя оптические плотности окрашенных стандартных растворов, приготовленных для визуального определения. Из найденных величин вычитали оптические плотности окрашенных стандартных растворов, приготовленных для визуального определения. Из найденных величин вычитали оптическую плотность контрольной пробы. Строили график зависимостей оптической плотности от концентрации Cu^{2+} в мг/л [116].

2.8.9.4.2 Методика определения ионов свинца

Анализируемая проба свинца отбирается пипеткой с резиновой грушей и помещается в пробирку вместимостью 15 мл для колориметрирования, вводится 0,2 мл свежеприготовленного раствора железистосинеродистого калия, 4,5 мл

0,05 н раствора тетраборнокислого натрия и перемешивается. Затем добавляется 0,5 мл 0,05 % раствора плюмбона и вновь тщательно перемешивается содержимое пробирки. Полученный раствор оставляется на 0,5 ч для окраски. Интенсивность окраски измеряются визуально или фотометрически, пользуясь шкалой стандартных растворов, приготовленной в тех же условиях, что и исследуемая проба воды.

Измерение оптической плотности проводится зелёным светофильтром ($\lambda = 515$ нм), используя кювету с толщиной рабочего слоя 2 см. Из найденных величин оптической плотности каждого раствора вычитается оптическая плотность холостого определения.

Стандартная шкала готовится из серии образцовых стандартных растворов с содержанием свинца 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг. В делительные воронки наливается по 50 мл очищенной дистиллированной воды, добавляются стандартные растворы, соответствующие содержанию свинца в образцах стандартных растворов, подкисляется одной каплей HCl (1:1), добавляются те же реактивы, что и к исследуемой воде, проводится экстракция дитизоном и реэкстракцию свинца в пробирки и прибавляются реактивы для колориметрирования. Стандартная шкала сохраняется в течение суток [117].

2.8.9.4.3 Методика определения ионов тория

Анализируемая проба тория помещается в мерную колбу вместимостью 25 мл с навеской лигнина, приливается 2 мл раствора щавелевой кислоты, 7 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, 1 мл раствора арсеназо-III, доводится объём до метки водой и тщательно перемешивается.

Оптическая плотность раствора измеряется на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda_{\max} = 665$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используется раствор, содержащий те же количества щавелевой и азотной кислот и арсеназо-III.

Количество тория определяется по градуировочному графику.

При построении градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл вводится 0,20; 0,50; 0,80; 1,2; 2,0; 5,0 рабочего раствора тория (содержащего 1 мкг/мл тория), приливается 7 мл азотной кислоты (1:1), 2 мл раствора щавелевой кислоты, 1 мл раствора арсеназо-III, доливается водой до метки и тщательно перемешивается.

Оптическая плотность раствора измеряется на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используется раствор, содержащий те же количества щавелевой и азотной кислот и арсеназо-III.

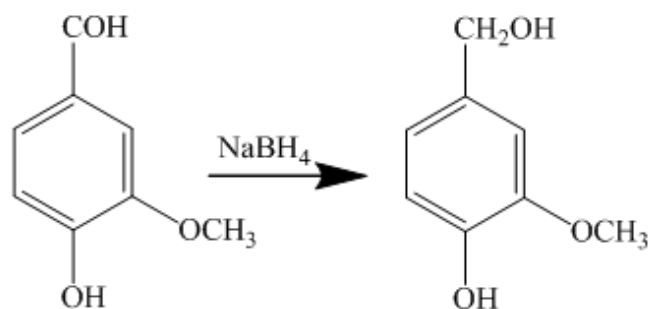
По полученным значениям оптической плотности строится градуировочный график, нанося на оси ординат значение оптической плотности раствора, а на оси абсцисс – массу тория [118].

2.9 Синтез модельных соединений лигнина

Синтез модельных соединений лигнина осуществлялся согласно методикам, представленным в работе [120].

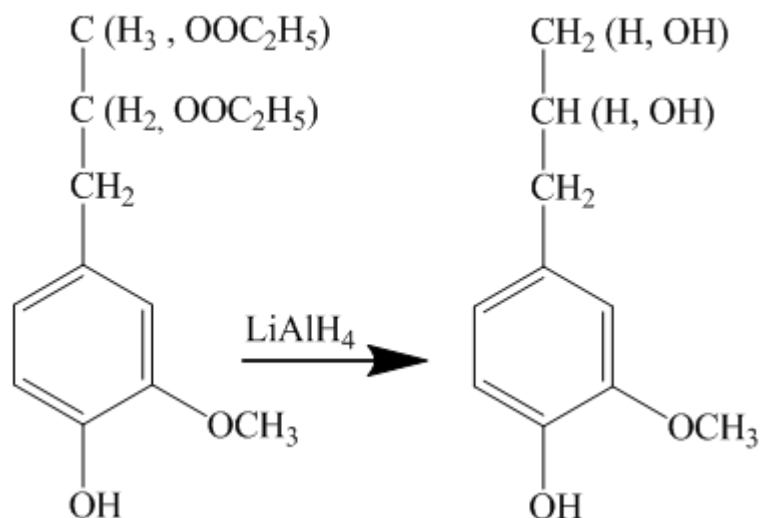
2.9.1 Синтез ванилинового спирта

Раствор 2 г NaBH_4 в 100 мл 1,1 н NaOH смешивали с 0,1 моль ванилина до растворения последнего. Реакционную смесь выдерживали 0,5 ч при 20 °С, которую подкисляли разбавленной H_2SO_4 до pH 6. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и высушивали. Выход ванилинового спирта 87% [120].



2.9.2 Синтез гваяцилпропанола-2 (1-(3-метокси-оксифенил)-пропанола-2) и дигидрокониферилового спирта (1-(3-метокси-оксифенил)-пропанола-3)

Синтез вели путем восстановления 6,7 г соответствующего кетона / этилового эфира 4,5 г LiAlH_4 в 130 мл эфира при перемешивании в течении 1 ч. Реакционную смесь перемешивали еще 2 ч, добавляли 100 мл влажного эфира и медленно по каплям выливали на лёд. После подкисления спирт экстрагировали эфиром. Выход гваяцилпропанола-2 – 96%, дигидрокониферилового спирта – 82% [120].



Глава 3. СИНТЕЗ АЦИЛИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

3.1 Обоснование выбора технических лигнинов

Существующие в настоящее время процессы химической переработки древесины направлены на трансформацию в целевые продукты преимущественно целлюлозы, при этом лигнин остается в качестве крупнотоннажного отхода.

В настоящее время во многих регионах РФ, где работали предприятия микробиологической промышленности, заводы медбиопроба, целлюлозно-бумажные комбинаты имеются значительные запасы технических лигнинов, находящиеся в отвалах. Наиболее распространенным отходом является щелочной лигнин – сульфатный, или тиолигнин. С химической точки зрения также представляет интерес гидролизный лигнин, обладающий наибольшей степенью сшивки, и меньшей реакционной способностью функциональных групп по сравнению с другими лигнинами.

Сульфатный лигнин - крупнотоннажный отход биохимических производств, образуется в количестве 30-35 % от исходного сырья. Выделяется методом осаждения серной кислотой из черного сульфатного щелока при сульфатном способе варки целлюлозы.

Гидролизный лигнин отличается от сульфатного наиболее конденсированной структурой и пониженной реакционной способностью. Ранее на территории РФ функционировали 18 гидролизных заводов, в отвалах накоплено 95 млн т гидролизного лигнина [121].

Следует отметить, что технические лигнины наносят значительный вред окружающей среде за счет отчуждения больших территорий и воздействия кислотосодержащих компонентов. Кроме того, лигнины характеризуются высокой влажностью, высокой реакционной способностью, взрывоопасностью,

что существенно ограничивает их промышленную переработку и область использования.

Одним из возможных путей использования лигнина является его химическое модифицирование, в частности ацилирование, как алифатических, так и фенольных ОН-групп.

Использование лигнина, находящегося в отвалах, позволит не только снизить вредное воздействие на окружающую среду, но и получить практически значимые ценные продукты.

3.2 Обоснование выбора ацилирующей системы

Проведенные на кафедре химической технологии (ранее ТППиЭ) АлтГТУ им. И.И. Ползунова исследования [122] показали перспективность использования системы «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК» для получения сложных эфиров целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья (ЛЦМ). В качестве реагентов были использованы непосредственно различные карбоновые кислоты, которые, по сравнению с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, являются более устойчивыми и доступными реагентами. В качестве ацилирующей системы применялись смеси «алифатическая карбоновая кислота – ТХ – ТФУК» [77] и «алифатическая аминокислота – ТХ – ТФУК» [78]. При этом в процессе взаимодействия карбоновой кислоты с тионилхлоридом и ТФУК образуются хлорангидрид карбоновой кислоты и смесь «ангидрид карбоновой кислоты – ТФУК», которые являются ацилирующими агентами.

При ацилировании ЛЦМ, помимо самой целлюлозы, в реакцию вступают ОН-группы лигнина [123], который оказался более реакционноспособным по сравнению с целлюлозой и ЛЦМ.

В ходе проведенных исследований были рассмотрены следующие смеси: «карбоновая кислота – тионилхлорид», «карбоновая кислота – тионилхлорид – серная кислота», «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол», «карбоновая

кислота – тионилхлорид – бензол». Применение данных смесей для ацилирования лигнина не представляется возможным из-за низкого количества связанных кислот.

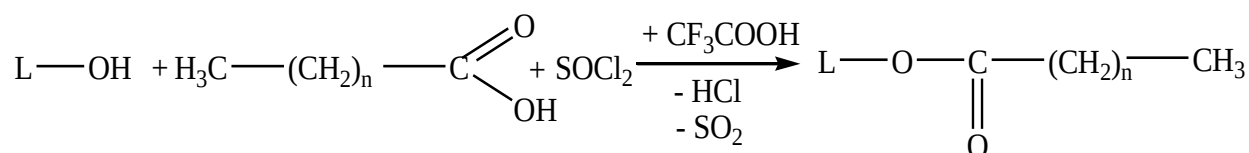
В качестве более доступного и эффективного варианта ацилирующей системы нами предлагается смесь «алифатическая карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» [124-126].

Использование H_2SO_4 обусловлено не только каталитическим действием, но и тем, что, согласно литературным данным, при добавлении минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) происходит набухание лигнина, что в свою очередь может способствовать проникновению ацилирующего агента к OH -группам лигнина.

Замена трифторуксусной кислоты на серную кислоту и толуол позволяет проводить синтезы при более низких температурах ($40\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже), а также позволяет снизить расход реагентов. Так, например, для получения химически модифицированных продуктов лигнина с трифторуксусной кислотой необходимо 10 мл ТФУК на 1 г сырья, в то время как при синтезе с серной кислотой требуется лишь 0,1 мл последней на 1 г сырья.

3.3 Синтез ацилированных продуктов сульфатного лигнина с карбоновыми кислотами в среде «тионилхлорид – трифторуксусная кислота»

Процесс ацилирования лигнина карбоновыми кислотами, проведенный по методике, описанной в п. 2.3, можно представить следующим образом:



где L – лигнин; $n = 0 \div 14$

В качестве осадителя ацилированных производных сульфатного лигнина была выбрана вода. При высаживании в другие осадители, например, ацетон и изопропиловый спирт, получаемые продукты частично растворялись.

Для ацилированных различными карбоновыми кислотами лигнинов оптимальными условиями синтеза являются следующие параметры: продолжительность 4 ч и температура 40 °С. Увеличение продолжительности синтеза до 5 ч и повышение температуры до 50 °С нецелесообразно, поскольку при этом снижается степень превращения ОН-групп лигнина в ацильные (таблица 3.1).

На основании содержания связанных карбоновых кислот в исследуемых продуктах были вычислены степени превращения (α) ОН-групп лигнина в ацильные.

Таблица 3.1 – Степень превращения ОН-групп сульфатного лигнина в ацетильные

Продолжи- тельность синтеза, ч	Температура процесса ацилирования, °С					
	20	25	30	35	40	50
	Степень превращения, α					
1	0,17	0,37	0,59	0,74	0,90	0,86
2	0,39	0,55	0,71	0,82	0,92	0,89
3	0,41	0,61	0,80	0,87	0,93	0,90
4	0,68	0,78	0,87	0,91	0,96	0,82
5	0,80	0,84	0,86	0,89	0,92	0,80

Таблица 3.2 – Результаты анализа ацилированного сульфатного лигнина карбоновыми кислотами в присутствии ТХ в среде ТФУК (время синтеза – 4 ч, температура 40 °С)

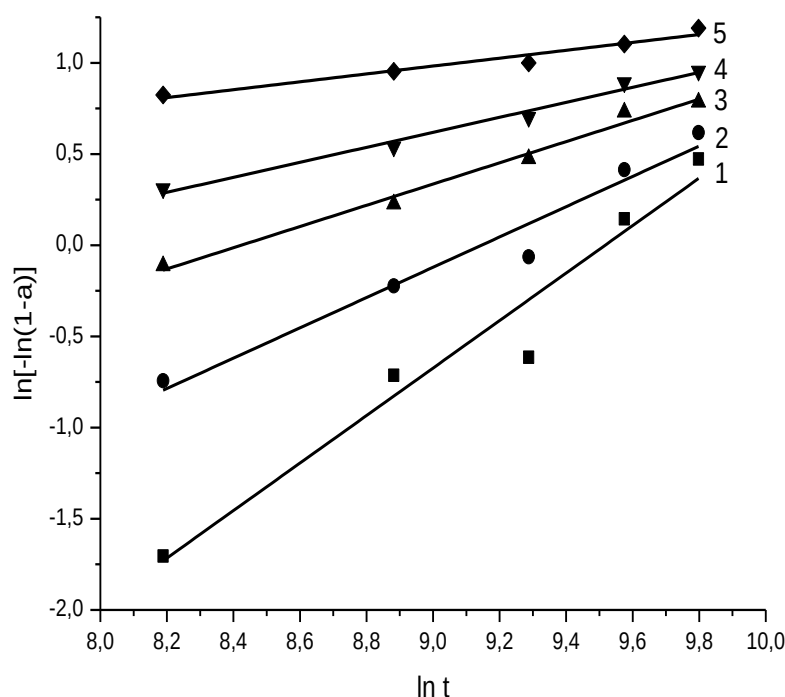
Карбоновая кислота, используемая при ацилировании лигнина	Количество связанной карбоновой кислоты в ацилированных продуктах сульфатного лигнина, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Степень превращения, α
Масляная	$33,6 \pm 0,5$	$8,8 \pm 0,5$	0,75
Валериановая	$38,6 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,5$	0,80
Капроновая	$43,8 \pm 0,5$	$10,2 \pm 0,5$	0,86
Каприновая	$51,4 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,5$	0,80
Миристиновая	$54,2 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,5$	0,68
Пальмитиновая	$53,5 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,5$	0,60

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о первоначальном увеличении количества прореагировавших гидроксильных групп лигнина и степени превращения при росте длины углеводородного радикала карбоновой кислоты от масляной до капроновой. Дальнейший рост углеводородного радикала карбоновой кислоты приводит к уменьшению степеней превращения α , что обусловлено ролью стерического фактора при атаке ацилирующего агента высших карбоновых кислот ОН-групп лигнина.

Исходя из количества прореагировавших ОН-групп и значений степеней превращения можно предположить, что в реакцию ацилирования лигнина высшими карбоновыми кислотами преимущественно вступают алифатические ОН-группы, количество которых в сульфатном лигнине варьируется в пределах 6,9 – 7,2 %.

Кинетические закономерности реакции ацилирования сульфатного лигнина системой «уксусная кислота – ТХ – ТФУК» рассчитаны с использованием модели топохимических реакций на основе уравнения Ерофеева-Колмогорова (п. 2.5.5).

Анаморфозы кинетических кривых реакций ацетилирования сульфатного лигнина в интервале температур 20 – 40 °С представлены на рисунке 3.1.



1 – 20 °С; 2 – 25 °С; 3 – 30 °С; 4 – 35 °С; 5 – 40 °С

Рисунок 3.1 – Кинетические анаморфозы реакции ацетилирования сульфатного лигнина в присутствии ТХ в среде ТФУК

«Кажущиеся» кинетические параметры активированного комплекса реакции ацетилирования сульфатного лигнина определяли на основании уравнения Эйринга, методика расчета которых приведена в п. 2.5.5.

Истинные параметры ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$) рассчитаны по теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (п. 2.5.5) с учетом трансмиссионного коэффициента χ . Ранее проведённые исследования по ацилированию гидроксилсодержащих материалов алифатическими карбоновыми кислотами

позволили выявить наличие изокинетического эффекта (линейная зависимость ΔH от ΔS). Значение трансмиссионного коэффициента для данной реакционной серии составляет $2,60 \cdot 10^{-20} \ll 1$, что позволяет отнести ацилирование лигнина системой «карбоновая кислота – ТХ – ТФУК» к «медленным» реакциям [77].

Результаты расчётов кажущихся и истинных параметров представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Кинетические параметры активированного комплекса реакции ацетилирования сульфатного лигнина в присутствии ТХ в среде ТФУК

Степень превращения	Энтальпия активации ($\Delta H^\ddagger$), кДж/моль	Энтропия активации ($\Delta S^\ddagger$), Дж/(моль·К)		Свободная энергия Гиббса ($\Delta G^\ddagger$), кДж/моль	
		кажущаяся	истинная	кажущаяся	истинная
0,17 – 0,96	121	297	276	31	28

Анализ кинетических параметров позволяет сделать следующие выводы: положительные значения изменения энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) при ацетилировании сульфатного лигнина свидетельствуют о быстром достижении состояния активированного комплекса, а высокое значение изменения энтропии активации ($\Delta S^\ddagger$) свидетельствуют о благоприятном превращении активированного комплекса в продукты реакции.

В ходе проведенных исследований установлено, что ацилированные продукты сульфатного лигнина, содержание ацильный остаток уксусной кислоты, частично растворимы в ацетоне, уксусной кислоте, хлороформе, спирте и смеси «хлороформ-спирт» (9:1 по объему). Ацилированные продукты сульфатного лигнина, содержание ацильный остаток ряда кислот от валериановой до каприновой, частично растворимы в ацетоне, слабо набухают в бензоле и уксусной кислоте, практически нерастворимы в хлороформе, спирте и смеси «хлороформ-спирт» (9:1 по объему). Ацилированные продукты сульфатного лигнина, содержание ацильный остаток пальмитиновой, лауриновой и

стеариновой кислот не растворяются ни в одном из указанных растворителей. Результаты анализа растворимости представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Растворимость ацилированных продуктов сульфатного лигнина

Растворитель	Растворимость, %			
	СЛ	СЛ+УК	СЛ+МК	СЛ+СК
Ацетон	3	16	9	н/р
Этиловый спирт	3	12	н/р	н/р
Уксусная кислота	н/р	18	4	н/р
Бензол	н/р	н/р	3	н/р
Этиловый спирт + хлороформ (1:9)	н/р	12	н/р	н/р

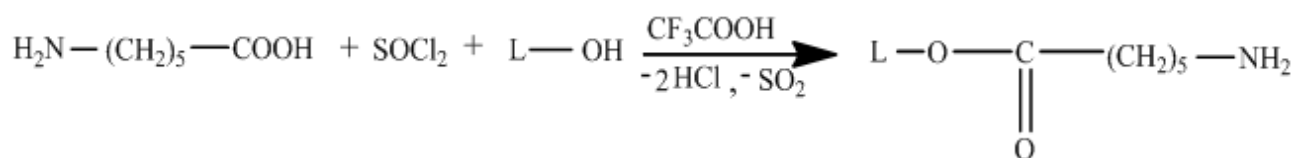
Ацетилованный лигнин растворим в растворителях, содержащих группы: –ОН, –СООН, –С=О – что объясняется физико-химическим взаимодействием продукта ацетилованного лигнина с указанными растворителями.

Продукты взаимодействия лигнина с высшими карбоновыми кислотами имеют низкие степени превращения (СЛ+МК, $\alpha = 0,68$; СЛ+СК, $\alpha = 0,42$), причем наблюдается следующая закономерность: чем ниже степень превращения, тем ниже значение растворимости. Таким образом можно сделать вывод, что ацилированный лигнин с низкой степенью превращения обладает той же способностью к растворимости, что и исходный препарат лигнина.

Помимо алифатических карбоновых кислот для процесса ацилирования представляют интерес замещенные карбоновые кислоты, содержащие различные функциональные группировки, такие как аминокислоты [127, 128]. Для синтеза ацилированных продуктов лигнина с аминокислотами была выбрана ε -аминокапроновая кислота.

ε -Аминокапроновая кислота является лекарственным гемостатическим средством. Введение ацильного остатка ε -аминокапроновой кислоты в лигнин позволяет получать продукты [78] с потенциальной биологической активностью.

Процесс ацилирования лигнина ϵ -аминокапроновой кислотой можно представить следующим образом:



Опытным путём установлено, что оптимальным осадителем в данном случае является ацетон.

На основании содержания связанной ϵ -аминокапроновой кислоты в исследуемых продуктах по формулам были вычислены степени превращения OH-групп лигнина в ацильные (таблицы 3.5, 3.6).

Таблица 3.5 - Результаты анализа сульфатного лигнина, ацилированного ϵ -аминокапроновой кислотой в присутствии ТХ в среде ТФУК

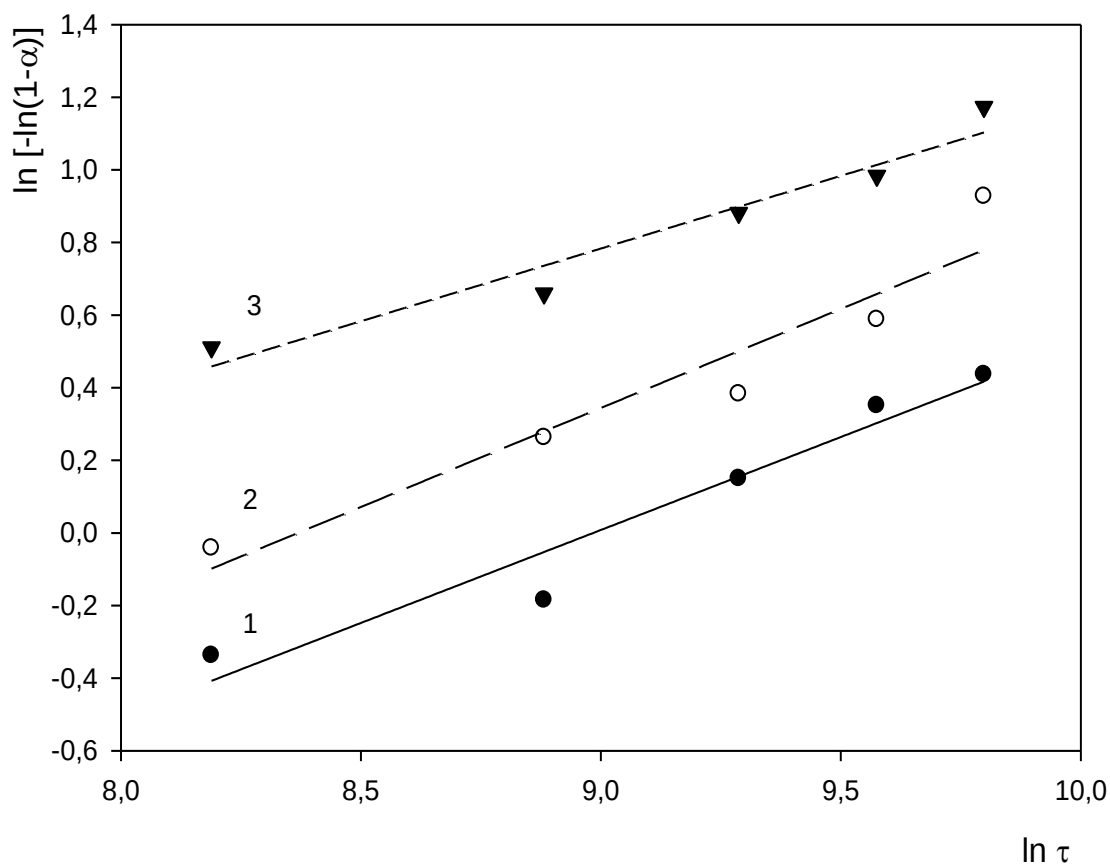
Продолжи- тельность синтеза, ч	Температура процесса ацилирования, °С			Температура процесса ацилирования, °С		
	20	30	40	20	30	40
	Количество связанной ϵ - аминокапроновой кислоты, %			Количество прореагировавших ОН групп, %		
1	37,6 ± 0,5	38,6 ± 0,5	48,0 ± 0,5	7,2 ± 0,1	7,5 ± 0,1	10,6 ± 0,1
2	45,9 ± 0,5	41,2 ± 0,5	48,3 ± 0,5	9,9 ± 0,1	8,3 ± 0,1	10,7 ± 0,1
3	46,1 ± 0,5	44,6 ± 0,5	49,0 ± 0,5	9,9 ± 0,1	9,4 ± 0,1	11,0 ± 0,1
4	46,6 ± 0,5	44,8 ± 0,5	50,2 ± 0,5	10,1 ± 0,1	9,5 ± 0,1	11,5 ± 0,1
5	47,0 ± 0,5	45,7 ± 0,5	49,8 ± 0,5	10,3 ± 0,1	9,8 ± 0,1	11,3 ± 0,1

Таблица 3.6 – Степень превращения (α) ОН-групп сульфатного лигнина в ацильные по ϵ -аминокапроновой кислоте

Продолжительность синтеза, ч	Температура процесса ацилирования, °С		
	20	30	40
	Степень превращения, α		
1	0,61	0,64	0,90
2	0,84	0,70	0,91
3	0,84	0,80	0,93
4	0,86	0,80	0,98
5	0,87	0,83	0,96

Для ацилированных продуктов лигнина с ϵ -аминокапроновой кислотой наблюдается аналогичное (в сравнении с продуктами ацилирования сульфатного лигнина карбоновыми кислотами) возрастание степени превращения при увеличении продолжительности синтеза до 4 ч и температуры до 40 °С. Рост температуры синтеза до 50 °С и продолжительности до 5 ч аналогично приводит к снижению степени превращения.

Анаморфозы кинетических кривых реакций ацилирования при температуре 20 - 40 °С представлены на рисунке 3.2 – (коэффициент корреляции составляет 0,95-0,97). Выбор данного температурного интервала обусловлен количественным протеканием ацилирования ОН-групп лигнина.



1 – 20 °C; 2 – 30 °C; 3 – 40 °C;

Рисунок 3.2 – Кинетические анаморфозы реакции ацилирования сульфатного лигнина системой «ε-аминокапроновая кислота – ТХ – ТФУК».

«Кажущиеся» и истинные кинетические параметры активированного комплекса представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Кинетические параметры активированного комплекса ацилирования сульфатного лигнина ε-аминокапроновой кислотой в присутствии ТХ в среде ТФУК

Степень превращения	Энтальпия активации ($\Delta H^\ddagger$), кДж/моль	Энтропия активации ($\Delta S^\ddagger$), Дж/(моль·К)		Свободная энергия Гиббса ($\Delta G^\ddagger$), кДж/моль	
		кажущаяся	истинная	кажущаяся	истинная
0,61-0,98	-80,4	87	163	33	-130

Значение «истинных» параметров (положительное значение энтропии активации, а также большое отрицательное значение свободной энергии Гиббса) свидетельствуют о достаточно благоприятном превращении активированного комплекса в продукты реакции.

В ИК-спектрах лигнина, ацилированного различными карбоновыми кислотами (рисунки 3.3-3.5), в сравнении со спектром сульфатного лигнина, наблюдается снижение интенсивности пропускания и изменение симметрии полосы поглощения в области $3600-3000\text{ см}^{-1}$ (валентное колебание ОН-групп). Изменяется вид полосы поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи С-Н) ($3000-2800\text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения 2900 см^{-1} появляется после ацилирования лигнина, сдвигая максимум в область больших частот. Это может быть связано с ростом числа метиленовых групп в обработанных продуктах. В области 1740 см^{-1} наблюдается сильное увеличение интенсивности полос (валентные колебания группы С=О остатка карбоновой кислоты в сложноэфирной связи), что однозначно указывает на большое количество ацильных групп в исследуемом образце. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения 1780 и 770 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С=О трифторацетильной группы, т.е. ТФУК не ацилирует ОН-группы лигнина.

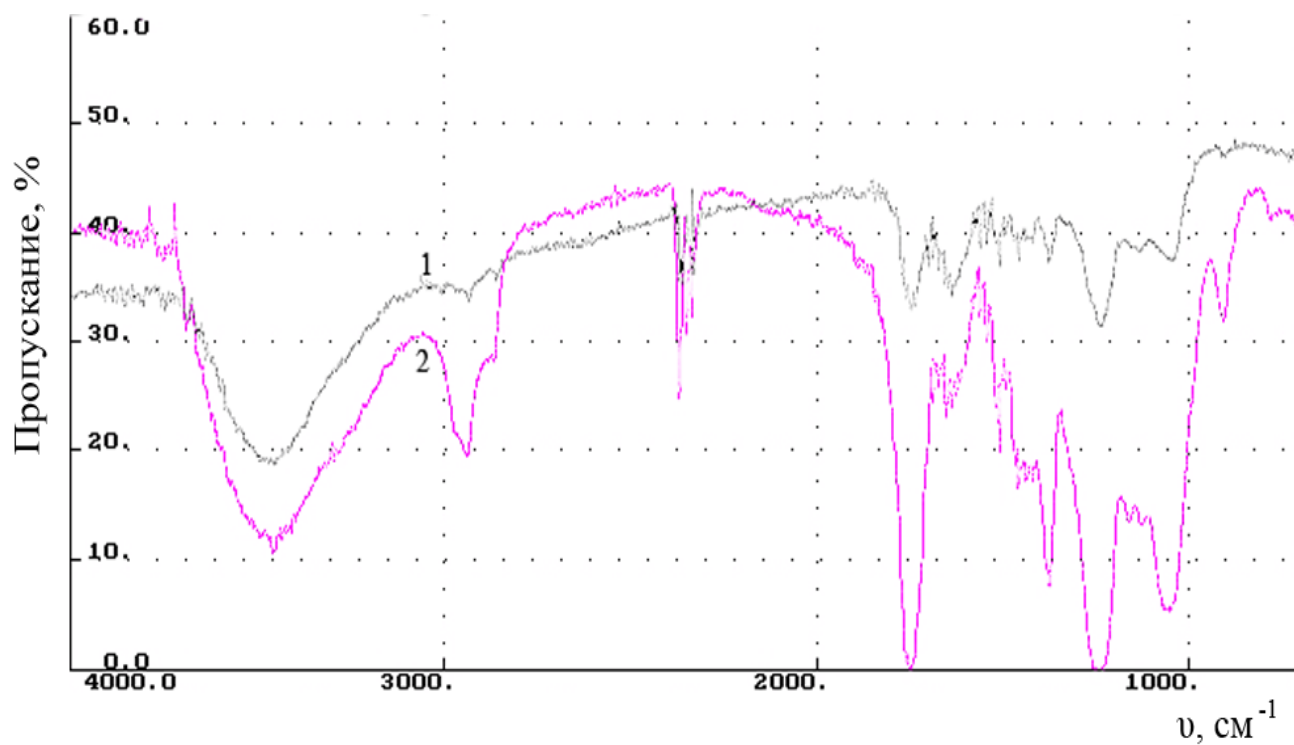


Рисунок 3.3 – ИК спектр исходного (1) и ацетилированного сульфатного лигнина (2)

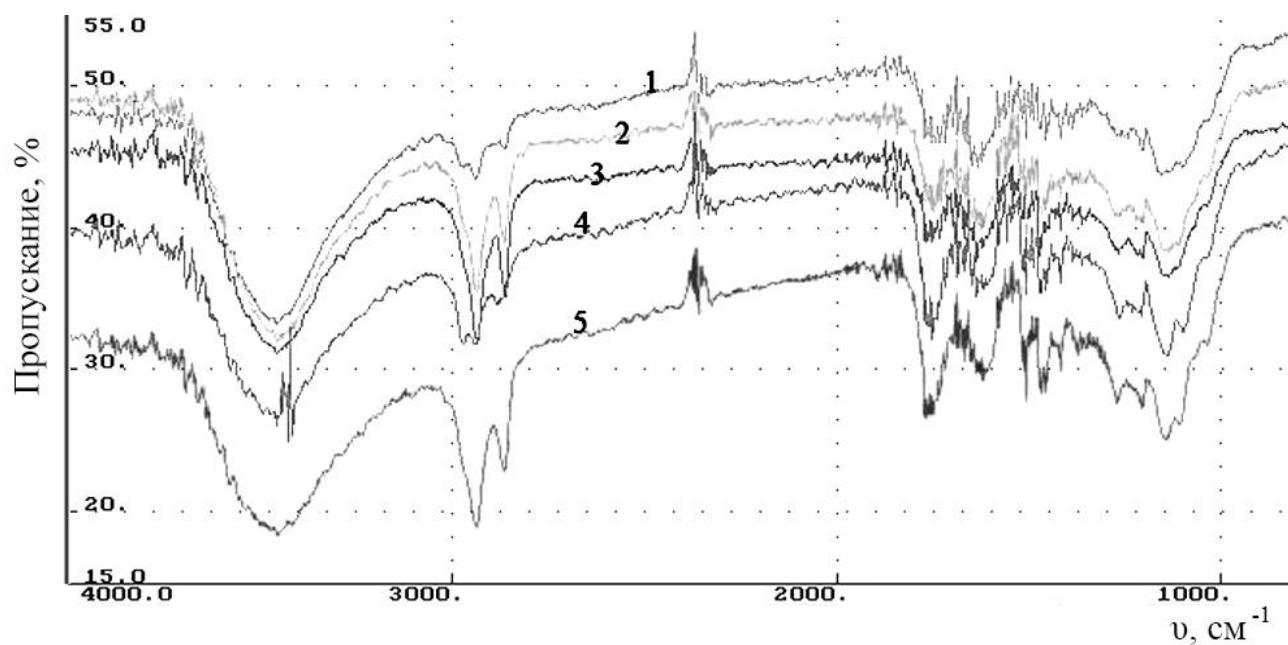
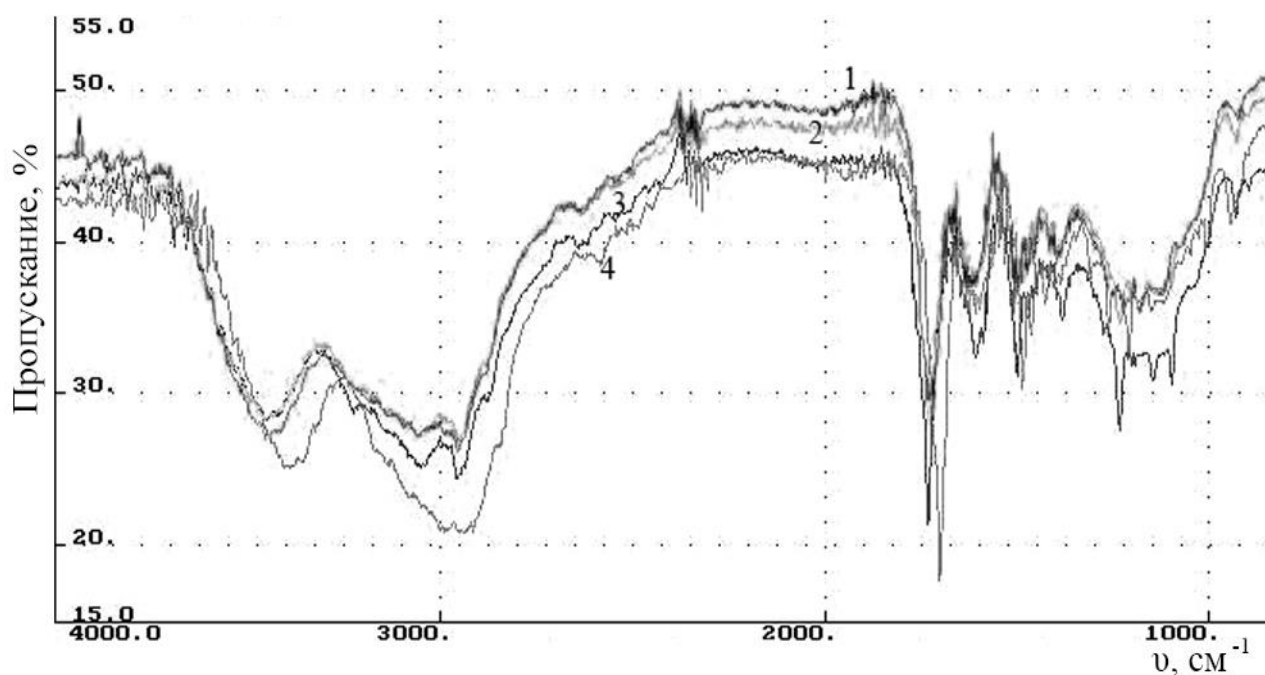


Рисунок 3.4 – ИК спектр ацилированного сульфатного лигнина:

1 - лауриновой кислотой; 2 - пальмитиновой кислотой;

3 - капроновой кислотой; 4 - валериановой кислотой;

5 - каприновой кислотой



1 - 30 °C, 1 ч; 2 - 20 °C, 2 ч; 3 - 40 °C, 1 ч; 4 - 40 °C, 5 ч

Рисунок 3.5 – ИК спектр сульфатного лигнина, ацилированного ϵ -аминокапроновой кислотой при различных условиях синтеза

Анализ ацилированных продуктов сульфатного лигнина методом твердофазной ЯМР ^{13}C -спектроскопии (рисунки 3.6, 3.7) позволяет выделить следующие области поглощения сигналов ядер углерода:

15-30 м.д. – интенсивные сигналы, соответствующие атомам ^{13}C групп CH_3 - $(\text{CH}_2)_n$ - ацильного радикала карбоновой кислоты ($n = 0 \div 14$); 50-155 м.д. – сигналы атомов углерода структурных единиц лигнина, ~ 170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы. В области 64-90 м.д. в ацилированных продуктах технических лигнинов наблюдается снижение интенсивности полос поглощения алифатических связей $-\text{CHO}$ в C_α и C_β фенилпропановых единицах лигнина по сравнению с исходными лигнинами, что свидетельствует о замещении алифатических OH -групп на ацильный остаток карбоновой кислоты.

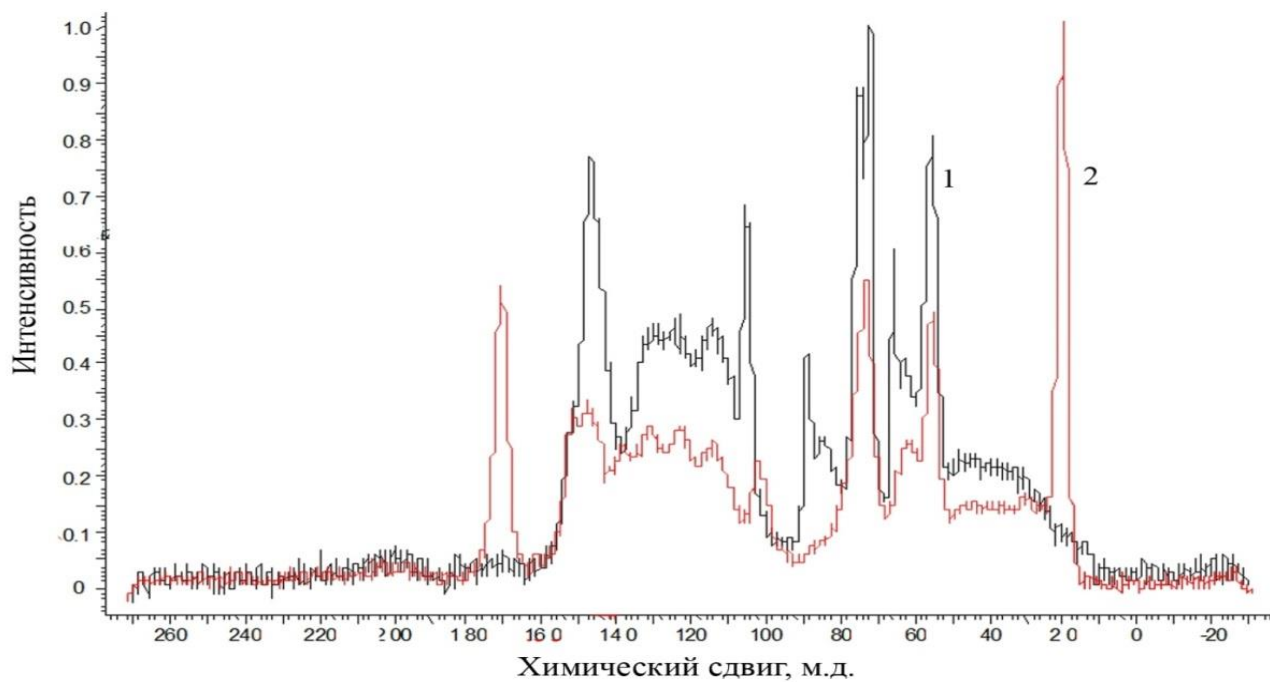


Рисунок 3.6 – Твердофазные ЯМР ^{13}C -спектры исходного (1) и ацелированного сульфатного лигнина (2)

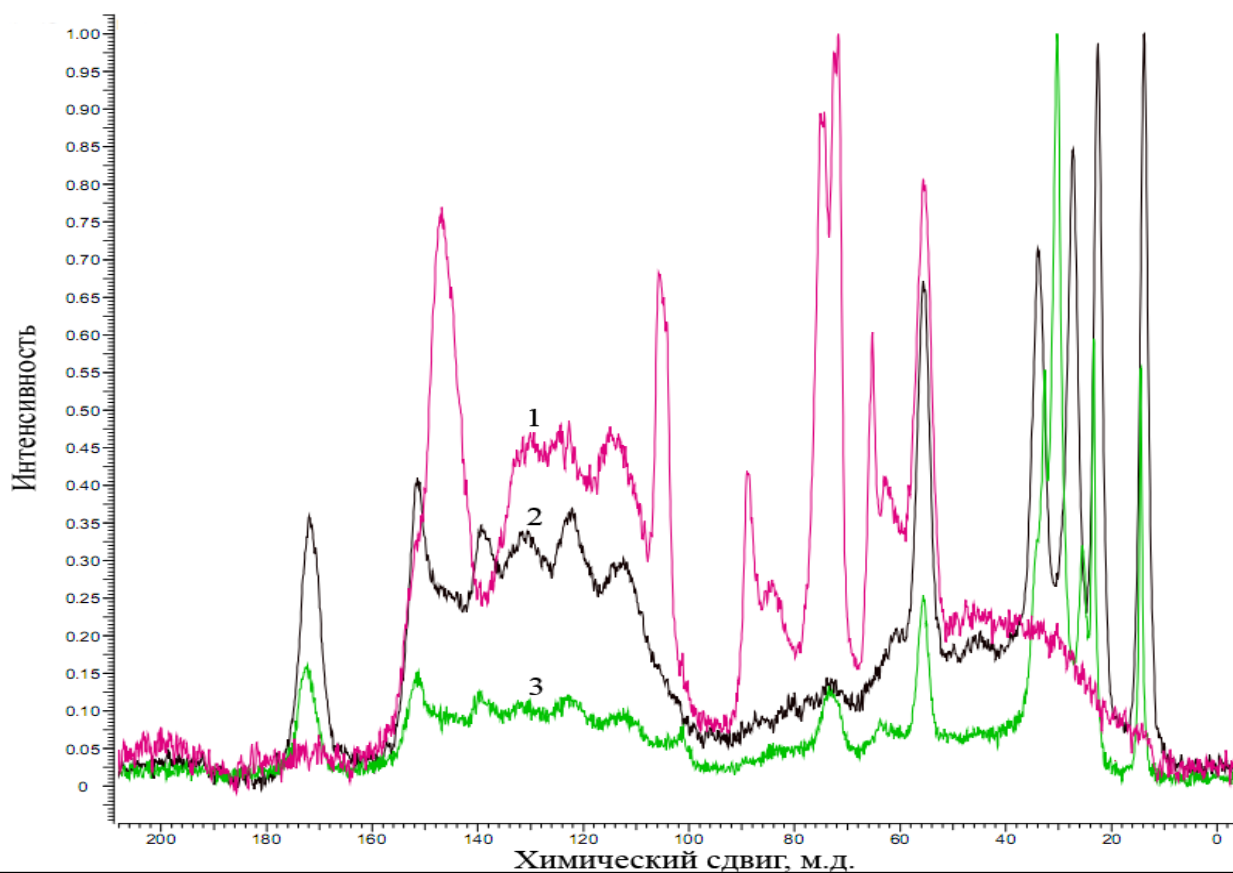
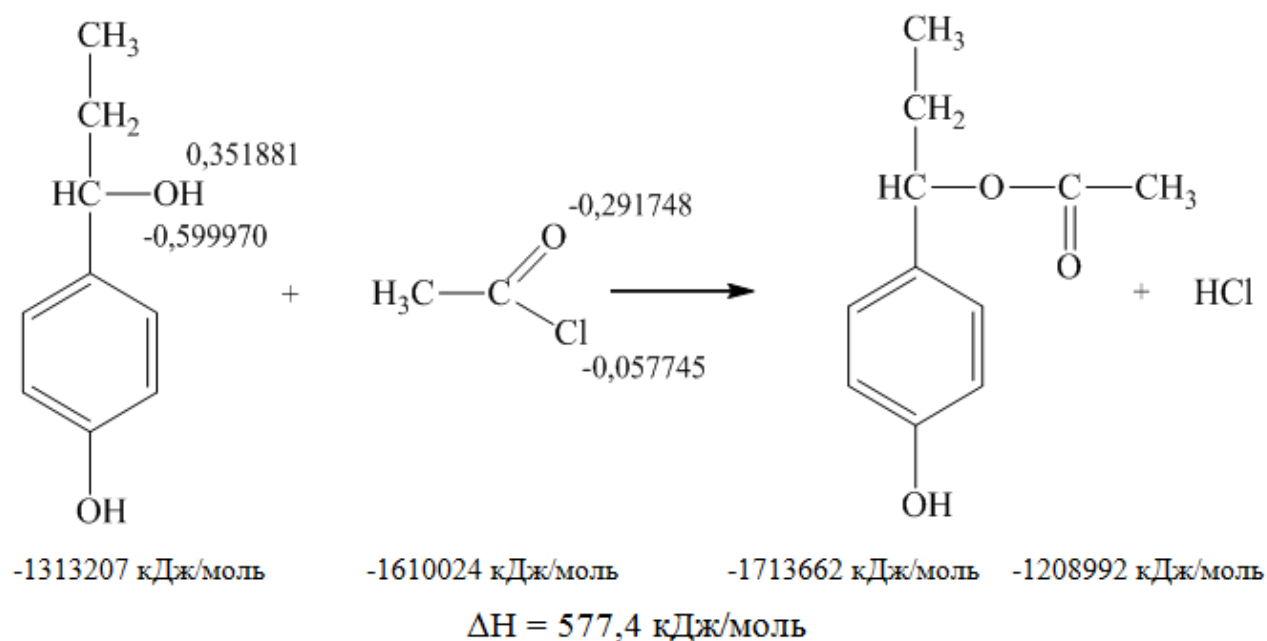


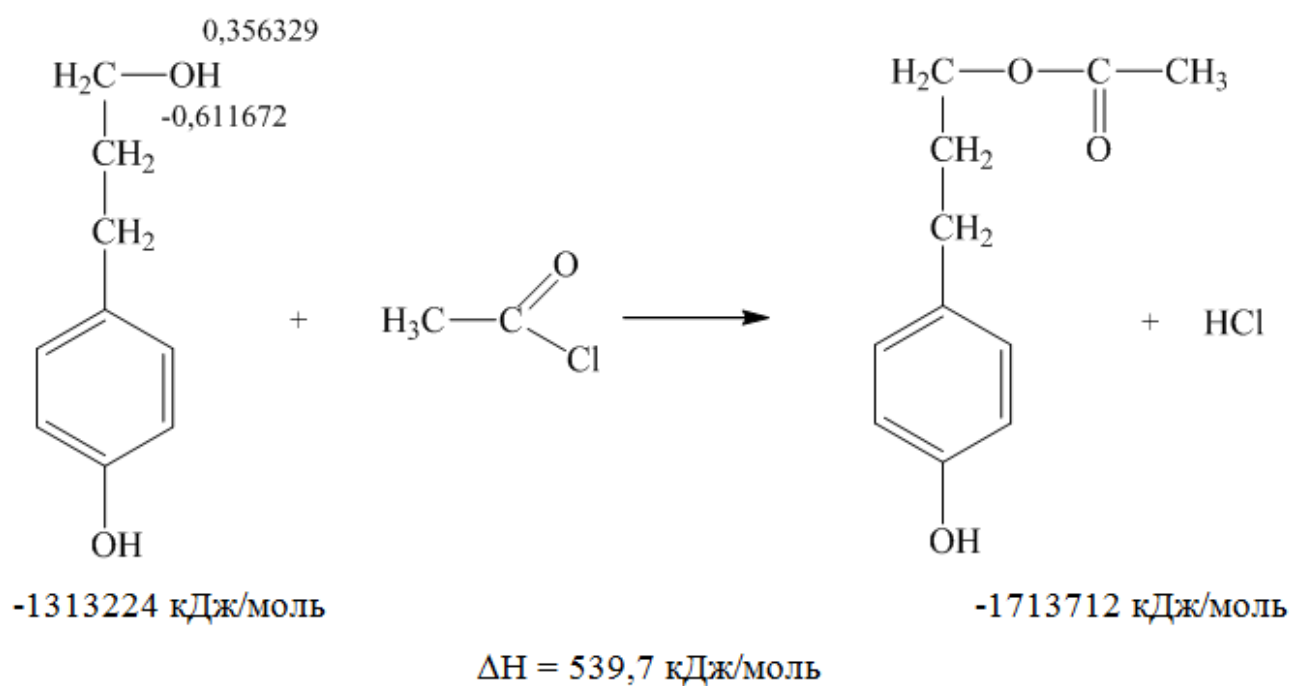
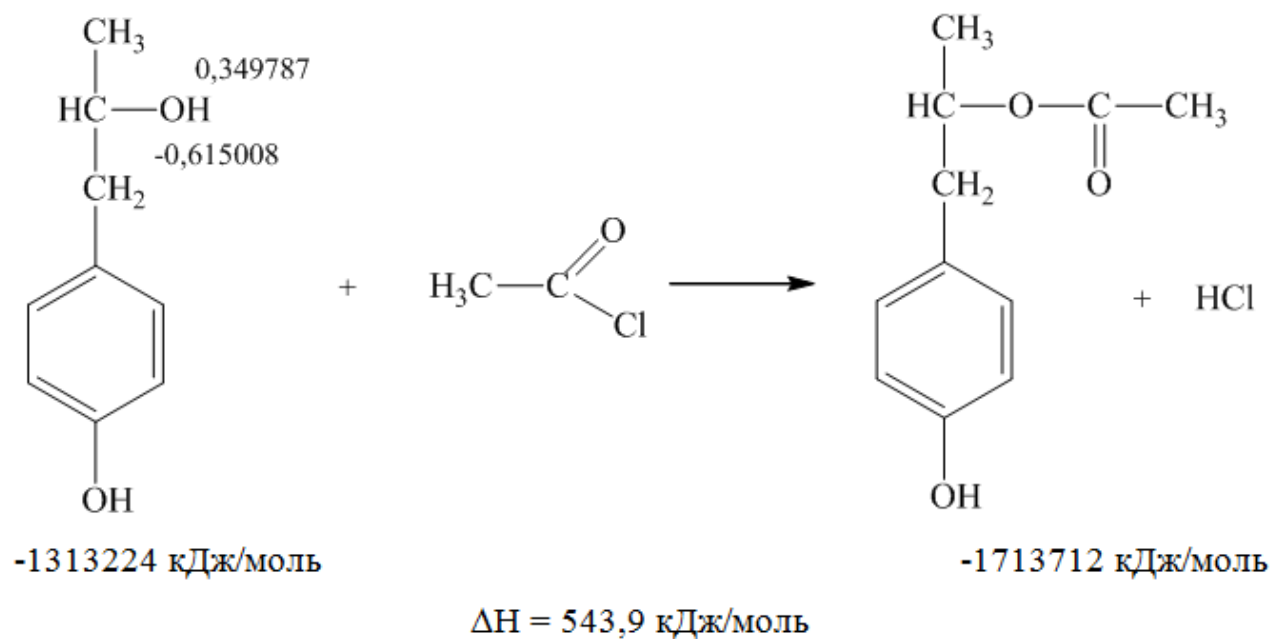
Рисунок 3.7 – Твердофазные ЯМР ^{13}C -спектры сульфатного лигнина (1) и его производных с валериановой (2) и каприновой (3) кислотами

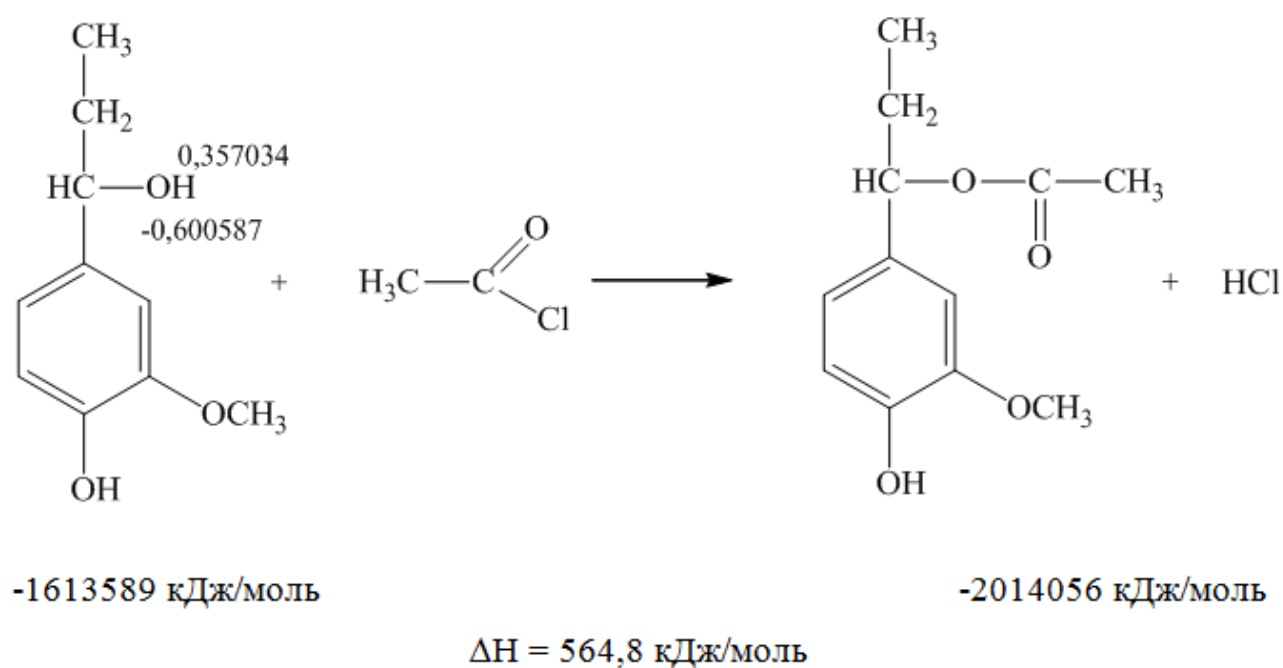
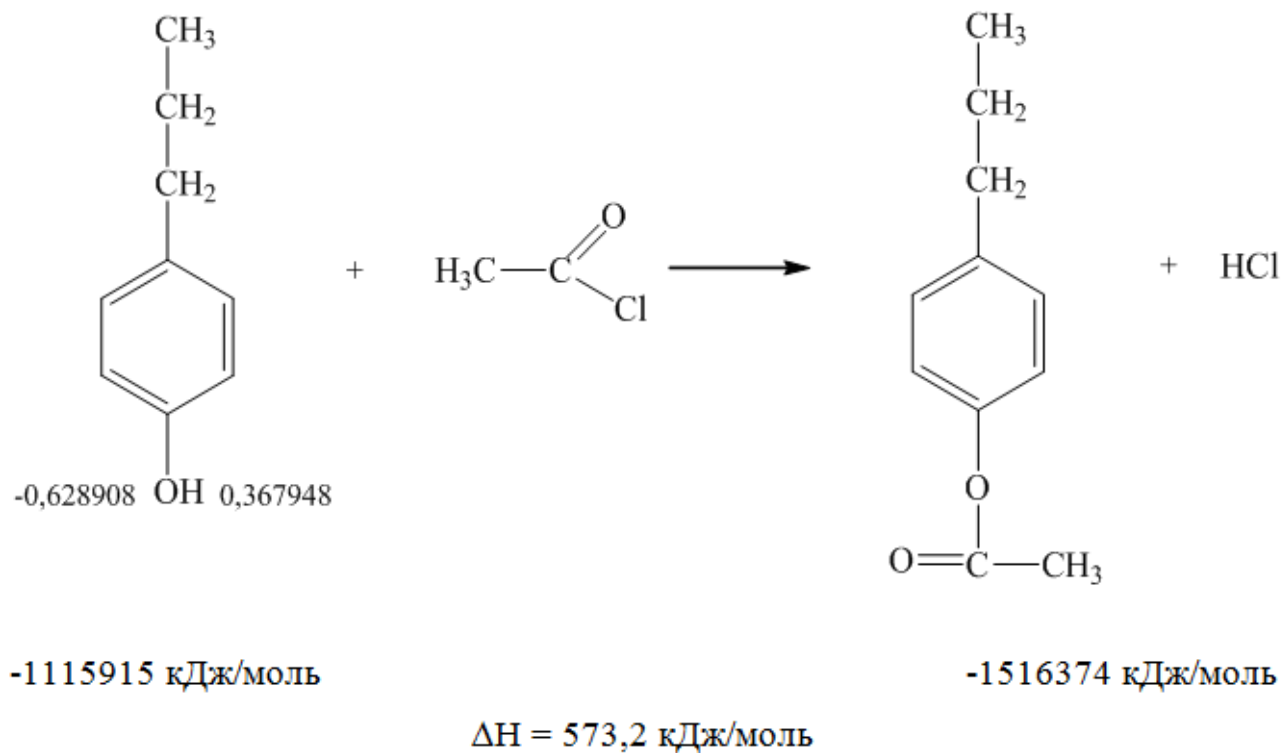
3.4 Некоторые особенности ацилирования модельных соединений лигнина в присутствии тионилхлорида

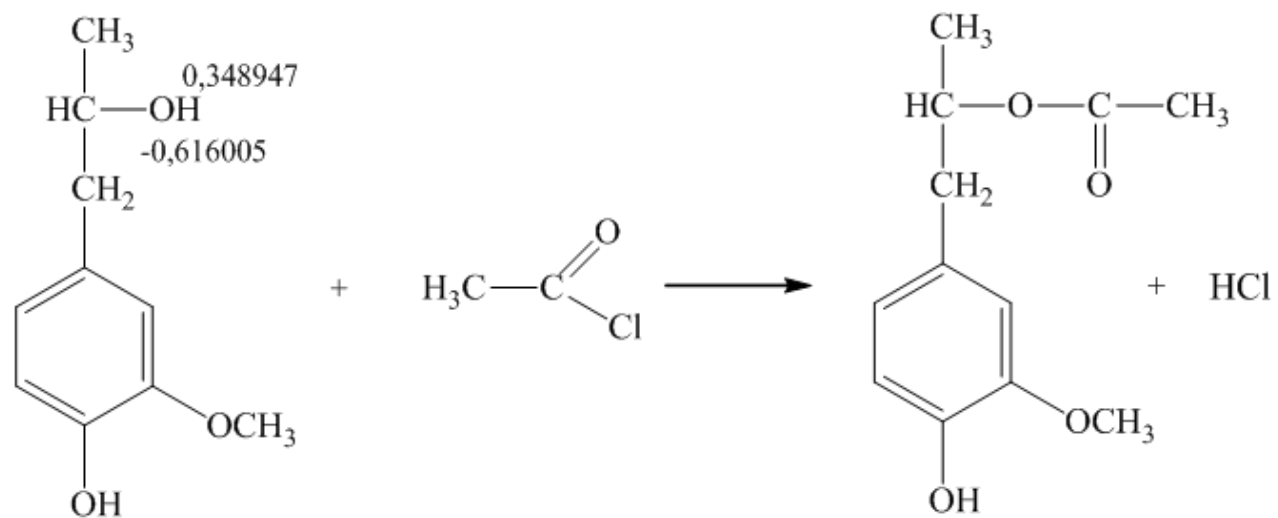
В качестве теоретического обоснования применения системы «карбоновая кислота (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота» в качестве ацилирующей для технических лигнинов был проведен квантовохимический расчет с использованием программы PC GAMESS. Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны заряды на атомах по Малликену с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G* для фенилпропановых, сингилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина [99-101].

В качестве наиболее вероятных рассмотрены следующие реакции:



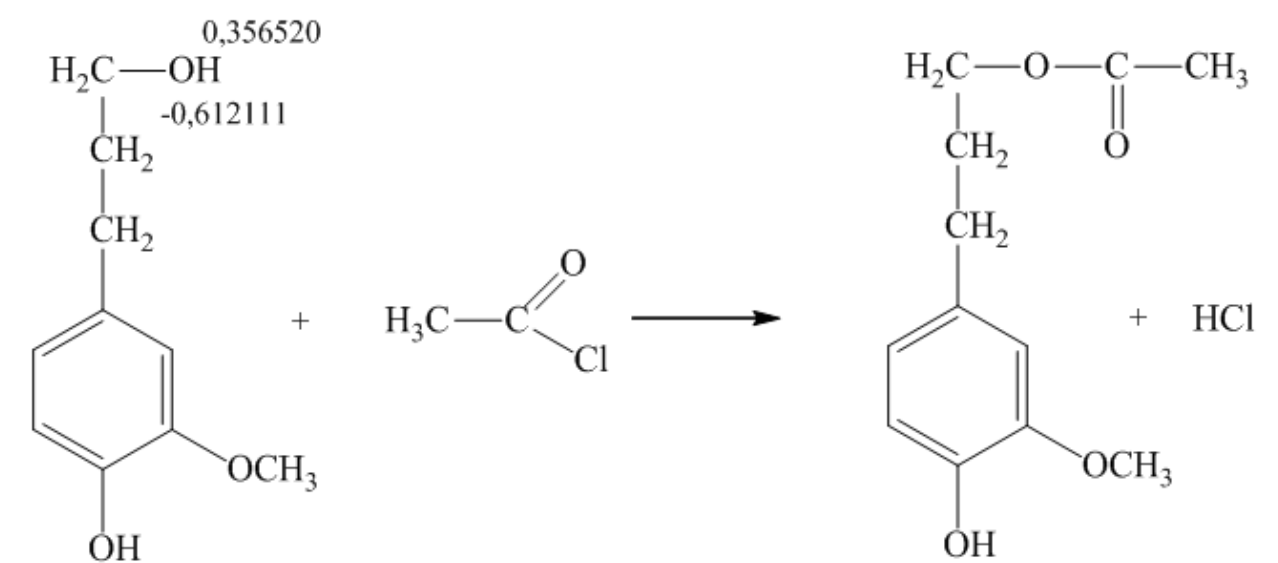






-1613606 кДж/моль

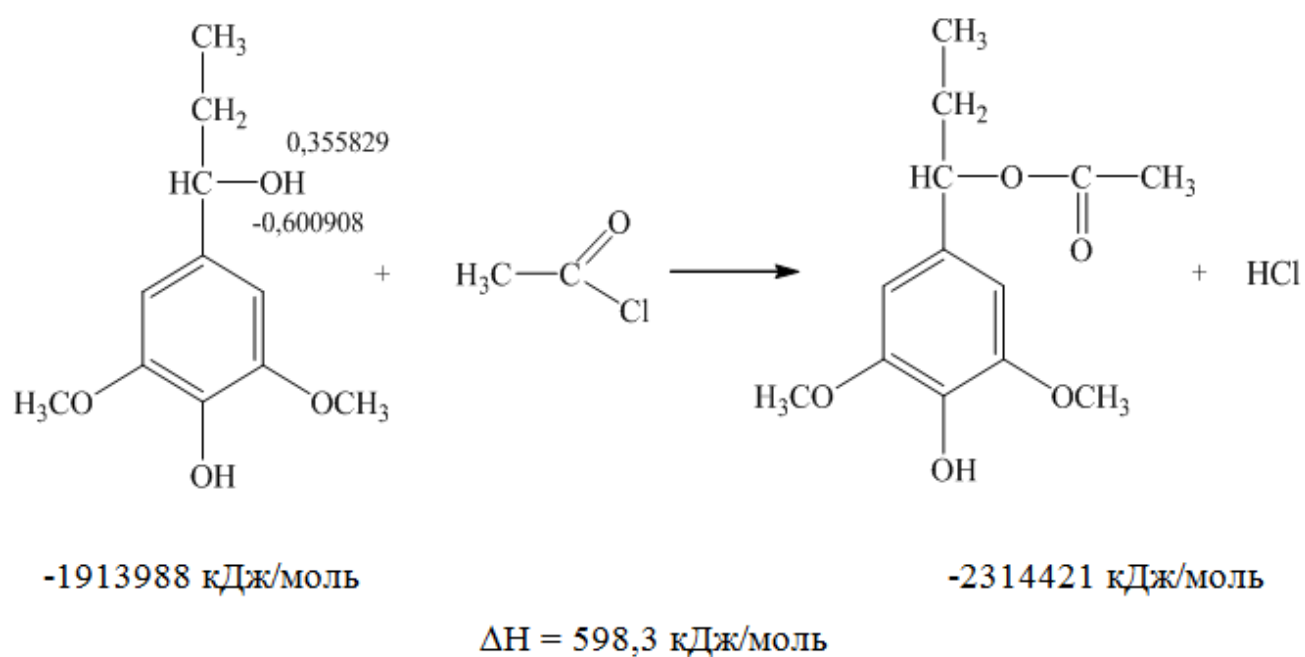
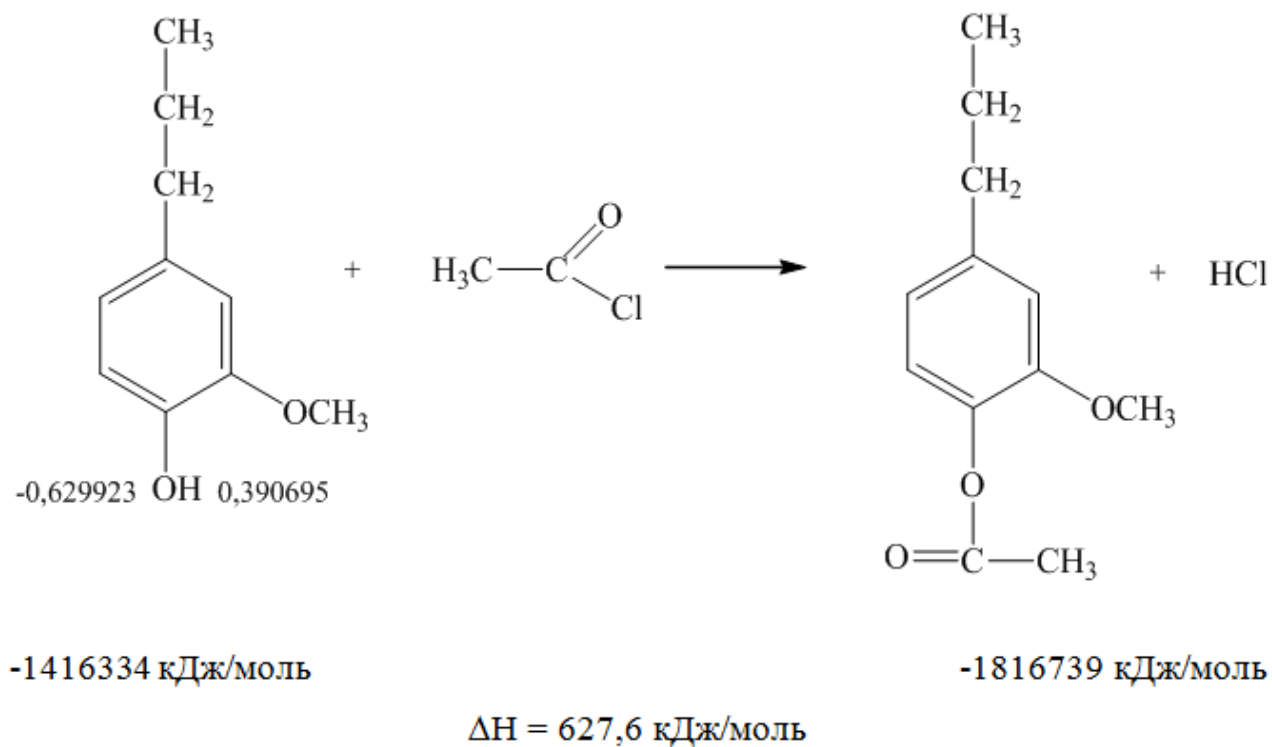
-2014090 кДж/моль

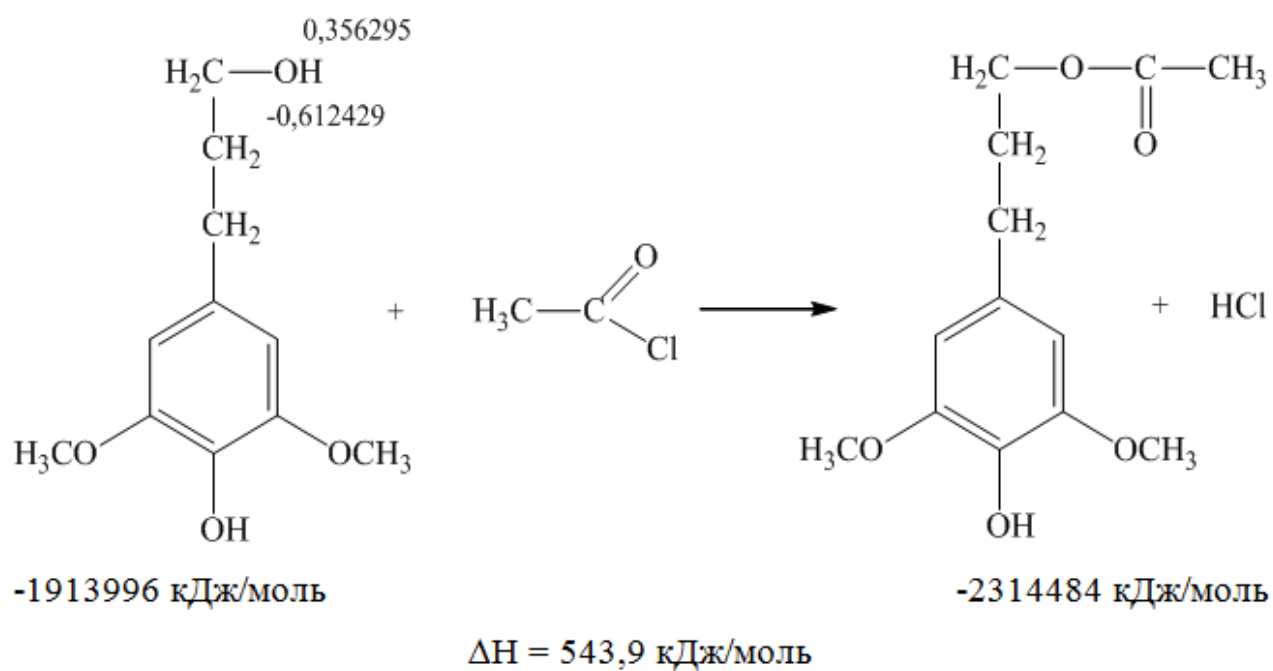
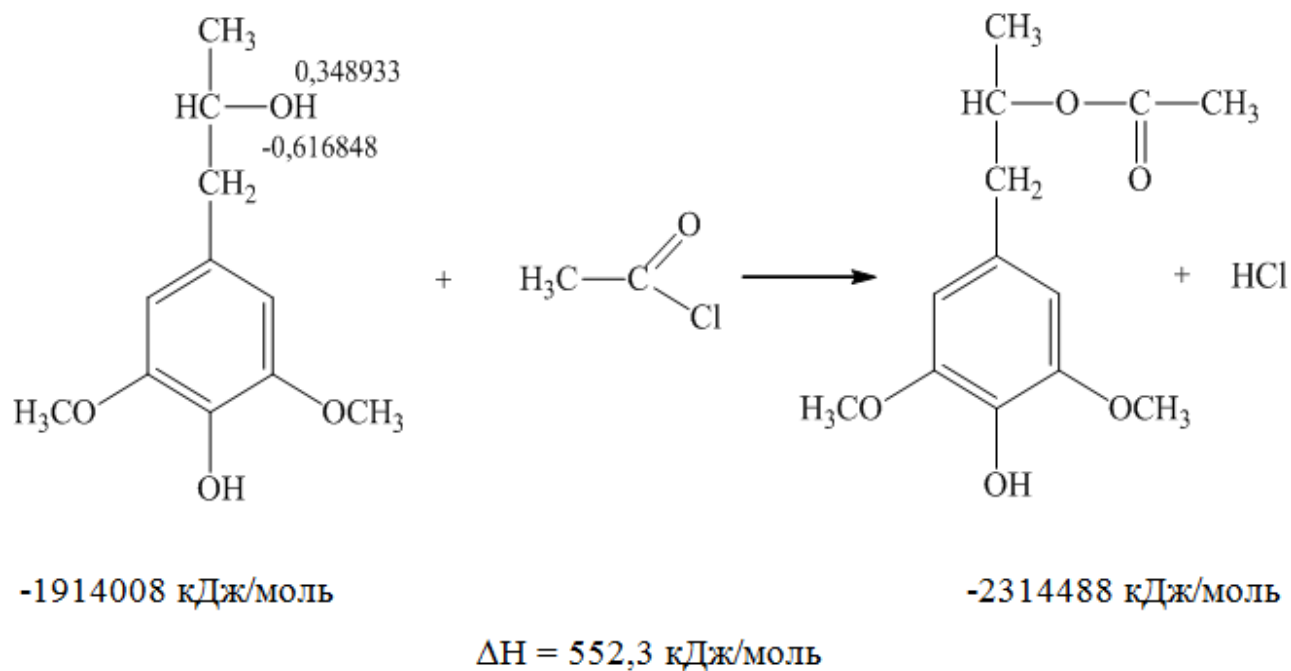
 $\Delta H = 548,1$ кДж/моль

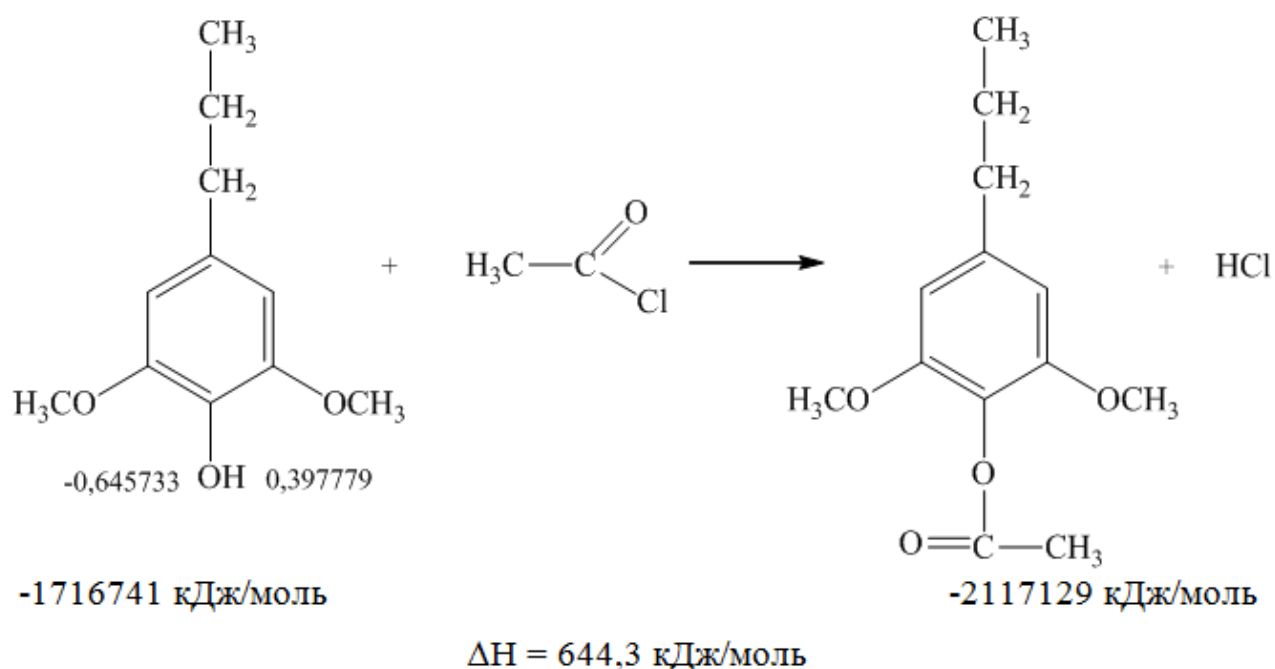
-1613597 кДж/моль

-2014106 кДж/моль

 $\Delta H = 523,0$ кДж/моль







Предварительные результаты исследования показали идентичность процессов при ацилировании модельных соединений лигнина как с ацетилхлоридом, так и со смесью, содержащей уксусную кислоту, тионилхлорид, толуол и серную кислоту. Поэтому в качестве ацилирующего агента в квантово-химических расчетах нами был взят ацетилхлорид. Использование хлорангидрида уксусной кислоты, в отличие от галогенангидридов других карбоновых кислот, позволяет несколько упростить и сократить время, необходимое для компьютерного моделирования реакционной способности изучаемых модельных соединений лигнина.

Квантово-химические расчеты показали, что величина заряда практически не изменяется для всех ОН-групп модельных соединений лигнина.

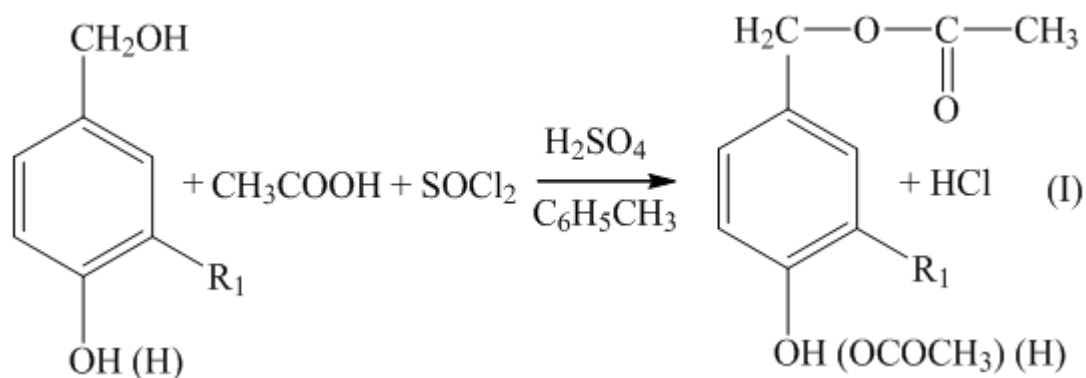
Однако, рассчитанные ΔH реакции свидетельствуют о том, что наиболее вероятной является реакция ацилирования хлорангидридом уксусной кислоты алифатических ОН-групп в β - и γ -положении фенилпропановых единиц лигнина.

Следует отметить, что введение в расчет растворителя (толуола) не существенным образом не влияет на конечные расчеты ΔH реакции.

В качестве практической реализации применения системы «карбоновая кислота (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота» проведено ацилирование модельных соединений лигнина [120] на примере фенола, бензилового и ванилинового спиртов (I), гваяцилпропанола-2 (1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропанол-2) (II), дигидрокониферилового спирта (1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропанол-3) (III).

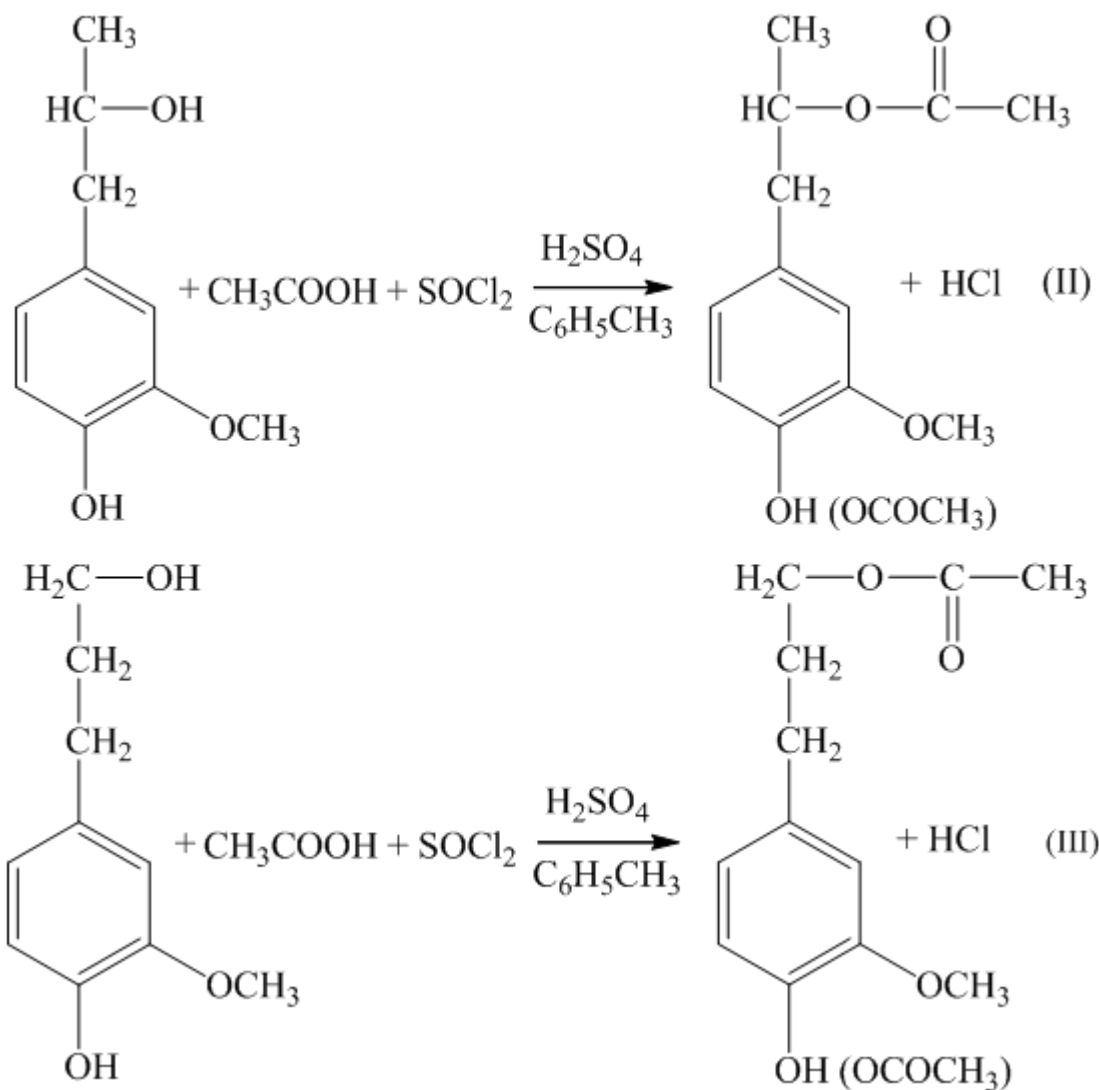
Таблица 3.8 – Результаты анализа модельных соединений лигнина, ацилированных системой «уксусная кислота – толуол – тионилхлорид – серная кислота» (температура 40 °С, продолжительность 4 ч)

Соединение	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Степень превращения, α
Фенол	$20,9 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,1$	0,39
Бензиловый спирт	$22,5 \pm 0,5$	$7,6 \pm 0,1$	0,48
Ванилиновый спирт	$41,3 \pm 0,5$	$16,5 \pm 0,3$	0,75
Гваяцилпропанол-2	$45,8 \pm 0,5$	$16,1 \pm 0,3$	0,87
Дигидроконифериловый спирт	$45,2 \pm 0,5$	$15,8 \pm 0,3$	0,85



где $\text{R}_1 = \text{H}$ – бензиловый спирт

$\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ – ванилиновый спирт



Анализ ИК-спектров [83] (рис. 3.8–3.12) ацилированных модельных соединений лигнина (фенола, бензилового, ванилинового, дигидрокониферилового спиртов, гваяцилпропанола-2) указывает на значительное уменьшение интенсивности полос в области 3600 - 3000 см⁻¹ (валентные колебания связанных и несвязанных OH-групп). Полоса 1850 - 1900 см⁻¹ характерна для валентных колебаний групп C=O в сложноэфирной связи.

Анализ твердофазных ЯМР ¹³C-спектров (рис. 3.13) ацетилированных продуктов модельных соединений лигнина позволяет обнаружить пик в области ~180 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы.

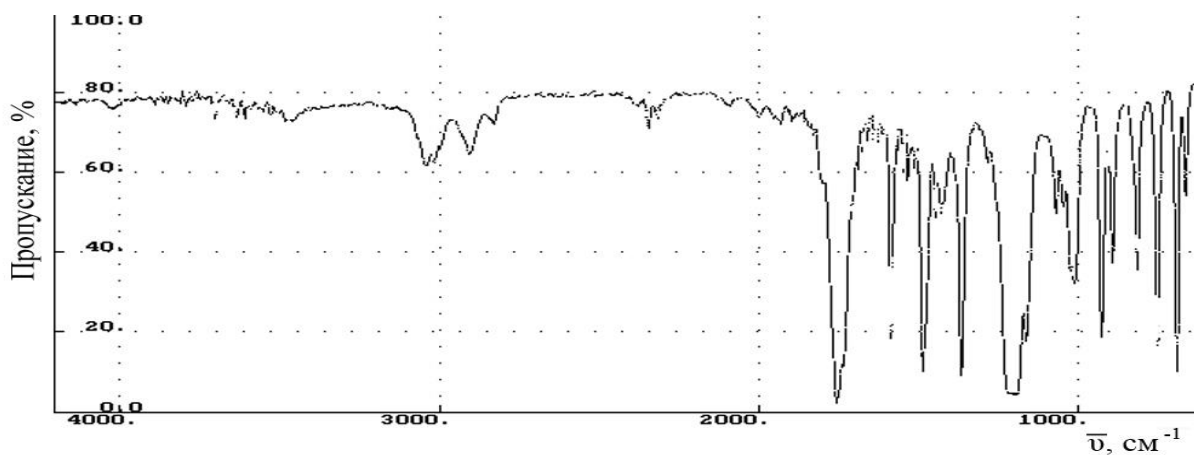


Рисунок 3.8 – ИК–спектр фенола, ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

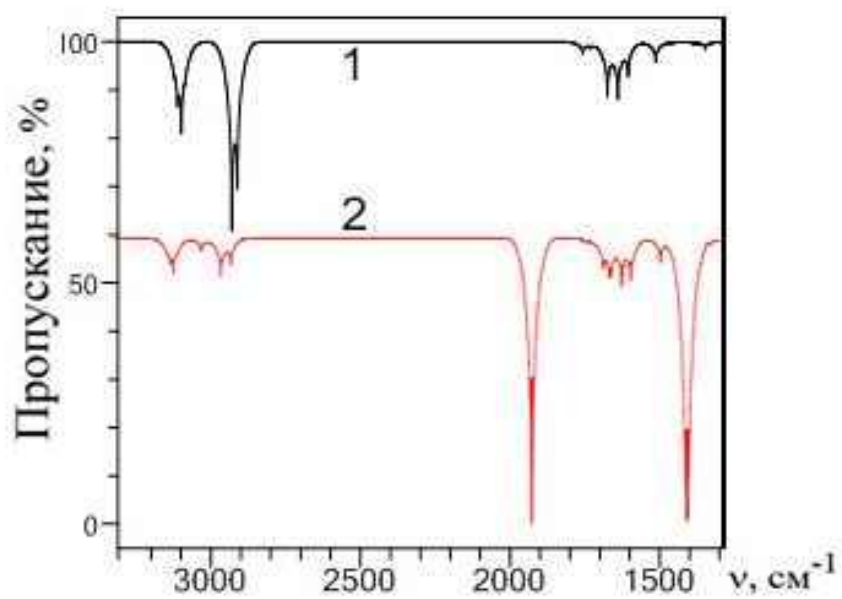


Рисунок 3.9 – ИК–спектр исходного бензилового спирта (1) и ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» (2)

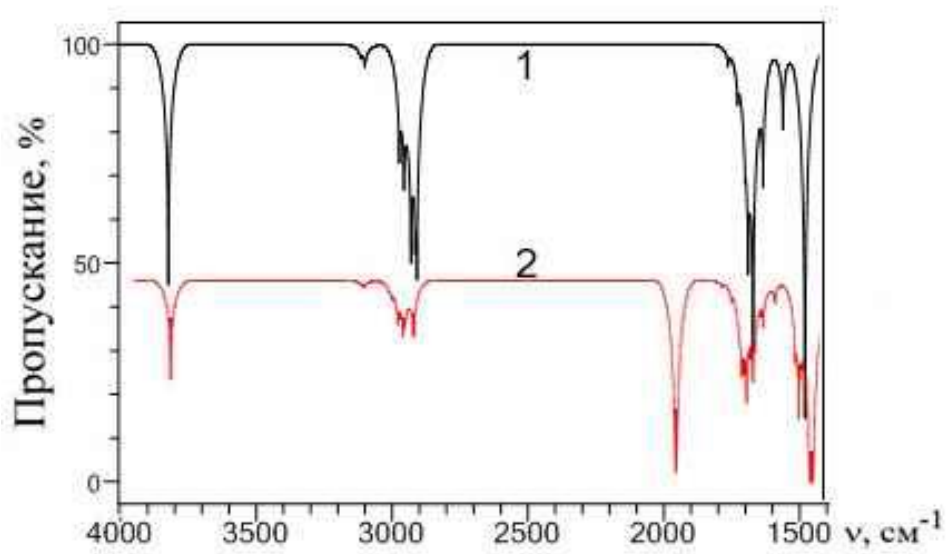


Рисунок 3.10 – ИК–спектр исходного ванилинового спирта (1) и ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» (2)

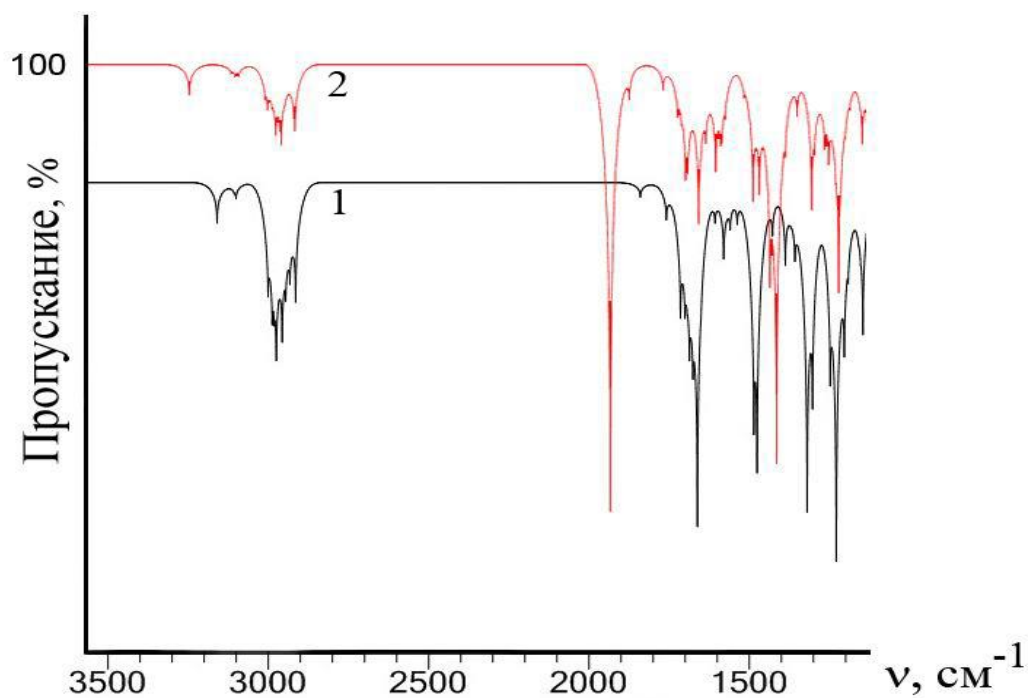


Рисунок 3.11 – ИК–спектр исходного гваяцилпропанола-2 (1) и ацилированного системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» (2)

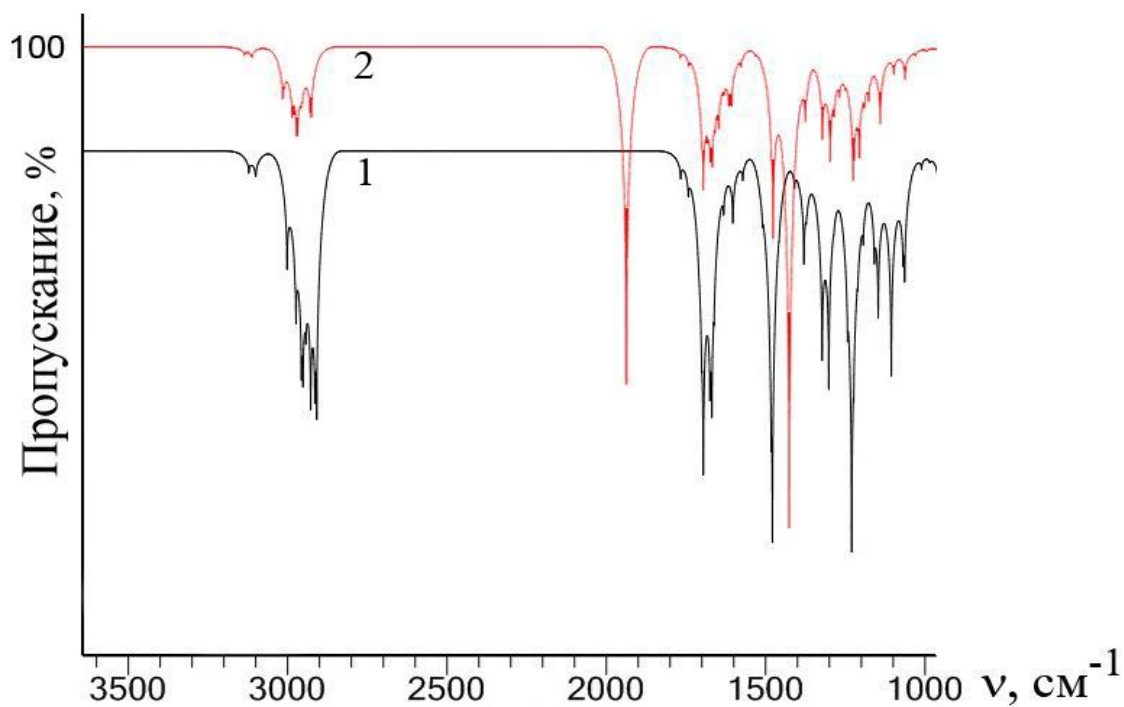


Рисунок 3.12 – ИК–спектр исходного дигидрокониферилового спирта (1) и ацилированной системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

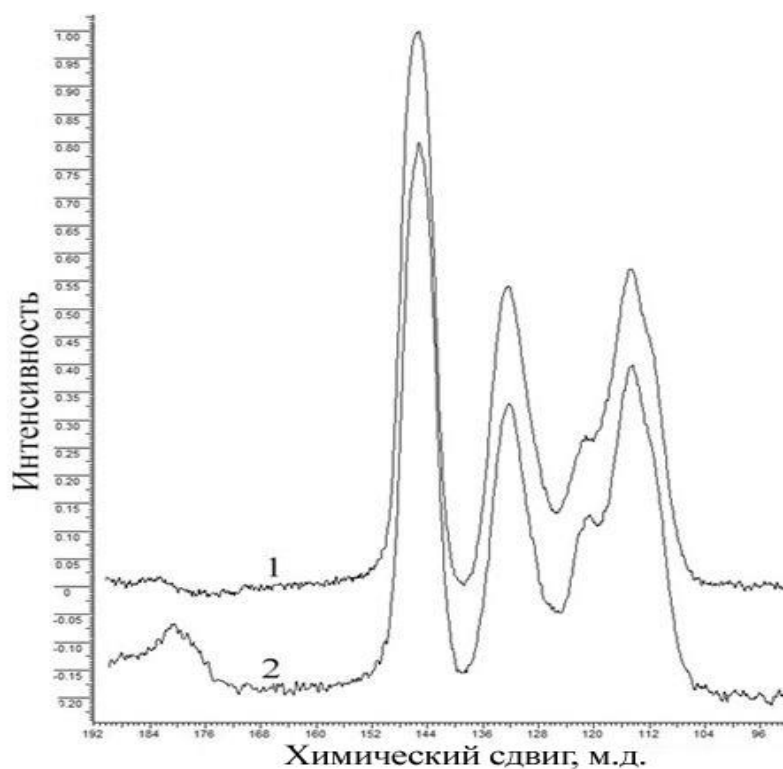
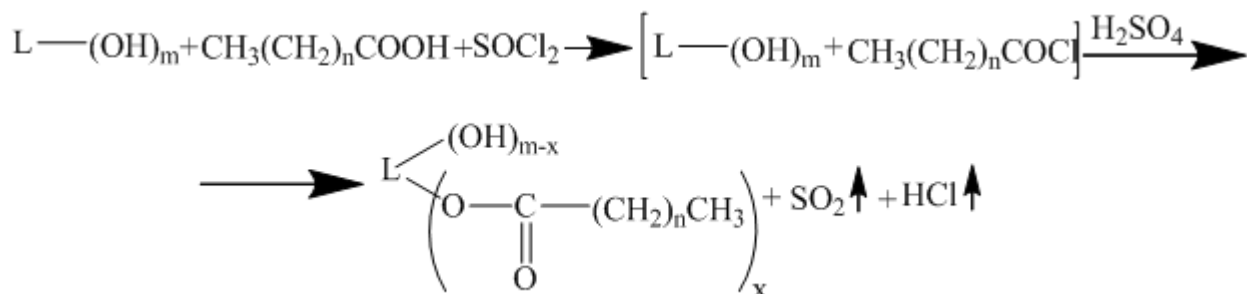


Рисунок 3.13 – Фрагмент твердофазного ЯМР ^{13}C –спектры исходного ванилинового спирта (1) и ацилированной системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» (2)

3.5 Синтез ацилированных продуктов технических лигнинов с карбоновыми кислотами в среде «толуол – тионилхлорид – серная кислота»

Процесс ацилирования технических лигнинов карбоновыми кислотами, проведенный по методике, описанной в п. 2.4, можно представить следующим образом:



m – количество гидроксильных групп в лигнине; $n = 0-16$

Для всех полученных продуктов выявлены оптимальные условия синтеза – продолжительность и температура. Полученные результаты свидетельствуют, что максимальная степень превращения OH-групп лигнина в ацильные достигается при продолжительности синтеза 4 ч и температуре до 40 °С (таблица 3.9, 3.10).

Таблица 3.9 - Результаты анализа ацилированных продуктов сульфатного лигнина (температура 40 °С, продолжительность 4 ч)

Карбоновая кислота, использованная для ацилирования	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, %	Количество прореагировавших OH-групп лигнина, %	Степень превращения, α
Уксусная (C2)	11,5 ± 0,5	3,5 ± 0,1	0,30
Валериановая (C5)	33,8 ± 0,5	7,8 ± 0,1	0,66
Миристиновая (C14)	57,1 ± 0,5	9,0 ± 0,3	0,76
Пальмитиновая (C16)	34,3 ± 0,5	3,3 ± 0,1	0,28
Стеариновая (C18)	17,2 ± 0,5	1,2 ± 0,1	0,12

Таблица 3.10 - Результаты анализа ацилированных продуктов гидролизного лигнина (температура 40 °С, продолжительность 4 ч)

Карбоновая кислота, использованная для ацилирования	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, %	Количество прореагировавших ОН-групп лигнина, %	Степень превращения, α
Уксусная (C2)	$4,6 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	0,11
Валериановая (C5)	$8,8 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,1$	0,13
Миристиновая (C14)	$30,7 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,3$	0,27
Пальмитиновая (C16)	$11,6 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,1$	0,07
Стеариновая (C18)	$8,1 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	0,04

Результаты химического анализа свидетельствуют о большей реакционной способности сульфатного лигнина по сравнению с гидролизным, что может быть обусловлено тем, что гидролизный лигнин более конденсирован, чем сульфатный [6].

С увеличением длины углеводородного радикала используемой карбоновой кислоты (от уксусной до миристиновой) количество прореагировавших ОН-групп технических лигнинов возрастает. При введении в макромолекулы технических лигнинов карбоновых кислот с большими размерами углеводородных радикалов (пальмитиновая, стеариновая) количество прореагировавших ОН-групп лигнинов снижается вследствие стерического фактора.

Анализ твердофазных ЯМР ^{13}C -спектров (рисунки 3.14, 3.15) ацилированных технических лигнинов показал характеристические полосы поглощения, аналогичные продуктам ацилирования системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» (30 м.д. – сигналы, соответствующие атомам ^{13}C групп $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ - ацильного радикала карбоновой кислоты; ~170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы.)

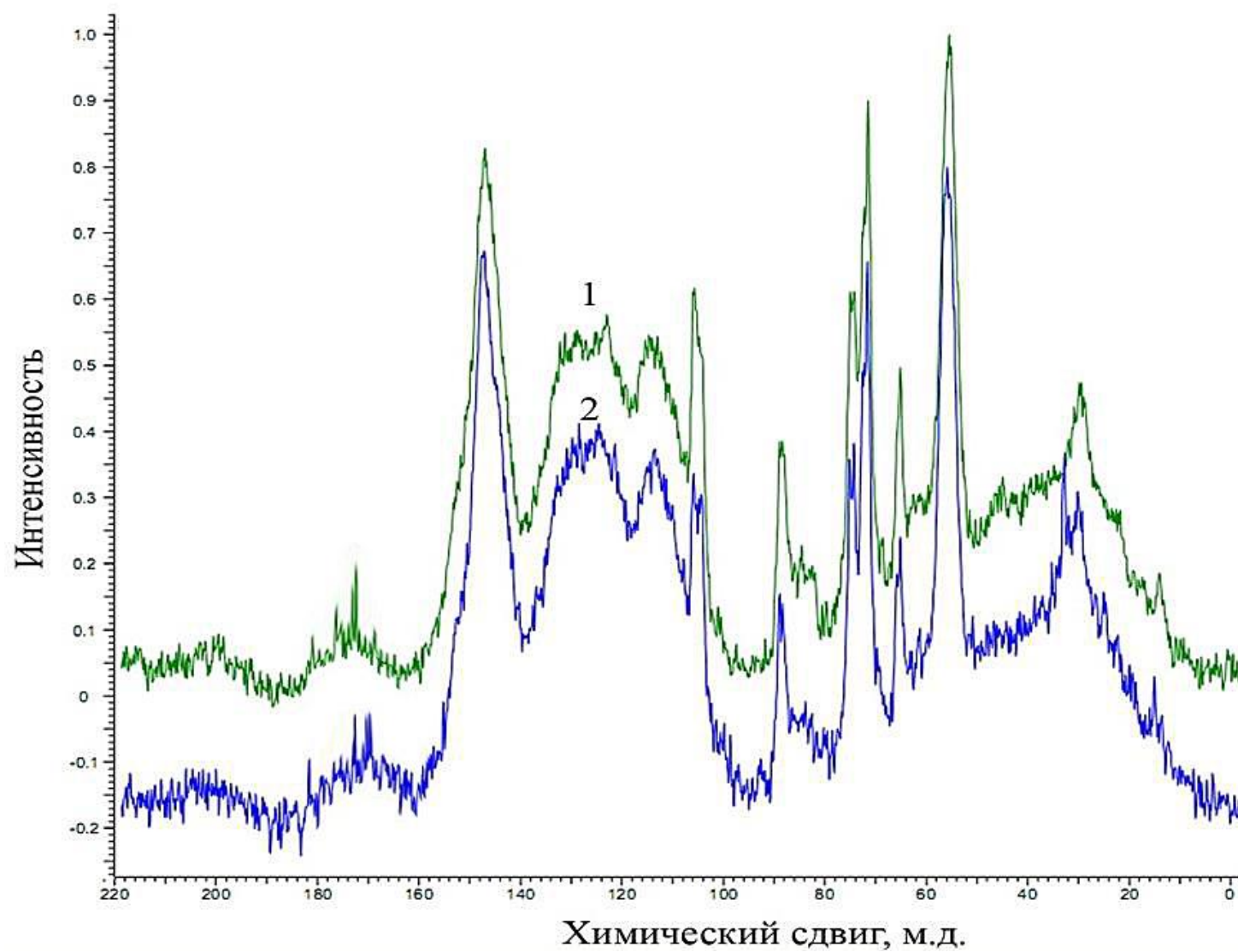


Рисунок 3.14 – Твердофазные ЯМР ^{13}C -спектры производных сульфатного лигнина с системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» с миристиновой (1) и пальмитиновой (2) кислотами

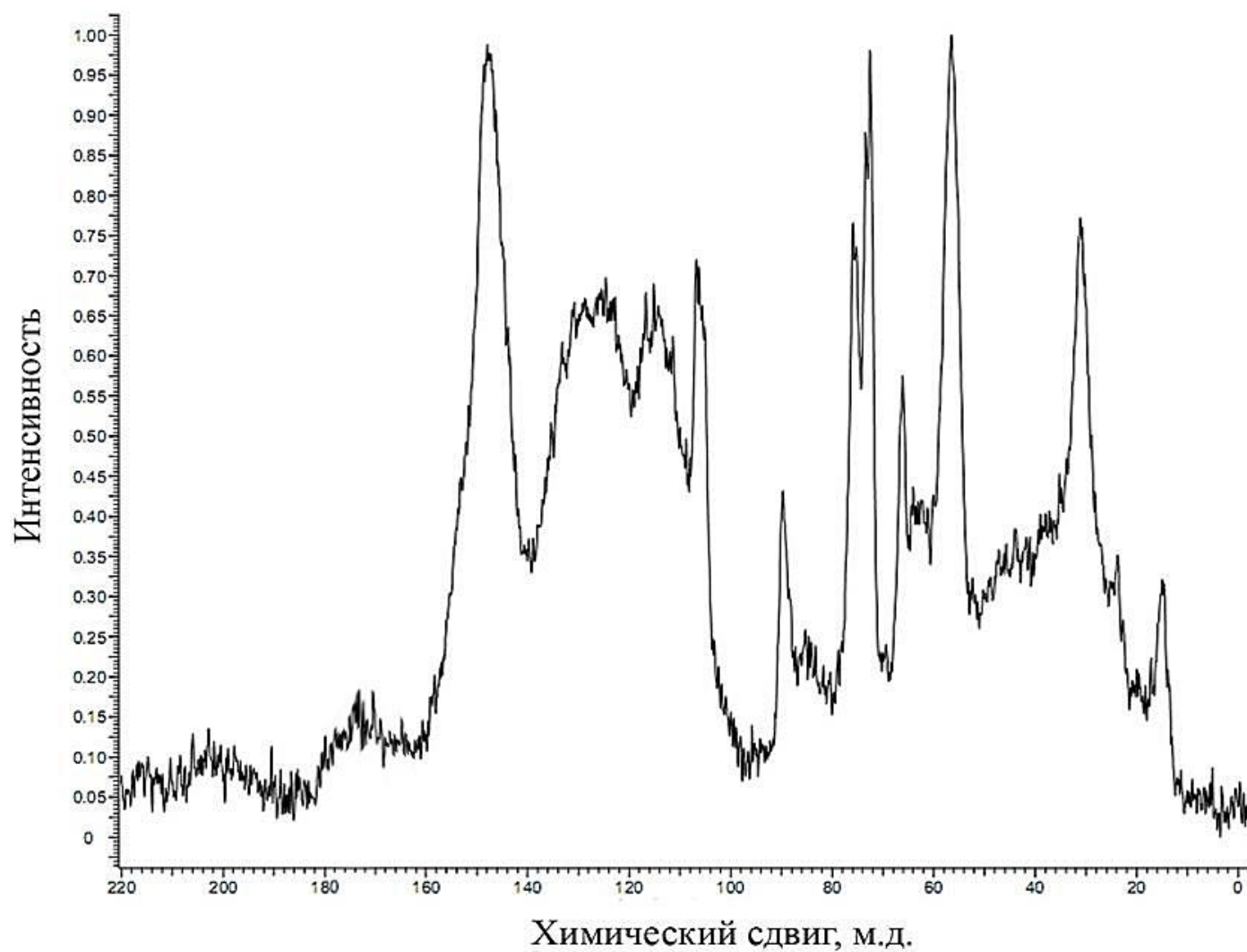


Рисунок 3.15 – Твердофазный ЯМР ^{13}C -спектр ацилированного гидролизного лигнина системой
«пальмитиновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

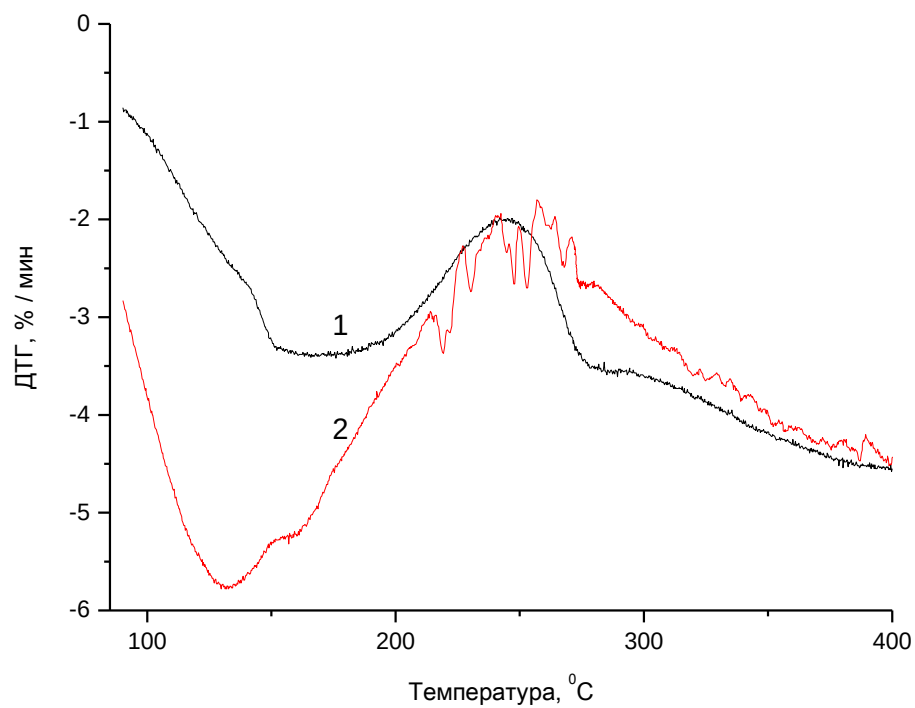
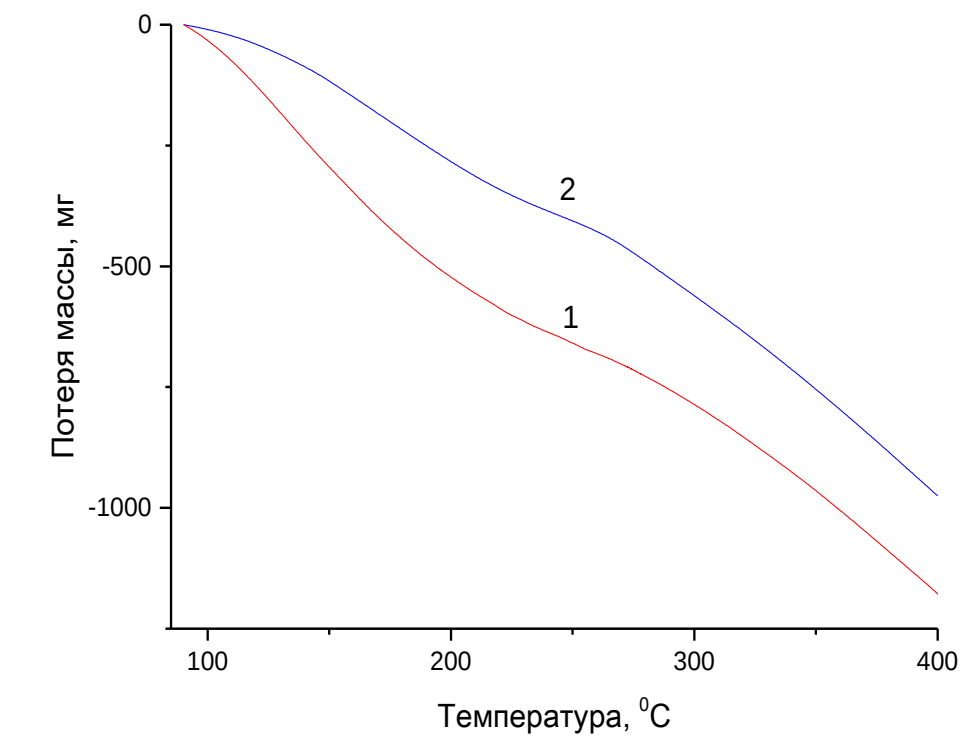
3.6 Термический анализ технических лигнинов и продуктов их химической модификации

С целью исследования термической стабильности полученных ацилированных продуктов в диапазоне температур от 50 до 400 °С был проведен термический анализ исходных лигнинов и продуктов взаимодействия их с системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота».

Анализ полученных экспериментальных зависимостей (рисунки 3.16-3.18) позволяет выявить следующие температурные области:

До 100 °С – соответствует процессу удаления несвязанной воды и легколетучих компонентов; в интервале 100-175 °С происходит удаление связанной воды в материале [4]; при температуре 140-200 °С - процесс расстекловывания лигнина; в диапазоне температур 200-350 °С - деструкция лигнина, сопровождающаяся образованием летучих соединений за счёт деструкции связей, содержащих кислород. Согласно литературным данным в этой области температур при пиролизе лигнина могут разрушаться следующие связи в структурном звене лигнина: при 250 °С $C_\beta - C_\gamma$ с γ -спиртовой группой, при 300 °С – $C_{ар} - C_\alpha$ с α -бензильной группой, а также между структурными звеньями: при 170-220 °С алкиларильная эфирная $C_\beta - OC_{ар}$, при 250 °С, алкиларильная эфирная $C_\alpha - OC_{ар}$. Кроме того, в этих условиях может протекать процесс декарбоксилирования [129].

При анализе термограмм исходных технических лигнинов (рисунок 3.16) можно сделать вывод о большей термостабильности гидролизного лигнина по сравнению с сульфатным вследствие большей сконденсированности и большего количества водородных связей.



1 – сульфатный лигнин; 2 – гидролизный лигнин

Рисунок 3.16 – Результаты термического анализа технических лигнинов
(атмосфера: воздух)

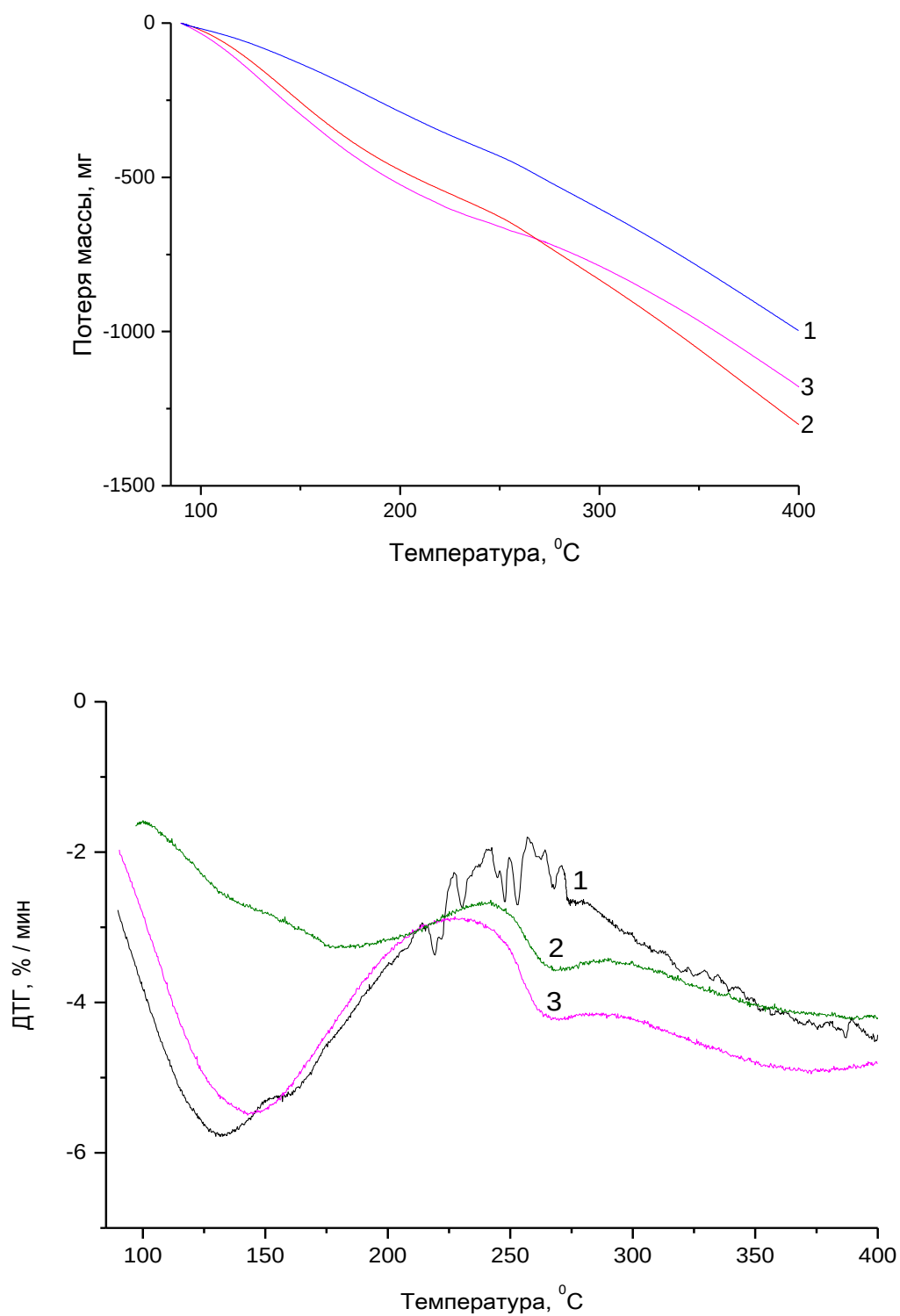


Рисунок 3.17 – Результаты термического анализа исходного гидролизного лигнина (1) и ацилированного миристиновой кислотой (2, $\alpha = 0,27$), уксусной кислотой (3, $\alpha = 0,40$) (атмосфера: воздух)

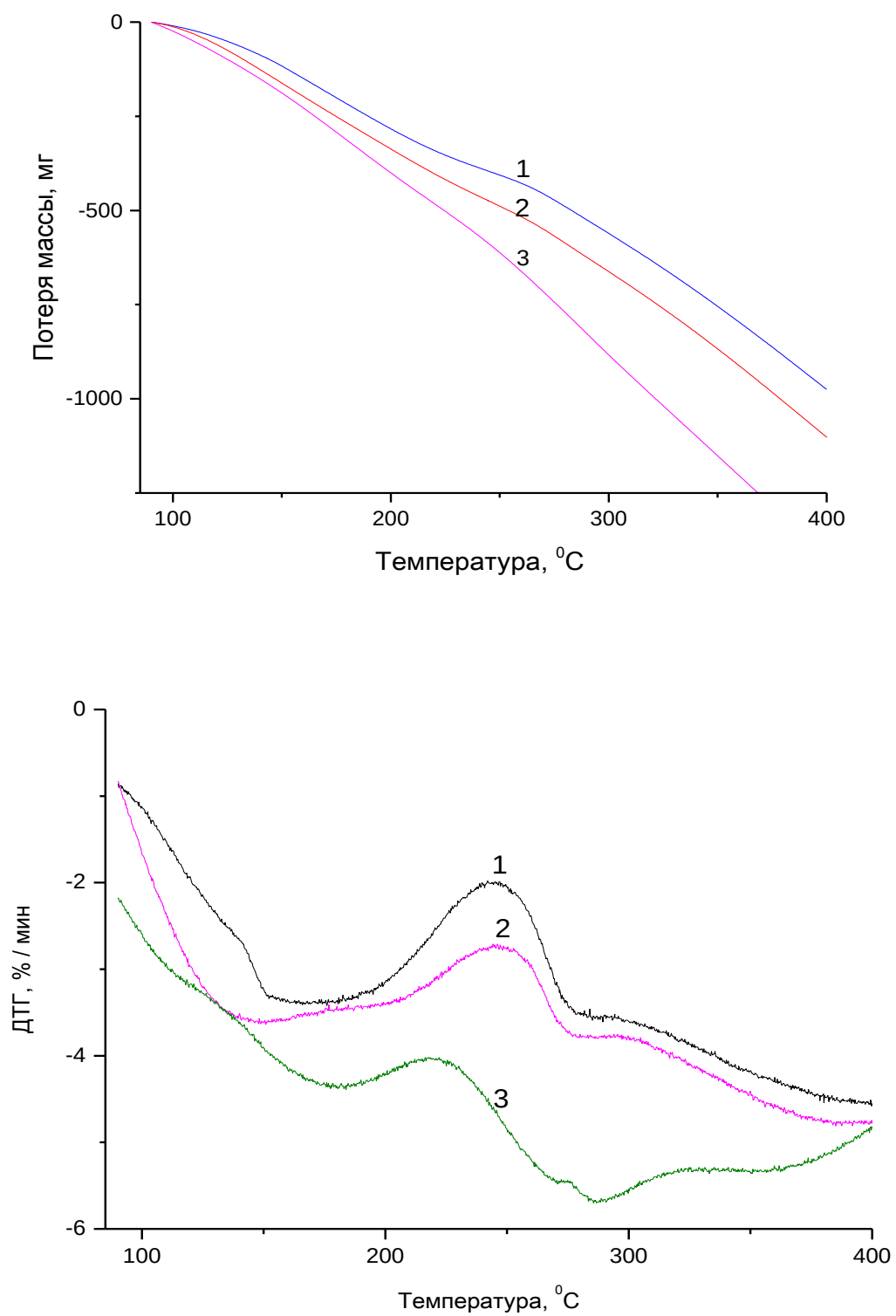


Рисунок 3.18 – Результаты термического анализа исходного сульфатного лигнина (1) и ацилированного уксусной кислотой (2, $\alpha = 0,30$), миристиновой кислотой (3, $\alpha = 0,76$) (атмосфера: воздух)

Эффективная энергия активации E_a термоокислительной деструкции термопластичных полимеров в твердой фазе является универсальным и высокочувствительным параметром. Величина энергии активации при прочих равных условиях является мерой устойчивости полимера к термоокислительной деструкции. Таким образом, чем выше степень сшивки, тем выше значение E_a .

Расчет энергии активации проводился на основе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели Бройдо. Результаты расчета представлены в таблице 3.11.

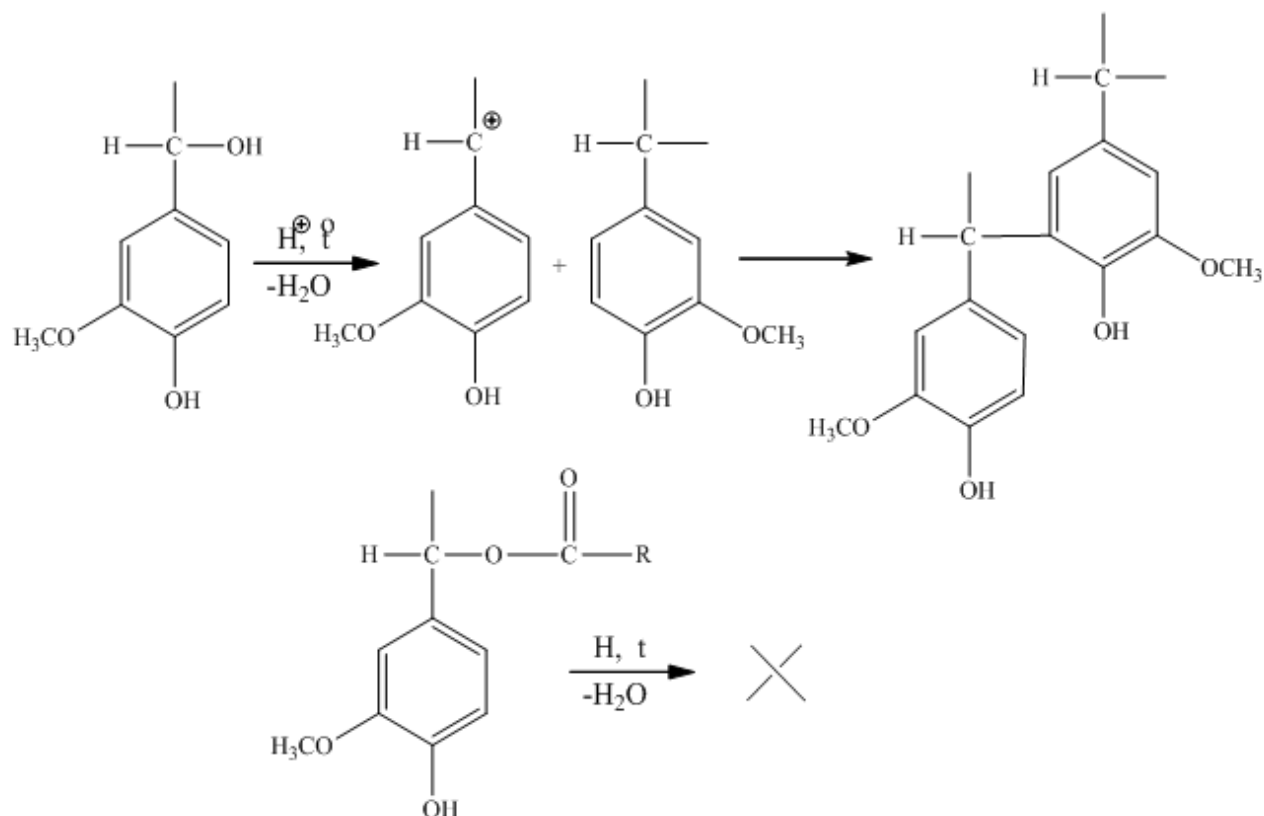
Таблица 3.11 – Температурный интервал и энергия активации E_a термической деструкции образцов технических лигнинов в атмосфере воздуха, рассчитанная по модели Бройдо (коэффициент корреляции 0,97 – 0,99)

Образец	Температурный интервал, °С	Энергия активации E_a , кДж/моль
Сульфатный лигнин (СЛ)	170 – 210	$85,0 \pm 0,5$
СЛ, ацилированный уксусной кислотой ($\alpha = 0,30$)	160 – 250	$82,3 \pm 0,5$
СЛ, ацилированный миристиновой кислотой ($\alpha = 0,76$)	180 – 220	$69,8 \pm 0,5$
Гидролизный лигнин (ГЛ)	160 – 250	$100,6 \pm 0,5$
ГЛ, ацилированный уксусной кислотой ($\alpha = 0,40$)	150 – 225	$92,3 \pm 0,5$
ГЛ, ацилированный миристиновой кислотой ($\alpha = 0,27$)	180 – 240	$64,8 \pm 0,5$

Значение энергии активации гидролизного лигнина выше, чем у сульфатного, что обусловлено большей сконденсированностью и, как следствие, большей устойчивостью.

Ацилированные лигнины с высокими степенями превращения ОН-групп в ацильные отличаются более «рыхлой» надмолекулярной структурой. Исходя из анализа термограмм, ацильный остаток карбоновой кислоты достаточно глубоко внедряется (и, возможно, разрушает) в структуру материала, вызывая сдвиг температуры разложения ацилированного лигнина в сторону меньших температур на 15-20 °С. О меньшей термостабильности свидетельствует также снижение значения энергии активации с 85,0 до 69,8 кДж/моль для сульфатного лигнина, со 100,6 до 64,8 кДж/моль для гидролизного лигнина в зависимости от степени превращения.

Высокую термическую стабильность исходных лигнинов, в сравнении с ацилированными, обуславливает процесс конденсационного формирования трехмерной сетки в ходе реакции сшивки с участием бензильного спиртового гидроксила и ароматического ряда [106]. Для ацилированных продуктов лигнина данная реакция не представляется возможной, поскольку бензильный спиртовый гидроксил активно участвует в реакции ацилирования, замещаясь на остаток карбоновой кислоты.



Таким образом, введение ацильного радикала карбоновой кислоты обуславливает неодинаковую кинетику термодеструкции лигнина. При этом рост степени превращения ОН-групп в ацильные снижает значение энергии активации, а, следовательно, снижается и устойчивость ацилированных лигнинов к термоокислительной деструкции.

Заключение по главе 3

Проведенные исследования показали возможность получения ацилированных продуктов технических лигнинов как с алифатическими карбоновыми кислотами, так и с замещенными карбоновыми кислотами, в частности с ϵ -аминокапроновой кислотой. Синтезированные продукты имеют высокие степени превращения ОН-групп в лигнинов в ацильные.

Полученные кинетические параметры, определенные по теории РРКМ, процесса ацилирования сульфатного лигнина системой «карбоновая кислота (ϵ -аминокапроновая кислота) – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» свидетельствуют о быстром достижении состояния активированного комплекса и благоприятном превращении активированного комплекса в продукты реакции.

При анализе различных ацилирующих систем установлено, что использование смеси «алифатическая карбоновая кислота – ТХ – толуол – серная кислота» является наиболее подходящим в качестве альтернативы ацилирующей системы, содержащей трифторуксусную кислоту.

Квантово-химический расчет показал, что наиболее вероятной является реакция ацилирования хлорангидридом уксусной кислоты, который образуется при взаимодействии уксусной кислоты с тионилхлоридом в присутствии серной кислоты, алифатических ОН-групп в β - и γ -положении фенилпропановых единиц лигнина.

Результаты анализа ацилированных модельных соединений лигнина (в частности, ванилинового спирта, гваяцилпропанола-2 и дигидрокониферилового спирта) системой "уксусная кислота - тионилхлорид - толуол - серная кислота" показали достаточно высокие значения степени превращения ОН-групп в ацильные, что позволило провести аналогичный синтез с техническими лигнинами, используя различные карбоновые кислоты (от уксусной до стеариновой).

Термический анализ технических лигнинов и продуктов их ацилирования позволяет сделать вывод о большей термической стабильности исходных лигнинов по сравнению с ацилированными, что связано с процессами конденсации. Обнаружена зависимость эффективной энергии активации E_a от степени превращения ОН-групп в ацильные: наблюдается снижение устойчивости лигнинов к термоокислительной деструкции с ростом значения степени превращения α , вследствие "разрыхления" надмолекулярной структуры ацильным остатком карбоновой кислоты.

Глава 4. СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

4.1 Изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к катионным красителям

Одним из типичных представителей катионных красителей является метиленовый голубой (МГ, рисунок 4.1), имеющий комплексную структуру и высокую молекулярную массу (356 а.е.м.).

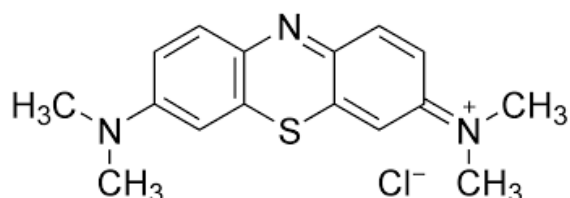


Рисунок 4.1 – Структура красителя метиленового голубого

Молекула МГ представляет собой многогранник с неравномерным распределением электронной плотности. Наиболее активными являются атомы азота аминогруппы, атом азота или серы гетероцикла [130, 131]. Отдельные группы молекулы подвергаются гидратации в водном растворе (например, атом азота, т.к. экранируется метильными группами).

Молекулы существуют в водном растворе в виде отдельных монодисперсных ионов, т.к. гидратная оболочка препятствует образованию димера. В присутствии сильных электролитов подвижные атомы водорода, содержащиеся в молекуле МГ, формируют межмолекулярные связи между неионизированными (или ионизированными) молекулами. Взаимодействие данных молекул формирует мицеллы размером 10 нм, плоскости которых расположены между собой под углом 24° [132-134]. Димеризация начинается с концентрации красителя в растворе 10^{-4} моль/л (28,4 мг/л). Отношение формы МГ в растворе (мономер/димер) зависит от температуры, концентрации МГ,

диспергирующей способности растворителя, состава ионной среды [135]. Таким образом, МГ может сорбироваться лигнином из водного раствора в виде мономерных форм и димерных комплексов (таблицы 4.1 и 4.2).

Таблица 4.1 - Результаты анализа сорбции катионов МГ из водных растворов модифицированными продуктами гидролизного лигнина в статических условиях при 20 °С

Показатель	Продукты на основе гидролизного лигнина (ГЛ)*			
	ГЛ	ГЛ-УК	ГЛ-ВК	ГЛ-ПК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому A_0 , мг/г	132	137	129	120
Удельная поверхность, m^2/g	49,6	51,4	48,1	45,2
* – ГЛ-УК – ацетилованный; ГЛ-ВК – ацилованный валериановой кислотой; ГЛ-ПК – ацилованный пальмитиновой кислотой				

Таблица 4.2 - Результаты анализа сорбции катионов МГ из водных растворов модифицированными продуктами сульфатного лигнина в статических условиях при 20 °С

Показатель	Продукты на основе сульфатного лигнина (СЛ)*			
	СЛ	СЛ-УК	СЛ-ВК	СЛ-ПК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому A_0 , мг/г	132	155	138	118
Удельная поверхность, m^2/g	49,6	58,4	50,3	44,2
* – СЛ-УК – ацетилованный; СЛ-ВК – ацилованный валериановой кислотой; СЛ-ПК – ацилованный пальмитиновой кислотой				

На основании полученных данных следует, что сульфатный и гидролизный лигнин, а также продукты на их основе, обладают относительно высокой адсорбционной активностью по метиленовому голубому. Осветляющая

способность полученных продуктов близка к активным углям марок ОУ-В ($A_0 = 160$ мг/г) и АДУ-В ($A_0 = 170$ мг/г).

Наиболее эффективными сорбентами стали продукты ГЛ-УК и СЛ-УК. Уменьшение адсорбционной активности продуктов модифицирования от уксусной кислоты к пальмитиновой связано с гидрофобностью синтезированных производных лигнина с высшими карбоновыми кислотами, вследствие чего некоторые участки становятся неактивными в отношении сорбции, и доступ крупных органических катионов красителя вглубь материала сильно затруднён.

4.2 Изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к раствору фенола

К основным и особо опасным токсикантам, загрязняющим окружающую среду, относятся фенол и его производные, приводящие к нарушениям функций нервной системы и зачастую являющиеся причиной онкологических заболеваний. Отравление фенолом приводит к резкому кратковременному возбуждению с последующим угнетением, судорогам и параличу дыхания. Повышенное содержание фенола и его производных в воде (в частности, хлорфенола) приводит к ухудшению органолептического показателя (появление специфического запаха и привкуса, ПДК для водоемов санитарно-бытового пользования 0,001 мг/л) (рисунок 4.2) [136].

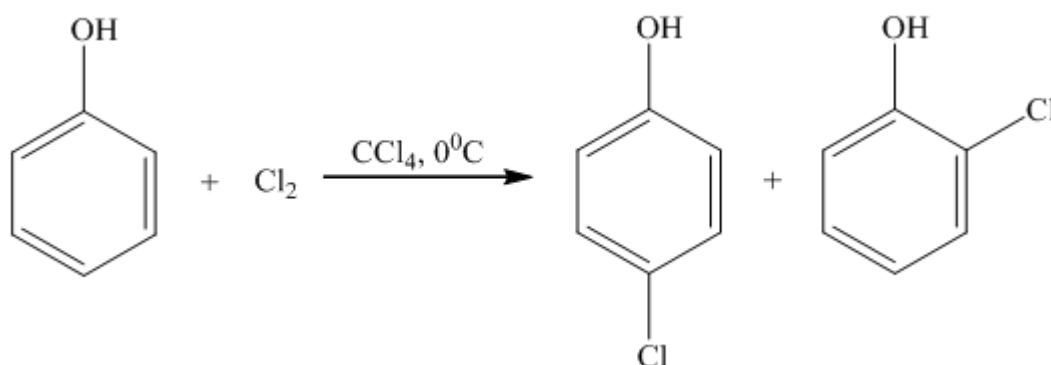


Рисунок 4.2 – Схема образования хлорфенола в процессе водоподготовки

Наиболее эффективными сорбентами при извлечении фенолов из водных растворов являются углеродные адсорбенты [134, 137].

Результаты графического определения адсорбционной емкости представлены в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Адсорбционная активность продуктов химической модификации гидролизного лигнина по фенолу

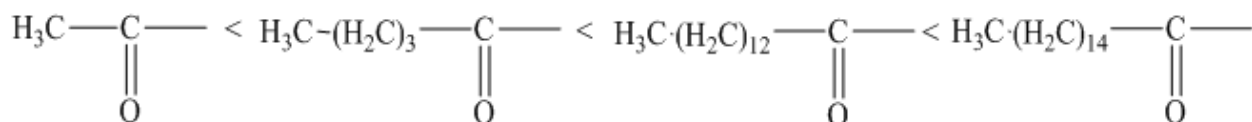
Показатель	Продукты на основе гидролизного лигнина (ГЛ) **				
	ГЛ	ГЛ-УК	ГЛ-ВК	ГЛ-МК	ГЛ-ПК
Адсорбционная активность A_0 , мг/г	27,9	1198,4	1205,2	110,4	6,5
** – ГЛ-УК – ацетилованный; ГЛ-ВК – ацилованный валериановой кислотой; ГЛ-МК – ацилованный миристиновой кислотой; ГЛ-ПК – ацилованный пальмитиновой кислотой					

Таблица 4.4 – Адсорбционная активность продуктов химической модификации сульфатного лигнина по фенолу

Показатель	Продукты на основе сульфатного лигнина (СЛ) **				
	СЛ	СЛ-УК	СЛ-ВК	СЛ-МК	СЛ-ПК
Адсорбционная активность A_0 , мг/г	45,4	4742,8	4005,7	87,6	82
** – СЛ-УК – ацетилованный; СЛ-ВК – ацилованный валериановой кислотой; СЛ-МК – ацилованный миристиновой кислотой; СЛ-ПК – ацилованный пальмитиновой кислотой					

Из данных таблиц 4.3 и 4.4 следует, что наиболее эффективным сорбентом является сульфатный лигнин, ацилованный уксусной и валериановой кислотой, адсорбционная активность которых выше, чем у активных углей марок БАУ-А ($A_0 = 700$ мг/г), СПДК-27МД ($A_0 = 600$ мг/г), АУВ-Аg ($A_0 = 900$ мг/г), АУВ ($A_0 = 1800$ мг/г).

Аналогично адсорбции метиленового голубого адсорбционная активность продуктов модифицирования от уксусной кислоты к пальмитиновой снижается, что может быть связано со стерическими факторами и повышением гидрофобности в ряду ацильных радикалов:



4.3 Изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к ионам Pb^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+}

Основные результаты экспериментов по изучению адсорбции катионов металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} чистыми техническими лигнинами и модифицированными ТЛ из водных растворов в статических условиях при 20 °С представлены в таблице 4.5. Анализ полученных данных позволяет выявить ряд закономерностей.

Таблица 4.5 – Адсорбция ионов металлов химически модифицированными продуктами технических лигнинов

Продукт	Pb^{2+}		Th^{4+}		Cu^{2+}	
	A_0 , мкг/г	E , Дж/моль	A_0 , мкг/г	E , Дж/моль	A_0 , мг/г	E , Дж/моль
СЛ	0,20	2285	1,69	2008	0,08	2413
ГЛ	0,16	1672	2,06	2170	-	-
СЛ+УК+ТХ+ТФУК	0,20	1433	2,52	1448	-	-
ГЛ+УК+ТХ+ТФУК	0,14	1996	-	-	-	-
СЛ+УК+ТХ+толуол	0,23	1783	-	-	0,15	2255
ГЛ+УК+ТХ+толуол	0,16	1139	1,12	2441	0,20	2469
СЛ+ПК+ТХ+толуол	0,17	968	-	-	-	-
ГЛ+ПК+ТХ+толуол	0,04	1704	1,07	2260	0,19	3431

На основании полученных данных можно сделать вывод, что катионы Cu^{2+} адсорбируются несколько лучше, чем другие, что может быть обусловлено ее комплексообразующими свойствами.

Большинство образцов, модифицированных в присутствии H_2SO_4 (в том числе и с высшими карбоновыми кислотами), имеют более высокие значения предельной адсорбции, чем у исходных образцов и образцов, модифицированных в среде ТФУК. Это можно объяснить присутствием вспомогательной сшивки CH_2O матрицы сорбентов. Согласно литературным данным, при обработке лигнина 28 % или концентрированной серной кислотой при температуре от 0 °C до слабого кипения раствора образуется CH_2O , выход которого увеличивается при повышении температуры [138, 139]. Образование CH_2O происходит в результате реакции фрагментации фенилкумарановых и арилглицерин- β -арилэфирных структур лигнина, при этом происходит гетероциклический разрыв β - γ -углеродных связей в фенилпропановых единицах [140]. В связи с этим, можно предположить, что в процессе ацилирования лигнина системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» при условиях 40 °C и времени синтеза 4 ч, образовавшийся CH_2O принимает участие в поликонденсации лигнина, вследствие чего повышается степень сшивки матрицы адсорбента.

Заключение по главе 4

В ходе проведенных исследований установлено, что продукты ацилирования технических лигнинов могут быть использованы в качестве адсорбентов не только ионов поливалентных металлов, но фенола. При этом наибольшей адсорбционной активностью по фенолу обладают продукты ацетилирования сульфатного лигнина ($A = 4,74$ г/г).

Установлено, что с увеличением размера и гидрофобности ацильного радикала сорбционная активность ацилированных лигнинов снижается.

Наибольшей адсорбционной активностью по отношению к ионам Pb^{2+} и Th^{4+} обладает продукт ацилирования сульфатного лигнина системой «уксусная кислота – ТХ – толуол – H_2SO_4 » ($A_0(Pb^{2+}) = 0,23$ мкг/г; $A_0(Th^{4+}) = 2,52$ мкг/г) к ионам Cu^{2+} – продукт взаимодействия гидролизного лигнина с системой «уксусная кислота – ТХ – толуол – H_2SO_4 » ($A_0(Cu^{2+}) = 0,20$ мг/г).

ВЫВОДЫ

1 Проведено исследование возможности использования усовершенствованных ацилирующих систем для переработки техногенных отходов растительного происхождения – технических лигнинов. Установлено, что для получения продуктов ацилирования лигнинов с высокими степенями превращения ОН–групп в ацильные (до 0,96) можно использовать системы: «алифатическая карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота», «алифатическая аминокислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» и «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота».

Квантово-химический расчет и экспериментальные данные показали, что наиболее вероятной является реакция ацилирования хлорангидридом уксусной кислоты алифатических ОН–групп в β - и γ -положении фенилпропановых единиц лигнина.

Установлено, что более реакционно способным является сульфатный лигнин, вследствие менее конденсированной структуры.

2 Физико-химическими методами исследования (ИК-, ЯМР ^{13}C -спектроскопия) доказано замещение ОН–групп лигнина на ацильные. Методом потенциометрического титрования установлено количество прореагировавших ОН-групп и степень превращения, которая варьируется в пределах 0,17-0,96.

С применением теории РРКМ на основании рассчитанных значений $\Delta S^\ddagger$ установлено, что процесс ацилирования технических лигнинов неустойчивым состоянием переходного комплекса, который распадается с образованием продуктов реакции, о чем свидетельствует высокое значение изменения энтропии.

3 Методом термического анализа технических лигнинов и продуктов их ацилирования в диапазоне температур 50-400 °С выявлена большая термическая стабильность исходных лигнинов по сравнению с ацилированными, что связано с процессами конденсации. Обнаружена зависимость эффективной энергии активации E_a от степени превращения ОН-групп в ацильные: наблюдается

снижение устойчивости лигнинов к термоокислительной деструкции с ростом значения степени превращения α , вследствие "разрыхления" надмолекулярной структуры ацильным остатком карбоновой кислоты.

4 Изучена адсорбционная активность лигнинов, ацилированных различными карбоновыми кислотами. Ацилированные технические лигнины могут быть использованы в качестве адсорбентов с адсорбционной активностью по фенолу до 4,74 г/г; ионов Pb^{2+} – 0,23 мкг/г; Cu^{2+} – 0,20 мг/г; Th^{4+} – 2,52 мкг/г.

5 Полученные продукты ацилирования технических лигнинов были использованы в качестве адсорбентов при опытно-промышленном испытании на ООО «Перспектива» (г. Барнаул).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Кретович, В. Л. Основы биохимии растений / В.Л. Кретович. – 5-е изд., - М.: Высш. шк., 1971. - 503 с.
- 2 Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник в 2-х ч. / А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко. — М.: Асе. «Пожнаука», 2004. – 2 ч.
- 3 Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. - 370 с.
- 4 Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегнер. - М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с.
- 5 Закис, Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г.Ф. Закис. - Рига: Зинатне, 1987. - 230 с.
- 6 Argyropoulos, D.S. Lignin / D.S. Argyropoulos, S.B. Menachem // Advances in Biochem. Eng. Biotechnol. - 1997. - Vol. 57. - Pp. 127–158.
- 7 Лозин, Е.В. Применение коллоидных реагентов для повышения нефтеотдачи / Е.В. Лозин, В.Н. Хлебников. – Уфа: Башнипинефть, 2003. - 236 с.
- 8 Сарканен, К.В. Лигнины (структура, свойства и реакции) / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 629 с.
- 9 Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. - СПб.: АТА, 1999. - 312 с.
- 10 Королев, Ю.М. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углефикации / Ю.М. Королев, С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. - 2003. - №3. - С. 13–20.
- 11 Холькин, Ю.И. Технология гидролизных производств: Учеб. для вузов / Ю.И. Холькин. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 486 с.
- 12 Никитин, В.М. Теоретические основы делигнификации / В.М. Никитин. - М.: Лесн. пром-сть, 1981. - 296 с.

13 Карманов, А.П. Топологическая структура макромолекул природного лигнина березы / А.П. Карманов, В.Ю. Беляев, Т.А. Марченко, Л.С. Кочева, Ю.Б. Монаков // Высокомол. соед.- 2002. - Т. 44. № 2. - С. 233–238.

14 Марченко, Т. А. Топологическая структура макромолекул лиственных лигнинов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Марченко Т.А. – Архангельск, 2002. - 18 с.

15 Micic, M. Probing the lignin nanomechanical properties and lignin interactions using the atomic force microscopy / M. Micic, I. Benitez, M. Ruano, M. Mavers, M. Jeremic, K. Radotic, V. Moy, R.M. Leblanc Roger // Chem. Phys. Lett. - 2001. - V. 347. - № 1–3. - P. 41–45.

16 Пен, В.Р. Динамика щелочных и некоторых окислительных способов делигнификации древесины: автореф. дисс. на соиск. учен. степ. док. хим. наук. / Пен Владимир Робертович; СибГТУ. - СПб: [б. и.], 2011. - 22 с.

17 Кузнецов, Б.Н. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Е. Тарабанько // Российский химический журнал. - 2004. - 48 (3). - С. 4–19.

18 Уайз, Л.Э. Химия древесины. Том I / Под ред. Л.Э. Уайза, Э.С. Джана. М.-Л.:Гослесбумиздат, 1959. - 608 с.

19 Оболенская, А.В. Химия лигнина / А.В. Оболенская. — СПб: ЛТА, 1993. — 79 с.

20 Базарнова, Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов / Н.Г. Базарнова. - Барнаул: Изд-во АГУ, 2002. - 50 с.

21 Jahn, E.C. The Chemical Structure of the Constituents of Wood / E.C. Jahn, C.V. Holmberg, C. Schuerch - Chem. In Canada 5. – 1953. - № 4 - p. 35.

22 Богомолов, Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 360 с.

23 Симонова, В.В. Методы утилизации технических лигнинов / В.В. Симонова, Т.Г. Шендрик, Б.Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4. – 2010. - № 3. P. 340-354.

24 Шилина, Ю.А. Получение гидролизного лигнина на основе щепы саксаула черного и определение его физико-химических параметров / Ю.А. Шилина, С.В. Нечипуренко, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев // Сотруд. для реш. пробл. отх.: Материалы V Междунар. конф. - Харьков, 2008. – 340 с.

25 Lin, S.Y. Lignin utilization: potential and challenge / S.Y. Lin // Progress in Biomass Conversion. - 1983. - Vol. 4. - Pp. 31–78.

26 Falkehag, I. Lignin recovery and utilization technologies / I. Falkehag // Int. Symp. on Wood and Pulp. Chem. Raleigh. - 1989. - Vol. 1. - Pp. 107–112.

27 Lindberg, J.J. Modification of lignin / J.J. Lindberg, K. Levon, T. Kuusela // Acta Polymerica. - 1988. - В.с. 39, N1/2. - Pp. 47–50.

28 Glasser, W.G. Lignin: Historical, biological, and material perspectives / eds. by W.G. Glasser, R.A. Northey, T.P. Schultz. - Washington, 1999. - 576 p.

29 Форостян, Ю. Н. Об ингибировании кислотной коррозии гидролизным лигнином и его модификациями / Ю.Н. Форостян // Защита металлов. - 1984. - Т. 20, № 2. - С. 273-274.

30 Форостян, Ю.Н. Способ получения металлопроизводных лигнина / Ю.Н. Форостян, М.Л. Ерофеев, Е.И. Форостян // Патент 44947 Украина. - 2002. UA.

31 Попова, О.В. Синтез фосфорсодержащих лигнинов и их использование для получения новых материалов / О.В. Попова, А.А. Александров, И.Е. Данченко, В.Г. Сойер // Изв. высш. учеб. завед. Химия и химическая технология. - 2002. - Т. 45, № 6. - С. 163–168.

32 Тептерева, Г.А. Взаимодействие лигносульфоната натрия с соединениями железа в различных степенях окисления / Г.А. Тептерева // Экологические системы и приборы. - 2009. - № 2. - С. 50-52.

33 Bronovitskii, V.E. Hydrogenolysis of Willstatter lignin / V.E. Bronovitskii, L.L. Kalinskaya // USSR Author's Certificate. - 1967. - №.14. - Pp. 99-103.

34 Promdej, C. Temperature effect on hydrothermal decomposition of lignin in sub- and supercritical water / C. Promdej, Y. Matsumura // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2011. - Vol. 50. - P.8492-8497.

35 Baklanova, O.N. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin / O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.A. Drozdov, V.K. Duplyakin, N.V. Chesnokov, B.N. Kuznetsov // Carbon. - 2003. - Vol. 42. - Pp. 1793–1800.

36 Zou, Y. Preparation of activated carbons from Chinese coal and hydrolysis lignin / Y. Zou, B.-X. Han // Adsorp. Sci. Technol. - 2001. - Vol. 19. - Pp. 59–72.

37 Strezov, V. Fundamental aspects of biomass carbonization / V. Strezov, M. Patterson, V. Zymala, K. Fisher, T.J. Evans, P.F. Nelson // J. Appl. Pyrolysis. - 2007. - Vol. 79. - Pp. 91–100.

38 Hayashi, J. Fractal dimensions of activated carbon prepared from lignin by chemical activation / J. Hayashi, K. Muroyama, V.C. Gomes, A.P. Watkinson // Carbon. - 2002. - Vol. 40. - Pp. 630–632.

39 Babel, K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption / K. Babel, K. Jurewicz // Carbon. - 2008. - Vol. 46. - Pp. 1948–1956.

40 Иванов, И.П. Исследование термощелочной активации лигнина из соломы пшеницы, строения и свойств получаемых активных углей / И.П. Иванов, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Микова, Н.В. Чесноков // Химия растительного сырья. – 2014. - № 3. - С. 227-234.

41 Хабаров, Ю.Г. Влияние условий нитрозирования лигносульфонатов на синтез магнитоактивного соединения [Текст] / Ю.Г. Хабаров, И.М. Бабкин, В.А. Вешняков // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т. 85, вып. 4. - С. 576-580.

42 Хабаров, Ю.Г. Магнитные жидкости на основе различных типов лигносульфонатов / Ю.Г. Хабаров, И.М. Бабкин, О.С. Бровко, М.С. Яковлев // Химия растительного сырья. - 2013. - № 2. - С. 63-68.

43 Турецкий, Я.М. Применение хлорлигнина при флотации железных руд / Я.М. Турецкий, Н.Н. Шорыгина, Т.В. Изумрудова, Е.Л. Гристан // Гидролизная и лесохим. пром-сть. - 1961. - №8. - С. 10.

44 Лаптанович, И.В. Диоксин в бумажной промышленности / И.В. Лаптанович // Экспресс-информация. Целлюлоза, бумага, картон. Зарубежный опыт. - 1989. - №9. - С. 15–17.

45 Шорыгина, Н.Н. Реакционная способность лигнина / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин. - М.: Лесн. пром-сть, 1976. - 368 с.

46 Гапон, И.И. Способ получения серосодержащего лигнина / И.И. Гапон, М.Н. Раскин, А.М. Казарновский, В.М. Харчевников, Е.Н. Поливода. – Авт. свид. СССР № 933669, 1982. - №21. - С. 106.

47 Гоготов, А. Ф. Применение гидролизного лигнина как полимерной основы для химического обезвреживания полихлоралифатических соединений, [Текст] ил., табл. / А.Ф. Гоготов, В.П. Киселев, Е.Ю. Панасенкова, В.К. Станкевич, А.А. Чайка // Химия растительного сырья, 2014. - № 2. - С. 225-234.

48 Першина, Л.А. Фосфорилирование лигнинов диметилфосфитом / Л. А. Першина, В. П. Васильева, В. П. Жучков // Известия Томского политехнического института [Известия ТПИ]. - 1977. - Т. 214 . - С. 86-90.

49 Першина, Л.А. Способ получения фосфита лигнина / Л.А. Першина, Н.И. Царев. – Авт. свид. СССР 11.90626, 1985.

50 Першина, Л.А. Модификация лигнина смешанными ангидридами алкилфосфористых и карбоновых кислот 1. Взаимодействие лигнинов с монометилацетилфосфитом / Л.А. Першина, Н.И. Царев // Химия растительного сырья. - 1997. - № 1. - С. 39-45.

51 Callow, H.J. Acetylation of wood and method extraction of acetylated lignin / H.J. Callow // Nature. - 1952. - Vol. 23. - №4. - P. 982.

52 Suida, H. Die acetilierung holz und ulmagerung lignine mit acetic acide / H. Suida, H. Titcher // Berichte I. - 1928. - 638. - P. 1490.

53 Першина, Л.А. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина / Л.А. Першина, Н.Г. Базарнова, М.В. Ефанов // Химия растительного сырья. - 1999. - №1. - С. 107–111.

54 Базарнова, Н.Г. Исследование превращений лигнина в процессе ацилирования механохимически активированной древесины осины. 2. Изучение кинетики взаимодействия купроксам-лигнина с уксусным ангидридом / Н.Г. Базарнова, М.В. Ефанов, Л.А. Першина // Химия растительного сырья. - 1999. - №1. - С. 113–117.

55 Базарнова, Н.Г. Химические превращения основных компонентов в древесине в процессах о-алкилирования и этерификации / Н.Г. Базарнова // Химия растительного сырья. - 2001. - № 2. - С. 47–55.

56 Yunqiao, P. Investigation of the photo-oxidative chemistry of acetylated softwood lignin / P. Yunqiao, S. Anderson, L. Lucia, A.J. Ragauskas // Journal of Photochem. and Photobiol. A-chem. - 2004. - V. 163. - No. - P. 215-221.

57 Ohkoshi, M. Characterization of acetylated wood decayed by brown-rot and white-rot fungi / M. Ohkoshi, A. Kato, K. Suzuki, N. Hayashi, M. Ishihara // Journal of Wood Sci. – 1999. - V. 45. - No. 1 - P. 69-75.

58 Tserki, V. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres / V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, C. Panayiotou // Compos. Part A-appl. Sci. and Manuf. – 2005. - V. 36. - No 8. - P. 1110-1118.

59 Sailaja, R.R.N. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin / R. R. N. Sailaja, M. V. Deepthi // Materials & Design – MATER DESIGN. – 2010. - V. 31. - No 9. - P. 4369-4379.

60 Maldhure, A.V. Thermal and structural studies of polypropylene blended with esterified industrial waste lignin / A. V. Maldhure, A. R. Chaudhari, Jayant D. Ekhe //

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – V. 103. - No 2. - P. 625-632. - DOI: 10.1007/s10973-010-1048-6.

61 Gandini, A. Polymers from renewable resources / A. Gandini, eds. By S.L. Aggarwal, S. Russo // Comprehensive Polymer Science. First Supplement. - Oxford. - 1992. - P. 528–573.

62 Hu, T.Q. Chemical modification, properties, and usage of lignin / T.Q. Hu. // N.Y., 2002. - 291 p.

63 Glasser, W.G. Lignin: properties and materials / W.G. Glasser, S. Sakanen. - Toronto, Ontario, ACS symp. Series, 1989. - 397 p.

64 Hatakeyama, H. Possibility of obtaining ecological polymers with the use of plant components / H. Hatakeyama // Petrotech. - 2000. - V. 23. - No 9. - P. 724–730.

65 Bullock, J. Wassrige Farbmittelzubereitung fur den Tintenstrahldruck / J. Bullock, M. Krapp, K. Siemensmeyer // Pat. 10042900. - 2002. - DE.

66 Шашков, И.В. Валковое оборудование и технология непрерывной переработки отходов пленочных термопластов : монография / И.В. Шашков, А.С. Клинков, П.С. Беляев, М.В. Соколов. – Тамбов: Изд-во Тамбовского гос. техн. универ-та, 2012. – 136 с.

67 Kubo, S. Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties / S. Kubo, J.F. Kadla // Chemical Structure, and Blend Behavior Macromolecules. - 2004. - Vol. 37. - P. 6904-6911

68 Cateto C.A. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams / C.A. Cateto, M.F. Barreiro, A.E. Rodrigues, M.N. Belgacem // Industr. & Engineer. Chem. Research. – 2009. – Vol. 48, - № 5.

69 Хмылко, Л.И. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов / Л.И. Хмылко, С.Е. Орехова // Свиридовские чтения. - 2012. - №8. - С. 232-239

70 Розенберг, Л.В. Привитые сополимеры на основе лигносульфоната / Л.В. Розенберг, А.А. Берлин, Р.В. Визгерт // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. - 1972. - № 5. - С. 16–17.

71 Берлин, А.А. Химическое модифицирование лигнина путем привитой полимеризации виниловых мономеров (обзор) / А.А. Берлин // Химия древесины. - 1982. - № 1. - С. 3–24.

72 Chen, R. Graft copolymerization of liginosulfonate with methacrylic acid and acrylate monomers / R. Chen, B.V. Kokta // In Graft Copolymerization Of Lignocellulosic Fibers; Ed. Hon D. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, D.C. - 1982. - Vol. 187. - Pp. 285–299.

73 Jian-fa1, L. Study on graft-copolymerization of grude liginosulfonates with acrylic monomers / L. Jian-fa1, S. Zhan-qian, S. Shi-bin, L. Jin-hong // Chemistry and Industry of Forest Products. - 2004. - Vol. 24. - No 3. - P. 1–6.

74 Mai, C. Chemo-enzymatic synthesis and characterization of graft copolymers from lignin and acrylic compounds / C. Mai, A. Majcherczyk, A. Hüttermann // Enzyme and Microbial Technology. – 2000. - Vol. 27. - No 1–2. - P. 167–175.

75 Бровко, О.С. Привитая радикальная (со)полимеризация водорастворимых производных лигнина с метилакрилатом / О.С. Бровко, К.Г. Боголицын, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, А.С. Аксёнов // Химия растительного сырья. - 2013. - №2. - С. 23-30

76 Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович - М.: Экология, 1991. - 321 с.

77 Коньшин, В.В. Исследование реакции ацилирования лигноцеллюлозных материалов смесью «карбоновая кислота – тионилхлорид - трифторуксусная кислота» / В.В. Коньшин [и др.] // Изв. высш. учеб. завед. Лесной журнал. - 2003. - № 4. - С. 92-98.

78 Ермоленко, В.Н. Некоторые кинетические закономерности взаимодействия лигноцеллюлозного материала с системой «ε-аминокапроновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» / В.Н. Ермоленко, В.В. Коньшин, Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис // Лесной и химический комплексы:

проблемы и решения: Сб. тр. всерос. науч.-практич. конф. – Красноярск: Изд-во Сибирского гос. технол. ун-та, 2009. – Т.3. – С. 334-339.

79 Соколова, А. А. Определение первичных гидроксильных групп в лигнине. — В кн.: Современные методы исследования в химии лигнина / А.А. Соколова, Д.П. Мосеева, Л.А. Семакова - Архангельск, 1970. - С. 147—150.

80 Сысков, К. И., Кухаренко Т. А. Определение конститутивных групп в углях и их составных частях сорбционным способом / К.И. Сысков, Т.А. Кухаренко — Завод. лаб., 1947. - т. 13, № 1. - С. 25—28.

81 Закис, Г.Ф. Методы определения функциональных групп лигнина / Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Телышева. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.

82 Чемерис, М.М. Получение сложных эфиров целлюлозы из ацилированной древесины. 2. Получение сложных эфиров целлюлозы их ацилированной древесины / М.М. Чемерис [и др.] // Изв. высш. учеб. завед. Лесной журнал. - 1998. - № 6. - С. 63-67.

83 Казицина, Л.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. - М.: Изд-во Московского университета, 1979. - 240 с.

84 Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил. - М.: Мир, 1977. – 590 с.

85 Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р.Г. Жбанков. - Минск: Наука и техника, 1964. – 338 с.

86 Sun, X.-F. Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw X.-F. Sun, R. Sun, P. Fowler, M.S. Baird // J. Agric. Food Chem. – 2005 – № 53. – Pp. 860-870.

87 Galkin, S. Characterisation of milled wood lignin from reed canary grass (*Phalaris arundinacea*) // S. Galkin, E. Ammalahti, I. Kilpelainen, G. Brunow, A. Hatakka // Holzforschung. – 1997. – № 51. – Pp. 130-134.

88 Vazquez, G. FTIR, H-1 and C-13 NMR characterization of acetosolubilized pine and eucalyptus lignins / G. Vazquez, G. Antorrena, J. Gonzalez, S. Freire // *Holzforschung*. – 1997. – № 51. – Pp. 158-166.

89 Усманов, Т.И. Сравнительное исследование методом ЯМР - спектроскопии распределения заместителей в ацетатах целлюлозы, полученных различными способами. 2. Спектроскопия ЯМР ^{13}C / Т.И. Усманов, Р.Т. Сулейманова, У.Г. Каримова, Ю.Т. Ташпунатов // *Химия древесины*. - 1987. - № 5. - С. 81-87.

90 Gagnaire, D.Y. Attribution des signaux de resonance magnetic nucleaire ^{13}C de disaccharides perasetules dans la serie du D – glucose / D.Y. Gagnaire, F.R. Taravel, M.R. Vignon // *Carbohydr. Res.* - 1976. - Vol. 51. - No 2. - P. 157-168.

91 Dorman, D.E. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 spectra of some pentose and hexose aldopyranoses / D.E. Dorman, I.D. Roberts // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1970. - Vol. 92. - No 5. - P. 1355-1361.

92 Zeng, J. Quantification of wheat straw lignin structure by comprehensive NMR analysis / J. Zeng, G.L. Helms, X. Gao, S. Chen // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2013. – Vol. 61. – No 46. – P. 10848-10857.

93 Capanema, E. A. A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy // E.A. Capanema, M.Y. Balakshin, J.F. Kadla // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – Vol. 52. – P. 1850-1860.

94 Capanema, E. A. Quantitative characterization of a hardwood milled wood lignin by nuclear magnetic resonance spectroscopy / E.A. Capanema, M.Y. Balakshin, J.F. Kadla // *J. Agric. Food Chem.* – 2005. – Vol. 53. – P. 9639-9649.

95 Ralph, J. NMR of lignins. In *Lignin and Lignans* / J. Ralph, L. Landucci // CRC Press: Boca Raton, FL. – 2010. – P. 137-243.

96 Balakshin, M. Quantification of lignin carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy / M. Balakshin, E. Capanema, H. Gracz, H. Chang, H. Jameel // *Planta*. – 2011. – № 233. – P. 1097-1110.

- 97 Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 220 с.
- 98 Пен, Р.З. Кинетика делигнификации древесины / Р.З. Пен, В.Р. Пен. – Красноярск, СибГТУ, 1998. - 200 с.
- 99 Granovsky, A. A. Introduction to the Firefly [Electronic resource] / A. A. Granovsky. – Electronic text data. – Liverpool, 1994-2011. – Mode of access: [www: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html). – Title from screen.
- 100 Schmidt, M.W. PC GAMESS / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – P. 1347-1363.
- 101 Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е.В. Бутырская. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
- 102 Установка для дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) “Термоскан-2” (USB, ТГА модификация). Краткое описание и инструкция по эксплуатации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.granat-e.ru/thermoscan-2.html
- 103 Пименова, Л.Н. Термография: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Л.Н. Пименова. – Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та, 2005. - 19 с.
- 104 Лоскутов, С.Р. Модификация технических лигнинов карбоновыми кислотами / С.Р. Лоскутов, О.А. Шапченкова, А.А. Анискина // Сибирский лесной журнал – 2015. - № 6. - С. 17-30.
- 105 Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
- 106 Утгоф, С.С. Исследование эффективности использования уплотненной древесины мягких лиственных пород для производства изделий из древесины с улучшенными эксплуатационными свойствами / С.С. Утгоф, Л.В. Игнатович // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития. – Гродно, 2013. – С. 143–147.

107 Мусько, Н.П. Исследование процесса ацилирования древесины в среде трифторуксусной кислоты: автореф. дисс. канд. хим. наук / Мусько Нина Павловна. - Красноярск, 1999. – 19 с.

108 Белецкая, М.Г. The Formation of Adsorption Properties of Nanoporous Materials by Thermochemical Activation / М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2014. - Vol. 40. - No 7. - P.717-721.

109 МРТУ № 6-16-1003-67. Активные угли. Методы испытаний. Метод определения сорбционной активности по йоду.

110 ASTM D 1510-13. Standard Test Method for Carbon Black—Iodine Adsorption Number. - Intr. 1998. - PA, USA.: ASTM Intern., 2013. – 28 p.

111 Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х.Кинле, Э.Бадер; Пер. с нем. Т. Б. Сергеевой. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1984. – 215 с.

112 Парфит, Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел [Текст] / Г.Парфит, К. Рочестер. – М.: Мир, 1986. - 488 с.

113 Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

114 ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 22 с.

115 Исаева, Л.Н. Адсорбция фенола химически активированным бурым углем / Л.Н. Исаева, В.В. Симонова, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Изд-во Донецкого национал. технич. ун-та. Серия: Химия и хим. технол. - 2009. - Вып. 12 (№144). - С.122-127.

116 ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 5 с.

117 ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 4 с.

118 ГОСТ 23862.31-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения тория и празеодима [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 16 с.

119 Соловцова, О.В. Влияние структуры полимеров на основе хитозана и целлюлозы на их адсорбционные свойства: автореф. дис. на соиск. степ. канд. хим. наук / Соловцова О.В.. – М., 2009. – 18 с.

120 Закис, Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина / Г.Ф. Закис. – Рига: Зинатне, 1980. – 288 с.

121 Rabinovich, M.L. Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: What can be learned from the history? / M.L. Rabinovich // The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference (NWBC-2009). - Helsinki. - 2009. - Pp. 111-120.

122 Шабалин, В.Г. Некоторые кинетические закономерности реакции ацилирования древесины уксусной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК / В.Г. Шабалин, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис // Изв. высш. учеб. завед. Лесной журнал. – 2004. - № 14. - С. 81-85.

123 Ефрюшин, Д.Д. Ацелирование сульфатного лигнина и древесины осины системой "уксусная кислота - тионилхлорид - трифторуксусная кислота" / Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин, В.Ю. Зонова и др. // Ползуновский вестник. - Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. - № 1. - С. 200-203.

124 Ефрюшин, Д.Д. Ацилирование технических лигнинов системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – серная кислота» в среде толуола / Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин // Материалы X Междунар. науч.-практ. конф. «Наука и инновации - 2014». Вып. 10. Математика. Физика. Новые информ. технол. Строит-во и архитект. Химия и хим. технол.: Пржемысл. Nauka i studia. – с. 61-63.

125 Ефрюшин, Д.Д. Модификация технических лигнинов карбоновыми кислотами / Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин, А.В. Протопопов, А.А. Беушев // Химия природ. соед. – 2015. - № 5. - С. 863-864.

126 Efryushin, D.D. Modification of technical lignins by carboxylic acids / D.D. Efryushin, V.V. Konshin, A.V. Protopopov, A.A. Beushev // Chemistry of Natural Compounds. - 2015. - Vol. 51. - No 5. - P. 1007-1008.

127 Протопопов, А.В. Химическая модификация лигнина аминокислотами / А.В. Протопопов, Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин, М.В. Клевцова // Химия природных соединений. – 2015. - № 5. - С. 800-802.

128 Efryushin, D.D. Chemical modification of lignins by amino acids / D.D. Efryushin, V.V. Konshin, A.V. Protopopov, M.V. Klevtcova // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. - Vol. 51. - No 5. - pp. 934-936.

129 Szczurek, A. Bimodal activated carbons derived from resorcinol-formaldehyde cryogels / A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // Science And Technology Of Advanced materials. – 2011. – V. 12. – No 3. – P. 1-12.

130 Анисимова, Н.А. Идентификация органических соединений / Н.А. Анисимова. - Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. - 95 с.

131 Цитович, И.К. Аналитическая химия: учебное пособие / И.К. Цитович. - М.: Колос, 1982. - 320 с.

132 Джайлс, Ч. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни, Я. Ликлема, Дж. Лэйн, Г. Парфит, Г. Рендалл, К. Рочестер, Г. Флир, Ф. Хесселинк, Д. Хоу; под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. - М.: Мир, 1986. – 488 с.

133 Иванова, С.З. Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина / С.З. Иванова, Т.Е. Федорова, Н.В. Иванова, С.В. Федоров, Л.А. Остроухова, В.А. Малков, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья. - 2002. - №4. - С. 1-15.

134 Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. - Л.: Химия, 1990. - 256 с.

135 Семенов, В.В. Гидрофобизация древесно-стружечных и древесноволокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями / В.В. Семенов // Химия растительного сырья. - 2009. - № 4. - С. 177-181.

136 Тимощук, И.В. Влияние качества воды на товароведческие свойства напитков / И.В. Тимощук, Т.А. Краснова, Т.А. Туманова // Пиво и напитки. – 2010. - №1. – С. 28-30.

137 Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

138 Каблов, В.Ф. Проблема сбора нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах / В.Ф. Каблов, Ю.П. Иощенко // Фундаментальные исследования. - 2004. - № 6. - С. 64-65.

139 Kilislioglu, A. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin / A. Kilislioglu, B. Bilgin // Appl. Radiat. Isotopes. - 2003. - Vol. 50. - P. 155.

140 Сироткина, Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - № 13. - С. 359-377.

Приложение А

Общество с ограниченной ответственностью «Перспектива»

Юридический адрес: 656043, г. Барнаул, ул. Короленко, 123

Почтовый адрес: 656043, г. Барнаул, ул. Короленко, 123

Телефон: 8 (3852) 22-26-03

ИНН 2225152687, КПП 222501001, ОГРН 1142225013215

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Ефрюшина Данила Дементьевича

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы «Химическая модификация технических лигнинов различными ацилирующими системами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, были апробированы в условиях производства ООО «Перспектива» (г. Барнаул).

Опытные данные подтвердили, что технические лигнины, химически модифицированные различными карбоновыми кислотами, обладают высокой адсорбционной активностью по отношению к органическим веществам и ионам поливалентных металлов.

Полученные по результатам диссертационной работы материалы могут применяться в качестве адсорбентов для извлечения из сточных вод фенола и его производных, катионных красителей, ионов поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}).

Предприятие рассматривает возможность внедрения результатов диссертационной работы для очистки сточных вод при производстве красок, лаков, сухих строительных смесей.

Директор ООО «Перспектива», к.х.н.

Беушев А.А.



Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И.И. ПОЛЗУНОВА» (АлтГТУ)

«01» 12 2016 г. Барнаул № Ф-384

В соответствии с требованиями Федерального закона «О коммерческой тайне» от 29.07.2004 № 98-ФЗ, части четвертой Гражданского кодекса Российской Федерации, введенной с 01.01.2008 Федеральным законом от 18.12.2006 № 231-ФЗ, на основании Положения об интеллектуальной собственности АлтГТУ, версия 1.0, введенного с 30.03.2016 решением Научно-технического совета АлтГТУ от 13.01.2016, протокол № 1, Положения об организации и соблюдении условий, обеспечивающих конфиденциальность сведений, составляющих секреты производства или коммерческую тайну АлтГТУ, утвержденного приказом ректора от 03.04.2002 № Д-35, и Положения о порядке и соблюдении условий по обеспечению режима коммерческой тайны в отношении сведений о результатах интеллектуальной деятельности, составляющих секреты производства (ноу-хау) АлтГТУ, версия 2.0, введенного с 01.12.2014 решением Научно-технического совета АлтГТУ от 13.11.2014, протокол № 6, в целях обеспечения исключительного права федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» на результат интеллектуальной деятельности «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» п р и к а з ы в а ю:

1. Признать сведения о результате интеллектуальной деятельности «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов», содержащиеся в материалах описания на бумажном носителе, в качестве секрета производства (ноу-хау) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

2. Ввести в отношении сведений о результате интеллектуальной деятельности «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» режим коммерческой тайны в соответствии с приложениями 1, 2, 3, 4.

3. Установить срок действия исключительного права федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» на секрет производства (ноу-хау) «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» с даты утверждения настоящего приказа до 31.12.2019 г.

4. Главному бухгалтеру с соблюдением законодательно установленных требований и положений по бухгалтерскому учету принять к бухгалтерскому учету права на секрет производства (ноу-хау) «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» в качестве нематериального актива.

5. Утвердить стоимость секрета производства (ноу-хау) «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов» в размере 7500 рублей.

6. Начальнику отдела интеллектуальной и промышленной собственности обеспечить хранение и учет сведений о результате интеллектуальной деятельности, составляющем секрет производства (ноу-хау) «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов».

Проректор по НИР

В.А. Федоров

В.А. Федоров

Согласовано:

Главный
бухгалтер

Т.С. Шутенко
Т.С. Шутенко

Начальник
юридического отдела

А.С. Мельник
А.С. Мельник

Начальник ОИПС

А.Н. Коржавина
А.Н. Коржавина (иниц.)

Начальник общего отдела

Е.В. Садовая
Е.В. Садовая

КОПИЯ ВЕРНА
Документовед ОО И.А. Климова



Приложение 2
к приказу № Д-384
от «01» декабря 2016 г.

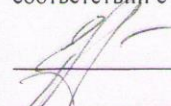
ОБЯЗАТЕЛЬСТВО
о неразглашении информации, составляющей
коммерческую тайну
в отношении секрета производства (ноу-хау)
«Способ получения углеродсодержащих
адсорбентов на основе технических лигнинов»

Я, Ефрюшин Данил Дементьевич, являющийся работником ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», в период трудовых отношений с вузом и в течение двух лет после окончания срока действия исключительного права на секрет производства (ноу-хау) добровольно принимаю на себя нижеследующие обязательства.

1. Не разглашать сведения, составляющие коммерческую тайну, которые мне будут доверены или станут известны по работе.
2. Не передавать третьим лицам и не раскрывать публично сведения, составляющие коммерческую тайну вуза.
3. Выполнять относящиеся ко мне требования приказов, инструкций и положений по обеспечению сохранности коммерческой тайны вуза.
4. В случае попытки посторонних лиц получить от меня сведения о коммерческой тайне предприятия немедленно сообщить проректору по НИР, а в его отсутствие лицу, его заменяющему.
5. Сохранять коммерческую тайну тех юридических лиц, с которыми ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» поддерживает деловое сотрудничество.
6. Не использовать знание коммерческой тайны ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» для занятий любой деятельностью, которая в качестве конкурентного действия может нанести ущерб вузу.
7. В случае моего увольнения все носители коммерческой тайны вуза (рукописи, черновики, диски, распечатки на принтерах и пр.), которые находились в моем распоряжении в связи с выполнением мною служебных обязанностей во время работы в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», передать проректору по НИР.
8. Об утрате или недостатке носителей коммерческой тайны, удостоверений, пропусков, ключей от сейфов, металлических шкафов, печатей и о других фактах, которые могут привести к разглашению коммерческой тайны ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», а также о причинах и условиях возможной утечки сведений сообщать ректору.

Я предупрежден, что в случае невыполнения любого из пунктов 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 настоящего обязательства могу быть уволен из вуза. Работодателем мне разъяснены соответствующие положения по обеспечению сохранности коммерческой тайны в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», и один экземпляр этого документа мною получен.

Мне известно, что нарушения этих положений может повлечь ответственность в соответствии с законодательством РФ.

 / Д.Д. Ефрюшин

«01» 12 2016 г.

Администрация вуза подтверждает, что данные Вами обязательства не ограничивают Ваших прав на интеллектуальную собственность. Об окончании срока действия обязательства администрация предприятия уведомит Вас.

Проректор по НИР



В.А. Федоров

12 2016 г.

Приложение 4
к приказу № 2-384
от «01» декабря 2016 г.

СПИСОК
сотрудников ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный технический университет им.
И.И. Ползунова» и других лиц, имеющих
доступ к сведениям о ноу-хау «Способ
получения углеродсодержащих адсорбентов на
основе технических лигнинов»

1. Ефрюшин Данил Дементьевич. Кафедра химической технологии (ХТ) Института биотехнологии, пищевой и химической инженерии (ИнБиоХим);
2. Шуткина Дарья Александровна. Студент группы ХТ-41 кафедры химической технологии (ХТ) Института биотехнологии, пищевой и химической инженерии (ИнБиоХим);
3. Коньшин Вадим Владимирович. Кафедра химической технологии (ХТ) Института биотехнологии, пищевой и химической инженерии (ИнБиоХим).

Проректор по НИР



В.А. Федоров