

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ СИСТЕМОЙ «УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА»

Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин, В.Ю. Зонова, А.С. Рогова, О.Н. Тимакова, М.М. Чемерис

В результате взаимодействия гидроксилсодержащих соединений со смесью «уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» получены продукты ацетилированного сульфатного лигнина и древесины осины, определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацетилирования, изучено строение исходных и ацетилированных продуктов методом ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Ключевые слова: сульфатный лигнин, древесина осины, гидроксилсодержащие соединения, ацетилирование, трифторуксусная кислота, тионилхлорид

ВВЕДЕНИЕ

Комплексная переработка растительного сырья является приоритетным направлением в промышленности. Одним из способов комплексной переработки древесины является её химическое модифицирование, в частности – ацетилирование. В процессе ацетилирования получается материал, способный, в отличие от исходной древесины, частично растворяться в органических растворителях, обладающий термопластичными свойствами [1].

Известно, что химическая модификация лигнина приводит к получению широкого спектра ценных продуктов. В древесном сырье, которое применяется при производстве целлюлозы, содержится от 20 до 30% природного лигнина. В ходе варки целлюлозы он превращается в технический лигнин и переходит в раствор. Технические лигнины представляют собой отходы целлюлозно-бумажного производства [2].

Наиболее многотоннажным (как в России, так и в мире) с точки зрения получения технических лигнинов является сульфатцеллюлозное производство, большая часть лигнина в котором используется в виде чёрного щелока как топливо и сжигаются в системах регенерации химикатов [3].

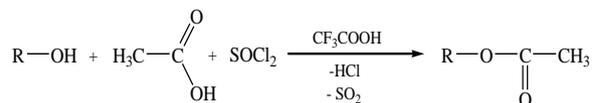
В литературе хорошо описаны способы ацетилирования древесины и её основных компонентов (целлюлозы, лигнина) ацетилхлоридом в присутствии органических оснований (аминов), связывающих выделяющийся HCl . Наряду с этим, проведённые ранее исследования показали перспективность использования в качестве ацетилирующего агента смеси «уксусная кислота – тионилхлорид».

При этом реакция протекает в среде органической кислоты – трифторуксусной кислоты (ТФУК) [4].

В ходе работы были синтезированы продукты ацетилирования древесины осины и сульфатного лигнина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилированные продукты гидроксилсодержащих соединений были получены по следующей реакции:



где R – ЛЦМ, лигнин

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

Степень превращения рассчитывали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C}{C_{\text{max}}},$$

где C – количество прореагировавших OH-групп по уксусной кислоте в полученных продуктах ацетилирования;

C_{max} – максимальное количество OH-групп, определённое по результатам химического анализа.

Результаты исследования взаимодействия гидроксилсодержащих соединений с ацетилирующей смесью представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Степени превращения ОН-групп лигнина в ацетильные по результатам химического анализа

Продолжительность синтеза, с	Температура процесса ацилирования, °С				
	20	25	30	35	40
	Степень превращения				
3600	0,17	0,37	0,59	0,74	0,90
7200	0,39	0,55	0,71	0,82	0,92
10800	0,41	0,61	0,80	0,87	0,93
14400	0,68	0,78	0,87	0,91	0,95
18000	0,80	0,84	0,89	0,93	0,96

Таблица 2 – Степени превращения ОН-групп древесины осины в ацетильные по результатам химического анализа

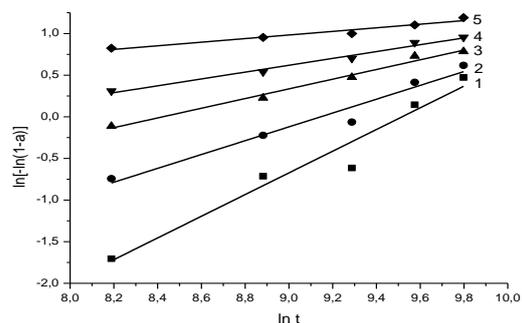
Продолжительность синтеза, с	Температура процесса ацилирования, °С				
	20	25	30	35	40
	Степень превращения				
3600	0,84	0,82	0,81	0,86	0,82
7200	0,85	0,84	0,82	0,88	0,85
10800	0,87	0,83	0,84	0,89	0,91
14400	0,97	0,90	0,86	0,89	0,91
18000	-	0,95	0,95	0,98	0,99

В виду того, что реакция ацетилирования лигнина и древесины осины является гетерогенной и протекает на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, обработку кинетических данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова:

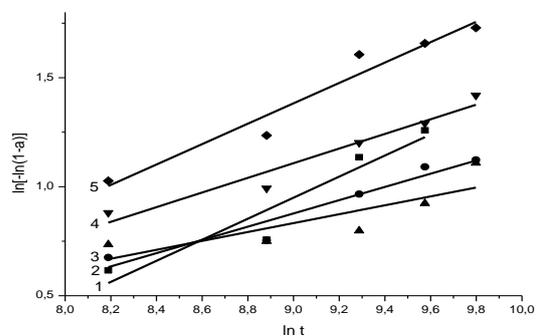
$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \cdot \ln t,$$

где α - степень превращения гидроксильных групп в сложноэфирные, %;
 k - константа скорости реакции;
 t - время синтеза, с.

Анаморфозы кинетических кривых реакций ацетилирования при температуре 20 - 40 °С представлены на рисунках 1 и 2.



1) 20 °С; 2) 25 °С; 3) 30 °С; 4) 35 °С; 5) 40 °С
 Рисунок 1 – Кинетические анаморфозы реакции ацетилирования сульфатного лигнина в присутствии ТХ в среде ТФУК



1) 20 °С; 2) 25 °С; 3) 30 °С; 4) 35 °С; 5) 40 °С
 Рисунок 2 – Кинетические анаморфозы реакции ацетилирования древесины осины в присутствии ТХ в среде ТФУК

Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацетилирования гидроксилсодержащих соединений определяли на основании уравнения Эйринга:

$$\ln \frac{K\hbar}{Tk_b} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R T},$$

где K – константа скорости, с⁻¹;
 T – температура, К;
 \hbar – постоянная Планка, $\hbar = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;
 k_b – постоянная Больцмана, $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
 R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);
 ΔS^\ddagger – энтропия активации, Дж/(моль·К);
 ΔH^\ddagger – энтальпия активации, кДж/моль.

Результаты расчётов термодинамических параметров реакции ацетилирования представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацетилирования гидроксилсодержащих соединений в присутствии ТХ в среде ТФУК

Гидроксилсодержащие соединения	Степень превращения	Энтальпия активации, ΔH^\ddagger , кДж/моль	Энтропия активации, ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	Свободная энергия Гиббса, ΔG^\ddagger , кДж/моль
Сульфатный лигнин	0,17 – 0,96	121	297	31
Древесина осины	0,81 – 0,99	32	11	29

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ термодинамических параметров позволяет сделать следующие выводы: более положительные значения изменения энтальпии активации при ацетилировании сульфатного лигнина свидетельствуют о более быстром достижении состояния активированного комплекса, а более высокое значение изменения энтропии активации свидетельствуют о более благоприятном превращении активированного комплекса в продукты реакции.

С исходных и ацетилированных продуктов были сняты твердотельные ЯМР ^{13}C спектры, анализ которых позволяет выделить следующие области поглощения ядер углерода:

15-30 м.д. – сигналы CH_3 сложноэфирной группы. Эти сигналы наиболее характерно проявляются для ацетилированных продуктов; 50-155 м.д. – сигналы атомов углерода глюкопиранозного звена целлюлозы и структурных единиц лигнина, 170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы.

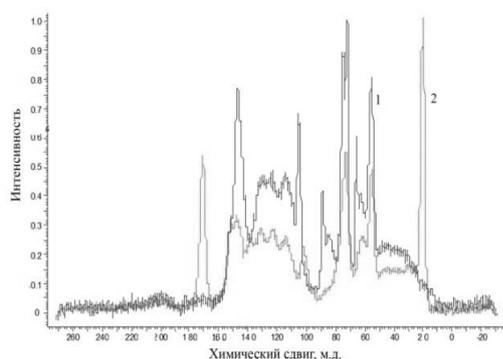


Рисунок 3 – ЯМР ^{13}C спектр исходного (1) и ацетилированного (2) сульфатного лигнина

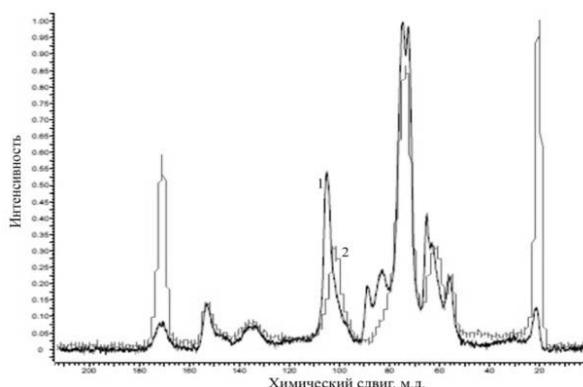


Рисунок 4 – ЯМР ^{13}C спектр исходной (1) и ацетилированной (2) древесины осины

В ИК-спектрах ацетилированной древесины и лигнина, по сравнению со спектром исходных материалов, наблюдается уменьшение интенсивности и изменение симметрии полосы поглощения в области 3600-3000 cm^{-1} , изменение вида полосы поглощения в области валентных колебаний связи C-H (3000-2800 cm^{-1}). После ацетилирования древесины осины и лигнина в этой области появляется новая полоса поглощения 2970 cm^{-1} и максимум сдвигается в область больших частот, что связано с увеличением количества метильных групп в обработанных продуктах. В области 1740, 1370, 1220, 600 cm^{-1} наблюдается сильное увеличение интенсивности полос, что однозначно указывает на большое количество ацетильных групп в препарате. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения 1780 и 770 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям C=O трифторацетильной группы. В ИК-спектре имеются пики 1600, 1500 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии лигнина в ацетилированных продуктах древесины.

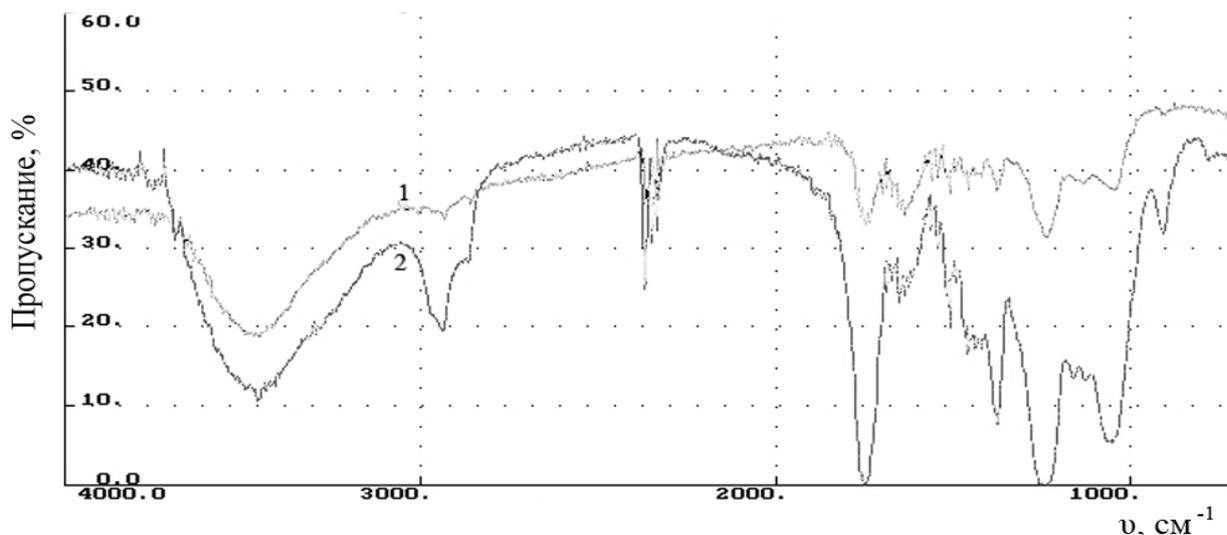


Рисунок 6 – ИК спектр исходного (1) и ацелированного (2) сульфатного лигнина

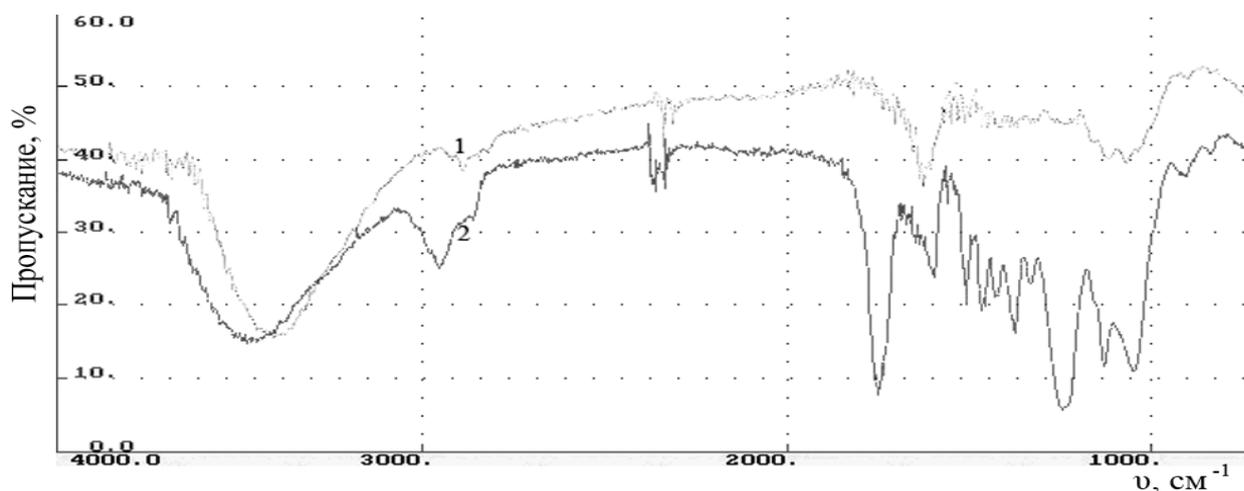


Рисунок 7 – ИК спектр исходной (1) и ацелированной (2) древесины осины

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали проведённые исследования, сульфатный лигнин и древесина осины активно взаимодействуют с системой «уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота».

Исходя из полученных данных следует, что синтезируемые ацелированные продукты лигнина имеют степень превращения от 0,17 до 0,97 при содержании связанной уксусной кислоты от 24,8% до 42,6%.

Степень превращения ацелированных продуктов древесины осины составляет от 0,79 до 0,99 при содержании связанной уксусной кислоты от 34,8% до 57,8%. Содержание лигнина в ацелированных продуктах древесины в среднем составляет 14,6 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haibo Xie, Alistair King, Ilkka Kilpelainen, Mari Granstrom, Dimitris S. Argyropoulos. Thorough Chemical Modification of Wood-Based Lignocellulosic Materials in Ionic Liquids // *Biomacromolecules* 2007, №8, pp. 3740–3748.
2. Хабаров Ю.Г. Модификация технических лигнинов // *Лесной регион*. 2007. № 16.
3. Suhas, P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review [Текст] / P.J.M. Suhas, M.M.L. Ribeiro Carrot // *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98. P. 2301-2312.
4. Шабалин В.Г., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // ИВУЗ. «Лесной журнал». 2004. №14. С. 81-85.