

На правах рукописи



Ефрюшин Данил Дементьевич

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Барнаул – 2017

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» на кафедре «Химическая технология», г. Барнаул

Научный руководитель: **Коньшин Вадим Владимирович,**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Гоготов Алексей Федорович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Иркутский национальный исследовательский технический университет», профессор;

Катраков Игорь Борисович, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО "Алтайский государственный университет», доцент

Ведущая организация: ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН)

Защита диссертации состоится «__» _____ 2017 года в _____ ч на заседании диссертационного совета Д 212.249.07 в Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, ауд. Ц-110 (зал заседаний).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, ученому секретарю. E-mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева», www.sibsau.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

Исаева Елена Владимировна

Общая характеристика работы

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

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

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

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

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

Химическая модификация лигнинов позволяет получить новые продукты для применения в различных областях: нитролигнин для изготовления преобразователей ржавчины, хлорлигнин для бурения, сульфированный лигнин для диспергирования красок, в биоразлагаемых композиционных материалах и т.д. Химической переработкой лигнинов возможно получение ароматических альдегидов, органических кислот, жидких топлив.

Проводимые ранее исследования на кафедре химической технологии (ХТ) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (АлтГТУ) под руководством д.х.н., профессора Чемериса М.М. показали перспективность использования системы «карбоновая кислота–тионилхлорид (ТХ)–трифторуксусная кислота (ТФУК)» для получения сложных эфиров целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья. В качестве реагентов были использованы различные карбоновые кислоты, которые, по сравнению с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, являются более устойчивыми и доступными соединениями. В качестве ацилирующей системы применялись смеси «алифатическая карбоновая кислота–ТХ–ТФУК» и «алифатическая аминокислота–ТХ–ТФУК». В ходе ацилирования, помимо самой целлюлозы, в реакцию вступают и другие компоненты древесного комплекса, в

частности, лигнин. В связи с этим представлялся интерес расширения использования систем «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК», а также систем, содержащих различные карбоновые кислоты и ТХ, для получения ацилированных продуктов лигнина. Данное исследование представляет определенный интерес, поскольку лигнин, согласно предварительным исследованиям, оказался более реакционноспособным по сравнению с целлюлозой и древесиной.

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

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

Цель исследования. Модификация техногенных отходов растительного происхождения (технических лигнинов) усовершенствованными ацилирующими системами для получения ряда практически значимых материалов.

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

- провести ацилирование модельных соединений и технических лигнинов ацилирующими системами, содержащими в своем составе карбоновые кислоты и тионилхлорид;
- изучить кинетические параметры реакции ацилирования технических лигнинов;
- физическими и физико-химическими методами изучить свойства полученных ацилированных производных лигнина;
- исследовать адсорбционные свойства ацилированных лигнинов по отношению к органическим и неорганическим соединениям, и определить возможность их практического использования.

Теоретическая и методологическая основа исследований. Проведенное исследование опирается на теоретические основы получения ацилированных производных лигнина с разнообразными карбоновыми кислотами (Ф.Э. Браунс, Р.М. Ровелл, Н. Г. Базарнова, М.М. Чемерис и др.).

При выполнении работы были использованы физические и физико-химические методы исследования (методы ИК-, ЯМР ¹³С-спектроскопии, потенциометрии, термографии), а также методы квантовой химии (в частности метод функционала плотности, DFT).

Научная новизна. Предложены усовершенствованные варианты синтеза ацилированных производных лигнина путем использования смесей: «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК», «алифатическая аминокислота–ТХ–ТФУК», «карбоновая кислота–ТХ–толуол–серная кислота», что позволило оптимизировать расход реагентов, сократить продолжительность процесса и снизить температуру реакционной смеси до 20–50 °С.

С применением теорий Эйринга и Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) определены термодинамические параметры и кинетические закономерности процесса ацилирования технических лигнинов карбоновыми

кислотами, подтверждающие эффективность использования предлагаемых ацилирующих систем.

На основе исследования реакции ацилирования модельных соединений лигнина и с помощью методов квантово-химического расчета (DFT, базис V3LYP/6–31G) определены наиболее вероятные пути реакции ацилирования ОН–групп лигнина карбоновыми кислотами в присутствии тионилхлорида.

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

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

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

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

Продукты ацилированных технических лигнинов были использованы в качестве адсорбентов при опытно-промышленном испытании на ООО «Перспектива» (г. Барнаул). Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что технические лигнины, химически модифицированные различными карбоновыми кислотами, являются эффективными адсорбентами для извлечения из сточных вод фенола и его производных, катионных красителей, ионов поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}).

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

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

1 Закономерности ацилирования технических лигнинов и их модельных соединений системами «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК», «алифатическая аминокислота–ТХ–ТФУК», «карбоновая кислота–ТХ–толуол–серная кислота».

Исследование реакционной способности алифатических и ароматических ОН-групп в зависимости от условий синтеза и состава ацилирующей системы.

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

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

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

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на международных научно-практических конференциях: «Наука и инновации–2014» (Польша, Пржемысл, 2014); «Научные горизонты - 2014» (Великобритания, Шеффилд, 2014), а также всероссийских научно-практических конференциях с международным участием: «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2013); «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии» (Барнаул, 2013-2015); «Наука и Молодежь» (Барнаул, 2013-2015); «Экономика региона. Промышленная политика: теория и практика разработки и реализации» (Бийск, 2015); «Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей» (Барнаул, 2016); «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2017).

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

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

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность получения химически модифицированных производных технических лигнинов.

В первой главе дана характеристика наиболее распространенных технических лигнинов. Проведен анализ современных методов их химической и физико-химической переработки, среди которых одним из актуальных является ацилирование карбоновыми кислотами.

Показана возможность использования материалов на основе модифицированных технических лигнинов в качестве наполнителей биоразлагаемых полимеров, понизителей вязкости буровых растворов, диспергаторов, компонентов битумных смесей и т.д.

Во второй главе представлены методики обработки модельных соединений лигнина и технических лигнинов различными ацилирующими системами, содержащими в своем составе карбоновые кислоты и тионилхлорид, изучения свойств полученных ацилированных производных лигнина.

В третьей главе представлены характеристики синтеза ацилированных производных лигнина при обработке различными ацилирующими системами.

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

Проведенные ранее исследования показали, что одной из эффективных ацилирующих систем древесного комплекса является система «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК». В данном случае, помимо целлюлозы, в реакцию вступают ОН-группы наиболее реакционно-способного компонента древесины – лигнина.

В качестве более доступного варианта ацилирующей системы нами предлагается смесь «алифатическая карбоновая кислота–тионилхлорид–толуол–серная кислота».

Замена трифторуксусной кислоты на серную кислоту и толуол позволяет снизить расход реагентов. Так, например, для получения химически модифицированных продуктов лигнина с трифторуксусной кислотой необходимо 10 мл ТФУК на 1 г сырья, в то время как при синтезе с серной кислотой требуется лишь 0,1 мл последней на 1 г сырья. Помимо каталитического действия, добавление минеральных кислот, в частности H_2SO_4 , приводит к набуханию лигнина.

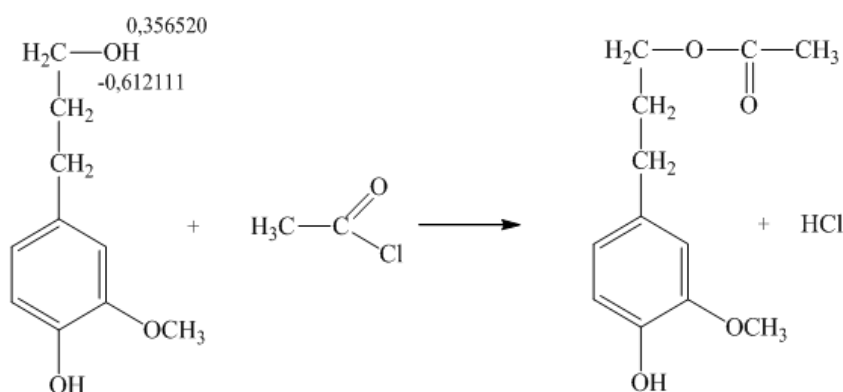
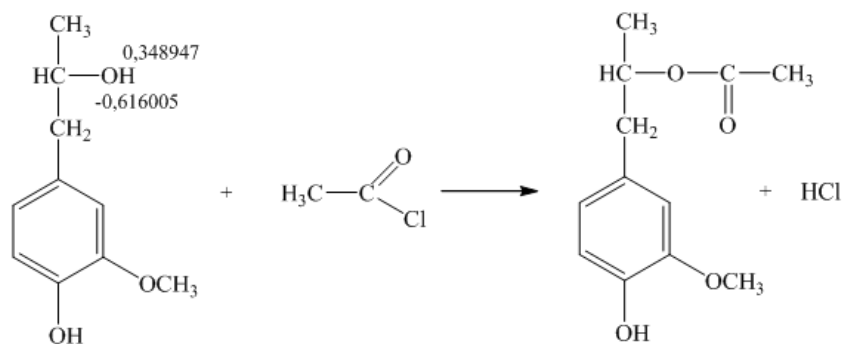
Помимо алифатических карбоновых кислот для процесса ацилирования представляют интерес замещенные карбоновые кислоты, содержащие различные функциональные группировки, такие как аминокислоты. Для синтеза ацилированных продуктов лигнина с аминокислотами была использована в качестве примера ϵ -аминокапроновая кислота, являющаяся лекарственным гемостатическим средством. Введение ацильного остатка ϵ -аминокапроновой кислоты в лигнин позволяет получать продукты с потенциальной биологической активностью.

Теоретическое исследование взаимодействия модельных соединений лигнина с ацилирующей системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота»

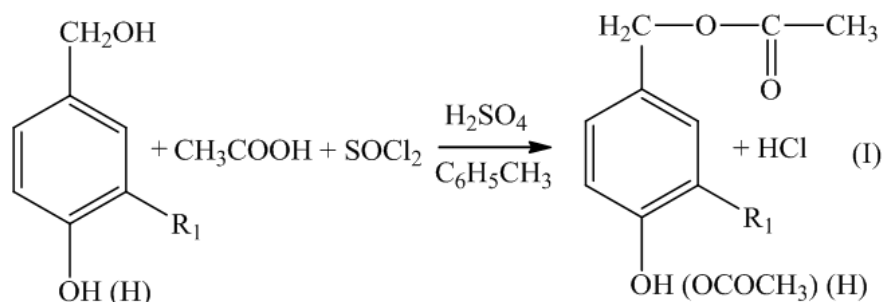
В качестве теоретического обоснования применения системы «карбоновая кислота (уксусная кислота)–тионилхлорид–толуол–серная кислота» в качестве ацилирующей для технических лигнинов был проведен квантовохимический расчет с использованием программы PC GAMESS (Granovsky, A. A. Introduction to the Firefly [Electronic resource]/ Liverpool, 1994-2011). Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны заряды на атомах по Малликену с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса

ВЗЛУР/6-31G* для фенолпропановых, сингилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина.

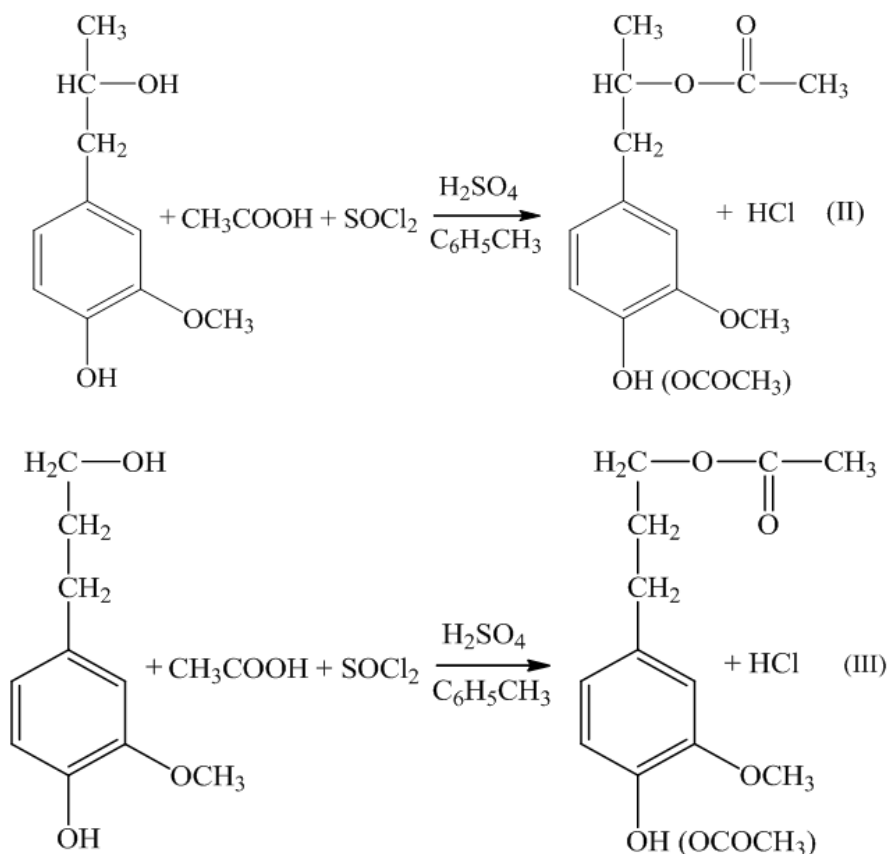
Квантово-химические расчеты показали, что величина заряда практически не изменяется для всех ОН-групп модельных соединений лигнина. Однако, рассчитанные ΔH реакции свидетельствуют о том, что наиболее вероятной является реакция ацилирования хлорангидридом уксусной кислоты алифатических ОН-групп в β - и γ -положении фенолпропановых единиц лигнина.



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



где $R_1 = \text{H}$ – бензиловый спирт
 $R_1 = \text{OCH}_3$ – ванилиновый спирт



На основании содержания связанных карбоновых кислот в исследуемых продуктах были вычислены степени превращения ОН-групп модельных соединений в ацильные (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты анализа модельных соединений лигнина, ацилированных системой «уксусная кислота–толуол–тионилхлорид–серная кислота» (время синтеза – 4 ч, температура 40 °С)

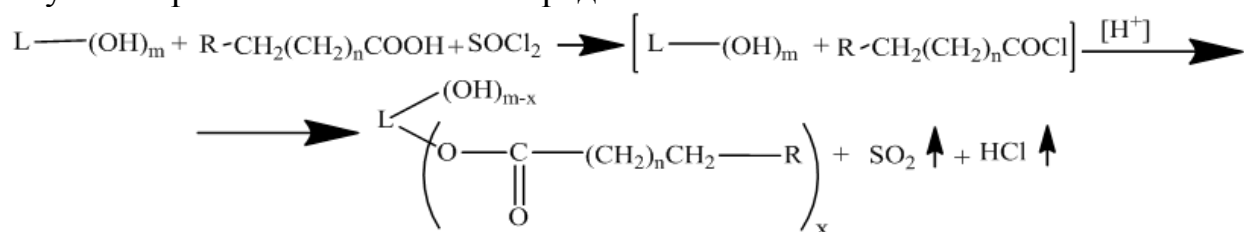
Соединение	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Степень превращения, α
Фенол	20,9 ± 0,5	6,9 ± 0,1	0,39
Бензиловый спирт	22,5 ± 0,5	7,6 ± 0,1	0,48
Ванилиновый спирт	41,3 ± 0,5	16,5 ± 0,3	0,75
Гваяцилпропанол-2	45,8 ± 0,5	16,1 ± 0,3	0,87
Дигидрокониферильный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

Анализ ИК-спектров ацилированных модельных соединений лигнина (фенола, бензинового, ванилинового, дигидрокониферильного спиртов, гваяцилпропанола-2) указывает на значительное уменьшение интенсивности полос в области 3600 – 3000 см⁻¹ (валентные колебания связанных и несвязанных ОН-групп). Полоса 1850 – 1900 см⁻¹ характерна для валентных колебаний групп С=О в сложноэфирной связи.

Анализ методом твердофазной ЯМР ^{13}C -спектроскопии позволяет выделить области поглощения сигналов ядер углерода: 15–30 м.д. – интенсивные сигналы, соответствующие атомам ^{13}C групп CH_3 - ацильного радикала уксусной кислоты; 180 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы.

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

Процесс ацилирования лигнина системами «карбоновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота», «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» можно представить схемой:



где L – лигнин; R – H, NH_2 ;

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

В качестве осадителя ацилированных производных технических лигнинов системами «карбоновая кислота–тионилхлорид–трифторуксусная кислота», «карбоновая кислота–тионилхлорид–толуол–серная кислота» была выбрана вода; для лигнинов, ацилированных системой «ε-аминокапроновая кислота–тионилхлорид–трифторуксусная кислота» – ацетон.

Для всех полученных ацилированных лигнинов оптимальными условиями синтеза являются следующие параметры: продолжительность 4 ч и температура 40 °С. Увеличение продолжительности синтеза до 5 ч и повышение температуры до 50 °С нецелесообразно, поскольку снижается степень превращения ОН–групп лигнина в ацильные (таблица 2).

Таблица 2 – Степень превращения ОН–групп сульфатного лигнина в ацильные при взаимодействии с системой «уксусная кислота–ТХ–ТФУК»

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

Реакция ацилирования лигнина системой «высшая карбоновая кислота–ТХ–ТФУК» сопровождается увеличением степени превращения (α) в ряду кислот от масляной до капроновой.

При дальнейшем увеличении ацильного радикала степень превращения снижается, что может быть обусловлено пространственными затруднениями при атаке ацилирующего агента высших карбоновых кислот ОН–групп лигнина (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты анализа сульфатного лигнина, ацилированного системой «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК» (время синтеза – 4 ч, температура 40 °С)

Карбоновая кислота, используемая при ацилировании лигнина	Количество связанной карбоновой кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Степень превращения, α
Масляная (С4)	33,6 ± 0,5	8,8 ± 0,5	0,75
Валериановая (С5)	38,6 ± 0,5	9,4 ± 0,5	0,80
Капроновая (С6)	43,8 ± 0,5	10,2 ± 0,5	0,86
Каприновая (С10)	51,4 ± 0,5	9,4 ± 0,5	0,80
Миристиновая (С14)	54,2 ± 0,5	8,0 ± 0,5	0,68
Пальмитиновая (С16)	53,5 ± 0,5	7,1 ± 0,5	0,60

При ацилировании технических лигнинов системой «карбоновая кислота–ТХ–толуол–Н₂SO₄» с увеличением длины углеводородного радикала карбоновой кислоты (от уксусной до миристиновой) количество прореагировавших ОН–групп технических лигнинов возрастает. При введении в макромолекулы технических лигнинов карбоновых кислот с большими размерами углеводородных радикалов (пальмитиновая, стеариновая) количество прореагировавших ОН–групп лигнинов снижается вследствие стерического фактора (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты анализа сульфатного (СЛ) и гидролизного лигнина (ГЛ), ацилированных системой «карбоновая кислота–ТХ–толуол–Н₂SO₄» (время синтеза – 4 ч, температура 40 °С)

Карбоновая кислота, использованная для ацилирования	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, % (СЛ / ГЛ)	Количество прореагировавших ОН-групп лигнина, % (СЛ / ГЛ)	Степень превращения, α (СЛ / ГЛ)
Уксусная (С2)	11,5 ± 0,5 / 4,6 ± 0,5	3,5 ± 0,1 / 1,4 ± 0,1	0,30 / 0,11
Валериановая (С5)	33,8 ± 0,5 / 8,8 ± 0,5	7,8 ± 0,1 / 1,6 ± 0,1	0,66 / 0,13
Миристиновая (С14)	57,1 ± 0,5 / 30,7 ± 0,5	9,0 ± 0,1 / 3,2 ± 0,1	0,76 / 0,27
Пальмитиновая (С16)	34,3 ± 0,5 / 11,6 ± 0,5	3,3 ± 0,1 / 0,9 ± 0,1	0,28 / 0,07
Стеариновая (С18)	17,2 ± 0,5 / 8,1 ± 0,5	1,2 ± 0,1 / 0,5 ± 0,1	0,12 / 0,04

Сульфатный лигнин является более реакционно–способным по сравнению с гидролизным вследствие менее конденсированной структуры.

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

С использованием модели топохимических реакций на основе уравнения Ерофеева-Колмогорова были рассчитаны кинетические закономерности реакции ацилирования сульфатного лигнина системой «уксусная кислота–ТХ–ТФУК» и «ε-аминокапроновая кислота–ТХ–ТФУК».

«Кажущиеся» кинетические параметры активированного комплекса реакции ацилирования сульфатного лигнина определяли на основании уравнения Эйринга, «истинные» параметры (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) рассчитаны по теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса с учетом трансмиссионного коэффициента χ ($2,60 \cdot 10^{-20}$) (таблица 5).

Таблица 5 – Кинетические параметры активированного комплекса реакции ацилирования сульфатного лигнина системой «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК»

Карбоновая кислота, используемая при ацилировании лигнина	Степень превращения, α	Энтальпия активации (ΔH^\ddagger), кДж/моль	Энтропия активации (ΔS^\ddagger), Дж/(моль·К)		Свободная энергия Гиббса (ΔG^\ddagger), кДж/моль	
			кажущаяся	истинная	кажущаяся	истинная
Уксусная	0,17 – 0,96	121	297	276	31	28
ε-аминокапроновая	0,61-0,98	-80,4	87	163	33	-130

Высокое значение изменения энтропии активации свидетельствуют об энергетической неустойчивости комплекса с быстрым переходом в продукты реакции. Низкое значение энергии Гиббса активированного комплекса при ацилировании системой, содержащей ε–аминокапроновую кислоту, указывает на большую реакционную способность последней по сравнению с системой, содержащей уксусную кислоту.

В ИК-спектрах лигнина, ацилированного различными карбоновыми кислотами, в сравнении со спектром сульфатного лигнина, наблюдается полоса поглощения 2900 см^{-1} (рост числа метиленовых групп); в области 1740 см^{-1} наблюдается сильное увеличение интенсивности полос (валентные колебания группы С=О остатка карбоновой кислоты в сложноэфирной связи).

Анализ ацилированных продуктов сульфатного лигнина методом твердофазной ЯМР ^{13}C –спектроскопии позволяет выделить следующие области поглощения сигналов ядер углерода: 15-30 м.д. – интенсивные сигналы, соответствующие атомам ^{13}C групп $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ ацильного радикала карбоновой кислоты ($n = 0\div 14$); 50-155 м.д. – сигналы атомов углерода структурных единиц лигнина, 170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы. В области 64-90 м.д. в ацилированных продуктах технических лигнинов

наблюдается снижение интенсивности полос поглощения алифатических связей -СНО в C_{α} и C_{β} фенилпропановых единицах лигнина по сравнению с исходными лигнинами, что свидетельствует о замещении алифатических ОН-групп на ацильный остаток карбоновой кислоты.

Термический анализ технических лигнинов и продуктов их химической модификации

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

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

Расчет энергии активации (E_a) проводился на основе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели Бройдо (таблица 6).

Таблица 6 – Температурный интервал и энергия активации E_a термической деструкции образцов технических лигнинов в атмосфере воздуха, рассчитанная по модели Бройдо (коэффициент корреляции 0,97 – 0,99)

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

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

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

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

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

В четвертой главе представлены результаты анализа адсорбционной активности ацилированных производных лигнина по отношению к ионным красителям, фенолам, ионам поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}).

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

Одним из типичных представителей катионных красителей является метиленовый голубой (МГ), который может сорбироваться лигнином из водного раствора как в виде мономерных форм, так и в виде димерных комплексов.

На основании исследования сорбционной способности исходных и химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к МГ было установлено, что сульфатный и гидролизный лигнин, а также продукты на их основе, обладают относительно высокой адсорбционной активностью (таблица 7, 8). Осветляющая способность полученных продуктов близка к активным углям марок ОУ-В ($A_0 = 160$ мг/г) и АДУ-В ($A_0 = 170$ мг/г).

Наиболее эффективными сорбентами являются ацетилированные сульфатный и гидролизный лигнины.

Таблица 7 - Результаты анализа сорбции катионов МГ из водных растворов модифицированными продуктами гидролизного лигнина в статических условиях при 20 °С

Показатель	Продукты на основе гидролизного лигнина (ГЛ)*			
	ГЛ	ГЛ-УК	ГЛ-ВК	ГЛ-ПК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому А ₀ , мг/г	132	137	129	120
Удельная поверхность, м ² /г	49,6	51,4	48,1	45,2
* – ГЛ-УК – ацелированный; ГЛ-ВК – ацилированный валериановой кислотой; ГЛ-ПК – ацилированный пальмитиновой кислотой				

Таблица 8 - Результаты анализа сорбции катионов МГ из водных растворов модифицированными продуктами сульфатного лигнина в статических условиях при 20 °С

Показатель	Продукты на основе сульфатного лигнина (СЛ)*			
	СЛ	СЛ-УК	СЛ-ВК	СЛ-ПК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому А ₀ , мг/г	132	155	138	118
Удельная поверхность, м ² /г	49,6	58,4	50,3	44,2
* – СЛ-УК – ацелированный; СЛ-ВК – ацилированный валериановой кислотой; СЛ-ПК – ацилированный пальмитиновой кислотой				

Уменьшение адсорбционной активности продуктов модифицирования валериановой или пальмитиновой кислотами связано с гидрофобностью синтезированных производных лигнина с высшими карбоновыми кислотами. Вследствие этого некоторые участки становятся неактивными в отношении сорбции, значительно затрудняя доступ крупных органических катионов красителя вглубь материала.

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

К основным и особо опасным токсичным веществам, загрязняющим окружающую среду, относятся фенол и его производные, приводящие к нарушениям функций нервной системы.

Наиболее эффективными сорбентами при извлечении фенолов из водных растворов являются углеродные адсорбенты.

Результаты графического определения адсорбционной емкости по анализу изотермы Фрейндлиха представлены в таблицах 9 и 10.

Из данных таблиц 9 и 10 следует, что наиболее эффективным сорбентом является сульфатный лигнин, ацилированный уксусной и валериановой кислотой,

Таблица 9 – Адсорбционная активность продуктов химической модификации гидролизного лигнина по фенолу

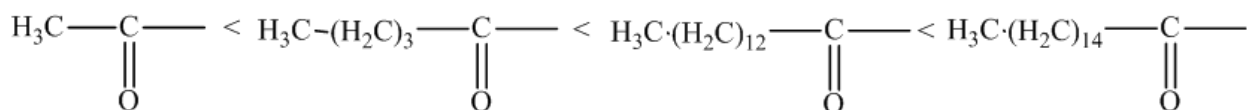
Показатель	Продукты на основе гидролизного лигнина (ГЛ) **				
	ГЛ	ГЛ-УК	ГЛ-ВК	ГЛ-МК	ГЛ-ПК
Адсорбционная активность A_0 , мг/г	27,9	1198,4	1205,2	110,4	6,5
** – ГЛ-УК – ацелированный; ГЛ-ВК – ацилированный валериановой кислотой; ГЛ-МК – ацилированный миристиновой кислотой; ГЛ-ПК – ацилированный пальмитиновой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

Таблица 10 – Адсорбционная активность продуктов химической модификации сульфатного лигнина по фенолу

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

адсорбционная активность которых выше, чем у активных углей марок БАУ-А ($A_0 = 700$ мг/г), СПДК-27МД ($A_0 = 600$ мг/г), АУВ-Аg ($A_0 = 900$ мг/г), АУВ ($A_0 = 1800$ мг/г).

Аналогично адсорбции метиленового голубого адсорбционная активность продуктов модифицирования высшими карбоновыми кислотами снижается, что может быть связано со стерическими факторами и повышением гидрофобности в ряду ацильных радикалов:



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

Основные результаты экспериментов по изучению адсорбции катионов металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} исходными и химически модифицированными техническими лигнинами из водных растворов в статических условиях при 20 °С представлены в таблице 11.

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

Таблица 11 – Параметры адсорбции ионов металлов химически модифицированными продуктами технических лигнинов

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

Большинство образцов, модифицированных в присутствии H₂SO₄, имеют более высокие значения предельной адсорбции, чем у исходных образцов и образцов, модифицированных в среде ТФУК. Это можно объяснить присутствием вспомогательной группы –СН₂О матрицы сорбентов (Kilislioglu, A. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin // Appl. Radiat. Isotopes. - 2003. - Vol. 50. - P. 155). При обработке лигнина серной кислотой концентрацией 28 % и выше образуется –СН₂О, выход которого увеличивается при повышении температуры. В связи с этим, можно предположить, что в процессе ацилирования лигнина системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» образовавшийся –СН₂О принимает участие в поликонденсации лигнина, вследствие чего повышается степень сшивки матрицы адсорбента.

Таким образом, продукты ацилирования технических лигнинов могут быть использованы в качестве адсорбентов как ионов поливалентных металлов, так и фенола и метиленового голубого.

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

Наибольшей адсорбционной активностью по отношению к ионам Pb²⁺ и Th⁴⁺ обладает продукт ацилирования сульфатного лигнина системой «уксусная кислота–ТХ–толуол–H₂SO₄» (A₀(Pb²⁺) = 0,23 мкг/г; A₀(Th⁴⁺) = 2,52 мкг/г) к ионам Cu²⁺ – продукт взаимодействия гидролизного лигнина с системой «уксусная кислота–ТХ–толуол–H₂SO₄» (A₀(Cu²⁺) = 0,20 мг/г).

Заключение

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

«алифатическая аминокислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» и «карбоновая кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота».

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

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

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

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

3 Методом термического анализа технических лигнинов и продуктов их ацилирования в диапазоне температур 50-400 °С выявлена большая термическая стабильность исходных лигнинов по сравнению с ацилированными, что связано с процессами конденсации. Обнаружена зависимость эффективной энергии активации E_a от степени превращения ОН-групп в ацильные: наблюдается снижение устойчивости лигнинов к термоокислительной деструкции с ростом значения степени превращения α , вследствие "разрыхления" надмолекулярной структуры ацильным остатком карбоновой кислоты.

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

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

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

Журналы, индексируемые базами данных Web Of Science и Scopus

1 Modification of technical lignins by carboxylic acids / D. D. Efrushin, V. V. Konshin, A. V. Protopopov, A. A. Beushev // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. – Vol. 51, №. 5. – P. 1007-1008, автора – 0,08 п.л.

2 Chemical modification of lignins by amino acids / D. D. Efrushin, V. V. Konshin, A. V. Protopopov, M. V. Klevtcova // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. – Vol. 51, №. 5. – P. 934-936, автора – 0,06 п.л.

Журналы перечня ВАК России

1 Математическая модель процесса ацилирования лигноцеллюлозного материала алифатическими α -аминокислотами / Д. Д. Ефрушин, В. В. Коньшин, А. В. Дорофеев, В. Н. Ермоленко, Н. А. Чемерис // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 218-220, автора – 0,03 п.л.

2 Ацелирование сульфатного лигнина и древесины осины системой "уксусная кислота - тионилхлорид - трифторуксусная кислота" / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин [и др.] // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 200-203, автора – 0,18 п.л.

3 Ефрюшин, Д. Д. Ацилирование сульфатного лигнина системой «ε-аминокапроновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // Ползуновский вестник. – 2014. – № 2. – С. 110-112, автора – 0,12 п.л.

4 Модификация технических лигнинов карбоновыми кислотами / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, А. В. Протопопов, А. А. Беушев // Химия природных соединений. – 2015. – № 5. – С. 863-864, автора – 0,08 п.л.

5 Химическая модификация лигнина аминокислотами / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, А. В. Протопопов, М. В. Клевцова // Химия природных соединений. – 2015. – № 5. – С. 800-802, автора – 0,06 п.л.

6 Ефрюшин, Д. Д. Разработка перспективных материалов из отходов растительного происхождения / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, А. А. Беушев // Вестник алтайской науки. – 2015. - № 3-4. – С. 32-34, автора – 0,09 п.л.

7 Ефрюшин, Д. Д. Исследование взаимодействия модельных соединений лигнина с ацилирующей системой «карбоновая (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота» / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // Ползуновский вестник. – 2016. – № 3. – С. 144-147, автора – 0,12 п.л.

Коллективная монография

1. Problem of Modification of Technical Lignins Using Acylation Method / Andrey V. Protopopov, Danil D. Efrushin, Vadim V. Konshin // Chemistry and Technology of Plant Substances. Chemical and Biochemical Aspects // Apple Academic Press, 2017. – P. 157-179, автора – 0,4 п.л.

Материалы конференций

1 Ефрюшин, Д. Д. Сравнение реакционной способности сульфатного лигнина и древесины осины в реакции ацилирования / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // «Химия и технология растительных веществ»: тез. докл. VIII Всерос. науч. конф. – Сыктывкар-Калининград: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2013. – С. 83, автора – 0,05 п.л.

2 Ефрюшин, Д. Д. Ацелирование лигнина системой «уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, А. Н. Афаньков // «Moderní vymoženosti vědy-2013»: материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. – Praha: Education and Science, 2013. – С. 7-11, автора – 0,12 п.л.

3 Ефрюшин, Д. Д. Ацелирование технических лигнинов в присутствии тионилхлорида / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // «Scientific horizons-2014»: materials of the X International scientific and practical conf. Volume 9. Ecology. Geography and geology. Chemistry and chemical technology. Agriculture. Veterinary medicine. – Sheffield: Science and education LTD, 2014 – P. 21-23, автора – 0,15 п.л.

4 Ефрюшин, Д. Д. Ацилирование технических лигнинов системой «карбоновая кислота – тионилхлорид – серная кислота» в среде толуола / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // «Nauka i innowacja - 2014»: materiały X Międzynar. naukowo-praktycznej conf. Volume 10. Matematyka. Fizyka. Nowoczesne informacyjne technologie. Budownictwo i architektura. Chemia i chemiczne technologie. – Przemysł: Nauka i studia, 2014. – С. 61-63, автора – 0,15 п.л.

5 Адсорбенты для очистки сточных вод на основе химически модифицированных продуктов технических лигнинов / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин, Т. П. Евсеева, А. С. Шабалина // «Физикохимия растительных полимеров»: материалы VI Междунар. конф. – Архангельск: Ин-т экол. проблем Севера УрО РАН, 2015. – сС. 109-110, автора – 0,09 п.л.

6 Ефрюшин, Д. Д. Ацилирование модельных соединений лигнина системой «карбоновая (уксусная) кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» / Д. Д. Ефрюшин, В. В. Коньшин // «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: материалы VII Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул: АлтГУ, 2017. – С. 51-54, автора – 0,09 п.л.