

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНОВ

© Е.А. Репникова*, Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, А.Д. Фофанов

Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33,
Петрозаводск, 185640 (Россия) e-mail: erepn@psu.karelia.ru

Методами рентгеноструктурного анализа в широком угловом интервале, включая малоугловую область, изучается структурное состояние гидролизных лигнинов после различных обработок. Установлено, что любая обработка приводит к уменьшению микропористости. При экстракции бензиловым спиртом образуется практически беспористая структура и упорядочение целлюлозной составляющей лигнинов в направлении (110). Последующий гидролиз на углеводный состав полностью вымывает целлюлозу. Экстракция диэтиловым эфиром и обработка щелочью с последующей промывкой до нейтральной среды не вымывает целлюлозную компоненту.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 02-02-97504, исследование, описанное в данной публикации, также, стало возможным благодаря гранту № PZ-013-02 Американского фонда гражданских исследований и развития независимых государств постсоветского пространства (АФГИР) и Министерства образования Российской Федерации.

Введение

Лигнин – это смесь полимеров родственного происхождения, в основе которых лежат ароматические группы. Макромолекула лигнина содержит от 16 до 20 мономерных единиц. Схема макромолекулы лигнина по Фрейденбергу приведена в [1].

Фрейденберг предложил относить к группе лигнинов вещества, удовлетворяющие составу в пределах $C_9H_{8-x}O_2(H_2O)_{<1}(OCH_3)_{<x}$ ($x = 1,5$). Основанием для такого предложения послужили результаты исследования процесса биосинтеза лигнина. Было показано, что состав лигнина зависит от типа древесины и от способа его получения. Для елового лигнина Бьеркманом [2] получена формула $C_9H_{8,83}O_{2,37}(OCH_3)_{0,96}$. Схема строения хвойного лигнина приведена в [3].

Гидролизный лигнин представляет собой смесь веществ гидролитического распада древесных остатков. Для гидролизного лигнина структурной схемы в литературе нет. Технический гидролизный лигнин имеет плотность 1,35–1,4 г/см³ и характеризуется капиллярно-пористой структурой. Целью данной работы является исследование структурного состояния гидролизного лигнина после различных обработок.

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены тип обработки гидролизного лигнина и толщины образцов.

Образцы лигнина были приготовлены прессовкой при давлении 200 технических атмосфер, которое сохранялось постоянным в течение 5 мин.

Рентгенограммы лигнина были получены на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-2, ДРОН-4. Использовались Cu и $Fe K_{\alpha}$ излучения, монохроматизированные кристаллом пиролитического графита, установленным в отраженных лучах. В полученные кривые распределения интенсивности рассеяния вводились поправки на собственный фон регистрирующей схемы, рассеяние воздухом, поляризацию и поглощение. Перевод в электронные единицы проводился по методу Нормана. Подробно методика обработки данных рассмотрена в [4].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Тип обработки гидролизного лигнина и толщины образцов

№	Характеристика лигнина	Толщина образца, см
1	Исходный	0,092
2	Промыт до нейтральной среды	0,150
3	Экстрагирован бензиловым спиртом	0,155
4	Экстрагирован бензиловым спиртом с последующим гидролизом на углеводный состав	0,122
5	Экстрагирован диэтиловым эфиром	0,230
6	После щелочной обработки	0,151
7	Обработка щелочью, нейтрализация до pH = 5, промывка до pH = 5,5–6	0,075

Малоугловое рассеяние регистрировалось по точкам в щелевой малоугловой камере КРМ-1 в области углов $\varepsilon = 2\theta$ (8 – 70) мин, что соответствует дифракционному вектору $h=2\pi\varepsilon/\lambda - 0,01-0,08 \text{ \AA}^{-1}$. Время набора импульсов в каждой точке изменялось от 100 до 400 сек в зависимости от скорости счета (за данное время должно набираться не менее 1000 имп.). Стабильность работы установки контролировалась съемкой эталона в начале и конце эксперимента. Этот же эталон использовался для перевода значений интенсивностей в абсолютные единицы [5]. Кроме того, эти же образцы рентгенографировались в малоугловой камере Huber с точечной коллимацией первичного пучка и координатным счетчиком. Область исследования – $0,02-0,39 \text{ \AA}^{-1}$. Время регистрации составляло 30 мин. И в первом, и во втором случаях использовалось медное фильтрованное излучение с последующей дискриминацией. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) имело вид плавно спадающих с углом рассеяния кривых (рис. 1).

Обсуждение результатов эксперимента

Исходный гидролизный лигнин (лигнин 1, табл. 1) был получен путем перколяции 0,5–1% раствора серной кислоты через слой древесины при температуре 180–185 °С. Известно [3], что полученный таким способом гидролизный лигнин содержит от 13 до 30% полисахаридов, от 8 до 15% смол и жиров, 1,5–3% серной кислоты и 1–5% золы.

На рисунке 2а представлена кривая распределения интенсивности рассеяния исходным гидролизным лигнином (лигнин 1) в сопоставлении с рентгенограммами целлюлозы $\beta 1$ и беленой сульфатной целлюлозы. Рентгенограмма целлюлозы $\beta 1$ была рассчитана с помощью программы полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов по координатам атомов, приведенным в [6]. Видно, что на рентгенограмме исходного лигнина присутствуют размытые отражения (110), (102), (200) от непрогидролизованной целлюлозы. Ширина отражений на рассчитанной рентгенограмме соответствует долям градуса, т.е. случаю очень хорошо закристаллизованного объекта. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что основная интенсивность рассеяния кристаллической целлюлозой сосредоточена в этих трех отражениях. Все остальные отражения на рентгенограммах очень слабые. На рентгенограмме беленой сульфатной целлюлозы экспериментально регистрируются только наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы размываются, образуя диффузный фон. Отражения, отмеченные (*) на рентгенограмме лигнина 1, не принадлежат целлюлозе.

Пористость исходного гидролизного лигнина (лигнин 1) составляет $1,2 \cdot 10^{-3}\%$. В лигнине 1 присутствуют поры трех размерных фракций (табл. 2). Наибольший вклад в пористость вносят поры малой размерной фракции диаметром $\sim 40 \text{ \AA}$ за счет их большой концентрации.

После промывки до нейтральной среды (лигнин 2) количество целлюлозной компоненты в лигнине заметно уменьшается (рис. 2б). Вследствие этого происходит перераспределение пор по размерам, исчезает средняя фракция пор, уменьшаются размеры более крупной фракции пор с одновременным возрастанием их концентрации ($\sim$ в 3 раза), резко возрастают размеры пор более мелкой фракции с уменьшением их концентрации $\sim$ в 8 раз. Итогом является уменьшение общей пористости.

При экстракции гидролизного лигнина бензиловым спиртом количество экстрагируемых веществ составило 21,7%, при этом не извлекался низкомолекулярный лигнин. В лигнине, экстрагированном бензиловым спиртом (лигнин 3, рис. 3а), имеется большое количество непрогидролизованной целлюлозы с высокой степенью упорядочения в направлении (110). Вероятно, она заполняет поры, что приводит к уменьшению общей пористости лигнина, рассчитанной в предположении газового заполнения пор [7] (табл. 2).

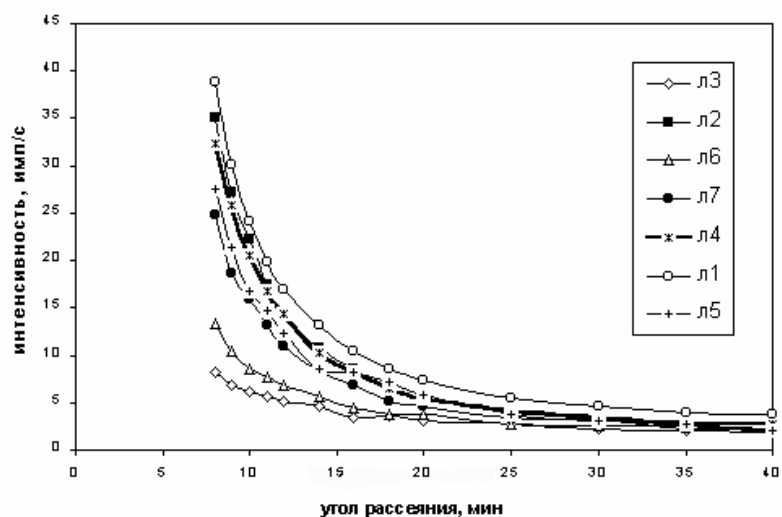


Рис. 1. Угловое распределение интенсивности МУР лигнинами

Последующий гидролиз на углеводный состав (лигнин 4) вымывает кристаллическую составляющую целлюлозы: картина рассеяния соответствует аморфному материалу (рис. 3а). Вымывание целлюлозы из пор приводит к возрастанию разности электронных плотностей и возрастанию интенсивности малоуглового рассеяния (рис. 1). Общая пористость возрастает. Интерпретация картины рассеяния методом Гинье выявляет три размерные фракции пор с наибольшей концентрацией мелкой размерной фракции (табл. 2).

При экстракции диэтиловым эфиром извлекались только смольные компоненты, и количество экстрагируемых веществ составляло 8,3%. Экстракция диэтиловым эфиром (лигнин 5) незначительно уменьшает количество целлюлозной составляющей по сравнению с исходным гидролизным лигнином (рис. 3б). Тем не менее имеет место уменьшение общей пористости, исчезает средняя размерная фракция пор, происходит перераспределение пор по размерам. Возможно, неоднородности электронной плотности средней размерной фракции обусловлены смольными компонентами лигнина.

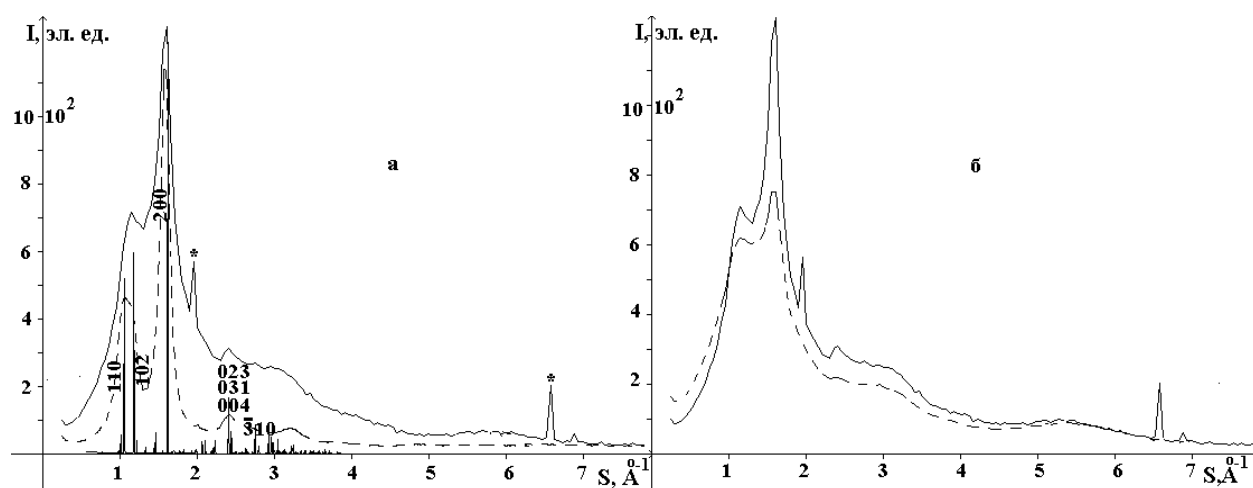


Рис. 2. Кривая распределения интенсивности рассеяния исходным гидролизным лигнином (сплошная линия) (лигнин 1) в сопоставлении: а) с рентгенограммой, рассчитанной для целлюлозы $\beta 1$ (указаны индексы отражений) и рентгенограммой беленой сульфатной целлюлозы (пунктир); б) рентгенограммой лигнина 2 (пунктир)

Таблица 2. Количественные характеристики микропористой структуры лигнинов

Лигнин	R_1	$N_1, 10^{10}, \text{см}^{-3}$	R_2	$N_2, 10^7, \text{см}^{-3}$	R_3	$N_3, 10^6, \text{см}^{-3}$	$C_1, 10^{-4}\%$ $C_1/C_{\text{об}}$	$C_2, 10^{-5}\%$ $C_2/C_{\text{об}}$	$C_3, 10^{-5}\%$ $C_3/C_{\text{об}}$	$C_{\text{об}}, 10^{-4}\%$
1	19	23,0	85	7,8	208	2,7	11 95,9%	3,4 3%	1,3 1,1%	11,5
2	48	0,32	—	—	175	8,8	1,63 94%	—	1,0 6%	1,7
3	30	0,28	—	—	120	7,6	0,24 80%	—	0,58 20%	0,3
4	16	53,0	86	5,9	190	2,5	5,06 97,7%	0,78 1,5%	0,39 0,8%	5,2
5	33	1,1	—	—	150	8,8	1,63 94%	—	1,0 6%	1,7
6	27	2,3	—	—	120	9,5	1,92 96%	—	0,58 4%	2,0
7	19	23,8	90	4,6	190	1,9	5,78 94,6%	0,24 3,8%	0,93 1,6%	5,9

Примечание: радиусы инерции R_i приведены в $\text{\AA}$, $\Delta R=2-10 \text{ \AA}$, N_i – концентрация i -й размерной фракции пор, C_i – пористость, обусловленная данной i -фракцией, $C_{\text{об}}$ – сумма пористостей от зафиксированных микропор.

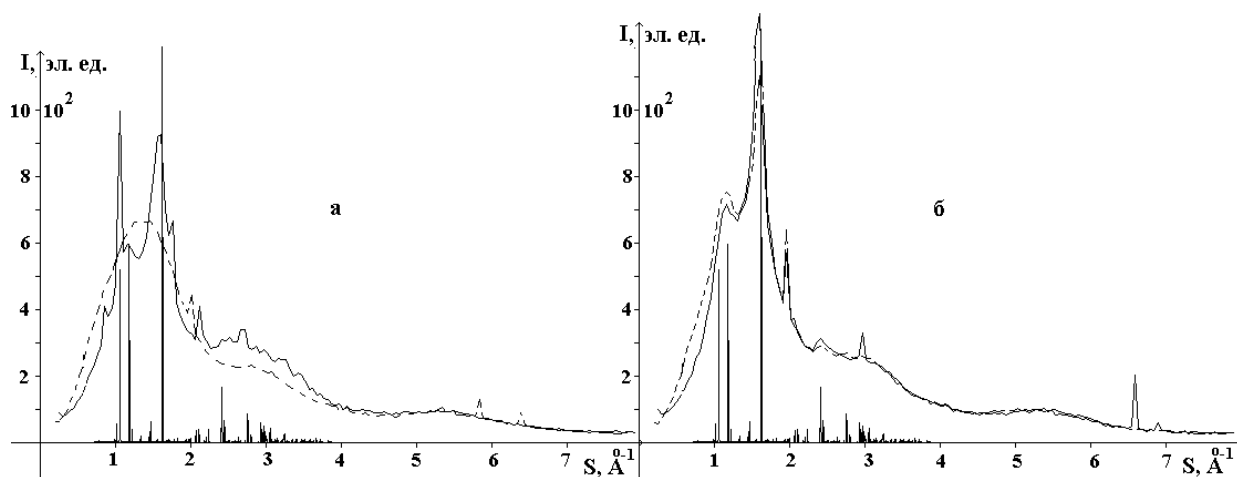


Рис. 3. Картины рассеяния для: а) лигнинов 3 (сплошная кривая) и 4 (пунктир); б) лигнинов 1 (сплошная линия) и 5 (пунктир) и рентгенограмма, рассчитанная для целлюлозы $\beta 1$

Обработка исходного гидролизного лигнина водным раствором щелочи (концентрация 55 г на литр) проводилась при температуре 85–90 °С в течение 1 часа (лигнин 6). Количество экстрагируемых веществ составило 26,5%: были извлечены зольные и смольные компоненты, трудногидролизуемые полисахариды, редуцирующие элементы и часть низкомолекулярного лигнина. Картина рассеяния гидролизным лигнином, прошедшим щелочную обработку (лигнин 6), близка к таковой для аморфного материала с незначительными включениями кристаллической целлюлозы (рис. 4а). В этих лигнинах имеет место более однородная микропористая картина: выявлены две размерные фракции пор, причем размеры большей фракции отличаются от меньшей только в 4 раза (табл. 2).

Последующая нейтрализация соляной кислотой до значений pH ~5 и промывка горячей водой (образец 7) способствуют увеличению степени совершенства целлюлозной кристаллической составляющей (рис. 4б). При этом возрастает общая пористость и появляется средняя размерная фракция пор.

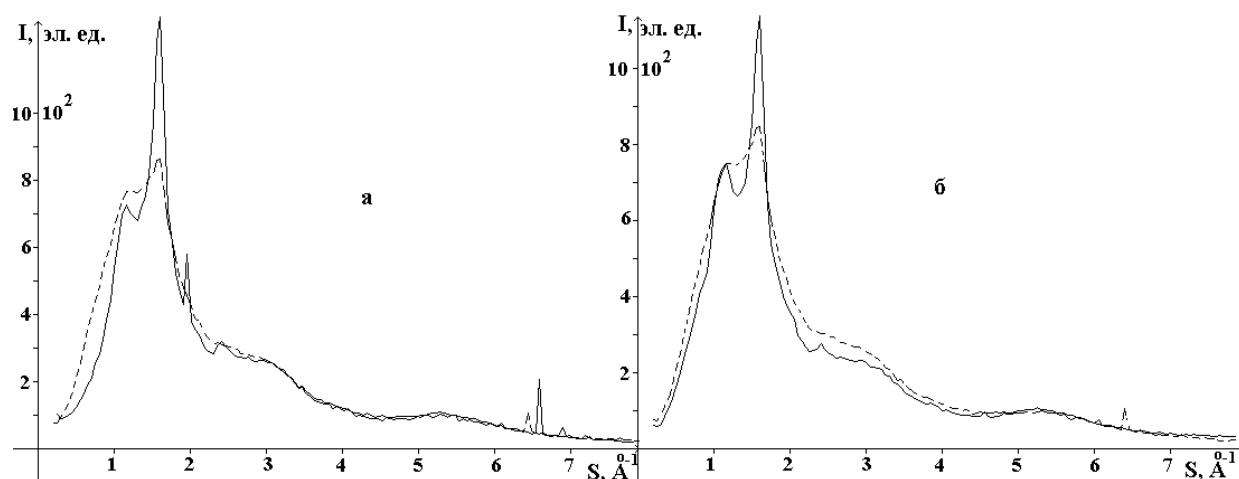


Рис. 4. Картины рассеяния для: а) лигнинов 1 (сплошная кривая) и 6 (пунктир); б) лигнинов 7 (сплошная кривая) и 6 (пунктир)

Выводы

1. Любая обработка исходных гидролизных лигнинов приводит к уменьшению пористости.
2. Полностью аморфный лигнин, т.е. без остатков целлюлозы, получается после экстракции бензиловым спиртом с последующим гидролизом на углеводный состав (лигнин 4).
3. Наименьшее количество целлюлозной компоненты присутствует в лигнине, промытом до нейтральной среды (лигнин 6).
4. Экстракция диэтиловым эфиром (лигнин 5), обработка щелочью с последующей нейтрализацией до $\text{pH}=5$ и промывкой до $\text{pH}=5\div 5.6$ (лигнин 7) не вымывают целлюлозную компоненту из гидролизного лигнина. Однако эти две обработки приводят к различной микропористой структуре объектов.
5. Отдельно следует отметить, что экстракция бензиловым спиртом (лигнин 3) приводит к упорядочению целлюлозной составляющей лигнина в направлении (110) и к наиболее однородной и наименее дефектной, практически беспористой микроструктуре.

Список литературы

1. Лигнины / Под ред. К.В. Сарканяна и К.Х. Людвига. М., 1975. 592 с.
2. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 400 с.
3. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М., 1999. 247 с.
4. Алешина Л.А., Фофанов А.Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 85 с.
5. Kratky O., Pilz I., Schmidt P.J. Absolute intensity measurement of small angle X-ray scattering by means of standard samples // J. Colloid and Interface Sci. 1966. V. 21. №6. P. 24–34.
6. French A.D. The crystal structure of native ramie cellulose // Carbohydrate Research 1978. V. 61. P.67–80.
7. Петрова В.В., Мелех М.В. Изучение пористости структуры древесины или методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // Химия древесины. 1989. №5. С. 91–95.

Поступило в редакцию 9 января 2004 г.