

ISSN 1995-0152



Научный журнал

ВЕСТНИК
Тверского
Государственного
Университета

Серия: ХИМИЯ

№ 1, 2017

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЛИГНИНА В СУЛЬФАТНЫХ ВОЛОКНАХ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

О.Ю. Деркачева, Д.А. Сухов, А.В. Федоров

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра физики

Статья посвящена исследованию состояния лигнина в древесных и целлюлозных лиственных сульфатных волокнах методом Фурье-ИК-спектроскопии. В результате исследований построена линейная зависимость между интегральной интенсивностью полосы поглощения ароматических колец лигнина около 1510 см^{-1} и содержанием лигнина в древесине и волокнах. Деконволюция данной полосы двумя полосами при 1503 и 1514 см^{-1} выявила сильное изменение соотношения их интенсивностей в зависимости от количества лигнина. Сопоставление с химическими данными по содержанию метоксильных групп в природном и остаточном лиственных лигнинах позволило сделать вывод о том, что полосы при 1503 и 1514 см^{-1} связаны в основном со скелетными колебаниями ароматических колец сирингильного и гваяцильного типов соответственно.

Ключевые слова: *древесина, ИК-спектры, структура, лиственный лигнин, делигнификация, сирингильная и гваяцильная ароматика, лигнин Класона, метоксильные группы*

Основными структурными компонентами древесины являются три полимера – целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы. Содержание лигнина в древесине варьируется в пределах 18–30%. Лигнин представляет собой смесь нерегулярных полимеров родственного строения. Основными структурными элементами лигнина являются фенилпропановые единицы: гваяцилпропановые (G), сирингилпропановые (S) и п-гидроксифенилпропановые (H) (см. рис. 1). Известно, что хвойные лигнины состоят из гваяцилпропановых единиц (G-единиц). Лигнины лиственных растений состоят из двух типов ароматики – гваяцилпропановых (G) и сирингилпропановых (S-единиц) структурных единиц [1]. Соотношение S- и G-единиц сильно изменяется в лиственных лигнинах разных пород деревьев, что имеет влияние на реакционную способность лигнина при различных процессах. Геллерстед с соавторами [2] химическим методом показал, что соотношение S/G в древесине березы равно 3.8. В работе [3], по

данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, природный лигнин березы имел 70% S-единиц, 27% G-единиц и 3% H-единиц.

При варке древесины идет процесс удаления лигнина. Условия проведения делигнификации приводят к получению волокон с разным содержанием остаточного лигнина и его структуры [3–6]. Структурное состояние лигнина влияет на физические, химические и механические свойства небелёных волокон, т.е. на качество полуфабриката. В связи с этим важно уметь оценивать его структуру. Существуют разнообразные химические методы анализа структуры природного и остаточного лигнинов, которые являются длительными по времени и экологически небезопасными. Еще одна проблема при использовании химических методов – это необходимость выделять лигнин из древесины или волокон [6]. Лигнин при выделении подвергается окислению, конденсации и иным процессам. Кроме того, при выделении лигнина каким-либо растворителем выделяется часть лигнина, не являющаяся характеристикой всего набора функциональных групп и связей, присутствующих в лигниновом полимере.

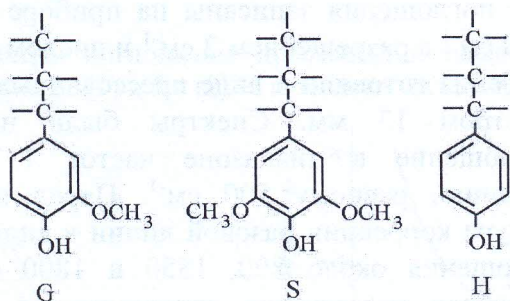


Рис. 1. Фенилпропановые единицы лигнина: G - гваяцилпропановый тип, S-сирингилпропановый тип, H - п-кумаровый тип

Метод Фурье-ИК-спектроскопии является неразрушающим и быстрым методом исследования структуры биополимеров. ИК-спектры лигнинов различного происхождения изучались достаточно широко, и были установлены частоты полос поглощения в молекулярных спектрах лигнинов трех классов [6–9].

Цель данной работы состояла в разработке метода быстрого анализа лигнина в древесных и целлюлозных волокнах без его выделения с применением метода Фурье-ИК-спектроскопии. Для решения данной задачи в работе было исследовано 15 образцов, полученных в результате сульфатной делигнификации древесины березы разной продолжительности.

Делигнификация древесины березы проводилась в лабораторных автоклавах объемом 2,5 дм³. В автоклав помещали 350 г сухой березовой щепы и варочный щелок, при этом соотношение древесины к щелоку было 1: 4. Условия сульфатной варки были следующие: эффективная щелочность 17%, сульфидность 40%, начальная температура 70 °С, скорость нагрева 1 °С/мин., температура варки 170 °С [10]. При делигнификации древесины березы варьировались условия щелочной обработки для того, чтобы получить волокна с разным содержанием остаточного лигнина.

В полученных образцах химическими методами было оценено количество лигнина как параметр лигнин Класона и содержание метоксильных групп в лигнине [11–12]. Данные химического анализа показали, что содержание лигнина и метоксильных групп лигнина варьировалось в исследованных образцах в пределах 2.95–23 и 0.42–5.74%. Отметим, что в исходной древесине березы содержание лигнина было 20.95%, содержание метоксильных групп в данном полимере составило 5.36%.

ИК-спектры поглощения записаны на приборе Bruker IFS-25 в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ и числом накоплений 150. Образцы для измерения готовили в виде прессованных таблеток весом 2–4 мг и диаметром 13 мм. Спектры были нормированы на интегральное поглощение в диапазоне частот 1178–1800 см⁻¹ к одинаковому значению, равному 500 см⁻¹. Перед интегрированием проводилась процедура коррекции базовой линии в виде прямых между минимумами поглощения около 800, 1550 и 1800 см⁻¹. Процедура деконволюции спектров поглощения проводилась с использованием специально разработанной программы [13].

Спектры поглощения двух исследованных образцов в среднем ИК-диапазоне показаны на рис. 2. Можно видеть, что с уменьшением содержания лигнина в волокнах наблюдается уменьшение целого ряда полос поглощения лигнинового полимера при 1220, 1460, 1510 и 1600 см⁻¹ и увеличение полос поглощения целлюлозы при 1315, 1330, 1370, 1430 см⁻¹. Особый интерес в данной работе представлял анализ полосы поглощения лигнина в области частот 1490–1530 см⁻¹, так как в данном спектральном диапазоне отсутствует поглощение от других компонентов. Полоса поглощения в данной области возникает в результате скелетных колебаний ароматических колец лигнина [6; 14].

На рис. 3 показана данная полоса после нормировки и коррекции базовой линии для семи образцов с содержанием лигнина 20.73, 16.38, 13.1, 7.05, 6.45, 3.5 и 3.48% в диапазоне частот 1470 – 1550 см⁻¹. Видно, что ее интенсивность падает с уменьшением содержания лигнина в волокнах более чем на порядок. Детальный анализ данной

полосы поглощения лигнина показал присутствие двух компонентов – полос поглощения с максимумами около 1503 и 1514 см^{-1} . Для получения информации о вкладе каждого компонента в суммарную полосу проводилось моделирование кривой поглощения суперпозицией двух полос с максимумами при 1503 и 1514 см^{-1} .

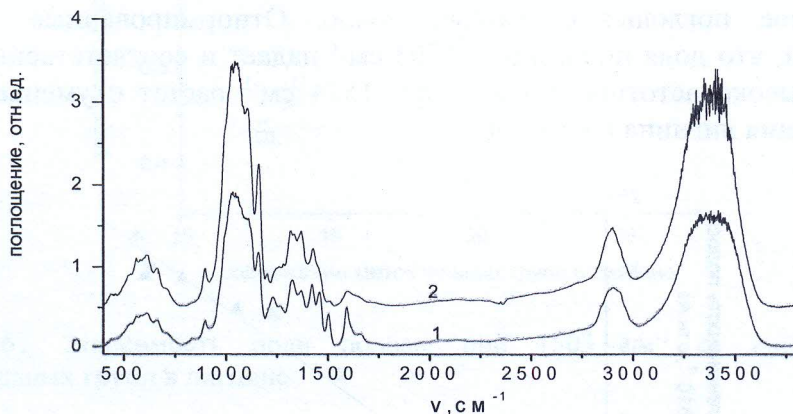


Рис. 2. ИК-спектры поглощения древесных и целлюлозных волокон с содержанием лигнина 23 (1) и 5.4 (2) % в области частот $400 - 3800$ см^{-1}

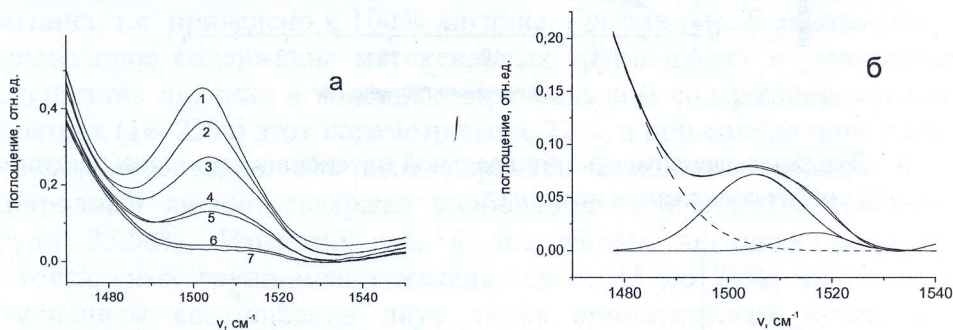


Рис. 3 (а) ИК-спектры поглощения образцов с содержанием лигнина 20.73 (1), 16.38 (2), 13.1 (3), 7.05 (4), 6.45 (5), 3.5 (6), 3.48 (7) % в диапазоне частот $1470 - 1550$ см^{-1} ; (б) деконволюция спектра поглощения целлюлозы с содержанием лигнина 7.01% в области частот $1480 - 1540$ см^{-1}

На рис. 3б показана деконволюция полосы поглощения целлюлозы с содержанием лигнина 7.05%. В результате моделирования были получены параметры этих двух полос для описания поглощения в области частот $1490-1530$ см^{-1} для каждого исследованного образца. Была рассчитана интегральная интенсивность суммарной полосы, которая показала хорошую линейную зависимость с коэффициентом корреляции $R \approx 0.99$ от содержания лигнина (рис. 4). Анализ параметров

моделированных полос позволил выявить сильное изменение соотношения интенсивностей полос при 1503 и 1514 см^{-1} при уменьшении содержания лигнина. В волокнах с большим содержанием лигнина (20–23%) это соотношение варьируется в пределах 8–10, при малом содержании лигнина (3–4%) это соотношение становится меньше 1. Интенсивности рассматриваемых полос были отнормированы на суммарное поглощение данных полос. Отнормированные данные показали, что доля полосы при 1503 см^{-1} падает и соответственно доля более высокочастотной полосы при 1514 см^{-1} растет с уменьшением содержания лигнина в волокне.

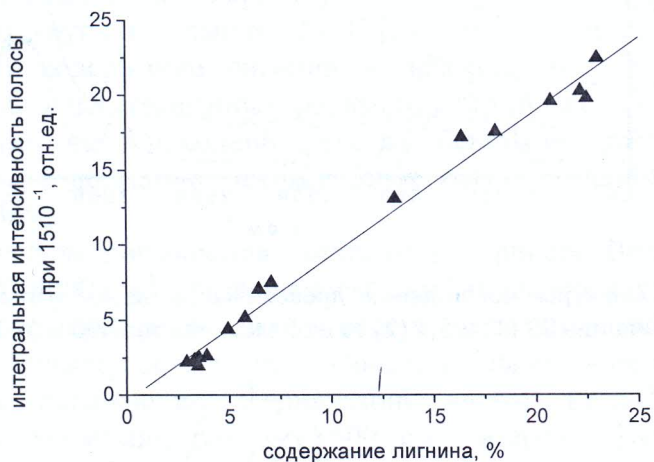


Рис. 4. Линейная зависимость интегральной интенсивности полосы лигнина около 1510 см^{-1} от содержания лигнина

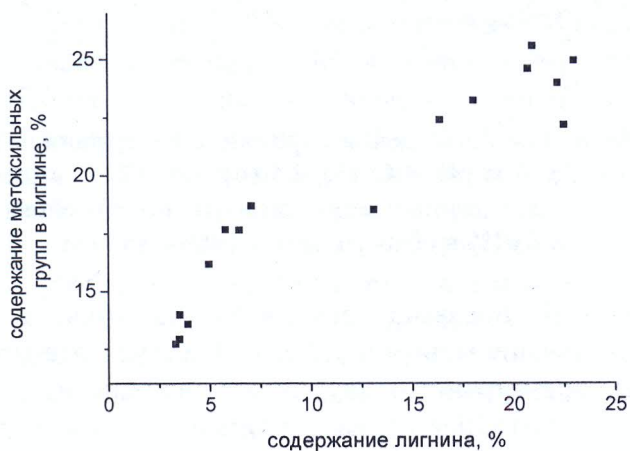


Рис. 5. Зависимость содержания метоксильных групп в лигнине от содержания лигнина в образцах

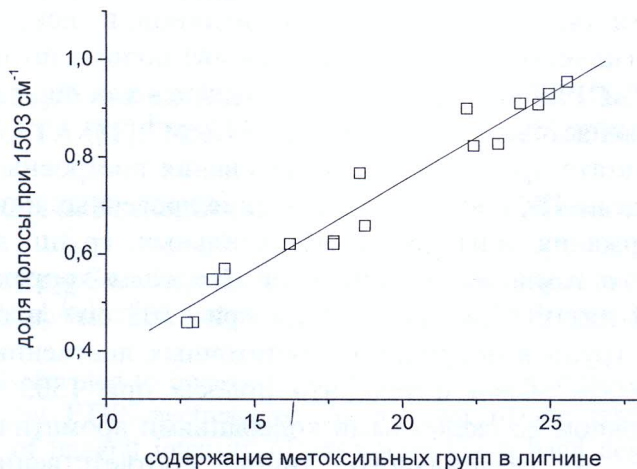


Рис. 6. Зависимость доли полосы при 1503 см⁻¹ от содержания метоксильных групп в лигнине

Для выявления изменений структуры лигнина в волокнах при данной щелочной обработке древесины березы содержание метоксильных групп лигнина было отнормировано на содержание лигнина, т.е. приведено к 100% лигнина. График рис. 5 показывает, что приведенное содержание метоксильных групп падает с уменьшением содержания лигнина в волокнах. При большом содержании лигнина в образцах (16–22%) этот параметр выше 22%, а при содержании лигнина в целлюлозе менее 5% этот параметр становится меньше 16,2%. Природный лигнин содержал наибольшее количество метоксильных групп 25,58%. Известно, что в лиственных лигнинах содержание метоксильных групп может изменяться от 15 до 25%, что связано с изменением соотношения двух типов ароматических колец в его структуре. Очевидно, что наблюдаемое изменение содержания метоксильных групп в остаточном лигнине исследованных образцов связано с различием в соотношении гваяцильной и сирингильной ароматики. На рис. 6 изображена зависимость между долей полосы при 1503 см⁻¹ и приведенным содержанием метоксильных групп. Можно отметить существование хорошей корреляции (коэффициент корреляции $R \approx 0,98$) между этими двумя характеристиками. Видим, что вклад полосы при 1503 см⁻¹ растет с увеличением приведенного содержания метоксильных групп лигнина. Таким образом, можно сделать вывод о связи полосы при 1503 см⁻¹ в основном с колебанием ароматических колец сирингильного типа. Соответственно, вторая полоса при 1514 см⁻¹ связана в основном с колебанием ароматического

кольца гваяцильного типа. Данные выводы согласуются с исследованиями хвойных и лиственных лигнинов: в спектрах лигнинов гваяцил-сирингильного типа наблюдаются две полосы поглощения при 1516 и 1502 см^{-1} . В спектре хвойных выделенных лигнинов данное колебание проявляется на частоте около 1513 см^{-1} [13].

В результате проведенного исследования построены модели для быстрой оценки по ИК-спектрам поглощения древесных и целлюлозных волокон содержания лигнина и метоксильных групп лигнина без выделения этого компонента из волокон. Хорошая корреляция между относительной интенсивностью полосы при 1503 см^{-1} и содержанием метоксильных групп в природном и остаточных лиственных лигнинах позволила сделать вывод о том, что полосы при 1503 и 1514 см^{-1} связаны в основном со скелетными колебаниями ароматических колец сирингильного и гваяцильного типов соответственно. Данные зависимости позволят оценивать изменение строения лигнина в древесине и целлюлозных волокнах во время щелочных обработок древесины и целлюлозы. Это необходимо для оптимизации процессов углублённой делигнификации.

Список литературы

1. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная промышленность, 1975. 629 с.
2. Henriksson G., Lawoko M., Martin M.E.E., Gellerstedt G. // *Holzforschung*. 2007. V. 61. P. 668–674.
3. Pinto P.C., D.V. Evtuguin, Neto C.P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 9777–9784.
4. Gellerstedt G., Pranda J., Lindfors E.L. // *J. Wood Chem. Technol.* 1994. V. 25. P. 25–29.
5. Jiang Z.H., Argyropoulos D.S. // *J. of Pulp and Paper Science*. 1999. V. 14. P. 467–482.
6. *Methods in lignin chemistry* / Eds. S.Y. Lin, C.W. Dence. Springer-Verlag. 1992. 578 p.
7. Faix O. // *Holzforschung*. 1991. V. 45. P. 21–28.
8. Faix O. // *Holzforschung*. 1986. V. 40. P. 273–280.
9. Karmanov A.P., Derkacheva O.Yu. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2013. V. 39. P. 677–685.
10. Olsson R.J.O., Tomani P., Karlsson M., Joseffson T., Sjöberg K., Björklund C. // *Tappi J.* 1995. V. 78. P. 158–166.
11. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
12. Effland M.J. Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp // *Tappi J.* 1977. V. 60. P. 143–144.
13. Derkacheva O., Sukhov D. // *Macromol. Symp.* 2008. V. 265. P. 61–68.

14. Derkacheva O.Yu. and Ishankhodzhaeva M.M. // EPJ Web Conf. 2017. V. 132. P.03011.

EVALUATION OF LIGNIN STATE IN KRAFT PULPS UNDER DATA OF FTIR-SPECTROSCOPY METHOD

O.Yu. Derkacheva, D.A. Sukhov, A.V. Fedorov

St.Petersburg State University of industrial technologies and design.
High school of technology and energetic, St.Petersburg

The article is devoted to investigation of state of lignin in wood and hardwood kraft pulps by FTIR-spectroscopy. As a result of the research the linear dependence of integral intensity of absorption lignin band near 1510 cm^{-1} on lignin content was constructed. Presentation of the absorption band by sum of the two bands at 1503 and 1514 cm^{-1} revealed a strong change in the ratio of their intensities depending on the amount of lignin. Comparison of these data with content of methoxyl groups in native and residual hardwood lignins led to the conclusion that the bands at 1503 and 1514 cm^{-1} are associated mainly with skeletal vibrations of syringyl and guaiacyl aromatic rings, respectively.

Keywords: wood, IR-spectra, hardwood lignin, structure, delignification, guaiacyl and syringyl aromatic rings, lignin Klason, methoxyl groups

Об авторах:

ДЕРКАЧЕВА Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: derkachevaou@rambler.ru

СУХОВ Дмитрий Александрович – доктор химических наук, профессор кафедры физики Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: dmitry_sukhov@mail.ru

ФЕДОРОВ Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры физики Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: fizika-rp@mail.ru