

АЦИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ « ϵ -АМИНОКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА»

Ефрюшин Д.Д., Коньшин В.В.

В результате взаимодействия сульфатного лигнина со смесью « ϵ -аминокапроновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» получены продукты ацилирования, определены термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования, изучены сорбционные свойства и строение исходных и ацилированных продуктов методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: сульфатный лигнин, ацилированные продукты лигнина, ацилирование

ВВЕДЕНИЕ

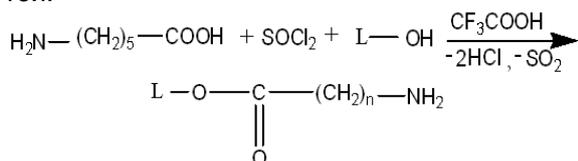
Одна из актуальных задач рационального природопользования – решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Накопленные промышленные отходы занимают значительные земельные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды, следствием чего является ухудшение условий жизни человека. Количество некоторых углеродсодержащих отходов столь велико, что их рассматривают как вторичные техногенные сырьевые ресурсы.

Лигнин как составная часть древесины наиболее трудноутилизируемый отход, который образуется при ее химической переработке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях. С другой стороны, он потенциальный сырьевой ресурс для многих стран [1].

Несмотря на то, что сульфатная варка является преобладающим процессом производства целлюлозы, сульфатный лигнин применяется пока ограниченно, в основном для сжигания в составе щелоков для регенерации химикатов [2]. Поэтому одним из перспективных способов его переработки является его химическая модификация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью получения производных лигнина, обладающих рядом ценных свойств проведено взаимодействие сульфатного лигнина (L-OH) с ϵ -аминокапроновой кислотой:



В качестве осадителя был выбран ацетон. При высаживании в другие осадители, например, в воду или изопропиловый спирт, получаемые продукты частично растворялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК-спектров сульфатного лигнина и продуктов его ацилирования свидетельствует об уменьшении интенсивности полосы в области $3600-3300 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания ОН-групп). Интенсивная полоса в области от 3100 до 2800 см^{-1} , появляющаяся на спектре ацилированного лигнина, является следствием наложения поглощения валентных колебаний СН-связей ароматических структур лигнина и алифатических СН групп в алифатическом радикале, введенной ϵ -аминокапроновой кислоты. Полоса $1750 - 1715 \text{ см}^{-1}$, проявляющаяся на спектре ацилированного лигнина, характерна для валентных колебаний групп С=О в сложноэфирной связи. Полосы поглощения в областях $1610 - 1450 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям ароматического кольца структурных единиц лигнина.

Результаты анализа ацилированных продуктов методом потенциометрического титрования (таблица 1) свидетельствуют о возрастании количества прореагировавших ОН-групп лигнина с увеличением температуры и продолжительности синтеза ацилированных производных сульфатного лигнина. Поскольку количество вступивших в реакцию ОН-групп лигнина достаточно велико (до 11,9 % от массы исходного материала), можно предположить, что ацилированию ϵ -аминокапроновой кислотой подвергаются не только алифатические, но и фенольные гидроксилы.

АЦИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА СИСТЕМОЙ «ε-АМИНОКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД – ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА»

Таблица 1 – Результаты анализа ацилированных продуктов сульфатного лигнина с ε-аминокапроновой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК методом потенциометрического титрования

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

Степень превращения рассчитывали по следующей формуле:

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

где C – количество прореагировавших ОН-групп по уксусной кислоте в полученных продуктах ацилирования; C_{max} – максимальное количество ОН-групп, определенное по результатам химического анализа. Данные расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Степени превращения ОН-групп сульфатного лигнина в ацильные по результатам химического анализа

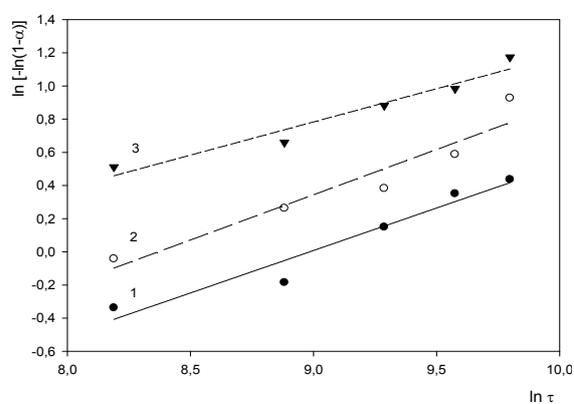
Продолжительность синтеза, ч	Температура процесса ацилирования, °С		
	20	30	40
	Степень превращения		
1	0,61	0,64	0,90
2	0,84	0,70	0,91
3	0,84	0,80	0,93
4	0,86	0,80	0,98
5	0,87	0,83	0,96

В виду того, что реакция ацилирования сульфатного лигнина 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 ацилирования при температуре 20 - 40 °С представлены на рисунке 1 – (коэффициент корреляции составляет 0,96 - 0,97). Выбор данного температурного интервала обусловлен количественным протеканием ацилирования ОН - групп лигнина (степень превращения в данных условиях достигает 0,98).



1) 20 °С; 2) 30 °С; 3) 40 °С;

Рисунок 1 – Кинетические анаморфозы реакции ацилирования лигнина системой «ε-аминокапроновая кислота – ТХ – ТФУК».

Кажущиеся термодинамические параметры (без учёта трансмиссионного коэффициента) активированного комплекса ацилирования сульфатного лигнина определяли на основании уравнения Эйринга. Результаты расчётов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Термодинамические параметры активированного комплекса ацилирования сульфатного лигнина в присутствии ТХ в среде ТФУК

Степень превращения	ΔH‡, кДж/моль	ΔS‡, Дж/(моль·К)		ΔG‡, кДж/моль	
		Кажущаяся	Истинная	Кажущаяся	Истинная
		0,61-0,98	-80,4	87	163

Ранее проведённые исследования по ацилированию гидроксилсодержащих материалов алифатическими аминокислотами позволили выявить наличие изокинетического эффекта (линейная зависимость энталь-

пии от энтропии). Значение трансмиссионного коэффициента для данной реакционной серии составляет $2,60 \cdot 10^{-20} \ll 1$, что позволяет отнести ацилирование лигнина системой «ε-аминокапроновая кислота – ТХ – ТФУК» к «медленным» реакциям.

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

Для определения сорбционных свойств использовались стандартные растворы, содержащие ионы следующих металлов: Th^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Полученные данные показали, что ацилирование лигнина ε-аминокапроновой кислотой приводит к улучшению сорбционных свойств синтезированного продукта по сравнению с исходным сульфатным лигнином. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты исследования процесса адсорбции двухвалентных ионов – меди и свинца. Так, например, по отношению к ионам свинца максимальная адсорбционная емкость возрастает в 2 раза по сравнению с адсорбцией этих же ионов сульфатным лигнином.

Несколько хуже сорбционные свойства ацилированный лигнин проявляет по отношению к ионам тория – уменьшается как максимальная сорбционная емкость, так и энер-

гия адсорбции, характеризующая прочность удерживания ионов тория поверхностью адсорбента. Снижение в данном случае адсорбционной активности может быть обусловлено стерическими факторами (прежде всего величиной ацильного радикала ε-аминокапроновой кислоты), приводящими к снижению величин A_{max} и $E_{\text{адс}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать вывод о высокой реакционной способности лигнина, были получены ацилированные продукты лигнина со степенью превращения от 0,61 до 0,98 при содержании связанной ε-аминокапроновой кислоты от 37,6% до 50,2%. В дальнейшем применение ацилированных продуктов лигнина перспективно в качестве сорбентов, в частности, для ионов Pb^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4, 2010, № 3.- С.340-354.
2. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья, 2012, № 1.- С. 5-20.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-13.

СИНТЕЗ ЛАКТИДА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Яркова А.В., Похарукова Ю.Е., Шкарин А.А., Новиков В.Т.

Исследована реакция получения лактида, который является сырьем для производства биорезорбируемых полимеров, в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Выявлено, что время получения олигомера молочной кислоты (МК) с добавлением данного катализатора сокращается в 4 раза, по сравнению с катализом окисью цинка. Наибольший выход лактида был получен при концентрациях катализатора 0,2...0,05%.

Ключевые слова: биорезорбируемые полимеры, олигомер молочной кислоты, лактид, олигомеризация, п-толуолсульфокислота.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время материалом для многих изделий медицинского назначения предпочтительным являются биорезорбируемые полимеры, из которых изготавливают шовные материалы, эндопротезы, матриксы

для искусственных тканей, лекарственные препараты с конкретными физическими, химическими, биологическими, биомеханическими и деградиционными свойствами, и в частности пролонгированного действия [1,2]. Одним из таких полимеров является поли-