

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики

А.И. Смирнова

Е.Ю. Демьянцева

**ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИМЕРОВ
ЛИГНИНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА. ПЕРЕРАБОТКА**

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2021

УДК 678(075)

ББК 35.77я7

С506

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД А.Б. Дягилева;
кандидат технических наук, доцент кафедры экологии промышленных зон и акваторий СПбГМТУ Т.Н. Алексеева

Смирнова А.И., Демьянцева Е.Ю.

С506 Переработка и применение полимеров. Лигнины: Получение. Свойства. Переработка: учеб. пособие / А.И. Смирнова, Е.Ю. Демьянцева. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 98 с.
ISBN 978-5-91646-251-7

Учебное пособие написано в соответствии с программой и учебным планом дисциплины «Переработка и применение полимеров» для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология». Настоящее пособие содержит информацию о структуре, видах, свойствах и химических реакциях лигнина, также рассмотрены гидролитические превращения лигнина и полисахаридов, озонлиз лигнина, реакции восстановления, процессы с участием нуклеофильных реагентов, используемых в технологических процессах ЦБП.

УДК 678(075)

ББК 35.77я7

ISBN 978-5-91646-251-7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2021

© Смирнова А.И., Демьянцева Е.Ю., 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ПЕРИОДЫ ОТКРЫТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛИГНИНА....	6
2. ЛИГНИН. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	15
3. ПРЕПАРАТЫ ЛИГНИНА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	18
4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГНИНА	20
4.1. Извлечение лигнина спиртами в присутствии кислых катализаторов. .	25
4.2. Извлечение лигнина диоксаном.	26
4.3. Извлечение фенолами.	26
4.4. Извлечение лигнина меркаптосоединениями.....	27
4.5. Извлечение лигнина органическими кислотами.	27
4.6. Извлечение лигнина гидротропными растворами.	27
4.7. Извлечение лигнина диметилсульфоксидом (ДМСО).....	28
4.8. Извлечение лигнина растворителями после размола древесной муки – получение препаратов нативного лигнина.	29
4.9. Извлечение растворителями после разрушения структуры древесины ультразвуком.	30
4.10. Извлечение лигнина неорганическими реагентами.	31
4.11. Извлечение лигнина растворением в кислых неорганических реагентах.	31
5. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ	32
6. СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ ЛИГНИНА	33
7. БИОСИНТЕЗ ЛИГНИНА	36
7.1. Синтез мономерных предшественников лигнина	36
7.2. Синтез макромолекул лигнина.....	37

7.3. Важнейшие димерные структуры лигнина (дилигнолы).....	39
7.4. Функциональные группы лигнина.....	41
8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА	48
8.2. Хлорирование лигнина.....	52
8.3. Хлорирование лигносульфоновых кислот.....	59
8.4. Хлорирование щелочного сульфатного лигнина	60
8.5. Нитрование лигнина	60
8.6. Окисление лигнина диоксидом хлора.....	65
8.7. Окисление лигнина пероксидом водорода и кислородом	72
9. ТЕХНИЧЕСКИЕ ЛИГНИНЫ	79
10. ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ	86
11. ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ.....	94
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	96

ВВЕДЕНИЕ

«Переработка и применение полимеров» является важнейшей учебной дисциплиной, дающей студентам знания об одном из самых распространенных биополимеров в природе – лигнине. Его содержание в древесине составляет около 14-38 % по массе в зависимости от вида и условий произрастания дерева. Благодаря лигнину древесина имеет присущие ей механические свойства: лигнин можно сравнить с «наполнителем», «матрицей», «бетоном», а волокна целлюлозы - с «армирующей конструкцией». Лигнин выполняет важную защитную функцию древесины, предотвращая поражение разрушающими древесиной грибами. Структура лигнина представляет собой сложную, нерегулярную, разветвленную пространственную сетку, составленную из трех основных фрагментов – остатков конеферилового, сирингилового и синапового спиртов. Приблизительная брутто формула лигнина - $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$.

Лигнин является ценным сырьем для химической и биотехнологической промышленности. Ведутся активные исследования по созданию новых материалов на основе лигнина. Представляется необходимым установление основных этапов в открытии и исследовании свойств лигнина, развитии химии лигнина с целью прогнозирования развития этого направления в будущем и помощи исследователям в поиске необходимой информации по данному направлению.

В настоящее пособие включены общие сведения о лигнине, методах его выделения из растительной и древесной ткани, рассмотрены структуры мономерных и димерных фрагментов, биосинтез, схема строения лигнина по Фрейденбергу, функциональный состав и некоторые наиболее важные химические реакции лигнина, в частности, с окислителями – отбельными и активирующими реагентами, проанализированы экологические проблемы, связанные с использованием технологий, включающих эти химические реакции.

1. ПЕРИОДЫ ОТКРЫТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛИГНИНА

Изучение химии лигнина началось более ста лет назад. Надо отметить, что история этого вещества неразрывно связана с историей целлюлозы. Выделяют восемь периодов в истории изучения этого соединения.

Первый период: 1838–1874 гг. Французский исследователь Пейн (Payen) в 1838 г., обработав древесину азотной кислотой и концентрированной щелочью, а затем – этанолом и диэтиловым эфиром, обнаружил нерастворимый остаток, который назвал целлюлозой. Растворившееся вещество получило название «инкрустант» (incrustant), которому позже, в 1857 г. Шульцем (Schultz) было дано наименование «лигнин», что в переводе с латыни означает «дерево». Сразу же после открытия этот биополимер стал рассматриваться как побочный продукт при получении целлюлозы из древесины. Ученые всячески пытались очистить сырье от лигнина. Предпринимались даже попытки культивирования древесных пород растений с низким содержанием этого полимера. Пейн проводил опыты по растворению лигнина в кислотах и щелочах. Ученому так и не удалось выделить лигнин, однако он получил серию препаратов, содержащих целлюлозу и инкрустирующий материал в различных соотношениях. Изучением лигнина занимались многие ученые. Так, Фреми (Fremy), соотечественник Пейна, выдвинул гипотезу, согласно которой древесина состоит из трех основных компонентов: лигнинных, инкрустирующих и целлюлозных веществ. Начало расшифровки химической структуры лигнина относится к 1866 г. В это время Эрдман (Erdman) обработал еловую древесину сначала горячей уксусной кислотой, а затем произвел экстракцию спиртом и эфиром, получив однородное, как он считал вещество, названное им «гликолигнозой».

Это соединение было нерастворимо во всех обычных растворителях и в медноаммиачном растворе. С разбавленной азотной кислотой гликолигноза

давала целлюлозу, с кипящей соляной кислотой получался раствор глюкозы. При сплавлении с едким кали были получены пирокатехин, протокатеховая и янтарная кислоты. Как тогда было известно, чистая целлюлоза при аналогичной обработке не давала ароматических производных. Ученый сделал вывод, что нецеллюлозный компонент древесины имеет бензольную структуру. В настоящее время ароматический характер лигнина считается доказанным. В этом же году Тилман (Tilghman) получил патент на производство очищенной от лигнина целлюлозы. Для очистки использовался горячий водный раствор серной кислоты и бисульфиты кальция.

Второй период: 1875–1899 гг. В 1875 г. Тиманн (Tiemann) и Мендельсон (Mendelsohn) выделили кониферин, гликозид кониферина, конифериловый спирт из камбиального слоя. Расшифровка структуры этих соединений дала новые сведения о структуре лигнина. В 1878 г. Визнер (Wiesner) сообщил, что древесина и другие лигнифицированные материалы при обработке их флороглюцином и соляной кислотой дают интенсивное пурпурно-красное окрашивание, которого не наблюдается в опытах с чистой целлюлозой. Был сделан вывод, что это свойство присуще лигнину. В 1897 г. Класон (Klason) предположил, что лигнин является структурным родственником кониферилового спирта, который является ароматическим соединением. Цветную реакцию Визнера на лигнин подробно изучил Адлер. Он со своими сотрудниками сравнивал окраску, образуемую флороглюцином – соляной кислотой с конифериловым альдегидом, с окраской, образуемой лигнином. Ученый пришел к выводу, что окраска, образуемая природным лигнином, может вызываться группой кониферилового альдегида в молекуле лигнина. В настоящее время эта цветная реакция используется для качественного распознавания лигнина в растительных тканях.

Третий период: 1900–1924 гг. В этот период знания о строении лигнина расширяются. В 1904 г. Графе (Grafe) нагреванием лигнина в щелочном растворе получил некоторое количество кониферина, ванилина,

метилфурфуола и пирокатехина, которые, по его мнению, образовались из лигнина. В 1908 г. Класон сделал предположение о том, что лигнин имеет макромолекулярную структуру. В этом же году Класон разработал метод аналитического определения лигнина в древесине. Метод получил название сернокислого. В 1917 г. Класон сообщает, что лигнин состоит из молекул кониферилового спирта, соединенных между собой эфирными связями. В 1921 г. Винсволд (Winsvold) и Хойзер (Heuser) получили щавелевую кислоту как продукт реакции лигнина и едкого кали. В 1924 г. Хойзер и Герман (Hermann) в процессе реакции гидроксида калия с лигнином и лигносульфонатами получили пирокатехин и протокатеховую кислоту. Выход продуктов этой реакции был выше 28 %, поэтому исследователи сделали вывод, что атом водорода в ароматическом ядре лигнина в 1, 3 и 4 положениях замещен гидроксильными группами. В этом же году Бьоркман (Bjorkman) сообщил, что при нагревании лигнина с 12%-й соляной кислотой выделяются летучие альдегиды.

Четвертый период: 1925–1949 гг. Этот период в истории изучения лигнина характеризуется бурной исследовательской деятельностью, получением важных результатов. Выделяют три подхода при изучении структуры лигнина: методы, направленные на разложение лигнина с целью получения продуктов, по которым можно было бы судить о структуре самого биополимера; изучение биосинтеза лигнина; спектроскопические исследования.

Изучение биосинтеза лигнина. Все попытки выделить химическими средствами димерные и олигомерные продукты разложения лигнина, пригодные для выяснения закономерностей образования связей между структурными звеньями лигнина, оставались безуспешными. Поэтому исследователи химии лигнина направили свои усилия на изучение биосинтеза. Они надеялись выделить промежуточные продукты с низким молекулярным весом, а затем, изучив их структуру, получить данные о

природе и сочетании структурных звеньев в молекуле лигнина.

В 1934 г. Бояркин А.Н. на основе своих экспериментов предположил, что существует два разных типа лигнина: «лигнин Ф» и «лигнин М». Кроме этого, исследователь выделил оба эти типа. Важную роль в развитии современной химии лигнина сыграли модельные соединения. Начало применению метода моделирования в химии лигнина было положено в сороковых годах XX века классическими работами Гибберта (Hibbert), Фрейденберга (Freudenberg) и Критцля (Kritcl), которые синтезировали многие из ранее не описанных в литературе соединений фенилпропанового ряда. Фрейденберг предполагал, что лигнин образуется путем дегидрирования молекул кониферилового спирта, кроме того, лигнин – это гетерополимер, мономеры которого связаны эфирными и углерод-углеродными связями. В 1939 г. Фрейденберг опубликовал первые работы, посвященные биосинтезу лигнина. Исследователю удалось синтезировать лигнин путем окисления кониферилового спирта грибными лакказами и пероксидазой хрена. Термин «лигнификация» означает биосинтез лигнина в природе.

Интересные выводы сделала Манская С.М. Она предположила, что лигнификация – это сложный процесс полимеризации ароматических веществ в камбиальной зоне, в котором большую роль играют энзиматические системы окисления – восстановления. В камбиальном слое существует равновесие между процессами окисления и восстановления. Когда камбиальные клетки отмирают, равновесие сдвигается в сторону процессов окисления и при этом откладываются продукты окисления фенолов в виде лигнина. Синтетический лигнин был получен Манской С.М. в 1948 г. при окислении кониферилового спирта пероксидазой хрена. Фактически она повторила опыт Фрейденберга. Зигель установил, что фенилпропановые соединения являются структурными единицами лигнина.

Разложение лигнина. В 1935 г. Ван Беккум (Van Beekum) и Риттер

(Ritter) получили растительную ткань свободную от лигнина, которую назвали холоцеллюлозой. В 1939 г. Браунс (Brauns) извлек из древесины 95%-м этиловым спиртом вещество, получившее название «нативный» лигнин, или лигнин Браунса. В настоящее время многие исследователи полагают, что лигнин Браунса представляет собой смесь лигнинов с низким молекулярным весом. В 1939 г. Фрейденберг подверг окислению нитробензолом лигнин хвойных растений, в результате чего получил ванилин. В 1940 г. Фрейденберг и Энглер (Engler) подвергли окислению нитробензолом лигнин в щелочной среде и получили выход ванилина 25 %, а также получили различные соединения ароматической природы. В этом же году уже другие исследователи – Лотч, Планкенхорн и Клинк (Lautsch, Plankenhorn, Klink) – подвергли окислению лигнин кислородом воздуха в присутствии катализатора – оксида меди, выход ванилина составил 10 %. Важные сведения о структуре лигнина были получены в ходе экспериментов, проведенных в 1938–1941 гг. В 1938 г. Харрис (Harris) и Адкинс (Adkins) подвергали лигнин гидрогенолизу (деструктивному гидрированию под давлением) раствором диоксана с использованием катализатора - никеля Ренея.

В 1941 г. Кук (Cooke), Маккарти (McCarthy) и Хибберт (Hibbert) повторили этот эксперимент, получив в результате низкомолекулярные производные пропилциклогексана. Эти данные указывали на строение углеродного скелета лигнина. В 1947 г. Ричи (Richie) и Первс (Purves) окисляли древесину водным раствором периодата натрия и получили препарат периодата лигнина. Полученное вещество на 86–96 % состояло из лигнина Класона, оно было нерастворимо в органических растворителях даже при температуре кипения.

Спектроскопические методы. Начало изучения физической химии лигнина относится к 1920–м гг. XX века. В литературе описан УФ - спектроскопический метод определения лигнина, основанный на измерении

поглощения при 230 нм хлоритного щелока после проведения делигнификации с использованием в качестве стандарта кониферилового спирта. В настоящее время используются модифицированные методы классической УФ – спектроскопии, такие как дифференциальная и производная спектроскопии. Предпринимались попытки количественного определения лигнина по ИК – спектрам. Использовалась также спектроскопия ЯМР. Последний метод признан самым информативным при исследовании структуры лигнина. В 1920–х гг. Штаудингер (Staudinger) предположил, что цепи полимеров связаны между собой ковалентными связями. В 1949 г. Эрдман на основании УФ – спектров лигнина еще раз подтвердил ароматическую структуру полимера. В этом же году Ланге (Lange) и Эрдман подтвердили предположение Класона, сделанное более пятидесяти лет назад о том, что лигнин голосемянных растений образуется при конденсации кониферилового альдегида.

Пятый период: 1950–1974 гг. 1950–1960 гг. – в эти годы были проведены многочисленные исследования с применением меченых соединений с радиоактивным углеродом, было выяснено, что предшественниками всех лигнинов являются *p* – гидроксикоричные спирты: *p* – кумаровый, конифериловый и синаповый. В 1955 г. Браун (Brown) и Нейш (Neish), в 1957 г. Хигучи (Higuchi), в 1960 г. Кратцл (Kratzl), в 1960 году Хиллис (Hillis) изучали биосинтез лигнина. Результаты их исследований: биосинтез лигнина начинается с образования глюкозы при фотосинтезе, глюкоза превращается в шикимовую кислоту – важнейшее промежуточное соединение в так называемом пути шикимовой кислоты, в качестве конечных соединений на этом пути образуются две ароматические аминокислоты: L – фенилаланин и L – тирозин, данные аминокислоты служат исходными веществами для ферментативного синтеза фенилпропаноидных соединений, который приводит через активированные производные коричной кислоты к трем коричным спиртам. В 1955 г. Гардон

(Gardon) и Мейсон (Mason) обнаружили, что сульфированный лигнин становится более гидрофильным, волокна его набухают, а также он приобретает адсорбционные свойства. В настоящее время выпускается медицинский препарат – полифепан, у которого используют высокую адсорбционную способность по отношению к различным микроорганизмам.

В 1960 г. Горинг (Goring), изучая полимерные свойства лигнина, сообщил, что частицы сильно разветвленных полимеров в растворе имеют сферическую форму, в 1965 г. исследователь выявил, что присутствие воды снижает температуру стеклования лигнина. В 1968 г. Горинг формулирует свою теорию делигнификации. Данный период в истории изучения лигнина характеризуется разработкой новых и совершенствованием старых методов (мягкий гидролиз, ацидолиз, тиоацидолиз, окисление перманганатом калия), направленных на разложение лигнина с целью анализа отдельных его фрагментов. В 1973–1974 гг. Нимз (Nimz) на основе проведенных им мягкого гидролиза и ацидолиза предложил модель лигнина бука.

Шестой период: 1975–1989 гг. В течение этого периода времени исследователи подтверждают принятые концепции в отношении структуры лигнина. Ведется активная научно-исследовательская работа, направленная на поиск новых применений биополимера. Увеличивается промышленное использование лигнина. В 1977 г. Хергер (Hergert) сообщает, что имеются различия в строении лигнина ксилемы и лигнина Браунса. Раньше считалось, что лигнин коры и лигнин ксилемы идентичны, если выделены одинаковыми методами. В 1977 г. Адлер (Adler) предложил схему строения фрагмента макромолекулы лигнина, которая включала в себя 16 структурных единиц. В 1980 г. Сакакибара (Sakakibara) на основе аналитических данных предложил свою схему строения лигнина, включающую в себя 28 структурных единиц. В 1977 г. Гирер (Gierer) сформулировал механизмы реакций лигнина с кислородом и перекисью водорода в щелочной среде. В 1979 г. Линдстром (Lindström) описал некоторые не известные ранее свойства лигнина. В 1980 г.

Съёстром (Sjöström) обобщил знания о кислородной и сульфитной делигнификации. В 1984 г. Пла (Pla) и Роберт (Robert) описали конформацию лигнина в растворе.

Как уже было сказано выше, исследователи искали различные применения лигнину. В России в 1983 г. изучали возможность применения гидролизата древесного сырья в качестве питательной среды для выращивания дрожжей на корм скоту. Также было выяснено, что лигнин можно использовать в качестве топлива. В 1985 г. Сараф (Saraf) и Глассер (Glasser) обсудили возможность применения производных лигнина для производства термопластических полимеров.

Седьмой период: 1990–1998 гг. В этот период большое внимание уделяется комплексной переработке древесного сырья при резком уменьшении его потерь, а также комбинированному производству, обеспечивающему полное использование природных ресурсов, сырья и материалов, исключая или существенно снижающих вредное воздействие на окружающую среду.

Поставленные задачи решались созданием товарной продукции на основе производственных отходов, к которым относятся технические лигнины.

Лигнинные вещества являются активным источником загрязнения водного и воздушного бассейнов, а также приводят к нерациональному отторжению обширных земельных участков. Сбор, транспортировка и хранение их требуют значительных эксплуатационных и капитальных затрат.

Одной из важнейших задач химической переработки древесины этого периода является разработка способов придания сульфатному лигнину свойств водорастворимости.

В промышленности лигнин всегда получали как отход при производстве целлюлозы. Но оказалось, что если смешать его с волокнами льна, сизаля или конопли, добавить воск и еще кое-какие растительные

компоненты, получится масса, которую можно лить и лепить, подобно пластику. При этом в застывшем состоянии масса приобретает свойства полированной древесины.

В 1998 г. немецкие ученые разработали уникальную технологию производства сырья из отходов деревообработки и смесей полимеров. Полученное вещество назвали арбоформ. Впоследствии в качестве более понятных синонимов в обиход также вошли термины «биопластик» и «жидкая древесина».

Логичным продолжением разработок стало открытие в 2000 г. близ г. Карлсруэ первого завода по производству биопластика.

Сегодня арбоформ – это патентованный продукт немецкой компании TECNARO GmbH. Компания поставляет его в виде гранулята заказчикам, а также оказывает своим клиентам помощь в освоении технологии производства и разработке дизайна изделий из арбоформа.

Восьмой период с 1999 г. по настоящее время. В 2007 г. лигнин извлекли из кустарниковой ивы, он был успешно использован для получения расширенного пенополиуретана. В 2012 г. была доказана возможность получения углеродного волокна из лигнина. Лигнин растворяют в деионизованной воде в реакторе с якорной мешалкой над CO_2 при температуре 75 °С. После вакуумирования и фильтрации прядильный раствор формуют через фильеру со 100 отверстиями диаметром 0,2 мм при температуре 85 °С под давлением CO_2 1,5 кг/см² в обогреваемую шахту при 250 °С на барабан со скоростью 600 м/мин. Получаемый таким образом жгутик состоит из волокон лигнина диаметром 15 мкм. После этого жгутик нагревают на воздухе при температуре 300 °С в течение 5 ч. Затем следуют этапы термообработки: карбонизации в токе N_2 до 1500 °С и графитации в токе N_2 до 3000 °С.

В 2013 г. ученые фламандского института биотехнологии создали сорт тополя, из древесины которого легко извлекается лигнин, и он лучше

подходит для производства бумаги и биотоплива. Используя методы генной инженерии, ученые добились того, что лигнин разлагается и извлекается легче. Они нашли и изолировали ген, который обеспечивает разложение полимера лигнина на простые молекулы. При внедрении этого гена в тополь они получили дерево с быстроразлагающимся лигнином.

Использование подобных сортов дерева станет технологическим прорывом, переработка дерева потребует меньшего количества химикатов и энергии, также сократится выброс в окружающую среду загрязняющих веществ.

Существующие технологии переработки и делигнификации целлюлозного сырья связаны с большими капиталовложениями и не вполне совершенны с точки зрения экологии и др. факторов. Ученые давно ищут другие, более эффективные способы организации целлюлозных и биохимических производств, но пока эти разработки не нашли широкого промышленного применения.

Десятилетиями сотни научных организаций во всем мире занимаются исследованиями и разработками в области утилизации свежееизвлеченного и хранимого лигнина. Многие из них в разные годы уже внедрены в промышленности. Дополнительную актуальность эти работы получают в свете возросшего в последние годы интереса к решению экологических проблем и к промышленному использованию всей гаммы растительных ресурсов.

2. ЛИГНИН. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Лигнин – природный биополимер ароматической природы, структурные единицы которого состоят из фенилпропановых производных различного строения. Для макромолекул лигнина характерны нерегулярность строения и поливариантность связей, поэтому макромолекулу лигнина

невозможно однозначно описать простой комбинацией связей нескольких (или множества) монолигнолов.

Термин «лигнин» происходит от латинского названия дерева *lignum* и относится к группе родственных веществ, обладающих общностью состава, строения и химических свойств. Лигнины различных растений разделяются на три обширных класса: лигнины хвойной древесины, лигнины лиственной древесины и лигнины травянистых растений. Наиболее изучены лигнины хвойной древесины, причем лигнины различных хвойных пород весьма близки по свойствам.

Лигнины образуются в растениях в процессе лигнификации в срединной пластинке и клеточной стенке. Окончание лигнификации совпадает с прекращением жизни клетки, поэтому считается, что лигнин является необратимым конечным продуктом метаболизма в растениях.

Лигнин входит в состав всех наземных растений, занимая в растительном мире по количеству второе место после целлюлозы. В одревесневших клеточных стенках аморфный лигнин скрепляет полисахаридные структуры, заполняет пустоты между фибриллами целлюлозы и гемицеллюлоз, придает механическую прочность и устойчивость стволам и стеблям растений. Лигнин придает гидрофобность проводящим клеткам древесины. Лигнин не содержится в грибах, водорослях и лишайниках. Не вполне установлена природа негидролизуемого остатка, получающегося из сфагнового мха (*Sphagnum magellanicum*).

Массовая доля лигнина в древесине хвойных пород составляет около 27–32 %, в древесины лиственных пород – 18–24 % (до 39–40 % в древесине некоторых пород: кедра, тика, красного железного дерева и др.).

Для лигнинов древесины характерны цветные реакции с рядом органических и неорганических реагентов, используемых для установления одревеснения, например, с флороглюцином – реакция Визнера. Препарат пропитывают 12%-й соляной кислотой и затем наносят каплю 5–10%-го

спиртового раствора флороглюцина. Одревесневшие клетки приобретают пурпурно-красную окраску или характерную фиолетовую окраску, интенсивность которой зависит от степени лигнификации.

Цветные реакции на лигнин используются при микроскопических исследованиях срезов древесины. Часто применяют реакцию с перманганатом калия (реакция Мейле). При этом срезы древесины обрабатывают в течение 5 мин 1%-м раствором перманганата, промывают водой, смачивают слабой соляной кислотой, опять промывают, затем смачивают раствором аммиака. Препарат лиственной древесины окрашивается в красный, а хвойной – в желтоватый цвет.

Фенольные соединения, входящие в состав лигнина, выполняют в растениях важные функции. Прежде всего, фенолы одновременно со структурной и опорной функциями выполняют и роль защитных барьеров на пути механических, химических, термических (заморозки, засухи) и, конечно, болезнетворных воздействий. Фенольные соединения играют важную роль в почвообразовании, так как большая часть фенольных соединений в почве присутствует в связанном состоянии, входя в качестве структурных единиц в молекулы гумусовых веществ. Таким образом, содержащиеся в лигнине фенольные соединения могут оказывать благоприятное воздействие на почвенный слой, увеличивая плодородие, что играет важную роль в природно-территориальных комплексах, а органоминеральные структуры на основе лигнина могут быть перспективными аналогами традиционных органических удобрений.

Природный лигнин (протолигнин) – весьма лабильное, легко изменяющееся под внешним воздействием (температурным, химическим и др.) вещество. Поэтому его трудно выделить из растения в малоизмененном виде. Малоизмененные препараты лигнина иногда называют «нативными». К таким лигнинам относятся лигнин Бьеркмана (лигнин механического размола, ЛМР) и лигнин Браунса.

Лигнины, полученные различными методами, называют также по методу получения, например: солянокислотный, периодатный и др.

Сильно измененными препаратами лигнина являются технические лигнины – отходы химической переработки древесины (гидролизный, натронный, сульфатный и др.).

Природные лигнины легко окисляются, и на этом основан процесс отбелки целлюлозы, получение из лигнинов ряда низкомолекулярных продуктов: ванилина, ванилиновой кислоты и др. При нагревании в щелочах природные лигнины растворяются – на этом основаны щелочные способы делигнификации – натронный и сульфатный. Сульфитные способы получения целлюлозы основаны на специфической способности природного лигнина растворяться в водных растворах сернистой кислоты и ее кислых солях. Лигнин, в отличие от полисахаридов, устойчив к гидролизу минеральными кислотами, на этом основаны методы выделения лигнинов (в виде негидролизуемого остатка) из древесины.

3. ПРЕПАРАТЫ ЛИГНИНА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Основная масса природного лигнина в древесине имеет пространственную (трехмерную сетчатую, возможно, фрактальную) структуру, которая химически связана с гемицеллюлозами. Поэтому лигнин не способен растворяться в воде и органических растворителях. Для перевода лигнина в растворимое состояние требуется его частичная деструкция, разрушение химических связей.

Понятие макромолекулы для лигнинов является условным, обычно рассматривают структурные схемы, отображающие статистический набор установленных фрагментов и связей того или иного препарата лигнина. Растворимые препараты лигнина представляют собой сильно разветвленные макромолекулы (рис.3.1).

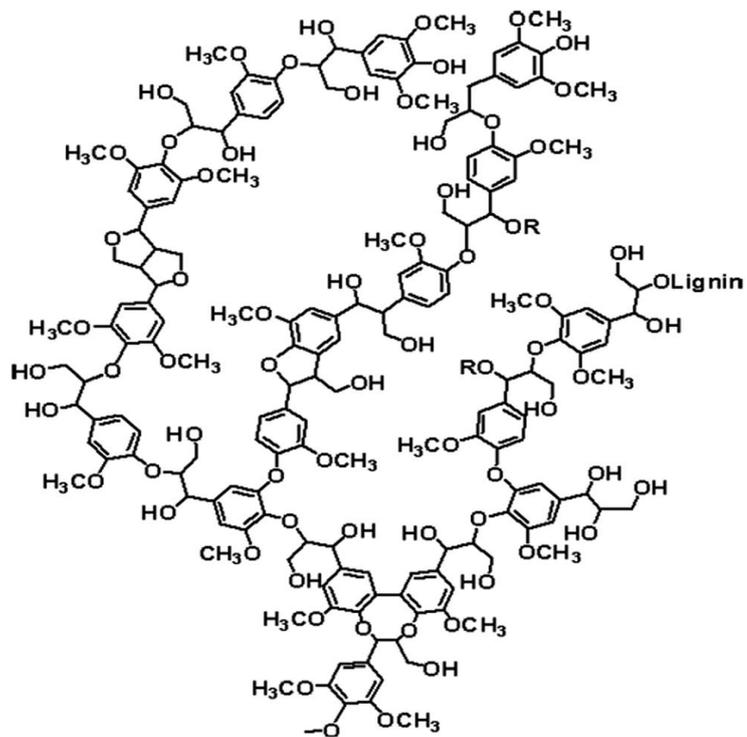


Рис. 3.1. Структурная формула лигнина

Лигнин выделяют из предварительно экстрагированной древесины в присутствии кислотных катализаторов, необходимых для ускорения гидролиза связей лигнина с гемицеллюлозными компонентами клеточной стенки, и, частично, эфирных связей собственно лигнина. Реагенты и растворители, применяемые для извлечения лигнина из древесины, часто связываются химически с лигнином, образуя его производные, менее склонные к реакциям конденсации (сшиванию цепей), чем лигнин. Реакции конденсации лигнина, так же как и процессы делигнификации древесины, катализируются кислотами.

Препараты лигнина, в соответствии с методами выделения, можно подразделить на две группы:

- 1) нерастворимые, получаемые как остаток после кислотной деструкции (в частности, гидролиза) полисахаридов древесины;
- 2) растворимые препараты, получаемые растворением лигнина с последующим осаждением его из раствора.

Нерастворимые лигнины – кислотные (солянокислотный, сернокислотный), медноаммиачный, периодатный.

Кислотные лигнины (сернокислотный и солянокислотный) получают гидролизом исходного растительного сырья в две ступени. Сначала проводят обработку концентрированной серной или сверхконцентрированной соляной кислотами с последующим дополнительным гидролизом соответствующей разбавленной кислотой. Под действием крепких кислот в лигнине происходят частичный гидролиз эфирных связей и конденсационные превращения, количество углерод-углеродных связей (четвертичных углеродных атомов, связанных химически только с углеродными атомами) увеличивается. Масса выделенного кислотного лигнина примерно соответствует массе природного лигнина. Поэтому кислотный метод используют для количественного определения содержания лигнина в растительном сырье, в том числе в древесине. К кислотным лигнинам относится и многотоннажный отход гидролизной промышленности – технический гидролизный лигнин, отличающийся от чистых препаратов кислотных лигнинов значительным содержанием трудногидролизуемых полисахаридов.

4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГНИНА

Методы выделения лигнина из растительных материалов основаны или на растворении углеводов и получении препаратов лигнина в виде нерастворенного остатка, или на растворении лигнина и последующем осаждении его из полученного раствора. Во всех случаях для выделения лигнина необходимо применять предварительно измельченную и проэкстрагированную древесину.

Методы первой группы основаны преимущественно на освобождении лигнина от углеводов путем их гидролиза. Методы второй группы, в зависимости от применяемых реагентов и предварительной обработки, можно разделить на три подгруппы:

- 1) извлечение лигнина органическими растворителями;
- 2) извлечение лигнина растворителями после специального размола – получение препаратов «природного» (нативного) лигнина;
- 3) извлечение лигнина неорганическими реагентами (эта подгруппа включает методы делигнификации, лежащие в основе промышленного получения целлюлозы).

Сернокислотный метод для выделения препарата лигнина и определения содержания лигнина в растительных материалах впервые был применен Класоном (1908), поэтому часто этот метод и получаемые этим методом препараты лигнина называют по фамилии автора. Шведского ученого Иоганна Петера Класона (1848–1937) считают основоположником химии древесины и отцом химии лигнина. Класон использовал для выделения лигнина из древесины серную кислоту концентрацией 72, 66 и 64 %, однако в основной модификации метода используется 72%-я кислота и 48-часовая обработка древесины при комнатной температуре. Модификации сернокислотного метода описаны рядом исследователей.

В СССР для количественного определения лигнина широко применялась модификация сернокислотного метода Комарова. Эта модификация заключается в обработке материала 72%-й серной кислотой в течение 2,5 ч при температуре 25 °С и последующем кипячении после разбавления 200 мл воды в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником.

Стандартные сернокислотные методы существуют в ряде стран. Так, в США и Канаде это стандарт TAPPI T13m54, в Швеции – ССА-5. Выделенные препараты лигнина Класона представляют собой порошки коричневого цвета, в небольшой степени сохранившие форму частиц древесины. Количество лигнина Класона условно принимают за содержание собственно лигнина в растительном материале. Сернокислотный метод иногда называют методом Кенига, который подобно Класону, но несколько позднее (1918), применил 72%-ю серную кислоту для выделения лигнина.

Солянокислотный метод был предложен Вильштеттером. Гидролиз полисахаридов достигается обработкой материала сверхконцентрированной соляной кислотой, содержащей 40–42 % HCl, при низкой температуре. Солянокислотный лигнин – препарат лигнина Вильштеттера – раньше считали сравнительно малоизмененным, поэтому с ним проведено большое число исследований. Однако, как оказалось позднее, он также значительно изменен. Он нерастворим в органических растворителях, в растворах бисульфита в условиях сульфитной варки и лишь частично растворяется в растворах щелочи при длительном нагревании.

Медноаммиачный метод. Фрейденберг, стремясь устранить недостатки извлечения лигнина концентрированными кислотами, применил для удаления углеводов многократные чередующиеся обработки древесины реактивом Швейцера и 1%-й серной кислотой. Полученные этим методом препараты называют в литературе лигнином Фрейденберга, медноаммиачным лигнином или купроксамлигнином. По этому методу мелкие проэкстрагированные опилки дважды обрабатывают 5%-м раствором едкого натра в течение 24 ч при комнатной температуре, сливают щелочь и промывают опилки водой, разбавленной уксусной кислотой, и снова водой. Для удаления гемицеллюлоз и разрушения связи лигнина с углеводами обработанные опилки кипятят с 1%-й серной кислотой в течение 3 ч, промывают и взбалтывают в течение 12 ч с реактивом Швейцера. При этом в раствор переходит большая часть полисахаридов. Остаток отделяют и проводят поочередное кипячение с 1%-й серной кислотой и взбалтывание с медноаммиачным раствором. Лигнин Фрейденберга получается в виде легкого темно-желтого порошка (цвета охры) с выходом около 16 % от древесины ели.

Периодатный метод Парвеса. Удаление полисахаридов достигается избирательным окислением опилок 4–5%-м водным раствором парапериодата калия или натрия $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. При указанной обработке

целлюлоза превращается в легкогидролизуемую диальдегидцеллюлозу, удаляемую последующим кипячением с дистиллированной водой. После шести циклов попеременного окисления и экстракции получается периодатный лигнин в виде золотисто-коричневого порошка с выходом около 80 % от лигнина Класона. Лигнин содержит около 20 % углеводов. Подобно лигнинам Класона и Вильштеттера, периодатный лигнин нерастворим в органических растворителях, но показывает типичные для лигнина цветные реакции и растворяется в растворах бисульфита в условиях сульфитной варки. Это давало основание в недалеком прошлом утверждать о близости периодатного лигнина к природному. Однако он также значительно изменен по сравнению с природным (имеет пониженное содержание метоксилов, углерода и повышенное содержание кислорода).

Препараты периодатного лигнина, полученные из ели и березы соответственно с выходом 29,8 и 21,8 % от древесины, имели следующую характеристику: содержание собственно лигнина 93,7 и 78,5 %; метоксилов 12,2 и 21,4 %.

Функциональный состав лигнинов, полученных разными авторами, в некоторых пределах различается, что связано с условиями жизни дерева, почвенно-географическими особенностями местности, погрешностью определения состава и т. д. Например, препарат, полученный Н. Н. Непениным и другими учеными из хвойной древесины, имел следующую характеристику: содержание метоксилов 11,8 %, общее содержание гидроксидов 10,1 %, карбониллов 2,95 %, фенольных гидроксидов 6,95 %, карбоксидов 2,82 %.

К кислотным лигнинам относится технический *гидролизный лигнин* – многотоннажный отход гидролиза древесины, разбавленной серной кислотой (концентрацией около 0,5 %) при температуре 180–190 °С. Количество гидролизного лигнина, накопленного в отвалах, составляет миллионы тонн.

Рациональное использование гидролизного лигнина в качестве химического сырья имеет большое народнохозяйственное значение.

Хвойный гидролизный лигнин, получаемый с выходом около 35–40 % от древесины, содержит 13–30 % непрогидролизованых полисахаридов, 8–15 % смолистых и жировых веществ, претерпевших химические изменения, около 1,5–2 % серной кислоты и 1–5 % золы.

Технический гидролизный лигнин представляет собой влажную коричневую массу (влажность 60–70 %), частично сохраняющую форму частиц переработанной древесины, которая легко растирается в порошок. Например, лигнин Саратовского гидролизного завода имеет плотность 1,35 т/м³ и насыпной вес 0,54 т/м³ при влажности 62,5 % и 0,28 т/м при влажности 8,5 %, содержание метоксильных групп 10,5 %. Теплотворная способность влажного технического лигнина около 1600 ккал/кг, сухого – 5200–6500 ккал/кг.

Извлечение лигнина органическими реагентами. В качестве органических реагентов, растворяющих лигнин, используются различные спирты, органические кислоты, диоксан, диметилсульфоксид и др.

Извлечение лигнина спиртами без катализаторов. Первым препаратом, широко исследованным в качестве «природного» лигнина, был *нативный лигнин Браунса*, полученный в 1939 г. из исчерпывающей экстракцией еловой муки этанолом при комнатной температуре без применения кислых катализаторов. Использовалась древесина черной ели (*Picea mariana*). Из экстракта лигнин осаждали эфиром и очищали переосаждением из раствора в диоксане в воду, а затем из раствора в диоксане в эфир. Операцию повторяли до тех пор, пока содержание ОСН₃-групп не стало постоянным. Браунс считал, что в этих условиях лигнин остался неизменным; он назвал его изолированным природным лигнином. Однако лигнин Браунса имеет меньшую молекулярную массу и содержит

больше фенольных гидроксидов, чем природный. Недостаток этого метода – низкий выход лигнина (менее 3 % от древесины).

Позднее возникли сомнения в том, является ли препарат Браунса лигнином. Фрейденберг пришел к выводу, что этот препарат, вероятно, содержит примеси лигнанов и образуется в древесине независимо от лигнина.

Для увеличения выхода лигнина при экстракции органическими растворителями в отсутствие катализаторов многие исследователи использовали древесину, частично разрушенную гнилями, считая, что из такой древесины лигнин легче выделить. Подобные препараты получили в литературе название энзиматически выделенных лигнинов, или биолigniнов. Препарат из древесины сосны, разрушенной в течение 15 месяцев грибом *Poria vaillantii*, был получен с выходом 22,7 % от древесины и содержал 14 % метоксидов, растворялся в этаноле, метаноле, диоксане, пиридине, 4%-м NaOH, восстанавливал раствор Фелинга и давал характерные для природного лигнина цветные реакции с флороглюцином, анилином и дифениламином.

4.1. Извлечение лигнина спиртами в присутствии кислых катализаторов. Добавка небольшого количества минеральной кислоты к органическому растворителю способствует более интенсивному растворению лигнина, увеличивает выход лигнина и применение водно-спиртовых смесей. В последнем случае роль катализатора выполняют органические кислоты, образующиеся при гидролитическом отщеплении ацильных групп древесины.

Существуют методы извлечения лигнина различными спиртами в присутствии небольшого количества хлористого водорода при кипячении измельченного материала в колбе с обратным холодильником. Из упаренного фильтрата при выливании его в воду осаждаются препараты лигнина. В зависимости от применяемого спирта выделенные препараты называют соответственно этаноллигнином, метаноллигнином, бутаноллигнином и т. д.

Кислота способствует разрыву лигноуглеводных связей в древесине, что облегчает извлечение лигнина спиртами и повышает его выход по сравнению с количеством нативного лигнина Браунса.

Недостатки методов извлечения лигнина спиртами в присутствии кислых катализаторов следующие: неполное извлечение содержащегося в древесине лигнина, разрушение части выделяемого лигнина до низкомолекулярных продуктов (алкоголиз); изменение получаемых препаратов лигнина вследствие введения в них алкоксильных групп спирта. Так, еловый метаноллигнин содержит метоксилов 21,5 % (против 16 % в природном), а этаноллигнин – алкоксилов 19,5 %, в том числе метоксилов только 13,1 %, что свидетельствует об изменении лигнина при выделении.

Из многоатомных спиртов для выделения лигнина часто использовался этиленгликоль в присутствии 0,2 % хлористого водорода, который, однако, конденсируется с лигнином. Гликольлигнин получается в виде светло-коричневого порошка.

4.2. Извлечение лигнина диоксаном. Диоксан, будучи простым циклическим эфиром, не вступает в химическое взаимодействие с лигнином. При нагревании древесины до 90–95 °С со смесью диоксана и воды (9:1) в присутствии небольшого количества (0,1–0,2 %) хлористого водорода в раствор переходит диоксанлигнин, который осаждают выливанием упаренного в вакууме диоксанового раствора в эфир.

Предложены различные модификации диоксанового метода. Например, проведение экстракции и всех последующих операций в атмосфере инертного газа – азота, аргона (метод Пеппера). При этом получают сравнительно малоизмененные препараты лигнина.

4.3. Извлечение фенолами. Можно выделить лигнин из древесины фенолами. Однако при этом лигнин конденсируется с фенолом, образуя феноллигнин.

4.4. Извлечение лигнина меркаптосоединениями. Были использованы бутил- и бензилмеркаптаны, а также тиогликолевая кислота $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. В последнем случае получаемый препарат назван лигнотиогликолевой кислотой, или тиогликолевокислотным лигнином. Для выделения лигнина были использованы также и другие тиокислоты: тиомолочная, тиомалеиновая, меркаптомасляная и тиолимонная. При выделении в получаемые препараты лигнина внедряется меркаптогруппа.

4.5. Извлечение лигнина органическими кислотами. Лигнин можно выделить из древесины нагреванием с органическими кислотами в присутствии небольшого количества минеральной кислоты, например, нагреванием древесной муки с ледяной уксусной кислотой, содержащей 3 % концентрированной соляной кислоты.

4.6. Извлечение лигнина гидротропными растворами. Гидротропией Нейберг назвал (1916) явление, сущность которого заключается в том, что водные растворы некоторых органических и неорганических соединений способны растворять нерастворимые или плохо растворимые в воде вещества. Растворы некоторых солей используют для извлечения препаратов гидротропного лигнина, а также для получения целлюлозы. Впервые гидротропный метод получения целлюлозы был запатентован в 1933 г. американским исследователем Мак-Ки, который использовал для варки нейтральный 30–40%-й водный раствор ксилосульфоната натрия. Варка древесины тополя в течение 11–12 ч при 150 °С привела к получению целлюлозы с выходом 52 % от древесины.

Для получения целлюлозы древесина, в основном лиственных пород, нагревается с 40–50%-ми водными растворами натриевых солей ксилосульфоновой, толуолсульфоновой, цимолсульфоновой или бензойной кислот в течение 5–6 ч при температуре 150–180 °С. Из указанных гидротропных реагентов наиболее эффективным и дешевым оказался ксилосульфонат натрия. Из полученного от варки щелока лигнин выделяется

путем разбавления щелока водой. После упаривания щелок может повторно использоваться для варки. Гидротропные лигнины окрашены в светло-коричневый цвет, растворимы в органических растворителях и растворах щелочей. Гидротропный лигнин, полученный из древесины осины на опытной установке ИХД, был окрашен в светло-коричневый цвет и содержал: собственно лигнина 92,8 %, метоксиров 20,7 %, общих гидроксиров 9,2 %, фенольных гидроксиров 4,25 %.

4.7. Извлечение лигнина диметилсульфоксидом (ДМСО). Для делигнификации древесины ДМСО впервые использовал Хансен в 1957 г., а позднее Б. Д. Богомолов и О. П. Алексеева. В проблемной лаборатории Архангельского лесотехнического института препарат сравнительно мало измененного лигнина с выходом 6 % от лигнина Класона выделен экстракцией еловой древесины ДМСО. Этот препарат представляет собой светлый порошок, растворимый в органических растворителях. От лигнина Бьеркмана и медно-аммиачного лигнина Фрейденберга он отличается более высоким содержанием фенольных гидроксиров и наличием небольшого количества карбоксильных групп (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Функциональные группы и элементный состав различных препаратов лигнина

Функциональные группы и компоненты элементного состава	Содержание (%) в препаратах		
	Бьеркмана	Фрейденберга	диметил сульфоксидном
Метоксины	15,75	15,46	15,66
Гидроксильные общие	10,6	10,4	10,92
Гидроксильные фенольные	2,65	1,7	4,36
Карбоксильные	-	-	0,90
Карбонильные	2,4	4,25	3,21
Элементный состав:			
Углерод	63,84	66,1	62,09
Водород	6,04	5,9	6,07
Кислород	30,12	28,0	31,84

4.8. Извлечение лигнина растворителями после размола древесной муки – получение препаратов нативного лигнина.

Метод Бьеркмана. Шведский химик Бьеркман в 1955 г. нашел, что после тонкого размола в вибрационной шаровой мельнице из древесной муки, диспергированной в нейтральном растворителе, не вызывающем набухания, можно извлечь около половины содержащегося в ней лигнина. Препарат лигнина, полученный этим методом, называют лигнином Бьеркмана, Mill wood lignin (MWL), лигнином молотой древесины (ЛМД) или лигнином механического размола (ЛМР). Он признается сейчас в качестве препарата лигнина, наиболее близкого к природному. Мука из древесины или другого растительного сырья предварительно экстрагируется спирто-бензолом и высушивается над пятиокисью фосфора. Размол проводится сначала на мельнице Лампена в течение двух дней, а затем на вибрационной шаровой мельнице в течение 48 ч в среде толуола. Для выделения лигнина мука, отделенная от толуола, высушивается и экстрагируется диоксаном, содержащим небольшое количество воды. Лигнин очищается выпариванием диоксанового раствора досуха под вакуумом, растворением осадка в 90%-й уксусной кислоте и выливанием по каплям центрифугированного раствора в воду. Осажденный лигнин растворяется в смеси дихлорэтана и этанола и высаживается в эфир. Лигнин Бьеркмана представляет собой почти белый или слегка желтоватый порошок. Бьеркман выделил и исследовал свойства ЛМР из древесины ряда хвойных и лиственных пород. Анализы этих лигнинов приведены в табл. 4.2.

После извлечения лигнина диоксаном из остатка древесины экстракцией диметилсульфоксидом, диметилформамидом и 50%-й уксусной кислотой Бьеркман получил лигноуглеводные комплексы различного состава. Бьеркман пришел к выводу, что примерно одна половина лигнина в древесине находится в свободном виде, а другая половина связана с гемицеллюлозами, причем водородные связи при этом играют значительную

роль. В результате интенсивного механического размола могут разрушаться внутримолекулярные связи и связи лигноуглеводного комплекса.

Таблица 4.2 – Характеристика препаратов ЛМР

Порода древесины	Содержание, %	Элементный состав лигнина, %		
		С	Н	О
Ель обыкновенная или европейская	15,75	63,84	6,04	29,68
Ель черная	15,41	63,66	6,29	29,39
Сосна обыкновенная	15,74	63,96	6,14	29,82
Береза бородавчатая	21,51	58,85	6,49	33,95
Тополь однообразный	21,44	60,36	6,16	33,00
Бук лесной европейский	21,39	60,33	6,27	33,35

Следует отметить, что ЛМР нельзя считать совершенно неизменным и тождественным природному, так как при измельчении древесины лигнин претерпевает некоторые изменения. Однако в настоящее время он является одним из наиболее интересных препаратов и широко применяется для исследовательских целей.

Метод выделения лигнина механическим размолотом древесины – один из наиболее перспективных, так как позволяет выделить малоизмененный лигнин в относительно значительном количестве.

4.9. Извлечение растворителями после разрушения структуры древесины ультразвуком. Выделение лигнина при помощи ультразвуковых колебаний было осуществлено в 1965 г. Л. А. Першиной, А. И. Галочкиным и Г. Г. Лыхиной. Лигнин выделяли из древесины сосны обыкновенной, превращенной в муку с удельной поверхностью 12–15 см²/г.

Озвучивание древесины проводилось на установке, состоящей из ультразвукового генератора УЗГ-25А и магнитострикционного преобразователя ПМС-6 с экспоненциально-цилиндрическим акустическим трансформатором.

Частота колебаний составляла около 19 кГц, интенсивность 23–25 Вт/см².

Озвучивание древесины в безводном ацетоне и толуоле не сопровождалось растворением лигнина. Выделение лигнина достигалось ультразвуковой обработкой муки в водном ацетоне (15 % воды) при модуле 15 в течение 10 мин.

Ацетоновый раствор лигнина отфильтровывали от нерастворившейся муки, упаривали в вакууме при температуре 30 °С досуха, растворяли в диоксане, пересаждали в эфир и очищали по методу Бьеркмана. Выход лигнина составил 6,2 % от лигнина древесины или 2,3 % от древесины. Ультразвуковой лигнин представлял собой белый порошок, подобный ЛМР, и содержал около 1 % углеводов. Он содержал: метоксилов – 14,3 %, гидроксидов – 10,4 %; С – 62,55 %; Н – 6,39 %, О – 31,1 %.

4.10. Извлечение лигнина неорганическими реагентами. Способы извлечения лигнина из растительных материалов неорганическими реагентами применяются для получения препаратов лигнина для исследования, а также имеют большое значение как основные промышленные способы делигнификации (щелочные и сульфитные), в результате которых получают технические лигнины.

4.11. Извлечение лигнина растворением в кислых неорганических реагентах. Из кислых неорганических реагентов наибольшее значение для извлечения лигнина имеет сернистая кислота и ее соли. Из полученных растворов лигнин может быть выделен в виде лигносульфокислот или их солей, являющихся сильно измененными препаратами лигнина.

5. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Вследствие лабильности лигнина и его тесной связи с полисахаридами до сих пор не найден надежный метод его количественного определения в растительных тканях.

Методы определения лигнина делятся на прямые и косвенные. В основе прямых методов лежат описанные выше серно- и солянокислотные методы. Из косвенных методов определения лигнина можно указать *холоцеллюлозный метод*, по которому содержание лигнина в древесине вычисляют как разность между весом проэкстрагированной древесины и полученной из нее холоцеллюлозы, и метод окисления лигнина перманганатом калия. По содержанию лигнина в целлюлозе судят о степени делигнификации (степени провара или жесткости) – основного показателя качества целлюлозы. Определение содержания лигнина в целлюлозах усложняется вследствие его изменения в процессах варки и отбелки.

При перманганатном методе определения жесткость целлюлозы выражают в перманганатных единицах или градусах Бьеркмана (°Б), которые соответствуют количеству миллилитров 0,02 н раствора перманганата калия, поглощенного 2 г (по абс. сух. веществу) технической целлюлозы в стандартных условиях. Этот метод не дает точных результатов для целлюлозы с высоким содержанием лигнина и для полуцеллюлозы. Поэтому был разработан единый метод, принятый как стандартный в СССР (ГОСТ 10070–62), в США, Канаде и Международным комитетом анализов целлюлозы. В отличие от вышеуказанного перманганатного числа, жесткость, определяемая по новому методу, обозначена через число Каппа (буква греческого алфавита). Число Каппа – количество миллилитров 0,1 н раствора перманганата калия, расходуемого на обработку 1 г абсолютно сухой целлюлозы в стандартных условиях. Метод дает достаточно точные результаты при содержании лигнина в целлюлозах в пределах 2–8 %.

Он ограниченно пригоден для характеристики процессов отбелки целлюлозы.

6. СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ ЛИГНИНА

Макромолекулы лигнинов построены из фенилпропановых структурных единиц (ФПЕ), обозначаемых как C_6-C_3 или C_9 . Лигнин хвойной древесины состоит преимущественно из структур гваяцилпропана – 4-гидрокси-3-метокси-фенилпропана (1). Лигнин лиственных пород наряду с ними содержит структурные единицы производных сирингилпропана – 4-гидрокси-3,5-диметоксифенилпропана (2). В лигнины однолетних растений входят также *p*-гидрокси-фенилпропановые единицы (3), в небольшом количестве встречающиеся в других лигнинах (рис.6.1).

Структурные единицы гваяцилового типа можно считать производными пирокатехина (4), сирингилового – пирогаллола (5), а *p*-гидрокси-фенилпропановые единицы – производными фенола (6) (рис. 6.1).

В химии лигнина принята нумерация атомов углерода, показанная на примере гваяцилпропановой единицы (1). Атомы углерода в кольце обозначаются арабскими цифрами, в боковой (пропановой) цепи – греческими буквами.

Предшественниками образования фенилпропановых структур лигнина считают, соответственно (для структур 1, 2, 3), кониферилловый (7), синаповый (8) и *p*-кумаровый (*p*-гидроксикоричный (9)) спирты (рис. 6.1). Строение пропановой цепи у этих спиртов одинаковое, отличаются они только заместителями в ароматическом ядре – по наличию (или числу) метоксильных групп.

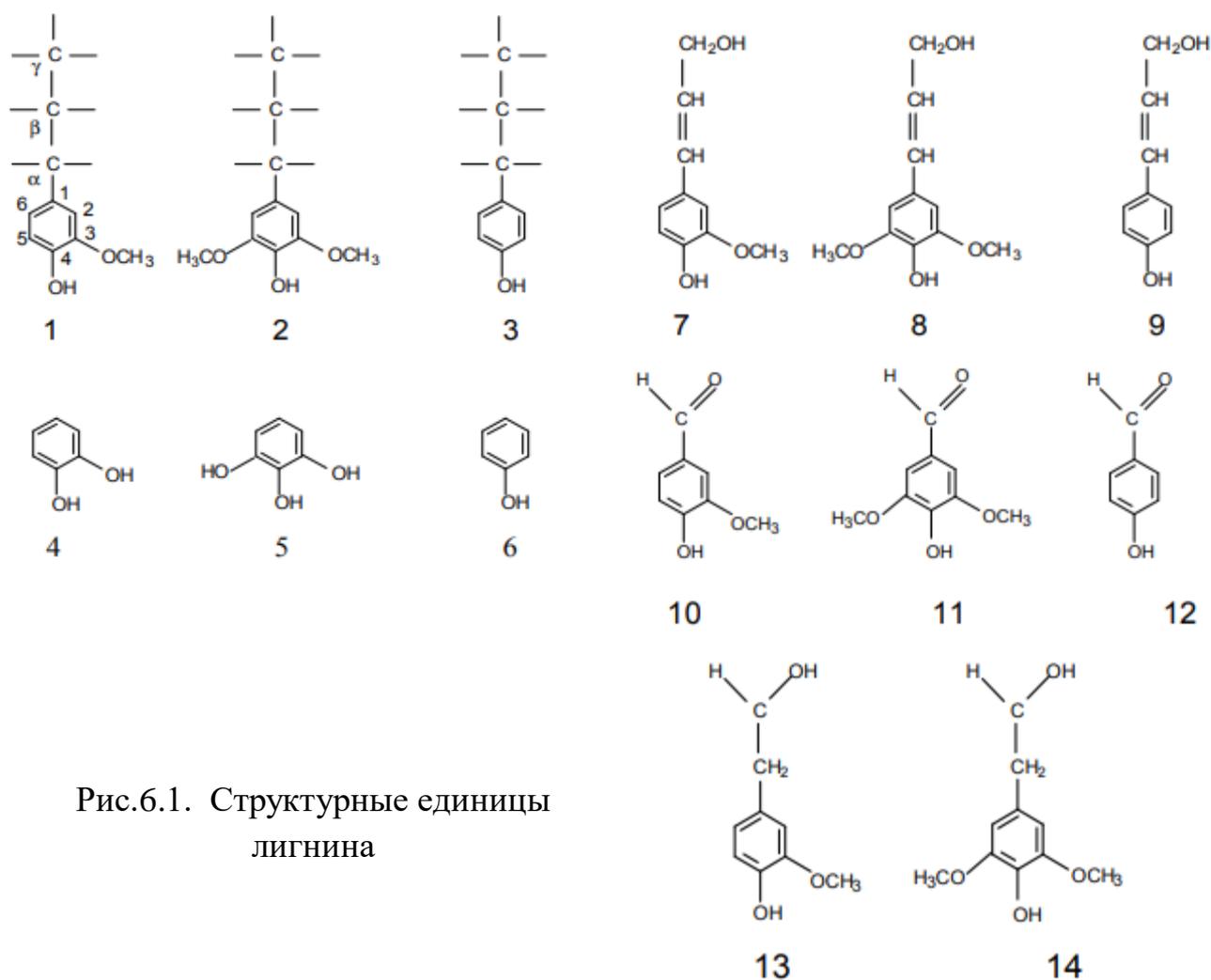


Рис.6.1. Структурные единицы лигнина

Наличие приведенных выше структур в лигнине подтверждено окислением лигнинов нитробензолом в щелочной среде по Фрейденобергу. При этом из лигнинов хвойных пород образуется преимущественно ванилин—4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (10), немного *p*-гидроксибензальдегида (12) и следовые количества сиреневого альдегида (11).

При таком же окислении лигнинов лиственных пород образуется смесь ванилина и сиреневого альдегида в отношении около 1:3 1:3,5.

Лигнин бука по своей структуре в первом приближении соответствует лигнину ели, отличаясь лишь дополнительными сирингильными единицами (присутствующими в лигнине бука).

Лигнины лиственных и хвойных пород отличаются содержанием конденсированных структурных единиц. В лигнине березы было обнаружено 43 % синригиловых единиц, 11 % неконденсированных гваяциловых единиц и 46 % конденсированных гваяциловых единиц. При нитробензольном окислении неконденсированные единицы дают соответствующий ароматический альдегид. В лигнине березы возможно присутствие несопряженных сложноэфирных связей. Нитробензольное окисление фрагментов лигнина с такими связями приводит к образованию гомованилиновой (13) и гомосиренеовой (14) кислот (рис. 6.1).

Количество атомов водорода в структурной единице C_9 характеризует относительную степень конденсированности лигнинов различных пород древесины. Так, лигнин бука отличается наибольшей степенью конденсированности, а лигнин березы – наименьшей среди препаратов лигнина, приведенных в табл. 6.3.

Таблица 6.3 – Состав структурных единиц лигнинов лиственных пород

Препарат лигнина	Формула структурной единицы
ЛМР бука	$C_9H_{7,1}O_{2,41}(OCH_3)_{1,36}$
ЛМР березы	$C_9H_{9,03}O_{2,77}(OCH_3)_{1,58}$
Медноаммиачный лигнин бука	$C_9H_{7,46}O_{2,72}(OCH_3)_{1,52}$
Медноаммиачный лигнин осины	$C_9H_{8,94}O_{2,72}(OCH_3)_{1,3}$
Диоксанлигнин березы	$C_9H_{8,15}O_{2,83}(OCH_3)_{1,48}$

Лигнины лиственных пород являются более сложными и больше отличаются друг от друга, чем лигнины хвойных. В лигнине бука структуры типов 1, 2 и 3 (гваяцилового, синригилового и п-гидрокси-фенилового) (рис. 6.1) соотносятся как 49:46:5. Особенностью структуры лигнина древесины осины (*Populus tremula*) является значительное содержание п-гидрокси-фенилпропановых единиц (3), образующих при варках (щелочной, сульфитной) п-гидроксибензойную кислоту.

7. БИОСИНТЕЗ ЛИГНИНА

7.1. Синтез мономерных предшественников лигнина

Методом меченых атомов ^{14}C установлено, что мономерные предшественники лигнина (p-гидроксикоричные спирты) – p-кумаровый, кониферилловый и синаповый спирты – образуются из глюкозы по пути шикимовой кислоты (рис. 7.2). Глюкоза, в свою очередь, образуется при фотосинтезе.

В процессе биосинтеза лигнина глюкоза превращается в шикимовую кислоту – важнейшее промежуточное соединение, дающее название этому этапу биосинтеза лигнина «путь шикимовой кислоты». Конечными продуктами этого пути являются две ароматические аминокислоты – L-фенилаланин и L-тирозин, образующиеся восстановительным аминированием через префеновую кислоту. Аминокислоты являются исходными веществами для ферментативного синтеза фенилпропановых соединений «путем коричной кислоты», который через активированные производные коричной кислоты приводит к трем коричным спиртам и некоторым экстрактивным веществам – флавоноидам и стильбенам.

Аминокислоты дезаминируются дезаминазами (фенилаланинаммонийлиазой и тирозинаммонийлиазой) с образованием соответствующих коричных кислот.

Далее под действием фенолаз (гидроксилаз) происходят реакции гидроксилирования, а под действием O-метилтрансфераз – реакции метилирования.

Гваяцилпропановые структурные единицы лигнина в специальной литературе обозначают как G-единицы, синрингилпропановые – S-единицы, гидроксифенолпропановые – H-единицы.

7.2. Синтез макромолекул лигнина. Процесс биосинтеза лигнина представляет собой ферментативную дегидрогенизационную полимеризацию фенолпропановых мономеров (монолигнолов), протекающую, по-видимому, без ферментативного контроля в результате случайного сочетания радикалов. Фрейденбергом и сотрудниками был получен *in vitro* первый искусственный лигнин путем обработки кониферилового спирта ферментом лакказой (выделенной из гриба *Psalliota campestris*) или пероксидазой (выделенной из хрена) и пероксидом водорода.

Первая стадия синтеза макромолекул лигнина – ферментативная дегидрогенизация *p*-гидроксикоричных спиртов с отнятием протона и образованием мезомерной системы резонансно-стабилизированного феноксильного радикала, например, из кониферилового спирта (рис. 7.1).

Из пяти феноксильных радикалов в биосинтезе лигнина принимают участие только четыре, последняя форма (в положении третьего кольца) неактивна, возможно, из-за стерических затруднений. На первой стадии в результате случайной рекомбинации радикалов из мономеров (монолигнолов) образуются димерные структуры (дилигнолы).

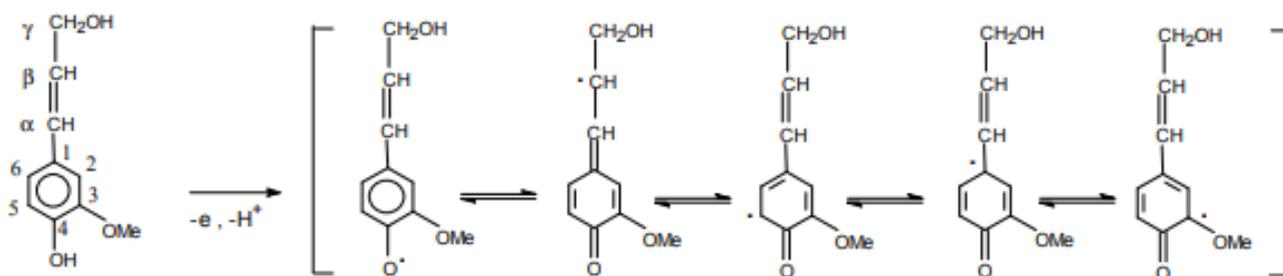


Рис. 7.1. Образование феноксильных радикалов

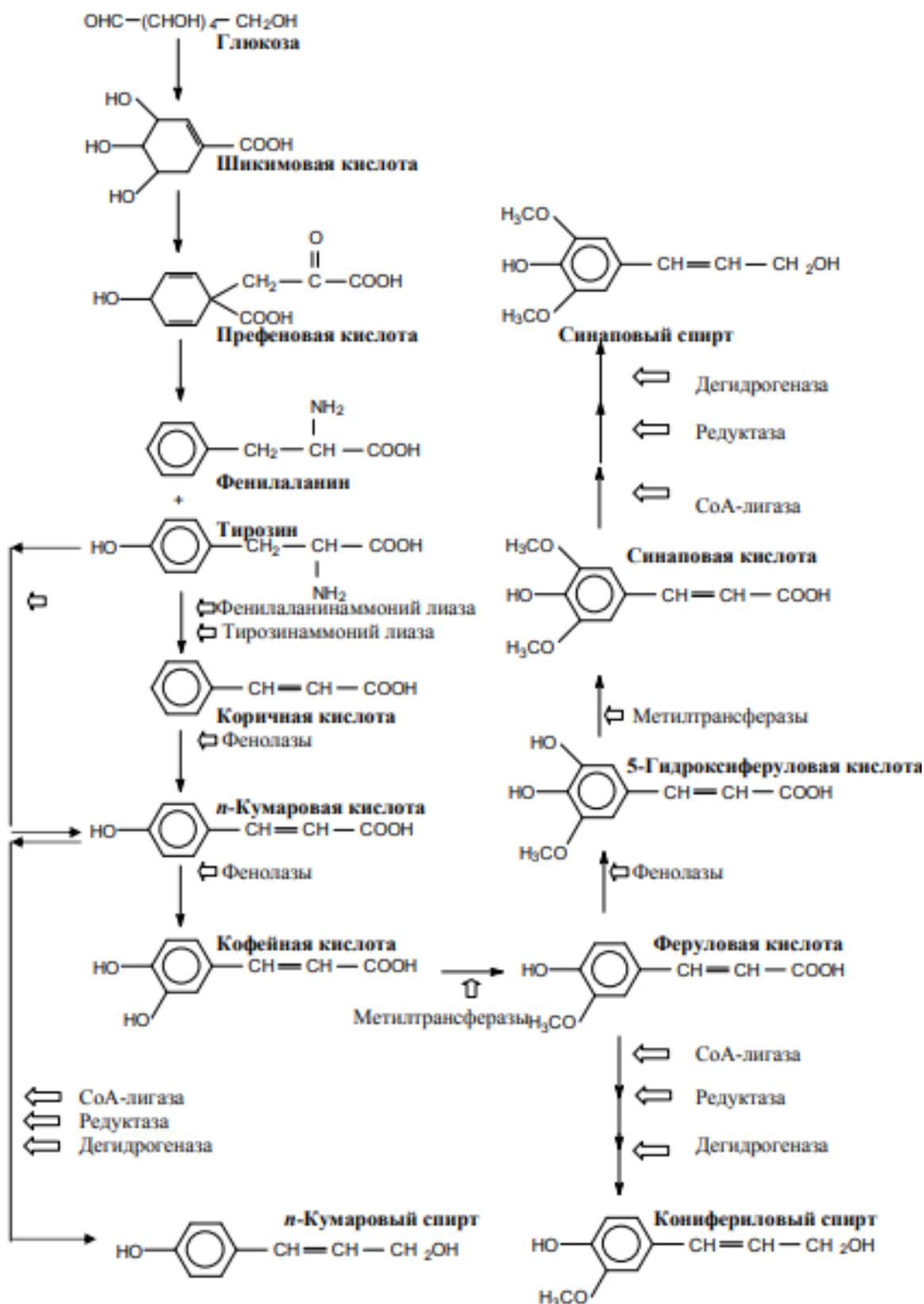


Рис. 7.2. Биосинтез фенилпропановых предшественников лигнина из глюкозы

Далее монолигнолы могут реагировать с концевыми фенольными группами димеров или олигомеров («end wise» – полимеризация), а три-, тетра- и олигомеры, реагируя между собой концевыми группами, могут образовывать разветвленный полимер («bulk» – полимеризация). Небольшое количество концевых групп кониферилового спирта или альдегида в хвойных лигнинах свидетельствует о незначительной концентрации мономеров в лигнифицирующейся клетке. Типы и частоту рекомбинаций радикалов при биосинтезе характеризует распространенность в лигнине связей различных типов (табл. 7.1).

Таблица 7.1 – Типы и частота между структурными единицами в моделях лигнина (число связей на 100 фенилпропановых единиц)

Тип связи	Модели		
	Глассера	Нимца	Эриксона
β -O-4	55	65	49-51
α -O-4	-	-	6-8
β -O-5	16	6	9-15
β -1	9	15	2
5-5	9	2,3	9,5
4-O-5	3	1,5	3,5
β - β (ТГФ)	2	5,5	2
α -O- γ	10	-	-
α - β	11	2,5	-
β -6, 6-5	2	-	4,5-5*

*Включая связи 1-O-4,1-5.

Кроме реакций радикалов, в процессе полимеризации протекают ионные реакции присоединения воды к промежуточным хинонметидам или происходит взаимодействие хинонметидов с фенольными группами, а также с полисахаридами.

7.3. Важнейшие димерные структуры лигнина (дилигнолы). Схема елового лигнина по Фрейденбергу. В состав

лигнинов хвойных пород входят следующие типы димерных структур: гваяцилглицерин--кониферилловый эфир (15) (арилглицерин-арилэфирная структура) – около 30 %, дегидрокониферилловый спирт (16) или альдегид (17) (фенилкумарановые структуры) – 18–20 %, D, L-пинорезинол (18) (пинорезинольная структура) – около 20 %, дегидрованилин (19) (бифенильная структура) – около 25 %. Нимц выделил из лигнина структуру 1,2-диарилпропандиола (20), что свидетельствует о присутствии в лигнинах дилигнолов с отщепленной боковой цепочкой. Структуры циклолигнанолида (21) и лигнана (22) были описаны Фрейденбергом (рис. 7.3).

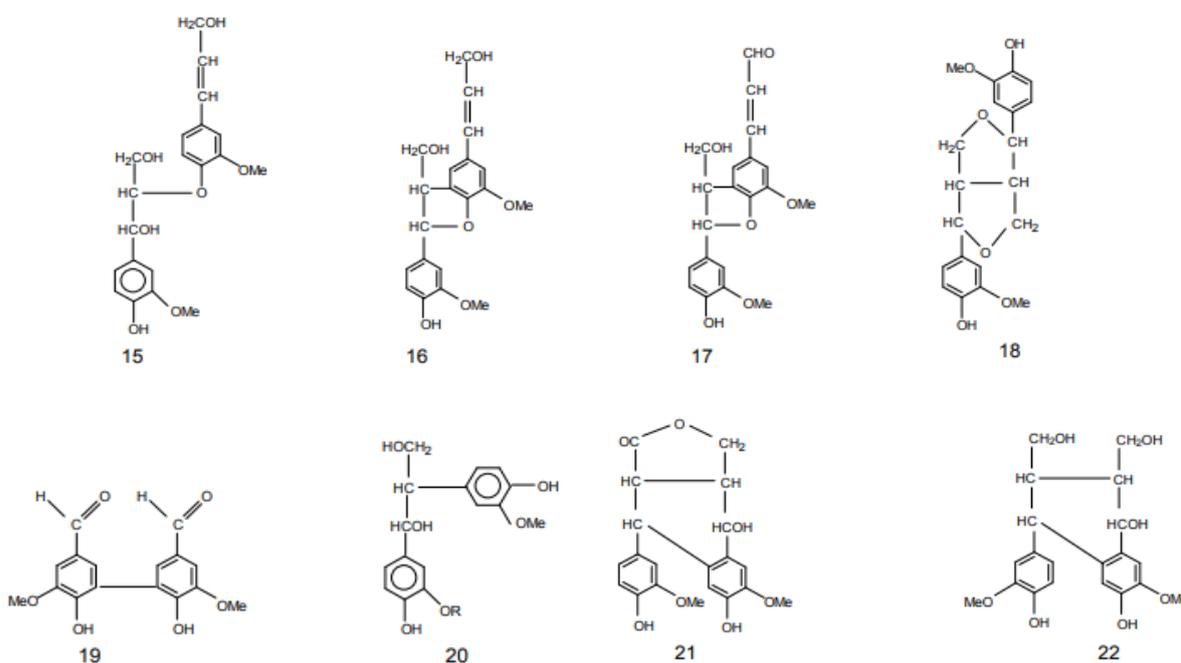


Рис. 7.3. Основные типы структур дилигнолов в схеме лигнина или по Фрейденбергу

Структурная модель лигнина по Фрейденбергу (рис. 7.4) включает 18 фенилпропановых единиц и отражает соотношение основных типов структурных единиц, связей и функциональных групп. В целом макромолекула содержит более 100 фенилпропановых единиц. Позднее Адлером была предложена схема строения фрагмента молекулы елового лигнина, включающая 16 фенилпропановых единиц. Очевидно, что в таких небольших фрагментах трудно учесть соотношение некоторых структур и

связей точно. Сакакибара представил модель хвойного лигнина, включающую 28 фенолпропановых единиц, в том числе некоторые альтернативные структурные элементы, отсутствующие в схеме Адлера.

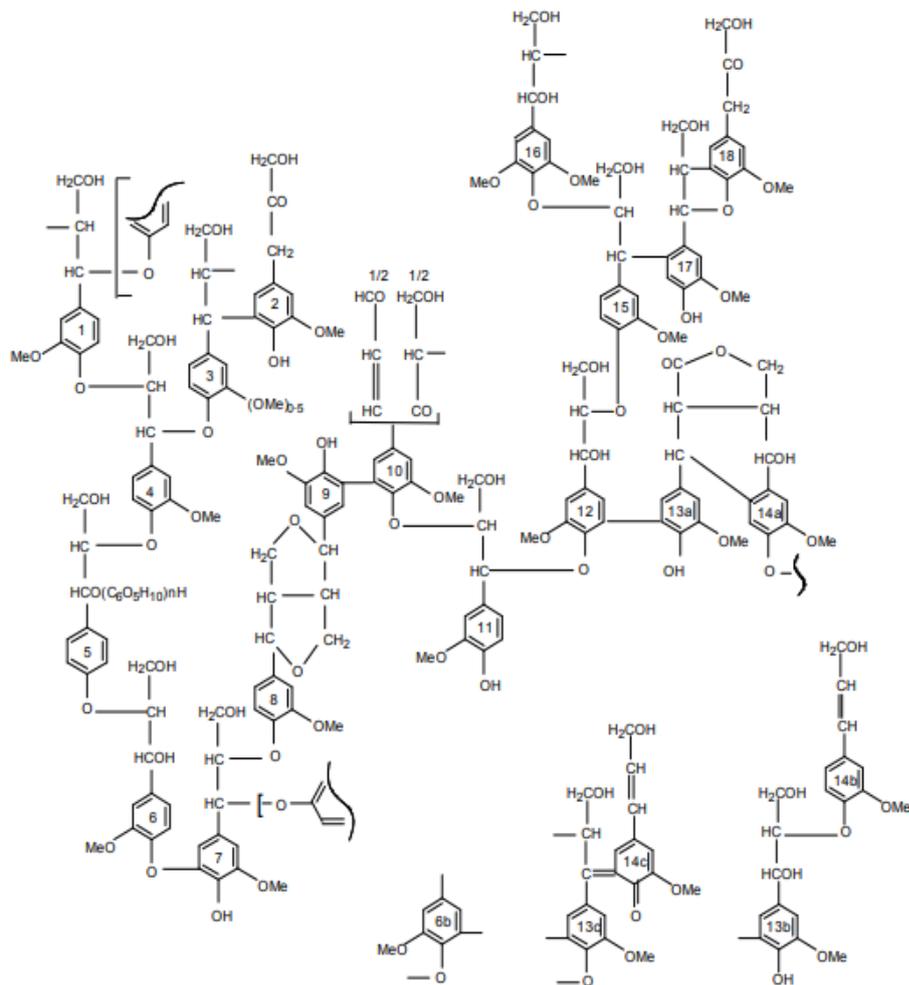


Рис. 7.4. Структурная модель макромолекулы лигнина по Фрейденбергу (справа внизу – дополнительные альтернативные основным структурные единицы)

7.4. Функциональные группы лигнина. Лигнин –

полифункциональный полимер. Он содержит метоксильные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные группы различных типов.

Метоксильные группы ($-\text{OCH}_3$), или метоксилы, находятся в 3-м (в гваяцильных) и в 3-м и 5-м положениях (сирингильных, две группы) ароматического кольца структурных единиц лигнина. По содержанию метоксильных групп судят о чистоте препаратов лигнина. В природном

лигнине хвойных пород древесины содержатся около 16 % метоксидов, в лиственном лигнине – около 22 %. При выделении препаратов лигнина из древесной ткани содержание в них метоксильных групп несколько снижается.

Гидроксильные группы (–ОН) лигнина могут быть связаны с ароматическим кольцом – фенольные гидроксильные группы, или находиться в пропановой цепи – алифатические (спиртовые). Структурные единицы лигнина, имеющие в ароматическом кольце (Ar) фенольные гидроксильные группы в 4-м положении (Ar–ОН), называются фенольными, а содержащие в 4-м положении заместители типа (–О–R) – нефенольными (единицы с этерифицированными фенольными гидроксилами). Ниже приведены примеры фенольных и нефенольных гваяцильных (R=H) или сиригильных (R=OMe) фенилпропановых единиц (ФПЕ) (рис. 7.5).

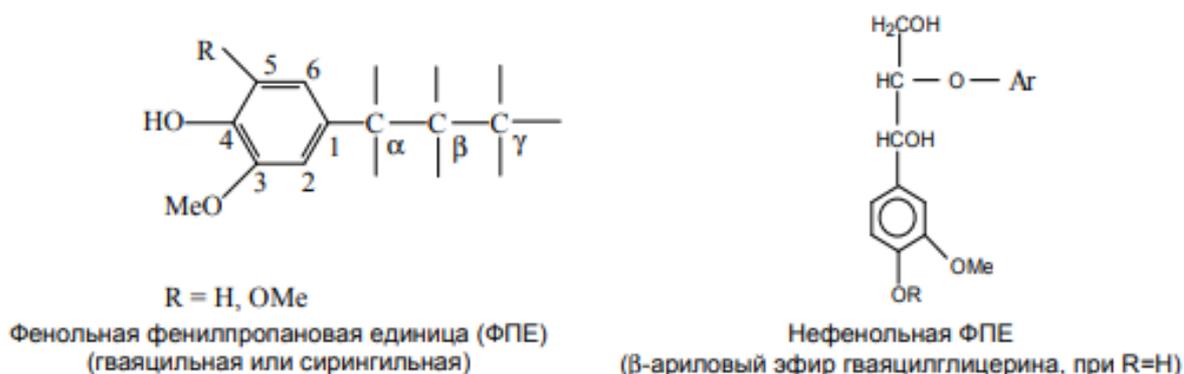


Рис. 7.5. Фенольная и нефенольная фенилпропановые единицы лигнина

Гидроксильные группы могут быть первичными (в γ-положении, в метилальной группе (–CH₂ОН)) и вторичными (преимущественно в α-положении, так как β-положение обычно этерифицировано (рис. 7.5, справа)). Количество гидроксидов в одной фенилпропановой единице С₉ природного лигнина – около 1,40 (по Фрейденбергу), из них алифатических – 1,08, ароматических – 0,32. В ФПЕ лигнина Бьеркмана (ЛМР) 0,90 – алифатические; 0,30 – фенольные.

Наиболее реакционноспособными являются бензилспиртовые (в α -положении) гидроксильные группы, особенно в фенольных единицах. Группы OR (алкоксидные) в α -положении боковой цепи называются бензилэфирными группами (бензилспиртовый гидроксил этерифицирован).

Карбонильные группы ($-\text{CO}-$) входят в состав кетонов ($\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$), альдегидов ($\text{R}-\text{CHO}$), карбоновых кислот ($\text{R}-\text{COOH}$) и хиноидных группировок. Суммарное содержание CO-групп в ЛМР около 0,2/С₉.

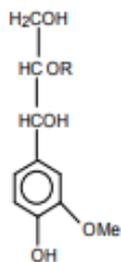
Альдегидные группы находятся только в γ -положении, т. е. на конце пропановой боковой цепи, кетонные – в α - и β -положениях. CO-группы в α -положении (например, в пропиогваяконе) и в γ -положении в структурах типа кониферилового альдегида (с α - β двойной связью) называются сопряженными карбонильными группами. β -CO-группы являются несопряженными. В димерных структурах со связью β -1 также могут содержаться несопряженные карбонильные группы на концах цепи (в альдегидах). Примеры структур лигнина, содержащих карбонильные группы, приведены на рис. 7.6.

Карбоксильные группы в природном лигнине и в малоизмененных препаратах лигнина практически не встречаются либо присутствуют в очень малых количествах (содержание около $\sim 0,05$ на ФПЕ). Обычно они алифатические, однако при выделении лигнина из-за окислительных превращений иногда образуются ароматические карбоксильные группы. Карбоксильные группы присутствуют в гидролизном, натронном и сульфатном лигнинах, их содержание в 3 раза больше, чем в ЛМР.

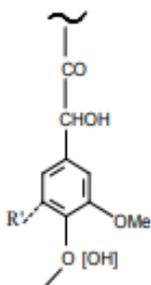
Двойные связи в пропановых боковых цепях в положениях α - β содержатся в нефенольных и фенольных единицах кониферилового альдегида и спирта (рис. 7.6). Они сопряжены с ароматическим кольцом.

Карбоксильные, фенольные гидроксильные, енольные гидроксильные (ОН при двойной связи) группы обладают кислыми свойствами, так как способны диссоциировать по кислотному типу с отщеплением протона H^+ и

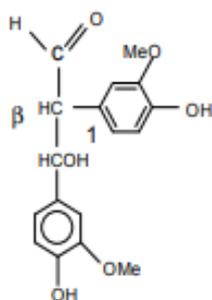
образованием аниона феноксида (фенолят-иона) ArO^- или алкоксид-иона AlkO^- .



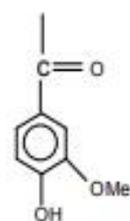
Первичная гидроксильная группа на конце боковой цепи – в γ -положении, этерифицированный гидроксил в β -положении, вторичный гидроксил α -положении (бензилспиртовый).
Название структуры: β -эфир гваяцилглицерина.



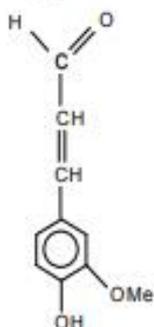
Карбонильная группа в β -положении (кетонная), гидроксильная – в α -положении (бензилспиртовая группа), вторичная.



Несопряженный карбонил в составе альдегидной группы в отсоединенной цепи (связь между мономерными единицами $\beta-1$).



Сопряженная карбонильная группа в α -положении.



Сопряженная карбонильная группа в γ -положении. Двойная связь α - β .
Название структуры – кониферилловый альдегид.

Рис. 7.6. Примеры и характеристики функциональных групп лигнина

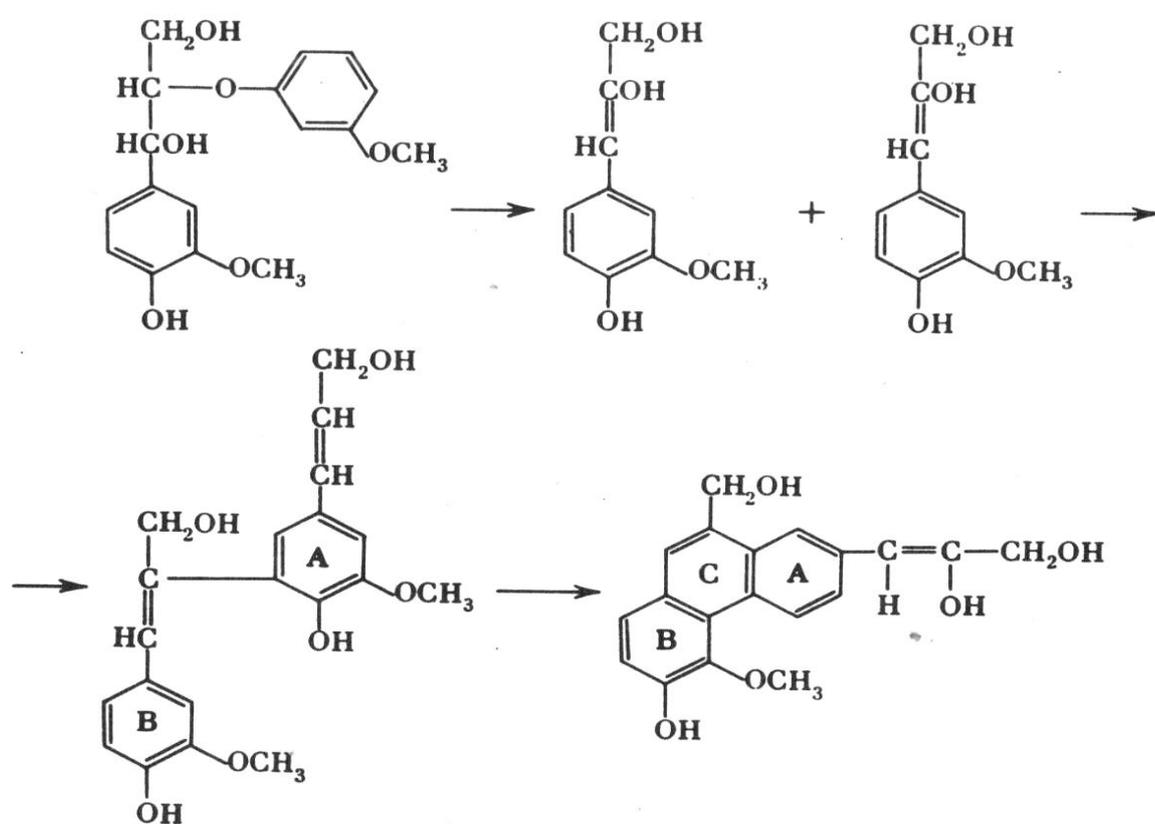
Важным реакционноспособным центром в лигнине является α -углеродный атом боковой цепочки. В лигнине Бьеркмана каждое четырнадцатое фенилпропановое звено содержит ОН-группу при α -С-атоме. Это так называемая *n*-оксибензилспиртовая структура. При участии ОН-группы у α -С-атома боковой цепочки протекают многие процессы, важные в технологии лигнина, а также осуществляется связь между мономерами и между лигнином и углеводами. Не меньшее значение в этом аспекте имеет и соседний β -С-атом боковой цепочки. В настоящее время установлено, что связь между мономерами при участии ОН-группы у β -С-атома является доминирующей в лигнине. Соединения типа β -кониферилового эфира гваяцилглицерина часто используют в экспериментах в качестве модели лигниновой молекулы. Эфирные связи при участии α - и β -ОН-групп являются наиболее уязвимым местом в лигнине. Эти связи могут быть гидролизованы кислотами или щелочами, тогда как большинство других связей, особенно углерод-углеродные, являются негидролизуемыми. Большая часть характерных для лигнина реакций, таких как этанолиз, ацидолиз, конденсация, протекают при участии арилэфирных группировок.

Как известно, наиболее лабильной связью в лигнине является эфирная связь через α -С-атом боковой цепочки. Эта связь легко гидролизуется, но продукты гидролиза выделить не удастся, так как они немедленно конденсируются. Реакции конденсации доминируют в условиях кислотного гидролиза и полностью перекрывают гидролитический эффект.

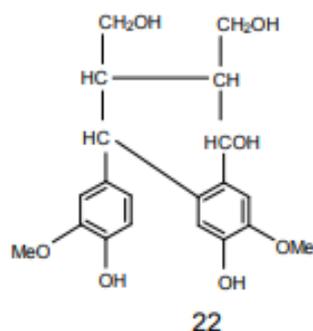
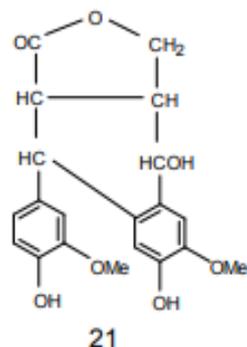
Наиболее реакционноспособным атомом ароматического кольца является пятый. В меньшей степени в реакциях конденсации участвуют шестой и второй углеродные атомы. Перестройка α -арилэфирных группировок с присоединением α -С-атома одной фенилпропановой единицы к С-5, С-2 или С-6 ароматического ядра соседней структурной единицы имеет место даже в живой древесине при действии слабокислого клеточного сока.

Кроме α -ОН-группы, в реакциях конденсации активно участвуют группы кониферилового альдегида. Участие различных функциональных групп в процессах, приводящих к накоплению углерод-углеродных структур в условиях кислотной обработки. В модельных опытах показано участие всех видов гидроксильных, особенно фенольных и первичных спиртовых, и карбонильных групп. Наиболее инертными оказались метоксильные группы.

Возможный путь образования новых ароматических колец за счет структур β - арилэфирного типа в кислой среде представлен следующим образом:



В макромолекуле лигнина имеется группировка лигненолида (21). Это лактон, близкий по структуре лигнанам, при потере молекулы воды образует циклическую форму (22) — циклолигненолид, который может далее ароматизироваться.

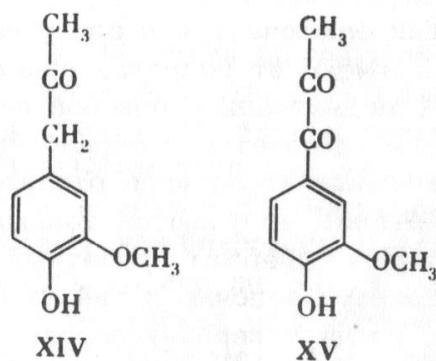


Процесс циклизации и ароматизации происходит в мягких условиях при старении древесины.

Получаются структуры, которые при окислении KMnO_4 в щелочной среде образуют бензолполикарбоновые кислоты. Образование бензолпентакарбоновой кислоты при окислении древесины Фрейденберг связывает с наличием в лигнине циклолигнанных структур.

Как было отмечено выше, реакции конденсации протекают даже в живой древесине. Они имеют место при выделении препаратов лигнина, в особенности методами кислотной обработки. Реакции конденсации протекают при многих технологических процессах и обращают пристальное внимание исследователей. Эти же реакции во многом определяют поведение лигнина в природных процессах. По-видимому, именно эти реакции являются определяющими в процессах углеобразования. Благодаря наличию значительного количества эфирных группировок лигнин подвержен реакциям гидролиза и алкоголиза.

В мягких условиях в кислой среде происходит частичное гидролитическое расщепление макромолекулы с образованием небольшого количества мономерных продуктов, таких как гваяцилацетон (XIV), ванилоилметилкетон (XV) и др. Эти соединения образуются из структур гваяцилглицерин- β -кониферилового эфира.



Эфирные связи в метоксильных группах более стабильны и разрушаются при температуре выше 250 °С, при этом образуются фенольные соединения: протокатеховая кислота и пирокатехин.

8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА

Изучение химических реакций лигнина важно для решения многих вопросов, в частности:

- выяснение превращений природного лигнина при различных воздействиях;
- совершенствование существующих и разработка новых методов получения высококачественной целлюлозы и ее отбелки;
- выяснение и реализация возможности получения из лигнина ценных продуктов (например, ванилина, ванилиновой кислоты, пирокатехина и др.) путем деструкции и окисления до мономеров или получения метилсернистых соединений (одорантов) в результате частичного деметоксилирования;
- разработка методов химического модифицирования лигнинов с приданием им новых ценных свойств, что достигается за счет направленного изменения функционального состава;
- дальнейшее изучение структуры и химических свойств лигнина с целью рационального использования промышленных лигнинов.

Химические реакции лигнина сложны и многообразны в силу сложности и полифункциональности самого лигнина.

8.1. Реакционноспособные положения в

Фенилпропановых структурах. Реакции лигнина в кислой среде можно подразделить на реакции, происходящие на атомах углерода пропановой цепи, в ароматических кольцах, по метоксильным группам и реже встречающиеся реакции фенольных гидроксильных групп. Лигнин или его фрагменты могут быть представлены парагидрокси- и параалкоксиарилалкановыми (рис. 8.1) или арилпропеновыми единицами (рис. 8.2) с неподеленными электронными парами на кислородном атоме фенольного гидроксила, которые могут перекрываться π -электронным облаком ароматического кольца, что приводит к созданию высокой электронной плотности (δ^-) в различных положениях. В арилалкановых единицах эти центры находятся в орто- и пара-положениях по отношению к фенольному гидроксилу, а в единицах, имеющих алифатическую двойную связь, сопряженную с ароматическим кольцом, центр с повышенной электронной плотностью возникает, кроме того, на β -C-атоме. При превращении арилалкановых и арилпропеновых единиц в промежуточные хинонметиды образуются центры с дефицитом электронов (δ^+) (рис. 8.2). Положения с высокой электронной плотностью служат местами электрофильной атаки, а нуклеофилы атакуют положения δ^+ с низкой электронной плотностью.

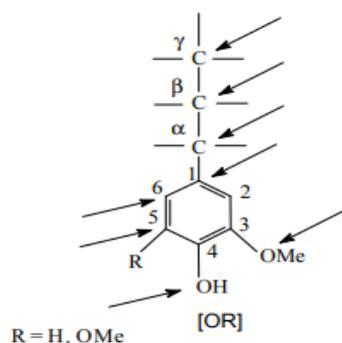


Рис. 8.1. Возможное активное положения фенилпропановой единицы лигнина

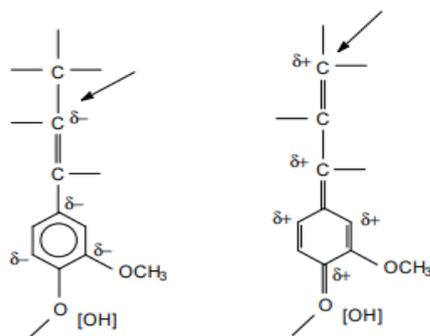


Рис. 8.2. Положения для атаки сопряженных структур лигнина электрофильными и нуклеофильными реагентами

Электрофилы (катионы или положительные концы поляризованных молекул δ^+) атакуют положения с повышенной электронной плотностью δ^- , а нуклефилы (анионы или отрицательные стороны диполей) – наоборот.

Особенно важно оценить реакционную способность остаточного лигнина, удаляемого из волокон технической целлюлозы при отбелке.

Реакционная способность лигнина при взаимодействии с окислителями определяется химической природой реакционной частицы и наличием в макромолекуле лигнина электрофильных (δ^+) и нуклеофильных центров (δ^-), которые, соответственно, являются объектами нуклеофильной (анионами) и электрофильной (катионами и радикалами) атаки. Вследствие влияния кислотного и основного катализа, в зависимости от кислотности среды, один и тот же реагент образует реакционные частицы, способные различным образом взаимодействовать с остаточным лигнином. Механизм взаимодействия их с лигнином, реакционноспособное состояние остаточного лигнина оказывают существенное влияние на скорость и глубину делигнификации сульфатной целлюлозы и число ступеней отбелки. Классификация реакционноспособных форм реагентов с точки зрения электронодонорных (нуклеофильных) или электроноакцепторных (электрофильных) свойств приведена в табл. 8.1.

Таблица 8.1 – Реакционноспособные формы реагентов, используемых для окисления лигнина в процессах отбелки

Катионы	Радикалы		Анионы
Кислая среда	Кислая или щелочная среда		Щелочная среда
Cl^+ , OH^+ , O-O-O^+	ClO_2^{\cdot} , O_2^{\cdot} , HO^{\cdot} , NO_2^{\cdot} , Cl^{\cdot}	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2^{\cdot-}$	HOO^- , ClO^-
H^+ , NO_2^+ , NO	NO_2^{\cdot} , ClO^{\cdot} , H^{\cdot}	e^-_{aq} , H^{\cdot}	HO^- , H^- , ClO_2^-
Окисление		Восстановление	
-2e^-	-1e^-	$+1 \text{e}^-$	$+2 \text{e}^-$
Электрофилы		Нуклеофилы	
<i>Объект химической атаки: ароматические и непредельные структуры</i>		<i>Объект химической атаки: несопряженные и сопряженные карбонилсодержащие структуры</i>	

Одно и то же химическое соединение (окислитель) в кислой и щелочной среде с органическими соединениями может взаимодействовать по-разному в зависимости от степени диссоциации, протонирования, т. е. в зависимости от проявлений кислотно-основного катализа. Одновременно в реакциях с лигнином могут участвовать недиссоциированные молекулы, ионы и радикалы. Например, окисление нуклеофильного центра (δ^-) олефиновой структуры лигнина протекает через первичное присоединение электрофильного агента и завершается атакой нуклеофила (рис. 8.3).

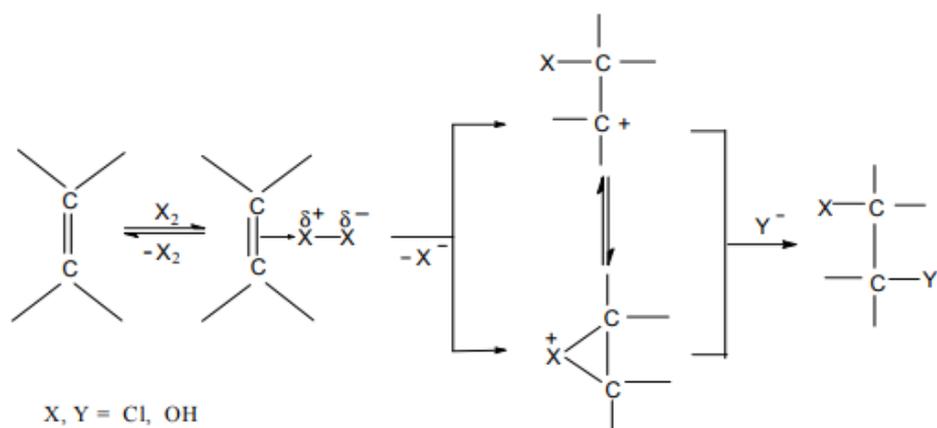


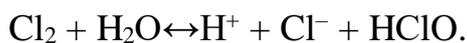
Рис. 8.3. Электрофильная атака двойной связи

При этом присоединение электрофила способствует образованию и активации в макромолекуле лигнина электрофильных центров для последующего взаимодействия с нуклеофилами, т. е. существуют электрофильно-нуклеофильные пары реагентов, которые дополняют друг друга. Очевидно, что не при всех взаимодействиях окислительных реагентов с лигнином образуются в эквивалентных количествах и примерно равные по своей активности электрофильные (первичные) и нуклеофильные (вторичные) агенты. При преобладании одной из форм реагента скорость растворения продуктов электрофильных реакций остаточного лигнина существенно снижается, что приводит к замедлению делигнификации сульфатной целлюлозы. Это имеет место при озонировании, нитровании,

хлорировании лигнина и других воздействиях на лигноцеллюлозный материал (небеленую целлюлозу).

Обычно для полного растворения продуктов взаимодействия лигнина с окислителем-электрофилом используют обработку нуклеофильным (не окисляющим) реагентом – щелочную экстракцию как вторую ступень обработки: $\text{Cl}_2 - \text{NaOH}$; $\text{O}_3 - \text{NaOH}$. Для углубления процесса делигнификации сульфатной целлюлозы в щелочной среде проводят так называемое «окислительное щелочение», т. е. к щелочному раствору добавляют окислители – гипохлорит натрия или пероксид водорода. Гипохлорит-анион действует на лигнин как нуклеофильный реагент (ClO^-), а пероксид водорода в отсутствие стабилизаторов при высокой щелочности среды генерирует активные электрофильные формы ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$) кислородсодержащих окислителей, реакции которых с модельными соединениями рассмотрены в последующих разделах ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{2-} \bullet\text{O}^{2-} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\bullet \text{ } ^1\text{O}_2$).

8.2. Хлорирование лигнина. Как правило, хлорирование лигнина как химическая реакция происходит при одноименной обработке – хлорировании технической целлюлозы после варки (сульфатной, сульфитной и др.), являющейся первой ступенью процесса отбелки. В процессе хлорирования ароматические фрагменты остаточного лигнина и кратные связи подвергаются электрофильной атаке катиона хлорония Cl^+ , положительно заряженным диполем поляризованной молекулы хлора $\text{Cl}^{\delta+} \dots \text{Cl}^{\delta-}$, либо протонированной молекулы хлорноватистой кислоты ($\text{H}_2\text{ClO}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^+$). Хлорноватистая кислота всегда присутствует в водных растворах хлора вследствие его гидролиза, протекающего по уравнению



Протонирование HClO происходит в результате присутствия в растворе такой сильной кислоты, как соляная, которая также является продуктом гидролиза хлора.

Хлорирование лигнина протекает исключительно легко как при низкой температуре, так и при нагревании. Высокая реакционная способность лигнина при взаимодействии с хлором объясняется наличием в его макромолекуле электронодонорных групп – гидроксильных и метоксильных, связанных с ароматическими ядрами. Хлорирование ароматических ядер лигнина протекает по механизму электрофильного замещения (рис. 8.4).

На первом этапе происходит взаимодействие между электрофилом и делокализованными π -электронами ароматического кольца. Далее π -комплекс перегруппировывается в σ -комплекс, при этом электрофил – катион хлорония – «вытягивает» из ароматического цикла пару электронов связи. Остающиеся в кольце четыре π -электрона распределяются между пятью атомами углерода.

Атакованный атом углерода становится тетраэдрическим, образуя с заместителем и атомом водорода σ -связи. Заканчивается реакция отщеплением протона и восстановлением ароматической структуры хлорпроизводного. Галогены не являются типичными ориентантами первого рода, однако они направляют вступление электрофила в орто- и пара-положения. При этом они замедляют дальнейшие реакции электрофильного замещения, дезактивируя кольцо отрицательным индуктивным эффектом, оттягивая на себя электрон.

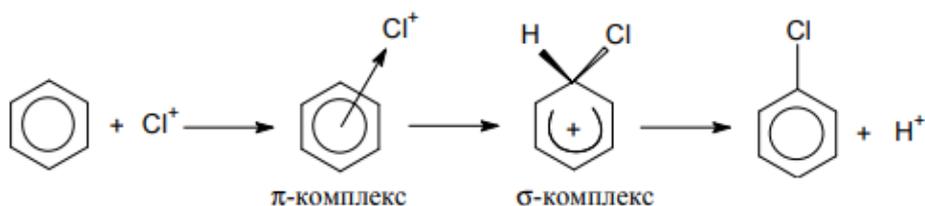


Рис. 8.4. Электрофильное замещение в ароматическом кольце при хлорировании. Cl^+ – катион хлорония (в свободном виде не существует)

При хлорировании фенола хлор вступает в орто- или паразположения ароматического кольца относительно фенольной гидроксильной группы (рис. 8.5).

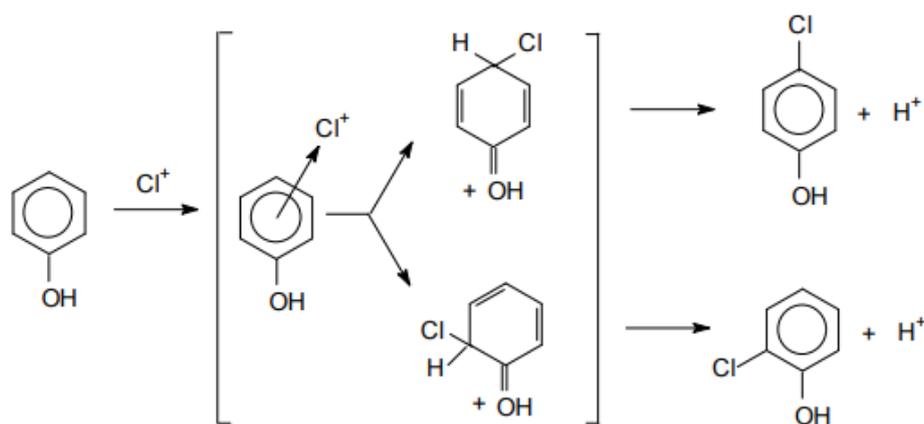


Рис. 8.5. Хлорирование фенола

Денси и Сарканен исследовали хлорирование простейшей модели лигнина – вератрового спирта (соединение I – рис. 8.6). Обработку проводили хлорной водой при $\text{pH}=1$. Электрофильное замещение в ядро сопровождается конкурирующей реакцией замещения, так называемое вытеснения, боковой цепи на электрофил. Хлор вступает в положение 6, ориентируемый метоксильной группой в положении 3. Одновременно происходит замещение боковой цепи, расположенной в p -положении ко второй метоксильной группе. Первая реакция идет в 10 раз быстрее. Образующиеся монохлорпроизводные (соединения II и III) хлорируются далее, превращаясь в 4,5-дихлорвератрол (IV). Побочной реакцией является деметилирование, которое приводит к соединению (V), хлорирование которого дает трихлор- и тетрахлоркатехолы (VI и VII, соответственно). Деметилированные хлорпроизводные (V–VII) окисляются в соответствующие хлорорто-хиноны (VIII).

Орто-хиноны далее могут подвергаться атаке нуклеофильных реагентов с последующей деструкцией ароматической структуры или полимеризации.

Аналогично протекает хлорирование остаточного лигнина технических целлюлоз при отбелке. В сточных водах целлюлозного производства (с обработкой целлюлозы хлором при отбелке) обнаружен тетрахлор-о-бензохинон, весьма токсичный для молодняка лосося. Стабильность хинонов

возрастает с увеличением числа атомов хлора в молекуле. В сточных водах присутствуют также алифатические продукты деструкции лигнина: глиоксаль, хлороформ, щавелевая кислота, метанол; из кислых продуктов – хлормалеиновая, хлорфумаровая, янтарная и другие кислоты, всего до 2 % от общего количества нелетучих органических веществ в сточных водах. Примерная схема превращений структурных фрагментов лигнина при обработке хлорной водой приведена на рис. 8.7.

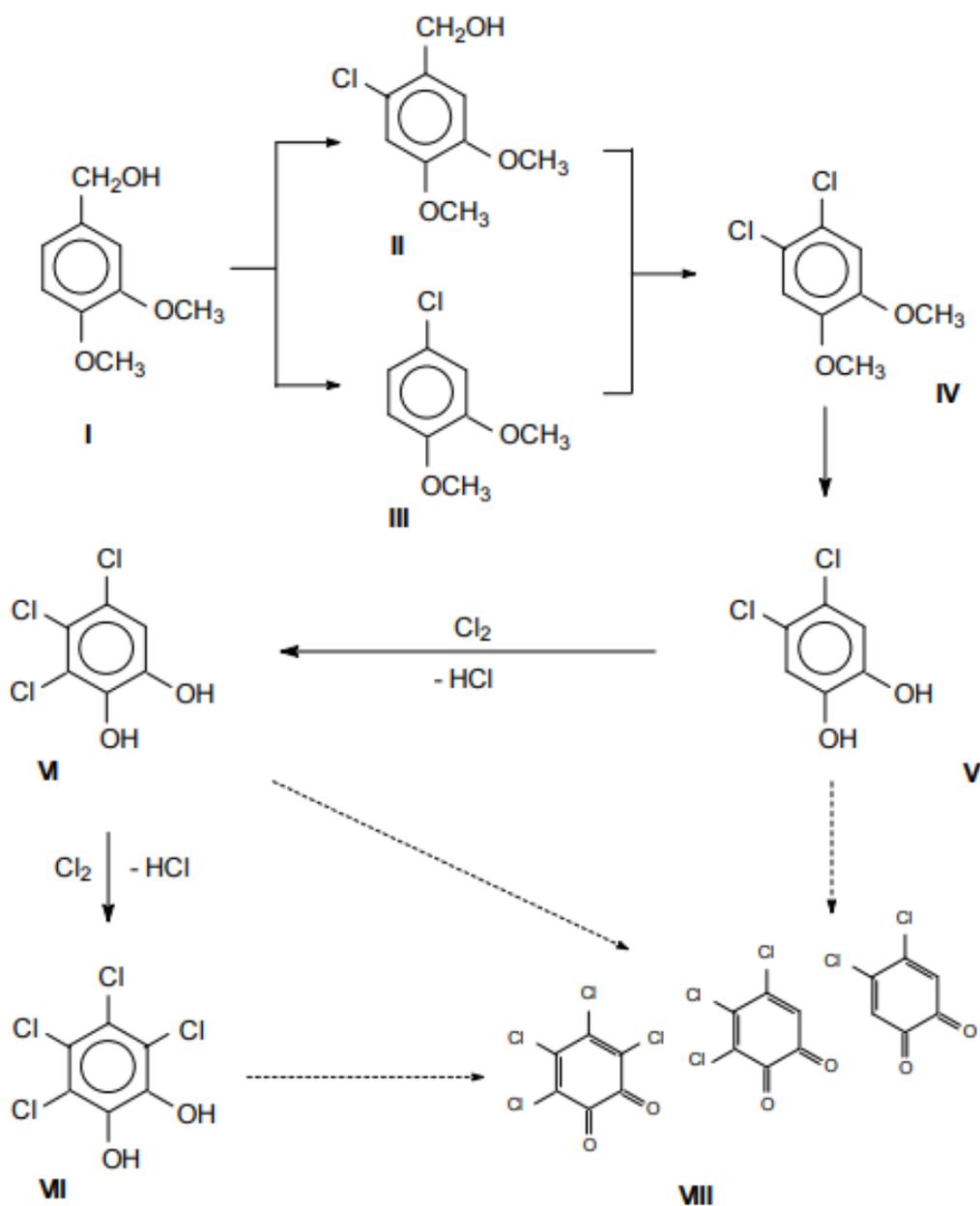


Рис. 8.6. Реакции хлорирования вератрового спирта по Денци и Сарканену

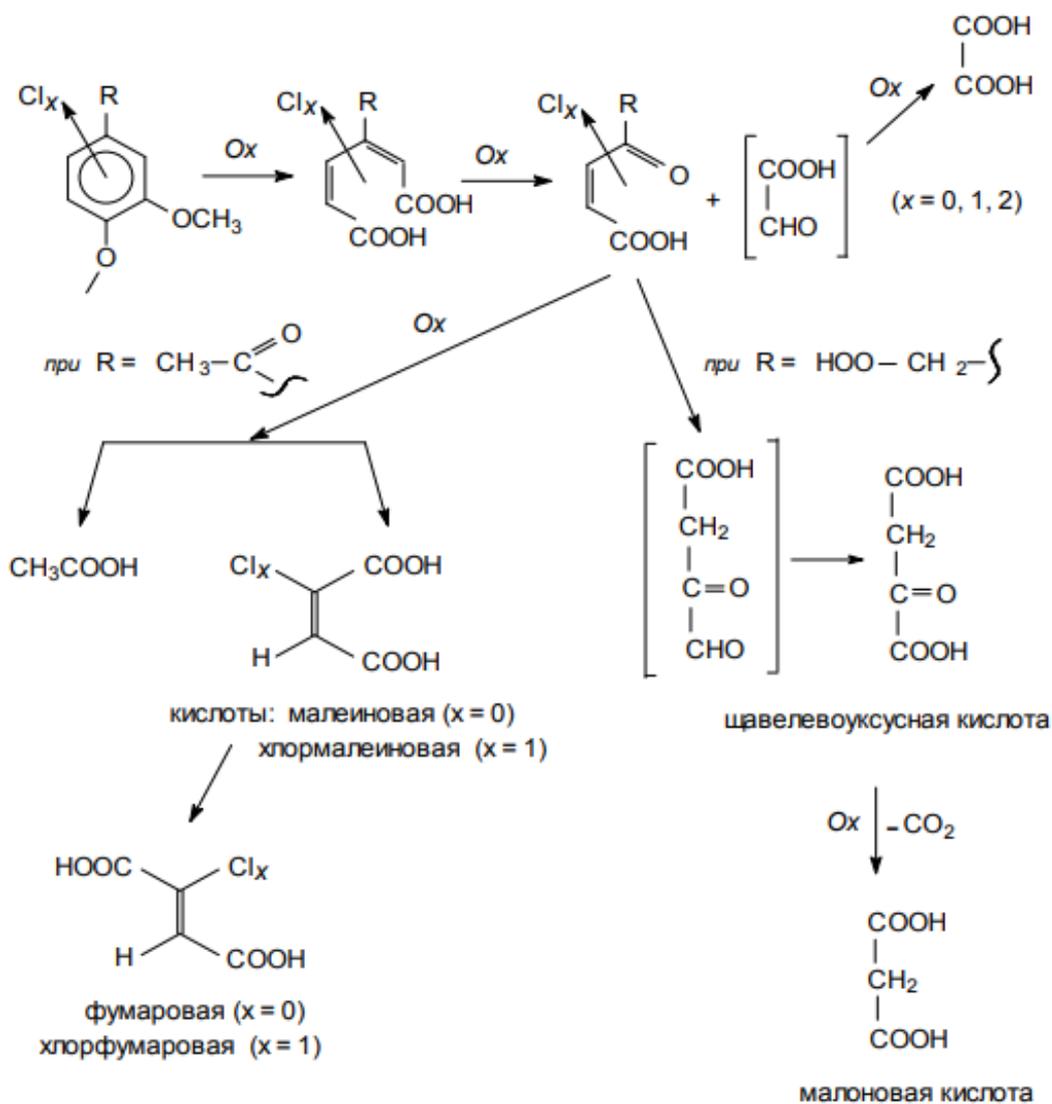


Рис. 8.7. Окисление лигнина хлорной водой

Близкими моделями лигнина являются гваяцил- и вератрилэтилкарбинолы. При их хлорировании 0,5–1,0 М водным раствором хлора при комнатной температуре в течение 1 ч хлор преимущественно вступает в 5-е и 6-е положения ароматического кольца примерно в равной степени. Замещение боковой цепи на хлор составляет около 10 % от всех реакций, и ему предшествует замещение в положении 6. Часть хлора реагирует в боковых цепях фенилпропановых структур лигнина, в частности возможно присоединение хлора к α-β-двойным связям в структурах типа кониферилового спирта IX или -пропиогваякона X.

Алифатически связанный хлор менее устойчив, чем ароматически связанный, и легко гидролизуется как в стадии хлорирования, так и при щелочной обработке, особенно в α -положении боковой цепи (рис. 8.8).

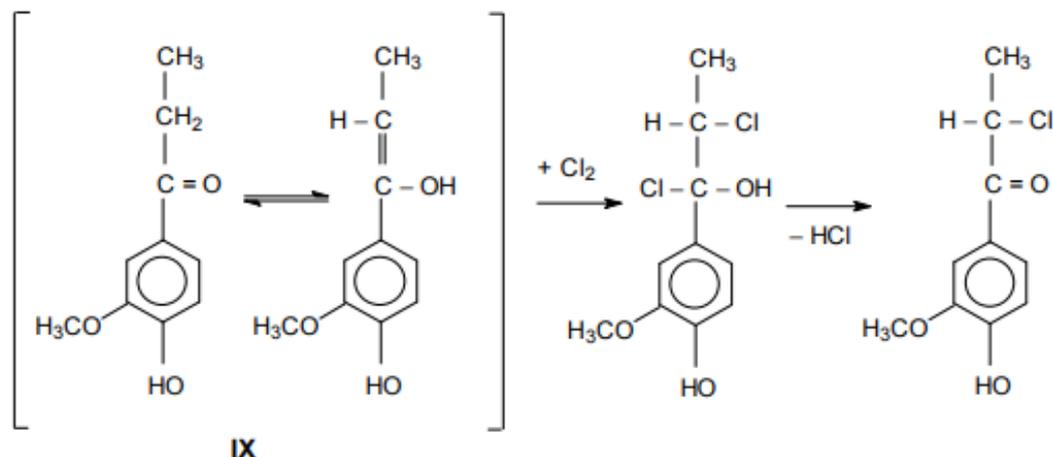


Рис. 8.8. Хлорирование боковой цепи -пропиогваякона

Гидролиз содержащих хлор в боковой цепи гваяцильных производных протекает легче, чем вератровых производных, что объясняется протеканием реакции через промежуточное образование хинонметида.

При мягкой щелочной обработке тетрахлорпарабензохинон XI и тетрахлорортобензохинон теряют хлор, превращаясь в соответствующие анионы дихлор-дигидрокси-хинонов XII (рис. 8.9).

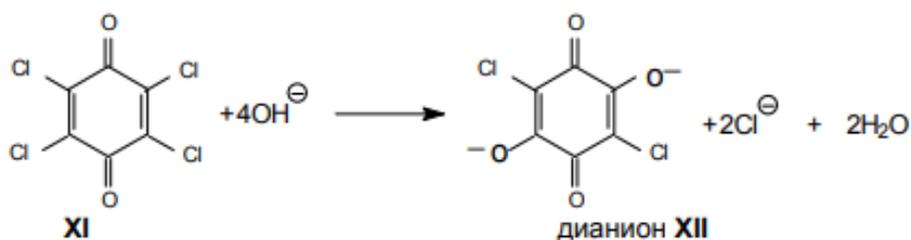


Рис. 8.9. Реакция тетрахлорпарабензохинона с гидроксид-анионами

Окисление хлорбензопирокатехина до соответствующего хлорортобензохинона инициируется кислородом, небольшое количество которого всегда присутствует в щелочном растворе. В хлорбензохинонах хлор легко замещается гидроксильными группами.

Тетрахлорортобензохинон способен конденсироваться с тетрахлорпирокатехином с отщеплением хлористого водорода и

образованием эфира XIII, образование которого было показано Бреддоном и Денси (рис. 8.10).

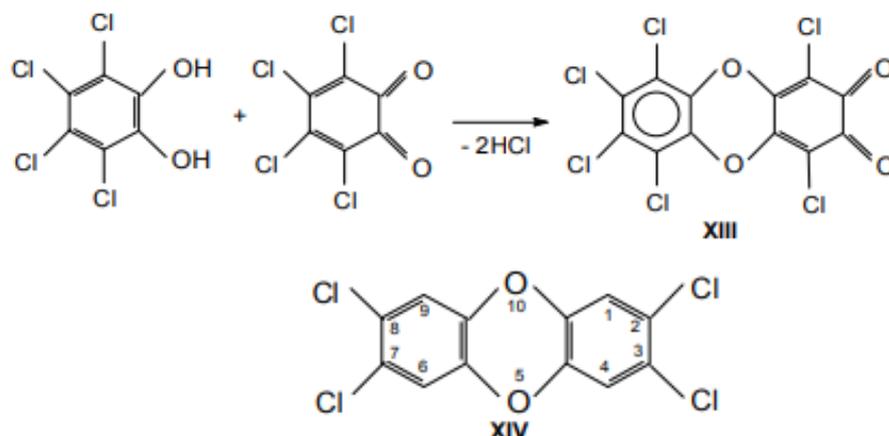


Рис. 8.10. Конденсация хлорпроизводных с образованием диоксиновой структуры

При восстановлении ортохиноидной группировки этого эфира (как и при конденсации некоторых других хлорфенолов) могут образоваться соединения класса полихлордibenзодииоксинов – или просто «диоксинов» – самых страшных из синтезированных химических ядов. В частности, 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-диоксин XIV в десятки раз ядовитее боевых отравляющих веществ (в 26 раз – зарина), в 67 тысяч раз ядовитее цианистого калия, в 500 раз – стрихнина, которым обычно травят крыс, уступая лишь таким природным ядам, как ботулический и дифтерийный токсины.

Маловероятно остро отравиться диоксинами, поскольку их производят в лабораторных синтезах в малых количествах с соблюдением всех мер предосторожности. Поэтому наибольшую опасность для человека представляет хроническое отравление ими и родственными им соединениями. При этом возникают определенные заболевания и практически подавляется аэробная (основанная на кислороде) форма жизни на Земле. «Безопасная» по онкологическим показаниям доза этого соединения составляет за 70 лет жизни 0,02 мг, или 10^{-11} г/кг массы в день.

8.3. Хлорирование лигносульфовых кислот имеет некоторые особенности по сравнению с хлорированием несульфированных лигнинов. Во-первых, лигносульфовые кислоты (ЛСК) растворимы в воде, поэтому процесс хлорирования протекает в гомогенных условиях. Во-вторых, лигносульфовые кислоты содержат в боковых цепях сульфогруппы, причем главным образом в α -положении, что способствует устойчивости боковой цепи к электрофильному замещению как при хлорировании, так и при нитровании.

Наиболее устойчивой является боковая цепь фенилпропановых фрагментов лигнина в том случае, если фенольная группа гваяцильного звена этерифицирована. Однако это не значит, что ЛСК не реагируют с хлором. Даже в условиях мягкого хлорирования ЛСК из еловой древесины отщепляется около 50 % сульфогрупп в виде H_2SO_4 , а на месте сульфогрупп образуются новые карбонильные группы (рис. 8.11).

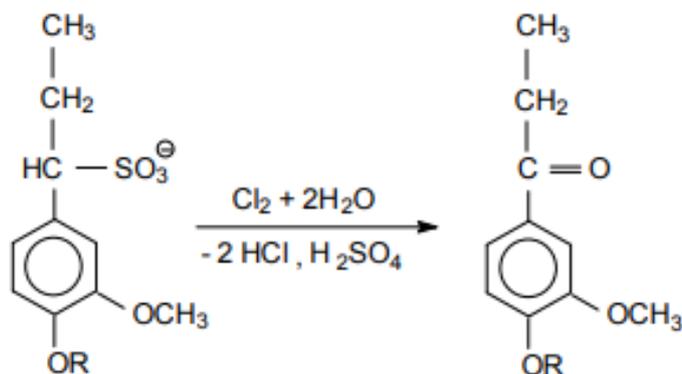


Рис. 8.11. Хлорирование α -лигносульфокислот

При поглощении четырех молей хлора на одну метоксильную группу отщепляется около 80 % OCH_3 (в виде метанола) от их первоначального содержания в ЛСК. Вместе с тем ЛСК при хлорировании теряет меньше метоксильных групп, чем сульфатный лигнин из той же породы древесины, что можно объяснить меньшим содержанием фенольных гидроксильных групп в ЛСК по сравнению с сульфатным лигнином.

8.4. Хлорирование щелочного сульфатного лигнина

газообразным хлором в солянокислой среде, проведенное Полчиным, привело к получению продукта, содержащего 19 % хлора. Максимальная степень хлорирования наблюдалась тогда, когда процесс вели без термостатирования и температура по ходу процесса увеличивалась примерно до 50 °С. Хлорирование протекало одинаково в воде и метаноле, но хуже – в тетрахлорметане. Влияние катализаторов и ультрафиолетового облучения на реакцию оказалось незначительным.

8.5. Нитрование лигнина. Установлено, что при нитровании азотной кислотой в безводных и водных средах нитрующим агентом является катион нитрония – NO_2^+ .

При разбавлении азотной кислоты водой концентрация нитроний-иона и скорость нитрования уменьшаются. В чистой HNO_3 катион нитрония образуется лишь в небольшом количестве: ~ 4 %.

При нитровании таких реакционноспособных соединений, как фенол, ароматические амины, азотная кислота восстанавливается до азотистой кислоты и оксидов азота. Реакционноспособный субстрат сначала претерпевает нитрозирование, сопровождаемое окислением нитрозопроизводного под действием азотной кислоты в нитропроизводное. Нитрозирование обусловлено действием как тетраоксида азота N_2O_4 , так и нитрозий-катиона NO^+ .

NO^+ как электрофильный агент значительно слабее иона нитрония и, следовательно, вклад его в процесс нитрования становится заметным лишь в случае реакционноспособных субстратов.

Из других реже применяющихся нитрующих агентов известны пентаоксид азота и ацетилнитрат.

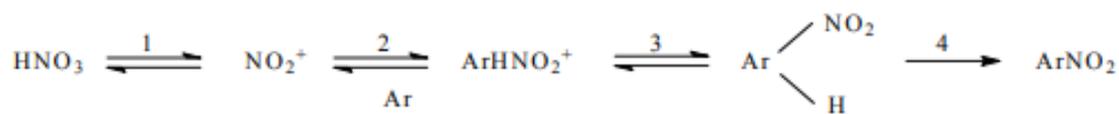
По реакционной способности различные нитрующие реагенты располагаются в следующий ряд:



Механизм нитрования лигнина аналогичен механизму хлорирования. Нитрогруппа вступает в ароматическое ядро лигнина.

Механизм электрофильного нитрования и ориентация заместителей.

Общепринятый механизм электрофильного замещения в ароматических системах включает четыре стадии:



Он заключается в воздействии электрофильного реагента (представляющего собой катион NO_2^+) на углеродный атом субстрата с образованием промежуточного катионного соединения. Затем от этого промежуточного соединения отщепляется протон, что приводит к регенерации ароматического кольца и образованию нитроароматического соединения. Одним из весьма интересных и практически важных вопросов в реакциях электрофильного ароматического замещения является распределение вступающего электрофила между о-, м- и п-положениями ароматического цикла при наличии в нем тех или иных заместителей. Заместители разделены на две группы:

1) заместители первого рода: CH_3 , NH_2 , OH , OCH_3 , направляющие нитрогруппу исключительно в о- и п-положения;

2) заместители второго рода – NO_2 , CN , COOH , COOR , направляющие ее в м-положение.

Вопросы ориентации имеют большое значение в химии лигнина, структурные элементы которого содержат несколько заместителей (OH , OCH_3 , OAlk , Alk).

Почти все ароматические кольца в лигнине имеют 2 или 3 положения, доступные для замещения, в зависимости от того, свободно или занято 5-е положение. Замещение в трех положениях осуществляется в неконденсированных гваяцильных единицах ($\text{R}_5=\text{H}$), а в сирингильных

($R_5=OCH_3$) и конденсированных единицах ($R_5=C$ – атом смежной мономерной единицы) – только в двух положениях.

Ориентация вступающих в ароматическое кольцо заместителей определяется совместным электронным (резонансным или индукционным) и стерическим влиянием на кольцо имеющихся групп заместителей (рис. 8.12).

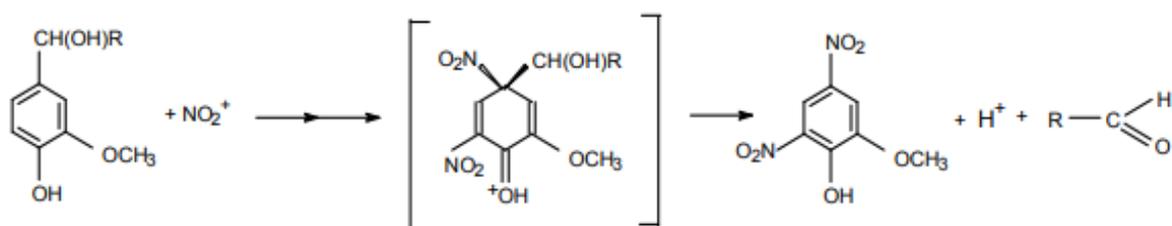
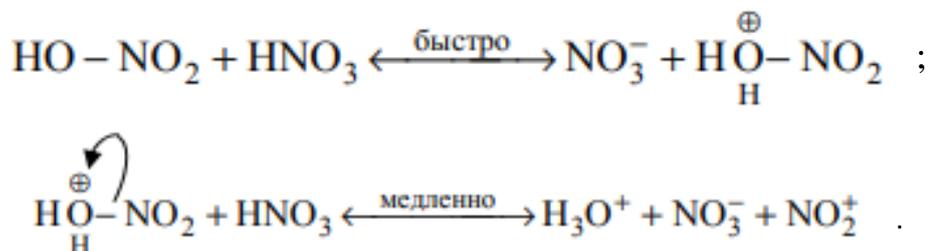


Рис. 8.12. Механизм образования нитрующего агента и нитрования лигнина

При этом электрофильными агентами являются NO_2^+ , NO^+ , генерируемые в реакционной смеси:



NO_2^+ , NO^+ получаются в реакционной смеси, содержащей, например, 0,1 М/дм³ азотной кислоты и 0,3 М/дм³ нитрата или нитрита натрия (активация остаточного лигнина нитрованием к последующему окислению кислородом при отбелке сульфатной целлюлозы).

В результате электрофильного замещения происходит также вступление NO_2 -группы на место боковой цепи, если у первого углеродного атома цепи (С-атома) стоит OH - или OR -группа. Это приводит к деструкции молекул лигнина, причем оторвавшаяся цепь окисляется до кислоты (рис. 8.13 приведен промежуточный альдегид – пропаналь). В результате этого процесса происходит образование небольшого количества мономерных

гваяциловых нитропроизводных, например 3,5-динитрогваякола, за счет конечных фенилпропановых звеньев лигнина.

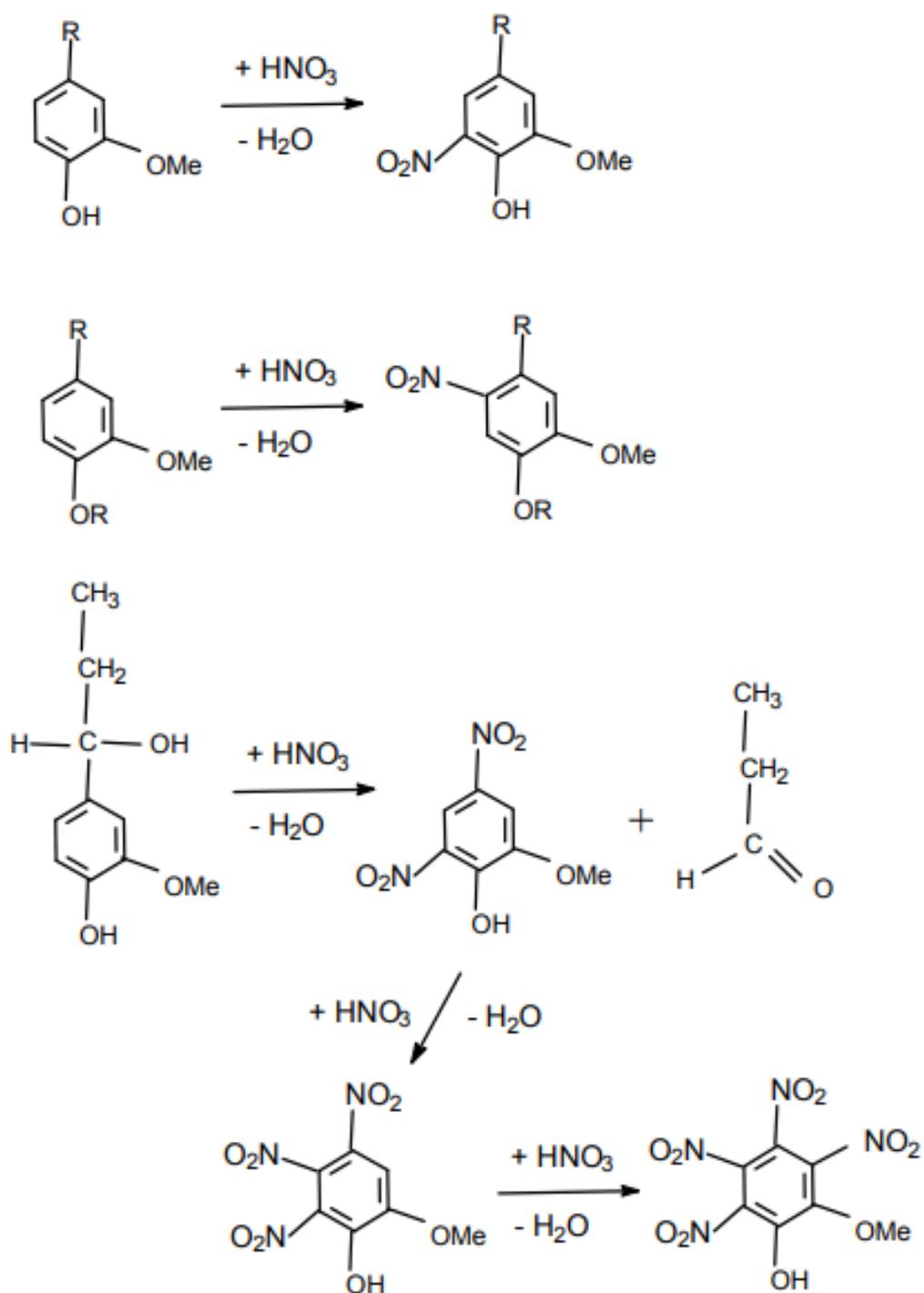


Рис. 8.13. Нитрование фенольных (вверху), нефенольных (вторая строка) фрагментов лигнина и нитрование α -гидроксигваяцилпропана с окислением боковой цепи

Деструкция лигнина при нитровании происходит также за счет дальнейшего окисления образующихся нитрохинонов (рис. 8.14).

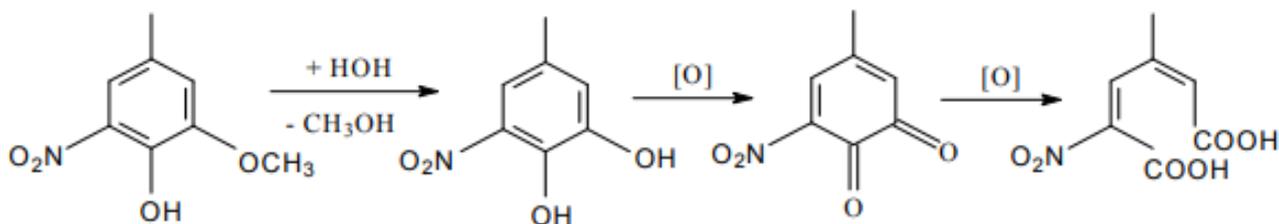


Рис. 8.14. Окисление структуры типа нитрогваякона до нитро-о-хинона

При обработке лигнина как концентрированной, так и, особенно, разбавленной азотной кислотой при нагревании наблюдается значительная потеря метоксильных групп и увеличение количества карбоксильных групп, что свидетельствует об окислении лигнина.

Важную роль в реакции окисления лигнина играют азотистая кислота и оксиды азота, которые являются катализаторами процесса. Химически чистая разбавленная азотная кислота, не содержащая оксидов азота, очень слабо окисляет лигнин. Добавка нитрита натрия к азотной кислоте даже в небольших количествах способствует окислению.

Торможение реакции окисления лигнина в присутствии ингибиторов вызывается тем, что они связывают оксиды азота и тем самым ликвидируют возможность возникновения окислительного цепного процесса. Показано, что интенсивное перемешивание при окислении лигнина разбавленной азотной кислотой может полностью прекратить реакцию, что также свидетельствует о цепном характере этой реакции.

При взаимодействии лигнина с концентрированной азотной кислотой в безводных средах преобладает процесс нитрования. Нитрование лигнина концентрированной азотной кислотой или нитрующей смесью, состоящей из азотной, серной кислот и воды, протекает очень бурно с выделением оксидов азота. Кюршнер проводил нитрование лигнина раствором азотной кислоты в

этаноле при 72 °С. Такое нитрование приводит к получению менее разрушенного лигнина, на что указывает сохранение большего количества метоксильных групп в лигнине, чем в случае нитрования водным раствором азотной кислоты.

Позднее было установлено, что при спиртовом нитровании по методу Кюршнера происходит разрушение части лигнина до водо- и эфирорастворимых продуктов, что не позволяет рекомендовать этот метод для количественного определения лигнина в лигнифицированных материалах. Показано также, что в условиях нитрования азотной кислотой в этаноле как лигнина древесины, так и выделенных препаратов в макромолекулу лигнина вступает примерно 0,7 моля нитрогрупп на одну фенилпропановую единицу (ФПЕ), причем все количество азота относится за счет нитрогрупп, вступающих в ароматические ядра макромолекулы лигнина.

При обработке лигнина раствором HNO_3 в этаноле одновременно с нитрованием происходит его этилирование по бензилспиртовым группам лигнина.

Предполагается, что образование новых карбонильных и карбоксильных групп при спиртовом нитровании лигнина происходит за счет окисления боковых цепей структурных элементов лигнина, а также за счет превращений, которые претерпевает лигнин под влиянием кислот в условиях этанолиза по Гибберту.

Кюршнер предложил способ количественного определения целлюлозы в древесине путем нагревания ее со спиртовым раствором азотной кислоты. Лигнин и часть гемицеллюлоз нитруются и растворяются в спирте. Целлюлоза при этом практически не изменяется.

8.6. Окисление лигнина диоксидом хлора. Механизм взаимодействия диоксида хлора с лигнином рассмотрен на модельных соединениях. Диоксид хлора окисляет лигнин в лигноцеллюлозных

материалах, не затрагивая целлюлозу. Фенольные структурные единицы лигнина окисляются под действием радикалов ClO_2 посредством отщепления атомов водорода от фенольных гидроксильных групп. Конечными продуктами при этом являются производные муконовой кислоты или хиноидные структуры, причем их образование происходит без отщепления метоксильных групп (рис. 8.15).

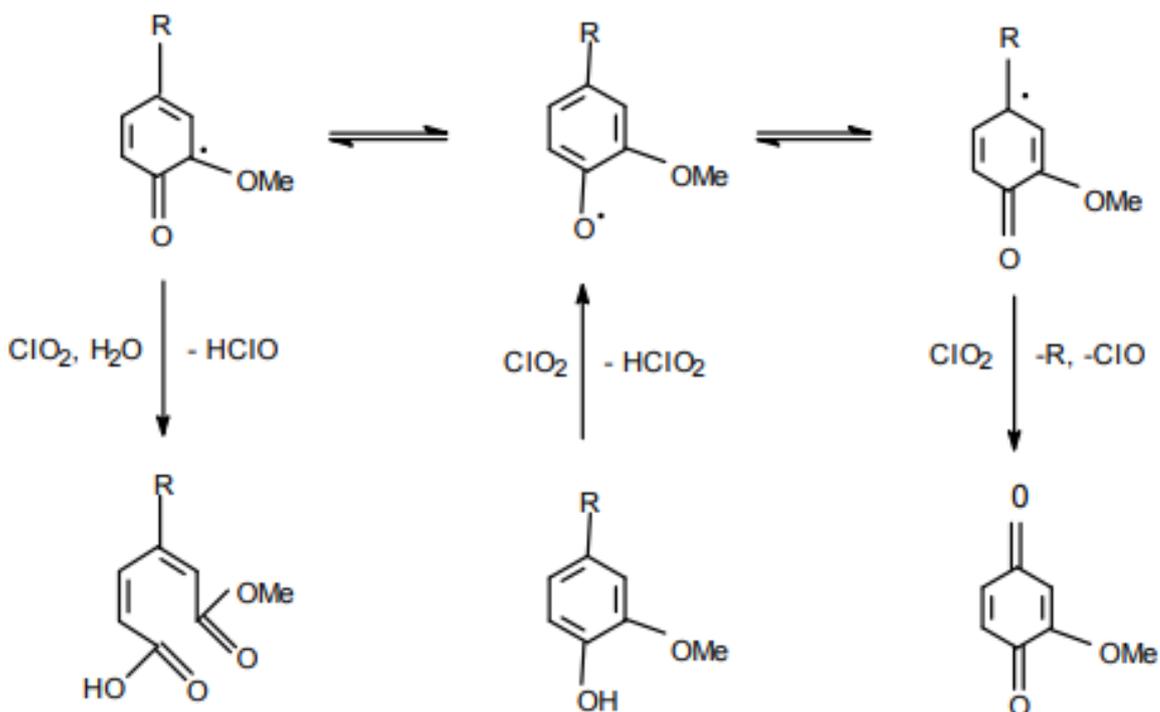


Рис. 8.15. Окисление фенольных структурных единиц лигнина диоксидом хлора

В случае ароматических эфиров, например 4-метил-2,3,4'-триметоксидифенилового эфира (1) (рис. 8.16), возможны три направления реакции с диоксидом хлора, приводящие к образованию хиноидных структур, раскрытию одного из ароматических ядер, разрыву эфирной связи между ароматическими циклами с образованием производных гидрохинона и фенола.

Другое модельное соединение лигнина – вератрил- β -гваяциловый эфир – под действием диоксида хлора претерпевает гомолитическую фрагментации с образованием вератрового альдегида. Кроме того, происходит окислительное дегидрирование его спиртовой группы (рис. 8.17).

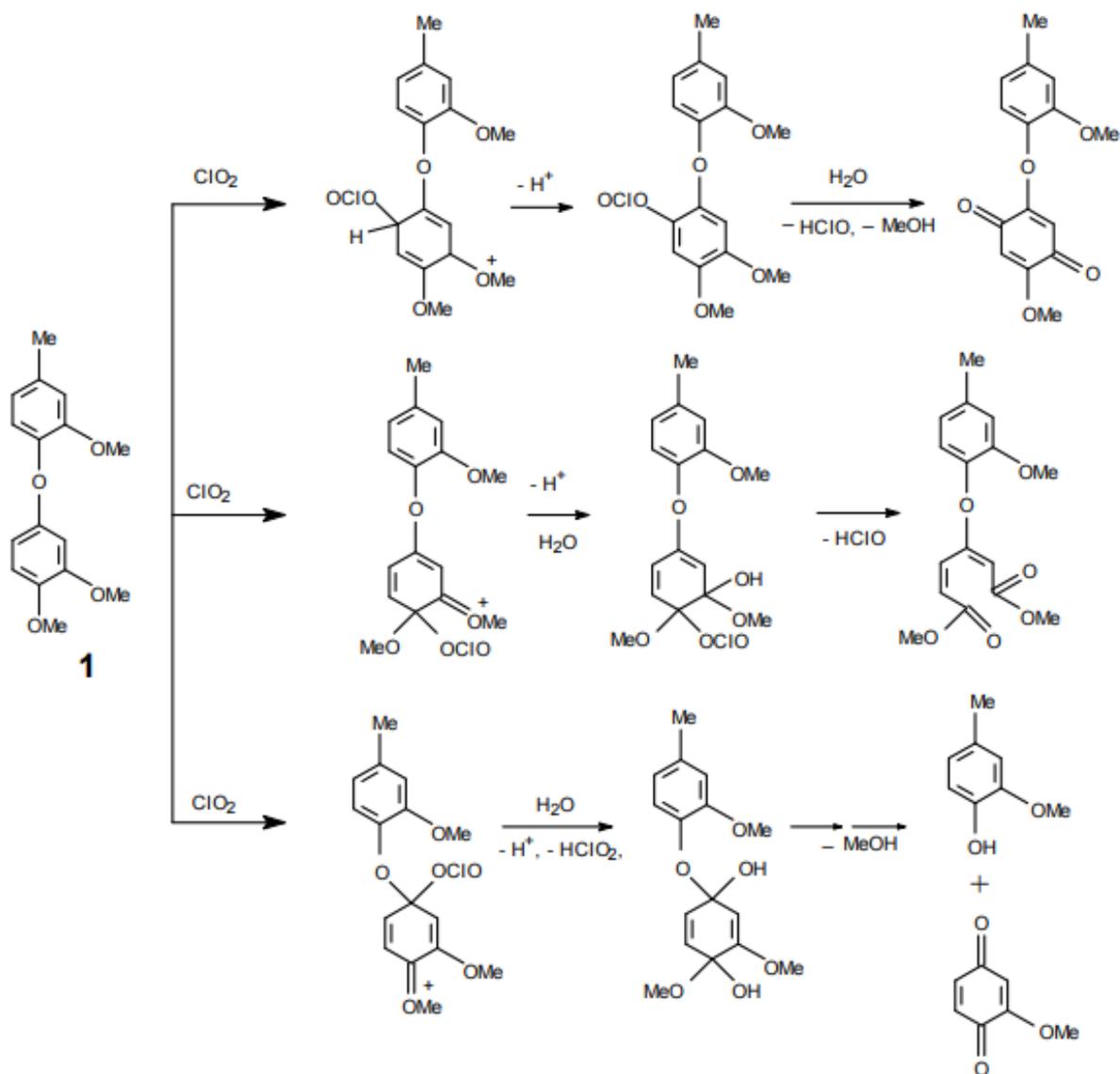


Рис. 8.16. Окисление ароматических эфиров лигнина диоксидом хлора (на примере 4-метил-2,3,4'-триметокси-дифенилового эфира)

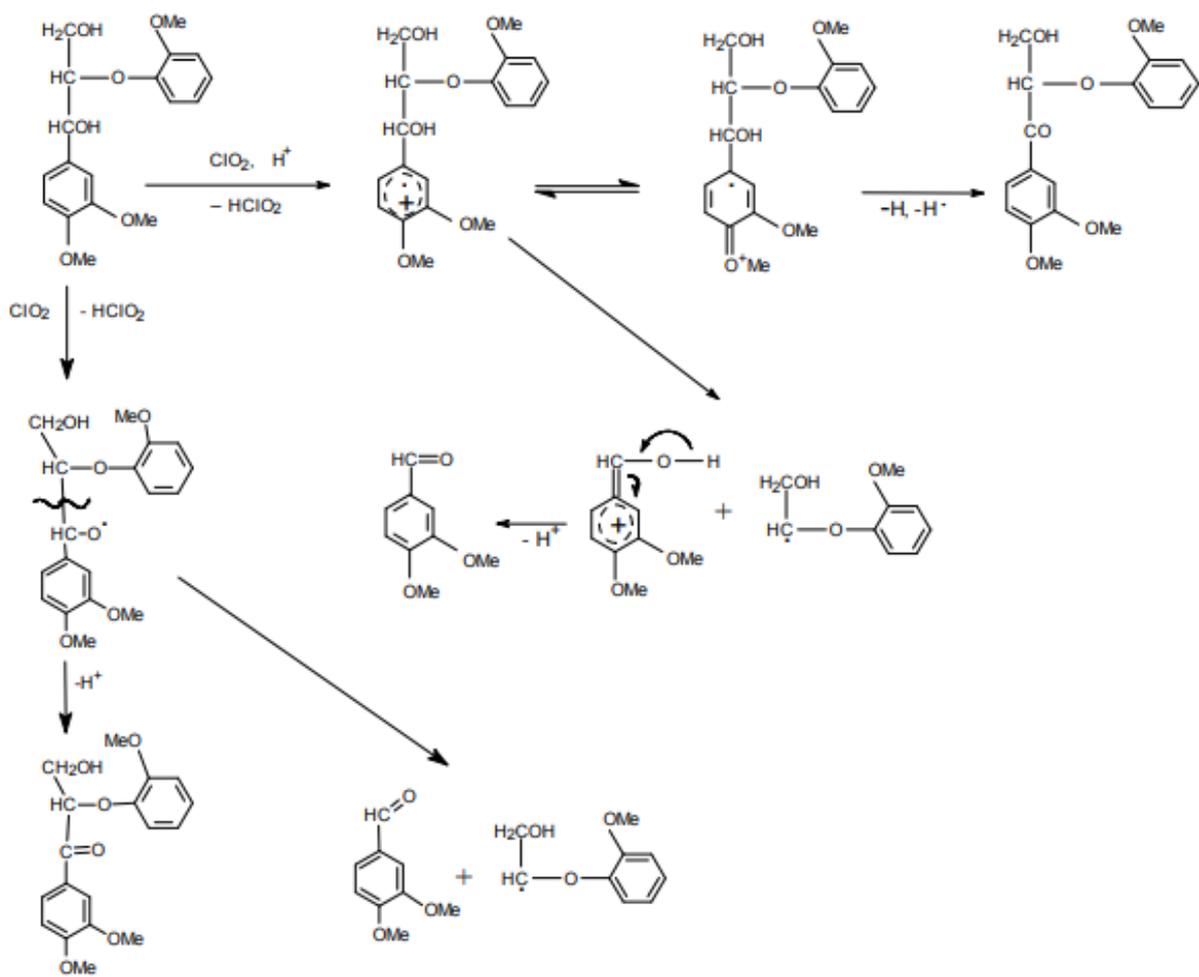


Рис. 8.17. Окисление диоксидом хлора вератрил--гваяцилового эфира

Соединения (2)–(4) (рис. 8.18) представляют собой фенольные и нефенольные стильбеновые структуры остаточного лигнина.

3,4-диметокси-β-(2-метоксифенокс)-стирол (5) является нефенольным еноловым эфиром, моделью структур остаточного лигнина. Была также показана возможность образования 1,1-бис-(3,4-диметоксифенил)-этена (6) из стильбеновой структуры через миграцию арильного радикала (рис. 8.19).

Реакции соединений (5) и (6) вначале протекают по схеме, аналогичной реакций стильбенов (2)–(4), далее (от стадии образования эфиров хлористой кислоты соединения (5)) они приведены на рис. 8.19.

Механизм взаимодействия стильбеновых структур с диоксидом хлора заключается в следующем. В процессе окисления происходит формирование комплекса между π-электронными системами олефиновой структуры и

окислителей. В кислой среде такой комплекс протонируется с образованием резонансно-стабилизированного катион-радикала и HClO_2 . Присоединение к образовавшемуся β -радикалу радикала $\text{ClO}_2\cdot$ приводит к эфиру хлористой кислоты и структуре типа метилехинона – бензилового спирта, из которой получают конечные продукты, содержащие альдегидные и карбонильные группы.

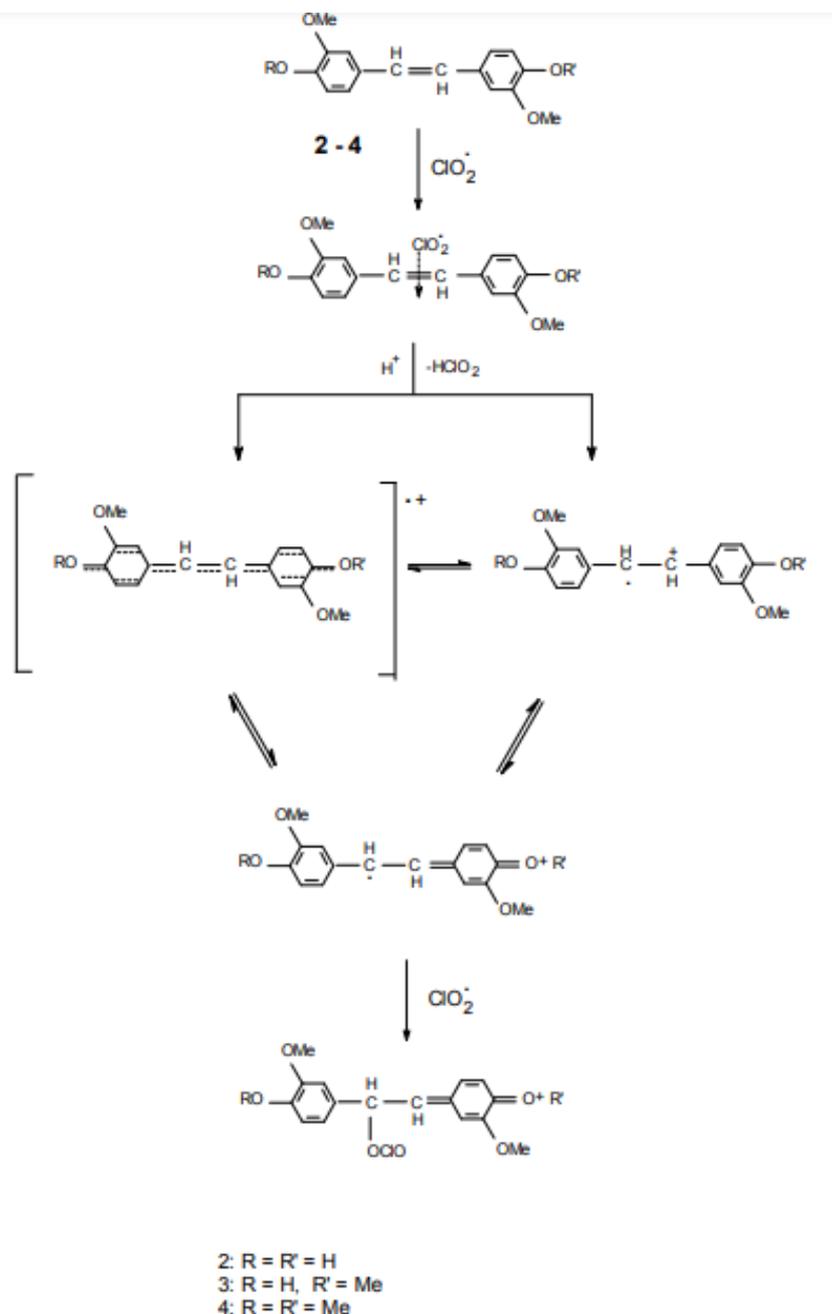
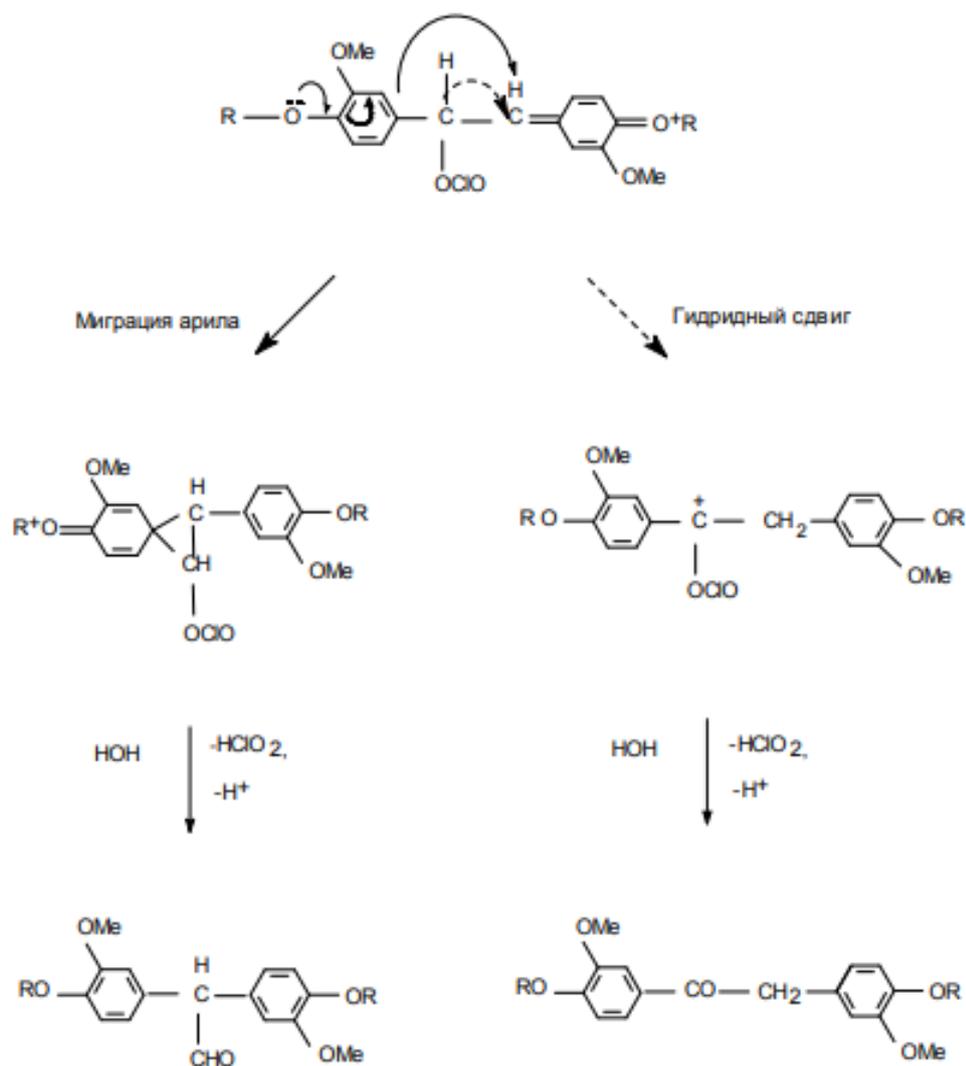


Рис. 8.18. Окисление диоксидом хлора стильбеновых структур лигнина



R = H, Alk

Рис. 8.18. Окончание

Реакции β -ароксистирена с диоксидом хлора протекают аналогично рассмотренным выше реакциям стильбенов (рис. 8.19). Они приводят к появлению альдегидных, карбонильных групп, сложных эфиров. В целом при взаимодействии моделирующих лигнин-соединений с диоксидом хлора на первом этапе происходит образование сопряженных карбонильных групп, т. е. возникают новые хромофорные группы и системы, которые, как показано далее, могут легко окисляться пероксидом водорода по ионному механизму через нуклеофильное присоединение гидропероксид-анионов HO_2^- .

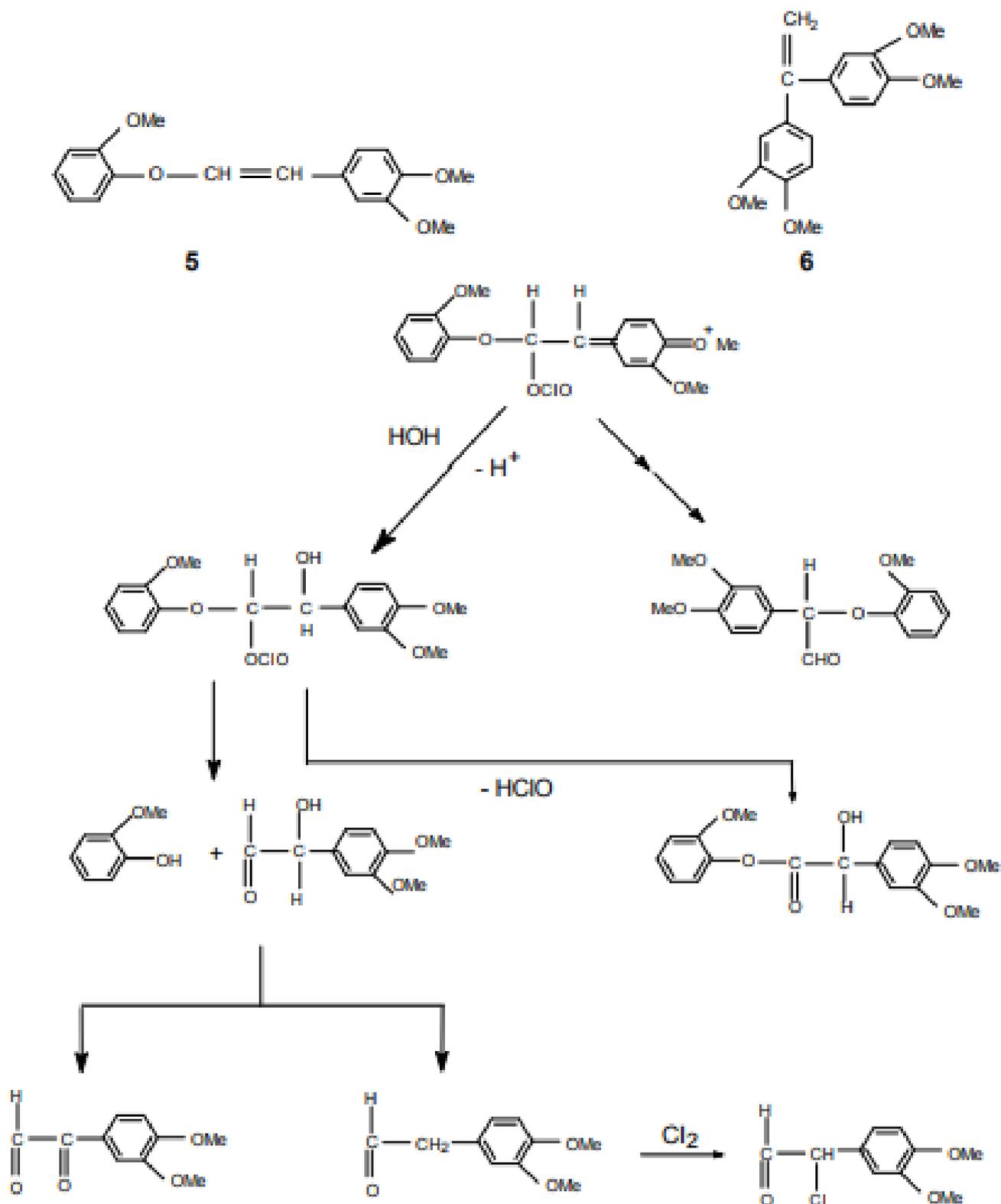


Рис. 8.19. Окисление диоксидом хлора 3,4-диметокси-β-(2-метоксифенокси)-стирола (другое название: β-ароксистирен)

8.7. Окисление лигнина пероксидом водорода и кислородом. Пероксид водорода в щелочной среде может взаимодействовать с лигнином различным образом. В щелочной среде с высокой концентрацией основания (OH^-) преобладает распад H_2O_2 по радикальному механизму с образованием молекулярного кислорода:

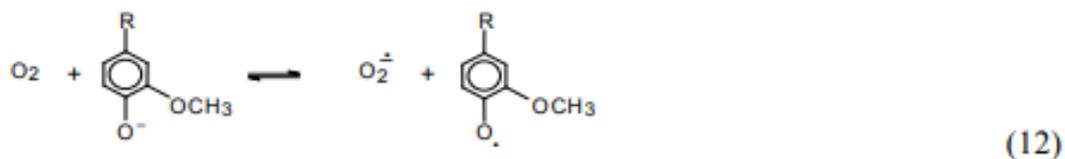


Окисление лигнина кислородом в щелочной среде сопровождается образованием анион-радикалов $\cdot\text{O}_2^-$, гидроксильных радикалов, синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$). Пути образования активных форм кислорода в процессе делигнификации и взаимосвязь их превращений отображаются следующими уравнениями:

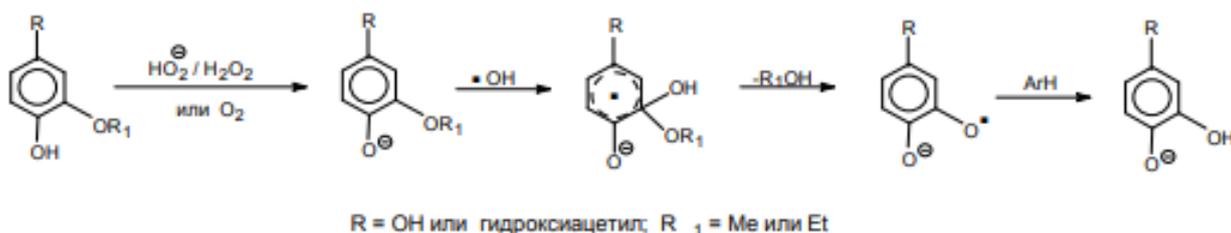


Сопоставление этих уравнений с уравнениями 1–5 показывает, что независимо от используемого окислителя – O_2 или H_2O_2 система содержит все приведенные соединения. Уравнения 8, 9, 11 объясняют явления хемилюминесценции при окислении лигнина кислородом. Процесс разложения H_2O_2 катализируется присутствующими в растительной ткани и в лигнине ионами металлов переменной валентности (Fe, Mn, Cu, Zn и др.).

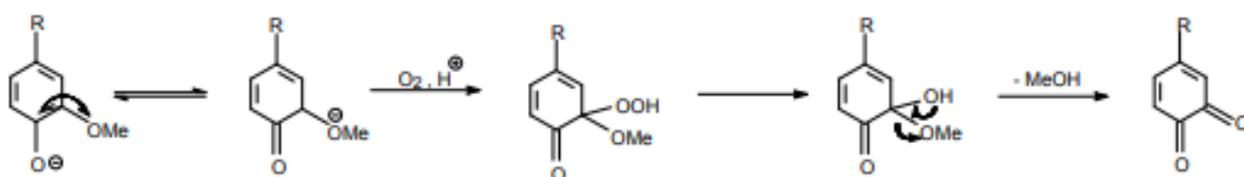
Скорость и глубина реакций H_2O и O_2 с лигнином зависят от конкретных условий процесса окисления. Реакция в случае лигнина приводит к одноэлектронному окислению его фенольного фрагмента:



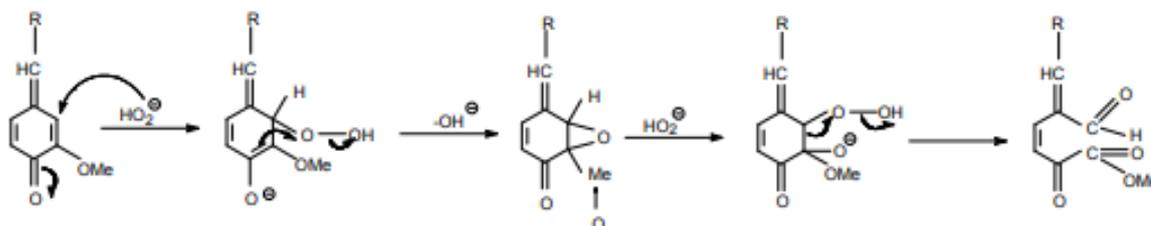
Даже в щелочном растворе пероксида водорода, стабилизированном силикатом натрия, присутствуют в реакционной смеси дополнительные (относительно состава стабилизированного раствора H_2O_2) окислители: кислород, гидроксильные радикалы, супероксиданион-радикалы, которые образуются по реакциям 1–4, т. е. в процессе окисления генерируются новые окислительные агенты:



Под действием кислорода, генерируемого в результате разложения пероксида водорода, образуются хиноидные структуры:



Хинонметиды (см. ниже) и образующиеся о-хиноны подвергаются окислению гидропероксид-анионами с образованием карбоновых кислот:



При наличии в растворе стабилизаторов разложения пероксида водорода и при значении рН среды около 10,5 и ниже основным окислительным реагентом является гидропероксид-анион, при повышении рН до 12 – молекулярный кислород и другие его активные формы: $\bullet\text{O}_2^-$, O_2^{2-} , $\bullet\text{OH}$.

Пероксид водорода в щелочной среде легко окисляет α -, β -ненасыщенные альдегиды (типа кониферилового), α -, β -кетоны, но не окисляет кетоны с этерифицированной фенольной гидроксильной группой, а также практически пропиовератрон и α -гидроксипропиовератрон.

Окисление α -кетонов протекает путем присоединения гидропероксиданиона к электрофильному центру – атому углерода C_α при карбонильной группе и через промежуточное образование хиноидного соединения. После восстановления ароматической системы (из хиноидной) образуется и далее гидролизуется сложный эфир. Продуктами реакции являются ванилиновый спирт и карбоновая кислота с соответствующим исходному кетону алифатическим радикалом (рис. 8.20).

Модельные соединения лигнина типа $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ реагируют через промежуточный енольный таутомер. Исследование этой реакции для ряда кетонов, отличающихся заместителем в 3-м и 4-м положениях бензольного кольца, показало, что она в основном приводит к быстрому расщеплению исходного фенилпропано-2 до бензальдегида и уксусной кислоты (рис. 8.21).

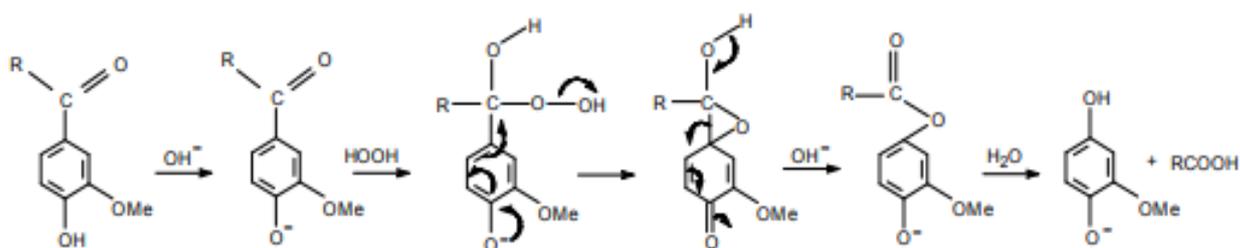


Рис. 8.20. Окисление модельных структур лигнина с карбонильной группой при C_α

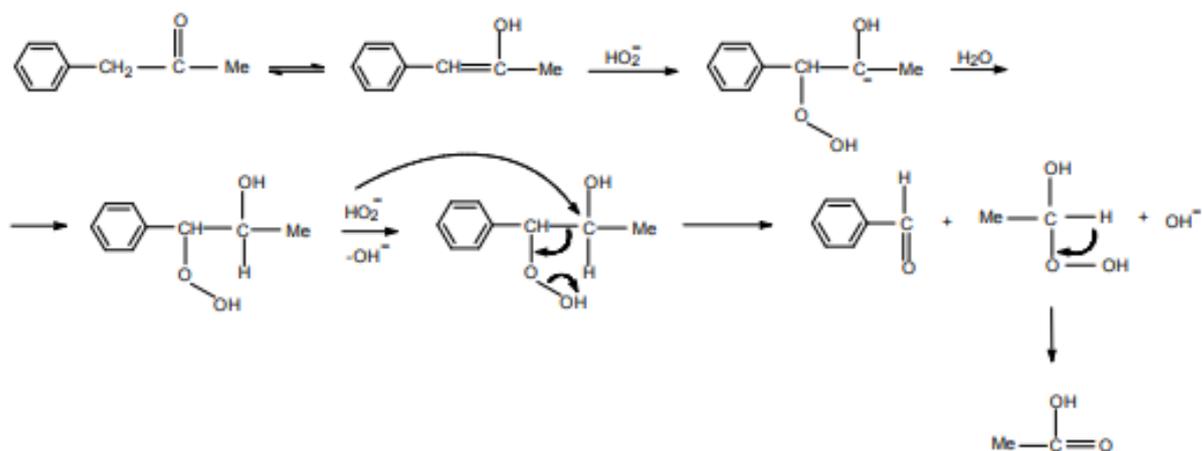


Рис. 8.21. Окисление структуры лигнина с β -карбонильной группой

Это расщепление происходит, по-видимому, в результате атаки енольного таутомера в положение C_α гидропероксид-анионом ($\text{HOON} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOO}^- + \text{H}_2\text{O}$), образования промежуточного гидроксигидропероксид-аниона, его быстрого протонирования под действием воды, последующей атаки вторым гидропероксид-анионом на C_β -атом углерода исходной карбонильной группы, синхронного разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в промежуточном органическом пероксиде и связи $C_\alpha-C_\beta$ (рис. 8.21).

Окисление α,β -ненасыщенных альдегидов (типа кониферилового) протекает через образование промежуточного гидропероксида и эпоксисоединения до производного бензальдегида (рис. 8.22).

Реакции гидропероксид-аниона с хиноидными структурами приводят либо к разрыву кольца, либо к вытеснению боковой цепи (рис.8.23).

При окислении хинонов наблюдается деметоксилирование с образованием метанола. В процессе окислительной деструкции лигнина окисление ароматических структур хинонов, по-видимому, является более длительным путем деструкции (даже если разрушаются не концевые группы), требующим для разрыва углерод-углеродной цепи лигнина большего количества реагента, чем при окислении боковой цепи.

Особенностью приведенных на рис. 8.20–8.23 реакций является участие в них в качестве реакционноспособной частицы нуклеофила, гидропероксиданиона, атакующего электроноакцепторные (электрофильные) центры лигнина.

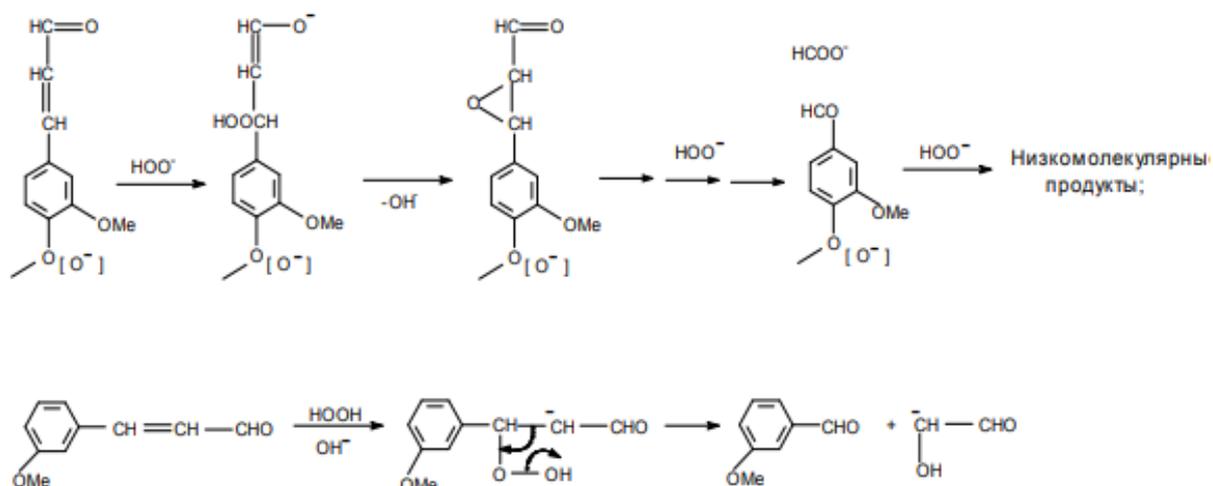


Рис. 8.22. Окисление структур лигнина типа кониферилового альдегида

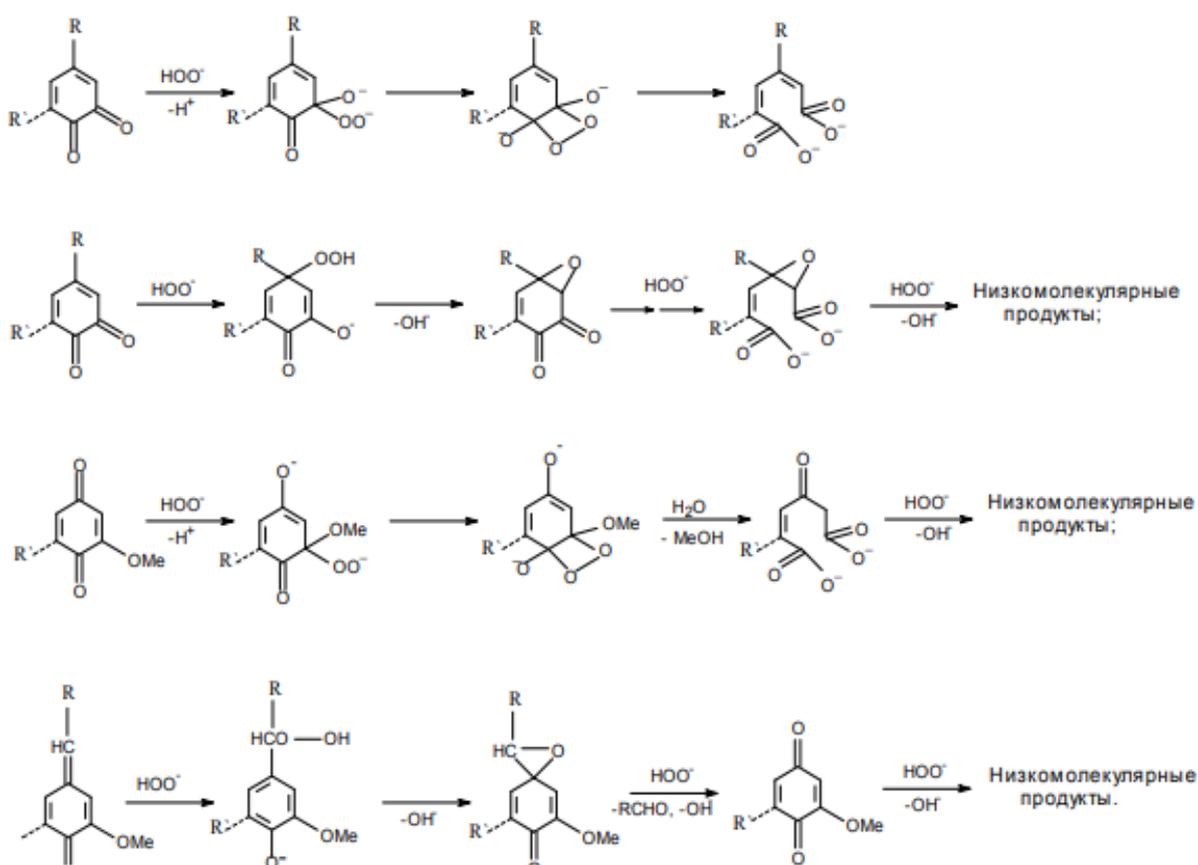


Рис. 8.23. Реакции гидропероксид-аниона с хиноидными структурами

В кислой среде механизм взаимодействия пероксида водорода с органическими соединениями аналогичен действию пероксикислот. Реакционной электрофильной частицей, атакующей ароматическую структуру, может быть при этом либо протонированная молекула пероксида водорода H_3O_2^+ , либо ион гидроксония OH^+ .

Окисление пероксидом водорода и пероксикислотами модельных соединений лигнина в основном приводит к их превращениям (рис. 8.24), а именно: к гидроксильрованию ароматического ядра, окислительному деметоксилированию, окислительному раскрытию бензольного кольца, вытеснению боковой цепи, разрыву β -эфирной связи и образованию эпоксидов.

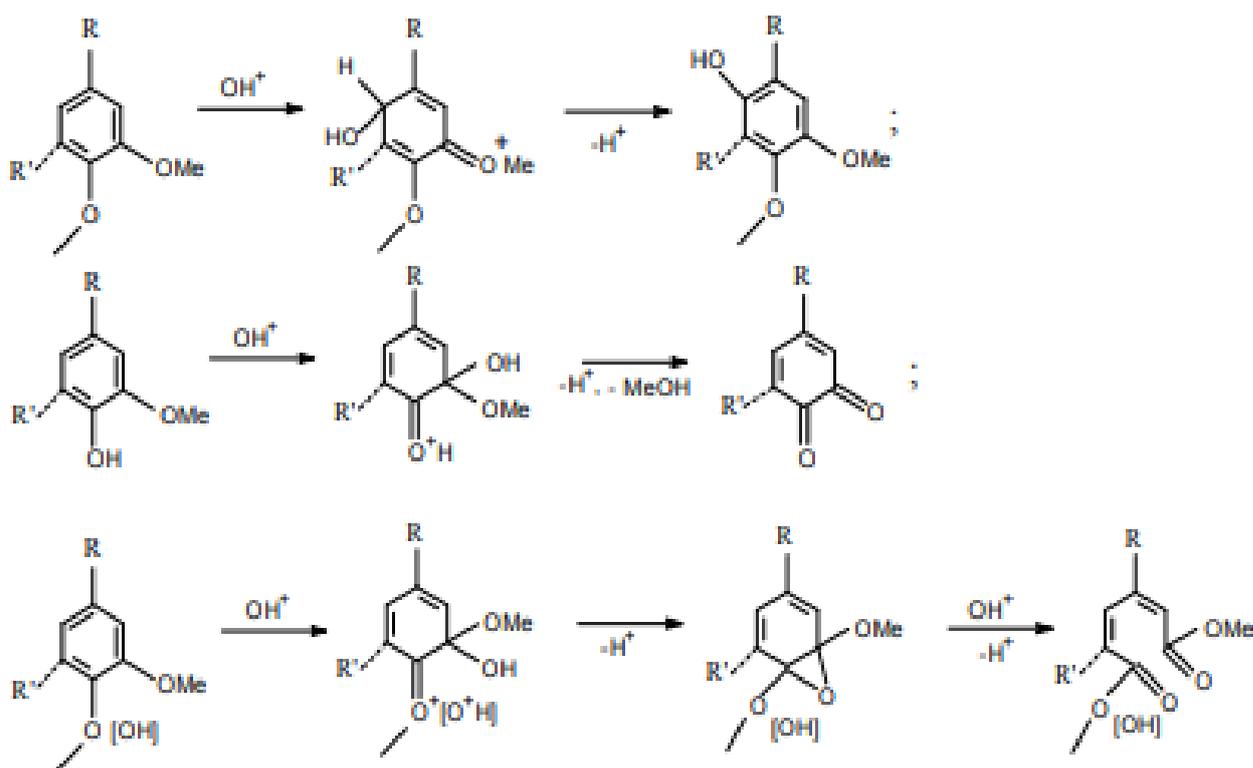


Рис. 8.24. Окисление пероксидом водорода (пероксикислотами)

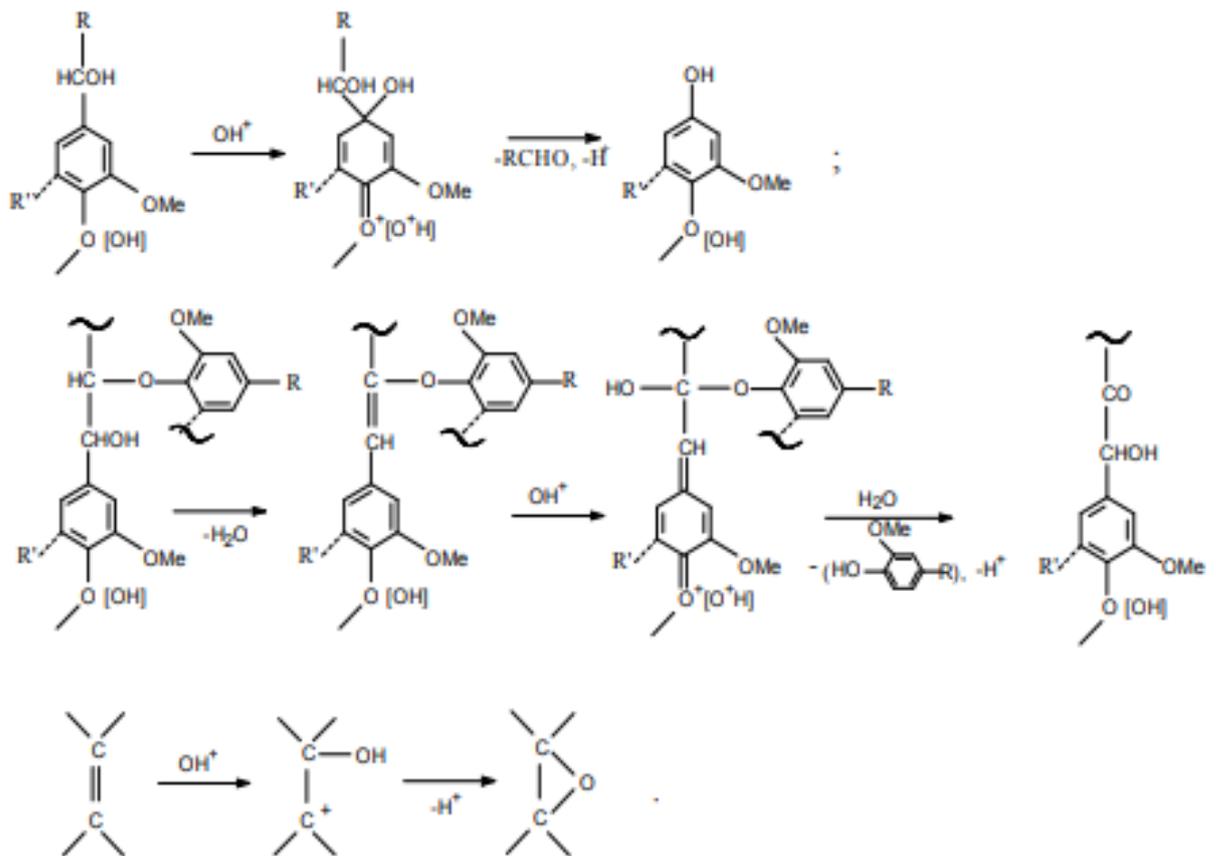


Рис. 8.24. Продолжение

В качестве окислителей для делигнификации древесины и технических целлюлоз используются перуксусная, пермуравьиная, пероксимоно- и пероксидисерные кислоты. Соли этих кислот окисляют лигнин в щелочной среде, при этом пероксианион в условиях его стабилизации от разложения выступает в качестве нуклеофильного реагента. Окисление пероксидом водорода и пероксикислотами структур типа бензильного спирта до ароматических кетонов и альдегидов может протекать по радикальному механизму с участием гидроксилрадикалов.

Практически процессы окислительной деструкции остаточного лигнина под влиянием большинства пероксиреагентов (за исключением очень длительного озонирования) не идут до конца, а кинетические закономерности, установленные на основании реакций модельных соединений лигнина, существенно отличаются от кинетики деструкции лигнина в полимерной лигноцеллюлозной матрице.

9. ТЕХНИЧЕСКИЕ ЛИГНИНЫ

Щелочные способы основаны на извлечении лигнина щелочными растворами едкого натра или едкого натра и сульфида натрия, в зависимости от чего различают натронный и сульфатный способы делигнификации. Делигнифицирующий эффект щелочной обработки возрастает с повышением концентрации щелочи, температуры и продолжительности обработки. Растворение лигнина в щелоке происходит вследствие деструкции макромолекул и увеличения их гидрофильности благодаря новообразованию фенольных гидроксильных и карбонильных групп, поэтому препараты щелочных лигнинов, осажденные из отработанного черного щелока, сильно отличаются от природного лигнина.

Впервые препарат натронного лигнина выделен Ланге (Lange) в 1890 г. Препарат сульфатного елового лигнина, выделенный из щелока (1941) от варки проэкстрагированных опилок при 160 °С с раствором сульфида натрия и осажденный соляной кислотой, представлял собой светлый желтовато-кремовый порошок, содержащий: метоксильных – 14,3 %, С – 64,0 %, Н – 5,6 %, S – 3,2 %.

Сульфатный лигнин представляет собой раствор натриевых солей, характеризующихся высокой плотностью и химической стойкостью. Сульфатный лигнин в сухом виде представляет собой порошок коричневого цвета. Размер частиц лигнина колеблется в широком интервале от 10 (и менее) мкм до 5 мм. Он состоит из отдельных пористых шарообразных частиц и их комплексов с удельной поверхностью до 20 м²/г. Сульфатный лигнин имеет плотность 1300 кг/м³. Он растворим в водных растворах аммиака и гидроксидов щелочных металлов, а также в диоксане, этиленгликоле, пиридине, фурфуроле, диметилсульфоксиде. В сульфатном лигнине промышленной выработки в среднем содержится, %: золы 1,0-2,5, кислоты в расчете на серную 0,1-0,3, водорастворимых веществ - 9, смолистых веществ — 0,3—0,4, лигнина Класона — около 85. Лигнин имеет

достаточно постоянный функциональный состав. В сульфатном лигнине присутствует сера, массовое содержание которой составляет 2,0—2,5 %, в том числе несвязанной — 0,4—0,9 %. Термическая обработка сульфатного лигнина вызывает его разложение с образованием летучих веществ начиная с температуры 190 °С. Сульфатный лигнин отнесен к практически нетоксичным продуктам, применяемый в виде влажной пасты, не пылит и не пожароопасен. Сравнительно высокая молекулярная масса и наличие различных реакционноспособных функциональных групп в сочетании с растворимостью в водных растворах гидроксидов щелочных металлов, водном аммиаке и ряде органических растворителей свидетельствуют о достаточно высокой и многообразной активности сульфатного лигнина, что позволяет рассматривать его как ценное химическое сырье и рекомендовать для использования в производствах полимерных материалах и других направлениях.

Получение. В черном щелоке растворенный сульфатный лигнин содержится в виде химического соединения с натрием – фенолята или соли лигнокислоты. При обработке щелока серной кислотой в макромолекуле высвобождаются фенольные гидроксилы, карбоксилы, и нерастворимая часть лигнина выпадает в осадок. Известны два метода осаждения лигнина – сернокислотный и углекислотный. Углекислотный метод основан на подкислении черного щелока диоксидом углерода. Использование товарного жидкого диоксида углерода экономически нецелесообразно, поскольку выделение сульфатного лигнина связано со значительным расходом диоксида, достигающим 2,0-2,5 кг на 1 кг лигнина. Более эффективное использование диоксида углерода достигается при насыщении черного щелока диоксидом под давлением. Однако при этом усложняется аппаратное оформление технологического процесса. Следует указать, что использование диоксида углерода не освобождает производства лигнина от применения серной кислоты. Серная кислота, в отличие от диоксида

углерода, является сильной кислотой и позволяет более полно осадить лигнин, его выход при этом в 1,5 раза выше, чем при использовании диоксида углерода. Непрерывная технология получения сульфатного лигнина включает следующие узлы: подкисление черного щёлока с коагуляцией лигнина и отделение выделяющихся газов, отделение скоагулировавшегося лигнина от маточного раствора (или выделение лигнина из суспензии), промывка, сушка и измельчение. В необходимых случаях в лигнин вводятся добавки.

Направления использования сульфатного лигнина:

- сырье для производства фенолоформальдегидных смол и пластиков;
- связующее для бумажных плит, картонов, древесно-стружечных и волокнистых плит;
- добавка - модификатор каучуков и латексов;
- стабилизатор химических пен;
- пластификатор бетонов, керамических и огнеупорных изделий;
- сырье для производства активных осветляющих углей типа «коллактивита»;
- усилитель синтетического каучука;
- в качестве пластификатора в керамическом производстве и т. п.

Гидролизный лигнин (ГЛ) является одним из крупнотоннажных промышленных отходов, получаемых в результате кислотного высокотемпературного гидролиза древесного и растительного сырья. В странах бывшего СССР его ежегодный объем накопления в среднем составлял более 4 млн т. Под лигнинами понимают природные полимерные продукты сетчатого строения, полученные путем спонтанной дегидрогенизационной полимеризации, главным образом, ароматических спиртов фенилпропановой структуры, и объединенные различными типами связей с полисахаридами и белками в растительной клеточной стенке. Гидролизный лигнин имеет капиллярно-пористую структуру с непостоянным

объемом пор, суммарный объем которых, как и плотность лигнина, определяется капиллярной структурой исходной древесины и условиями выделения гидролизного лигнина. Благодаря такой структуре гидролизный лигнин обладает высокой удельной внутренней поверхностью (до 790 м²/г) и является хорошим адсорбентом. Однако гидролизный лигнин, основную часть которого составляет собственно лигнин, следует рассматривать как ценное органическое сырье, которое может найти применение в различных областях промышленности и сельском хозяйстве, а также для решения ряда экологических проблем.

Получение гидролизного лигнина. Основным промышленным методом производства гидролизного лигнина в России является перколяционный (от лат. Percōlāre – просачиваться, протекать) гидролиз древесины. В составе раствора находится серная кислота концентрацией 0,2 – 1 %, процесс проходит без регенерации кислоты, параметры среды: температура 180 – 190 °С, давление 1 – 1,5 МПа. Особенность метода – это периодичная загрузка древесины и серной кислоты, которая непрерывно фильтруется через сырье, и образовавшиеся в процесс гидролиза сахара с раствором непрерывно удаляются из системы. Раствор кислоты, включающий различные виды сахаров и другие продукты распада, называют гидролизатом. Процесс проводится в вертикальных цилиндрических аппаратах объемом 30 – 160 м, изготовленных из кислотостойкой легированной стали. Аппарат имеет верхнюю сферическую крышку и нижнюю коническую часть. Верхняя крышка имеет загрузочное окно, штуцеры для подачи варочной кислоты и выхлопные штуцеры для отвода воздуха. Нижняя часть заканчивается разгрузочным отверстием, откуда выгружается лигнин под действием силы тяжести и остаточного давления (рис. 9.1).

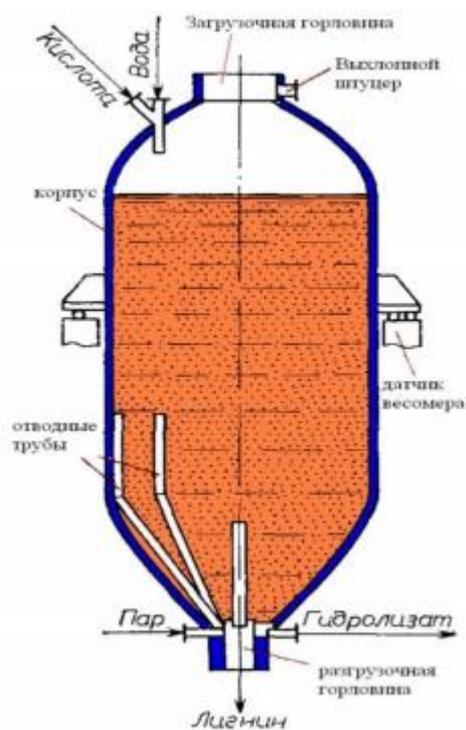


Рис. 9.1 Схема аппарата для гидролиза

Процесс гидролиза древесины можно разделить на несколько этапов: загрузка измельченного сырья, закачка кислоты, подогрев, перколяция, промывка лигнина водой, отжим остатка гидролизата и удаление лигнина из гидролиз-аппарата. Удаление лигнина из аппарата проводят с помощью сдувки пара до давления 0,6–0,7 МПа, после чего открывают клапан и лигнин устремляется по выдувной трубе в циклон. В циклоне происходит отделение лигнина от паров гидролизата, лигнин сосредотачивается на днище циклона, из которого он удаляется выгребным механизмом. Отделенный лигнин используют по назначению. В промышленности используют несколько режимов гидролиза в зависимости от требований к продукции, самыми распространенными являются ступенчатый гидролиз и гидролиз с замкнутым циклом. Ступенчатый гидролиз используют для обработки легкогидролизуемых пентозанов (хлопковой, рисовой и овсяной шелухи, кукурузной кочерыжки, и 10 древесины лиственных пород). Данным видом гидролиза получают пентозный и гексозный гидролизат по отдельности. Из

гексозных получают дрожжи или этиловый спирт, а из пентозных – ксилит. Заслуживает внимания режим гидролиза древесины с замкнутым циклом водопользования, который осваивается гидролизными заводами. Такой режим гидролиза древесины направлен на снижение объемов сточных вод и охрану окружающей среды и предусматривает использование на гидролиз вместо чистой воды производственных стоков (в частности на Кировском биохимическом заводе), состоящих из дрожжевой бражки, фурфурольного лютера и конденсата выпарных станций.

Физико-химические свойства гидролизного лигнина (ГЛ). Технический гидролизный лигнин представляет собой влажную неоднородную массу с размерами частиц от нескольких сантиметров до 1 мкм и плотностью – $(1,35-1,4) \cdot 10$ кг/м. Дисперсность гидролизного лигнина зависит в основном от исходного фракционного и видового состава сырья, поступающего на гидролиз, а также от глубины и условий этого процесса и, в свою очередь, оказывает существенное влияние на состав и свойства гидролизного лигнина. Химический состав гидролизного лигнина изменяется в широком диапазоне в зависимости от природы и состава исходного сырья, режима гидролиза и других факторов: собственно лигнин (40–88 %), трудногидролизуемые остаточные полисахариды (13–45 %), неотмытые после гидролиза моносахариды (1–3 %) и вещества лигногуминового комплекса (2,5–5 %), смолистые (5–19 %), зольные (0,5–10 %) вещества, серная и органические кислоты (0,4–4,6 %). Основу элементного состава ГЛ составляет углерод (61–64 %), водород (5–6 %) и кислород (30–35 %). Гидролизный лигнин содержит небольшое количество азота (0,04–0,05 %), фосфора (0,17–0,28 %), калия (0,06–0,09 %). Элементный состав гидролизного лигнина сравнительно постоянный. Гидролизный лигнин – слабокислый материал с ограниченной растворимостью в воде и органических растворителях. Растворимость лигнина связана с содержанием в его макромолекуле гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп. Содержание основных кислородосодержащих

функциональных групп в образцах ГЛ (на абс. сух. вещество) приведено ниже в табл. 9.1.

Таблица 9.1 – Характеристика и содержание основных кислородосодержащих функциональных групп в гидролизном лигнине

Наименование функциональных групп	Содержание функциональных групп, %
Метоксильные (-OCH ₃)	7,5-12,85
Гидроксильные (-OH)	5,2-10,5
Фенольные (-OH _ф)	0,5-2,4
Карбоксильные (-COOH)	0,2-1,5
Карбонильные (-CO)	0,83-1,95

Как видно из данных таблицы, преобладающими группам ГЛ являются метоксильные и гидроксильные группы.

Переработка гидролизного лигнина. Чаще всего лигнин на гидролизных заводах подвергают сжиганию, однако этот метод нельзя назвать рациональным ввиду потенциальной ценности сырья. Наиболее перспективным способом утилизации гидролизных лигнинов называют пиролиз, при котором получают углеродсодержащие материалы - ценные твердые, жидкие и газообразные продукты. Уголь, получаемый при пиролизе, близок по своим физико-химическим свойствам к древесному углю с содержанием 70-90 % углерода, 10-30 % летучих веществ и теплотворной способностью 7000 ккал/кг. Лигниновый уголь может найти применение в качестве бытового топлива, восстановителя и при производстве сорбентов. Проведенные исследования показали, что порошкообразные препараты активных углей могут быть использованы в качестве осветляющих сорбентов в медицинской и пищевой промышленности. Самым большим потребителем лигниновых углей является металлургия, которая использует их в качестве восстановителя.

Применение гидролизного лигнина. Широкое применение лигнина обусловлено его свойствами. Ниже представлены самые востребованные сферы использования гидролизного лигнина:

- изготовление топливных брикетов. Такой брикет может дополнительно содержать опилки, угольную или торфяную пыль;
- производство топливного газа. Осуществление этого процесса возможно с выработкой электроэнергии в газопоршневых газовых генераторах;
- топливо для котлов;
- создание восстановителей для металла и кремния в форме брикетов;
- изготовление активированных углей;
- изготовление сорбентов для очистки городских и промышленных стоков, а также для разлитых нефтепродуктов или тяжелых металлов;
- медицинские и ветеринарные сорбенты;
- порообразователи в процессе изготовления кирпича и прочих керамических материалов. В этой сфере лигнин применяют в качестве заменителя опилок или древесной муки;
- в качестве сырья для производства нитролигнина, который снижает вязкость глинистых растворов, используемых в ходе бурения скважин;
- для создания органических и органоминеральных удобрений, структурообразователей для естественных и искусственных почв, гербициды для возделывания бобовых культур;
- в качестве сырья для получения фенола, уксусной кислоты;
- в качестве добавки в асфальтобетоны (изготовление лигнино-битумных растворов).

10. ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ

Лигносультфонаты – водорастворимые сульфопроизводные биополимера лигнина. Они представляют собой побочный продукт при сульфитном способе производства целлюлозы. Лигносультфонаты (ЛС) характеризуются многообразием ценных потребительских свойств,

доступностью, относительно низкой стоимостью, что обуславливает их практическую значимость. Несмотря на широкий спектр возможных областей применения, весь объем лигносульфонатов, образующихся в результате варки древесины, не находит промышленного использования и создает экологические трудности для сульфит-целлюлозных предприятий.

В то же время лигносульфонаты можно рассматривать как модельное соединение при изучении физико-химических свойств полидисперсных полиэлектролитов растительного происхождения. Считается, что в настоящее время для этой группы биополимеров, которые играют важную роль в природе (соли гуминовых и фульвокислот, таниды и т.д.), нет достаточно надежных теорий, описывающих их поведение в растворах.

Как правило, в литературе свойства растворов лигносульфонатов и других полиэлектролитов рассматриваются в основном с позиций состояния полимера. В литературе отсутствует информация относительно термодинамических характеристик водорастворимых лигносульфонатов. Имеются лишь отдельные исследования, посвященные термодинамике взаимодействия некоторых препаратов лигнина с неводными растворителями.

Свойства лигносульфонатов. Важнейшим свойством лигносульфонатов является их способность понижать свободную энергию на границе раздела контактирующих фаз. В связи с этим при обсуждении эффективности действия лигносульфонатов наряду с рассмотрением конформаций, присущих их макромолекулам в объеме, необходимо учитывать специфику процессов, протекающих на границе раздела фаз. Это требует дополнительной информации о свойствах и структуре адсорбционных слоев исследуемого класса соединений.

Приводимые в литературе сведения о поверхностной активности лигносульфонатов весьма разноречивы. Одни авторы отмечают их способность понижать поверхностное натяжение σ на границе жидкость-газ

не более чем на $(10-15) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Другие исследователи считают, что лигносульфонаты вообще поверхностно-неактивны, а их способность понижать поверхностное натяжение в пограничном слое приписывают сопутствующим компонентам сульфитного щёлока, образующимся в процессе варки. Эти разногласия, возможно, во многом обусловлены методическими погрешностями при определении значений σ . Наиболее широко применяемый исследователями метод максимального давления в газовом пузырьке позволяет определить полустатические значения σ по форме капель или пузырьков, отличающиеся высокой воспроизводимостью и надёжностью, позволяют получить наиболее достоверные экспериментальные данные. При исследовании поверхностно-активных свойств лигносульфонатов, даже при использовании этих методов, лимитирующим условием является время, обеспечивающее достижение равновесных значений поверхностного натяжения.

На современном этапе обсуждаются три основных направления использования технических лигносульфонатов: как продукта, обладающего поверхностной активностью и проявляющего пенообразующие, диспергирующие, стабилизирующие, адгезионные и другие ценные эксплуатационные свойства; как источника для получения мономерных продуктов; как носителя энергии при регенерации тепла и варочных химикатов. Наиболее перспективно использование лигносульфонатов в полимерной форме. Доступность, относительно низкая стоимость и нетоксичность технических лигносульфонатов способствуют их достаточно широкому применению в качестве веществ, обладающих поверхностной активностью. Однако молекулярно-массовая и функциональная неоднородности, а также присутствие в технических лигносульфонатах углеводных компонентов и продуктов их превращений, зольных элементов затрудняют выявление механизмов многих процессов, протекающих с участием лигносульфонатов, и зачастую снижают эффективность реализации

их потребительских свойств.

Отличительной особенностью лигносульфонатов в ряду других лигнинов является растворимость в воде, обусловленная наличием сульфогрупп в молекуле, поэтому изучение поведения лигносульфонатов в водных растворах и свойств последних является ключевым направлением исследований в аспекте их последующего использования.

Растворы высокомолекулярных соединений, к которым могут быть отнесены и растворы лигносульфонатов, являясь, по существу, истинными молекулярными растворами, имеют в то же время признаки коллоидных систем. При произвольном растворении высокомолекулярных соединений диспергируются до отдельных молекул, образуя гомогенные, однофазные, устойчивые и обратимые системы, однако размеры этих молекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц. В связи с этим растворы высокомолекулярных соединений можно отнести к дисперсным, в частности коллоидным, системам, несмотря на то, что их гомогенность не позволяет говорить ни о границе раздела фаз, ни о свободной поверхностной энергии в растворах.

П. А. Ребиндер предложил использовать следующий критерий оценки фазового состояния растворов высокомолекулярных соединений: если молекула полимера вытянута во всю длину или образует рыхлый «статистический клубок», она не является частицей дисперсной фазы, так как при снятии поверхностного слоя высотой 5 \AA от нее ничего не останется. Если же макромолекула имеет компактную конформацию и в ней можно выделить как поверхностный слой, так и однородную массу вещества внутри этого слоя, ее можно считать частицей отдельной фазы. Таким образом, частица дисперсной фазы должна иметь размеры во всех трех измерениях не менее 10 \AA , при этом частицы дисперсных фаз в высокомолекулярных системах не обязательно должны носить надмолекулярный характер, они могут быть образованы отдельными

макромолекулами в достаточно компактных конформациях.

Поскольку лигносульфонаты имеют широкое молекулярно-массовое распределение, некоторые авторы характеризуют их как комплексные полимеры, которые не полностью растворяются в воде, а образуют дисперсную фазу коллоидных размеров и растворимую часть, состоящую из молекул с более низкой массой.

По определению В. А. Каргина, различия в свойствах коллоидных растворов и растворов полимерных молекул, способных изменять форму в широких пределах. Если в результате внутримолекулярного взаимодействия полимерные молекулы сворачиваются в клубки, то эти различия исчезают. Изменения конформаций, приводящих к свертыванию макромолекул в компактные глобулы, могут рассматриваться одновременно как процессы возникновения новых фаз, новых поверхностей раздела. Большинство полимерных молекул могут быть представлены в виде гибких цепей. При достаточной длине цепи они по форме напоминают случайно изогнутую линию и представляют собой беспорядочно свернутый клубок.

11. ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лигнин - ценное химическое сырьё, уже используемое во многих производствах и в медицине.

Сульфатный лигнин ограниченно применяется в производстве полимерных материалов, фенолформальдегидных смол и как компонент клеящих композиций в производстве ДСП, картона, фанеры и др. В агрохимии сульфатный лигнин применяют для внесения в песчаные почвы, для закрепления грунтов.

Гидролизный лигнин служит котельным топливом в лесохимических производствах, а также сырьем для получения гранулированного активного угля, пористого кирпича, удобрений, уксусной и щавелевой кислот,

наполнителей. В медицине гидролизный лигнин используется в качестве лекарственного средства, оказывающего энтеросорбирующее, дезинтоксикационное, противодиарейное, антиоксидантное, гиполипидемическое и комплексообразующее действие. Связывает различные микроорганизмы, продукты их жизнедеятельности, токсины экзогенной и эндогенной природы, аллергены, ксенобиотики, тяжелые металлы, радиоактивные изотопы, аммиак, двухвалентные катионы и способствует их выведению через ЖКТ. Компенсирует недостаток естественных пищевых волокон в пище человека, положительно влияя на микрофлору толстого кишечника и на неспецифический иммунитет. Гидролизный лигнин служит котельным топливом в лесохимических производствах, а также сырьем для получения гранулированного активного угля, пористого кирпича, удобрений, наполнителей (напр., в производствах пластмасс), фенола и др.

Сравнительно недавно лигнин был успешно использован в производстве полиуретановой пены. В 1998 г. в Германии фирмой «Текнаро» был разработан процесс получения арбоформа – материала, названного «жидкой древесиной». В 2000 г. под Карлсруэ был открыт завод по производству биопластика, сырьем для которого служит лигнин, волокна льна или конопли и некоторые добавки растительного происхождения. По своей внешней форме арбоформ в застывшем состоянии похож на пластик, но имеет свойства полированной древесины. Достоинством «жидкой древесины» является возможность её многократной переработки путём переплавки. Результаты анализа арбоформа после десяти циклов показали, что его параметры и свойства остались прежними.

При наличии запасов лигнина возможно наладить выпуск композиционных материалов на его основе, аналогов арбоформа, но с другим компонентным составом, отличающихся повышенной термостойкостью, огнестойкостью, удлинением на разрыв и прочностью на растяжение.

Коренной недостаток арбоформа можно устранить его сополиконденсацией с гидрофобными мономерами. Достаточно высокая химическая активность лигнина дает возможность получить из него различные мономеры для синтеза полимеров как поликонденсационного, так и полимеризационного типа. Технологический процесс производства композита состоит в экструзии лигнина совместно с сомономером, наполнителем и катализаторами при температурах от 100 до 180 °С, при этом формируется сополимер с молекулярной массой 300 тыс., формируется норпласт с привитым наполнителем.

Лигносульфаты - сырье при получении понизителей вязкости глинистых растворов, синтетических дубящих веществ, ванилина, пластификаторов в производстве цемента и кирпича, литейные крепители и т.п. В настоящее время лигносульфаты находят применение практически во всех областях использования поверхностно-активных веществ, за исключением пищевой промышленности, производства средств для стирки, чистки, косметики.

Имеются публикации о получения из лигнина различных химических соединений. Учитывая то обстоятельство, что лигнина много, наиболее значимым применением лигнина явилось бы переработка его на бензин. Ароматические фрагменты лигнина перспективны для синтеза из него высокооктанового бензина. Так как уже установлено, что при расщеплении макромолекул лигнина образуются преимущественно водорастворимые ароматические соединения, превратить их в углеводороды можно гидрированием в присутствии никеля. Установлено, что такая реакция идет с высоким выходом продукта. Для производства толуола, ксилола и кумола из лигнина подходит технологическая линия, в которой происходит глубокая деструкция полимерного лигнина до мономера, а затем гидрирование до ароматических продуктов реакции.

Фактически лигнин является столь же интересным сырьём, как нефть, но, в отличие от последней, является возобновляемым ресурсом. Учитывая необходимость сокращения выбросов углекислого газа, наиболее перспективно применение лигнина для производства биоразлагаемых пластиков и полимерных материалов для рециклинга. Такие материалы могут найти широкое применение в строительстве. Модифицируя сульфатный лигнин длинными углеводородными цепочками, можно получать биоразлагаемые высокоэффективные моющие средства. В природе гумус является продуктом расщепления лигнина. Близкие к гумусу продукты можно синтезировать из него для улучшения плодородия почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, природный лигнин (лигнины) представляет собой чрезвычайно лабильный растительный биополимер, образующийся в живой растительной клетке в результате ферментативных реакций. Лигнин обладает нерегулярной структурой и поливариантностью связей между мономерными фенилпропановыми единицами. В силу этого препараты выделенных лигнинов весьма различаются по физическим и физико-химическим свойствам, функциональному составу, степени полимеризации и молекулярно-массовому распределению. Свойства остаточного лигнина, остающегося при химических обработках древесины в волокнах технической целлюлозы, в значительной мере определяются характером последней химической обработки. Широко применяемые в промышленной практике хлор, диоксид хлора, хлорноватистая кислота, азотная кислота (нитраты), азотистая кислота (нитриты), пероксикислоты и пероксид водорода в кислой среде образуют электрофильные частицы (катионы, положительные диполи, протонированные молекулы, радикалы) и атакуют ароматические и диеновые

структуры через образование комплексов с последующей окислительной фрагментацией полимолекул лигнинов.

Многообразие связей и функциональных групп в лигнинах, образование множества низкомолекулярных продуктов окисления, сопровождающих процессы делигнификации древесины и отбеливания целлюлозы, во многих случаях не позволяет однозначно трактовать некоторые реакции и превращения, полученные при изучении реакций модельных соединений лигнина.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Реакции электрофильного замещения лигнина, механизм нитрования лигнина, реакции модельных соединений лигнина и изолированных препаратов.
2. Азотнокислая делигнификация растительного сырья. Варка в воде и в спирте.
3. Галогенирование лигнина, механизм реакций, реакции модельных структур и изолированных лигнинов при хлорировании.
4. Свойства хлорлигнинов, применение в народном хозяйстве, экологическая опасность хлорированных лигнинов, диоксины.
5. Реакции нуклеофильного замещения в лигнине. Замещение у С α -атома с образованием сульфокислот. Лигносульфонаты, свойства, применение.
6. Хинонметиды и их роль в реакциях модельных соединений лигнина, механизм и скорость сульфитирования и сульфидирования лигнина в зависимости от величины рН.
7. Элиминирование бензилспиртовой группы и γ -метилольной группы. Катализ, влияние рН-диаграмма Скрабала (виды кислотно-основного катализа, диаграммы).
8. Деструкция эфирных связей лигнина (типы связей). Гидролиз, алкоголиз, ацидолиз и щелочная деструкция.

9. Гидролиз лигнина в кислой среде. Разрыв связи у С α -атома. Раскрытие дигидрофуранового кольца.
10. Реакции у С β -атома. Схема образования кетонов Гибберта.
11. Щелочной гидролиз эфирных связей лигнина.
12. Окисление лигнина кислородом, пероксидом водорода и озоном. Механизм реакций. Делигнификация древесины кислородом и пероксисоединениями.
13. Деструкция эфирных связей лигнина (типы связей). Гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, щелочная деструкция, окислительная деструкция.
14. Гидролиз в кислой среде. Разрыв связи у С α -атома. Раскрытие дигидрофуранового кольца.
15. Процессы деструкции и конденсации лигнина. Деструкция целлюлозы: сопутствующая и целенаправленная.
16. Деструкция полисахаридов в щелочной среде.
17. Карбонильные группы лигнина и их роль в реакциях нуклеофильного присоединения и замещения.
18. Отбельные реагенты, классификация, оптимальные сочетания обработок в процессах отбеливания целлюлозы.
19. Диоксид хлора, способы получения, свойства, применение.
20. Реакции лигнина с диоксидом хлора. Вариант 21. Реакции лигнина с пероксидом водорода.
21. Озонирование лигнина.
22. Получение и применение нитролигнинов и нитрополикарбонатовых кислот в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур.
23. Кинетика процессов варки и отбеливания целлюлозы.
24. Димералкилкетены и их использование для проклейки бумаги.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Рыженков А.В. Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе // Интернет - журнал «Науковедение». 2015. Т. 7, № 6.

Демин В.А. Химия процессов целлюлозно-бумажного производства. Ч.1. Структура, свойства и химические реакции лигнина. Сыктывкар: СЛИ, 2014. 63 с.

Карманов А. П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 270 с.

Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная промышленность, 1973. 400 с.

Азаров В.И. Буров В.А., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: ЛТА, 1999. 628 с.

Фенгел Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.

Оболенская А. В. Химия лигнина. СПб.: ЛТА, 1993. 80 с.

Лигнины (структура, свойства и реакции): пер. с англ. / под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвига. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.

Осипова Л.В. Использование продуктов растительного происхождения в качестве сырья для получения органических продуктов и полимерных материалов // Химическая промышленность за рубежом. 1989. С.48- 60.

Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесная промышленность, 1989. 360 с.

Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.

Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1993. 200 с.

Довгань И.В., Леонович А.О. Термохимические исследования препаратов лигнина // Химия древесины. 1992. С. 91-96.

Сайт «Лесная промышленность. Лигнин гидролизный: получение, использование, применение» [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://woodprom.ru/clauses/sdelay-sam/lignin-gidroliznyy>.

Учебное издание

Смирнова Анастасия Игоревна

Демьянцева Елена Юрьевна

**ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
ЛИГНИНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА.
ПЕРЕРАБОТКА**

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:

Электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов форматов PDF

Дата подписания к использованию 18.02.2021 г. Рег. № 6/21

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб, ул. Ивана Черных, 4.