

ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА ЛИГНИНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ ОБРАБОТКЕ

Ю.В. Титова*, В.Г. Стокозенко*, Е.Л. Алексахина**, А.И. Максимов*

**Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru, vgs@isc-ras.ru*

***Ивановская государственная медицинская академия,
пр. Ф. Энгельса, 8, г. Иваново, 153000, Россия*

Методом УФ-спектрофотометрии исследованы химические превращения изоэвгенола – модельного вещества лигнина при комбинированном воздействии газового разряда атмосферного давления, возбуждаемого в объеме электролита, и химической обработке в щелочной среде. Показано, что плазменно-растворная активация инициирует окислительное разрушение ароматической структуры вещества на стадии щелочной обработки.

УДК 537.525, 677.051

В работах [1–3] приведены результаты исследований процессов делигнификации грубых лубяных волокон под действием обработки разрядом, возбуждаемым в объеме раствора электролита, и последующей химической обработки. Они показали, что комбинированное воздействие обеспечивает выполнение основных задач, лежащих в основе модифицирования лубяного волокна: удаление лигнина из волокна не менее чем на 50%, распад лубяных пучков на элементарные и тонкие комплексные волокна без значительного повреждения целлюлозной составляющей. Активация химических превращений в лигнине под действием разряда в объеме электролита на первой стадии обработки осуществляется в растворах при минимальных концентрациях химических реагентов, вплоть до технической воды. Последующая щелочная обработка успешно протекает в слабощелочных растворах при трехкратном сокращении длительности процесса. Степень удаления лигнина из льняного волокна при этом достигает 68%, пенькового – 64, джутового – 39% [1, 3], а технические характеристики модифицированных плазмохимическим способом волокон соответствуют требованиям для модифицированного волокна, необходимым для совместной переработки его с другими видами натуральных и химических волокон [2].

Целью данной работы было исследование вероятных химических превращений, протекающих в макромолекуле лигнина лубяного волокна при плазменно-растворной обработке, на примере модельного вещества лигнина – изоэвгенола (2-метокси-4-пропенилфенола $C_{10}H_{11}O$). Его молекула ($CH_3OC_6H_3(CH=CHCH_3)$) представляет собой одно из структурных звеньев макромолекулы лигнина, присутствующих в волокнах льна и пеньки (гваяцильную структуру). Чем больше в лигнине фрагментов с метоксильными группами (CH_3O-), связанными с ароматическим кольцом, тем более устойчивым к различным видам обработки он является.

Обработка изоэвгенола проводилась в две стадии в тех же условиях, что и лубяные волокна [1, 3].

Первая стадия – в плазменно-растворной системе (ПРС) в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,01 моль/л (0,4 г/л) при токе разряда ~ 1 А. Объем системы составлял 0,8 л, концентрация изоэвгенола – 0,013 г/л, время обработки – 20 мин. Схема реактора, электрическая схема, описание разряда приводятся в [1, 3, 4].

Вторая – щелочная варка при концентрации NaOH 0,25 моль/л (10 г/л) в течение 120 мин.

Исследования проводили методом УФ-спектрофотометрии (Specord M400) в диапазоне длин волн 200–325 нм. Полученные спектры растворов изоэвгенола приведены на рис. 1. После щелочной обработки в течение 120 мин при концентрации щелочи 10 г/л (спектр 2) характер спектра не изменился, а оптическая плотность в области максимума поглощения (289 нм) практически не уменьшилась, то есть деструкционных изменений в изоэвгеноле не наблюдалось. Это соответствует данным об устойчивости фенилпропановых структур в природном лигнине к щелочным обработкам. Природный полимер лигнин состоит из фенилпропановых звеньев, трехмерно связанных между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями. Делигнификация лубяного волокна при ще-

лочной варке основана на гидролитическом разрушении некоторых простых эфирных связей в макромолекуле лигнина, что приводит к переводу части содержащегося в волокне лигнина в растворимое состояние в виде фенолят-ионов. Фенольные структуры его при этом не разрушаются [5].

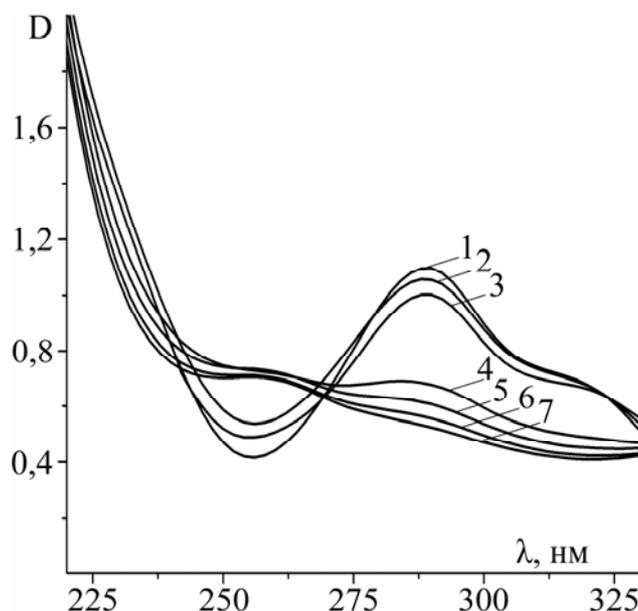


Рис. 1. УФ-спектры растворов изоэвгенола. 1 – исходный раствор (0,013 г/л в 0,4 г/л NaOH); 2 – раствор после щелочной обработки (120 мин, 10 г/л NaOH); 3 – раствор после разрядной обработки (20 мин, 0,4 г/л NaOH); 4–7 – раствор после комбинированной обработки (предварительная разрядная обработка с последующей щелочной варкой в течение 5, 20, 60 и 120 мин)

Обработка в ПРС в течение 20 мин (спектр 3) также не привела к сколь-нибудь значительной деструкции $C_{10}H_{11}O$, хотя ее воздействие на раствор изоэвгенола оказалось несколько более эффективным, чем щелочная варка. Оптическая плотность раствора уменьшилась всего на 10%, вид спектра при этом также не изменился. Последовательное сочетание двух видов воздействия на раствор изоэвгенола дает совершенно иную картину (спектры 4–7). Когда раствор изоэвгенола, обработанный в ПРС, подвергали щелочной варке (концентрация NaOH 10 г/л), то после первых пяти минут химического воздействия вид спектра изменился: появился слабый максимум 258 нм и оптическая плотность раствора в области 289 нм значительно снизилась. При дальнейшей щелочной обработке наблюдалось лишь уменьшение оптической плотности раствора до полного исчезновения максимума поглощения 289 нм. Изменение характера спектра свидетельствует о разрушении хромофорной системы изоэвгенола и появлении в растворе на стадии щелочной обработки нового соединения (или соединений, полосы поглощения которых перекрываются).

Возникает вопрос, почему УФ-спектр раствора изменился не при плазменно-растворной обработке, а лишь на стадии щелочной варки? Для замещенных бензола, каковым и является изоэвгенол, это может иметь место в следующих случаях: боковая цепь укорачивается до простого метильного заместителя; в боковую цепь вводится OH-заместитель; две структурные единицы соединяются углерод-углеродной связью между кольцом и боковой цепью [6]. Основными активными частицами, генерируемыми в плазменно-растворной системе под действием разряда, являются OH^{\bullet} , H^{\bullet} , e_{aq} , а также вторичный продукт димеризации гидроксил-радикалов – H_2O_2 . В щелочной среде в результате взаимодействия с водой (активации раствора) они дают следующий набор активных частиц: HO_2^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, $O^{\bullet-}$, OH_{aq}^{\bullet} , e_{aq} [7, 8]. Поскольку в нашем случае газовый разряд возбуждается в объеме электролита, то во взаимодействие с растворенным веществом могут вступать как первичные активные частицы, так и частицы, образующиеся при активации раствора. Следовательно, необходимо рассматривать несколько каналов, по которым могут происходить химические превращения изоэвгенола. Модельные соединения лигнина вступают в реакцию с гидроксил-радикалами OH^{\bullet} , с супероксид-анион-радикалами $O_2^{\bullet-}$ и гидропероксид-анионами HO_2^{\bullet} .

OH^{\bullet} как электрофил легко присоединяется к ароматическим структурам лигнина, образуя σ -комплекс, в результате трансформации которого могут происходить различные процессы, в частности разрыв боковой C-C цепи и разрушение ароматического кольца [9]. Одновременным протеканием этих процессов можно объяснить тот факт, что после плазменно-растворной обработки раствора изо-

эвгенола характер спектра не изменился, а оптическая плотность раствора в области максимума поглощения несколько уменьшилась. Часть растворенного вещества вступила во взаимодействие с гидроксил-радикалами по реакции с боковой пропениловой цепочкой, при этом хромофорная система соединения не нарушилась, вид спектра не изменился. Часть изоэвгенола прореагировала с OH^\bullet по другому механизму с раскрытием ароматического кольца, разрушением хромофорной системы соединения и как следствие – снижением оптической плотности в области максимума поглощения. Участие двух реакционных центров подтверждается данными по окислению модельных соединений лигнина, приведенными в [10].

По данным [9], гидропероксид-анионы HO_2^- достаточно легко реагируют с фенольными соединениями с образованием хиноидных структур и дальнейшим их превращением в карбоновые кислоты (процесс I на схеме, приведенной на рис. 2). Супероксид-анион-радикалы $\text{O}_2^{\bullet-}$, хотя и с трудом, но также могут вступать в подобные реакции с образованием феноксильных радикалов (процесс II).

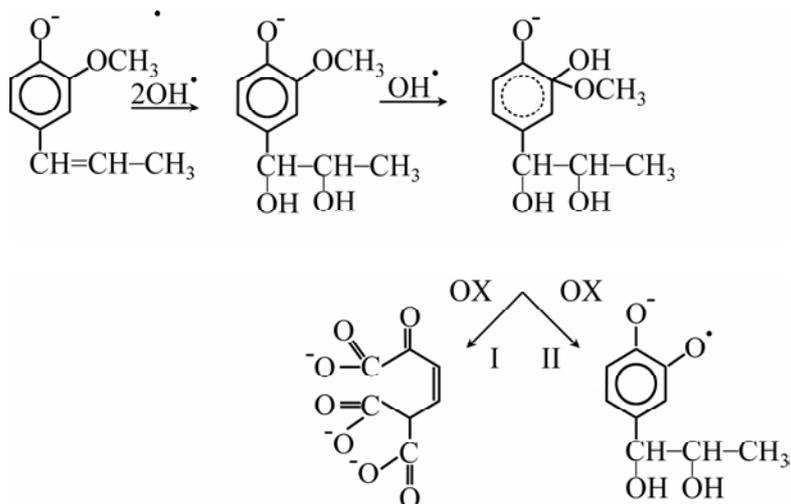


Рис. 2. Схема химических трансформаций изоэвгенола под действием активных окислительных частиц, генерируемых в щелочной среде в плазменно-растворной системе с газовым разрядом, возбуждаемым в объеме раствора электролита

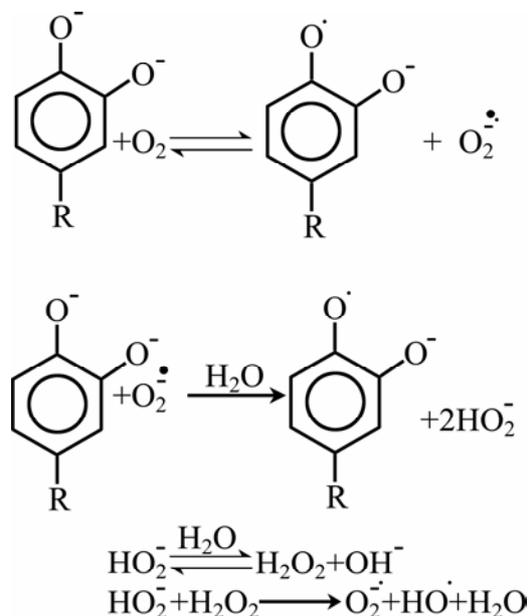


Рис. 3. Схема образования феноксильных радикалов в растворе при $\text{pH} > 12,25$

Появление стабильного слабого максимума (259 нм) в спектре раствора после щелочной обработки, вероятнее всего, свидетельствует об образовании набора анионов карбоновых кислот и ряда хиноидных структур [6]. Присутствие ионизированных фенольных форм в сильно щелочной среде, создаваемой при варке ($\text{pH} > 12,5$), является еще одним каналом образования феноксильных радикалов (рис. 3). Этот процесс может протекать даже под действием кислорода воздуха [9]. Продолжитель-

ность их существования, в зависимости от состава заместителей в фенольных структурах, может составлять до 5 часов [10].

В присутствии таких радикалов достаточно быстро развивается автокаталитическое окисление замещенных фенолов, используемых в качестве модельных соединений лигнина, вплоть до полного их разрушения [9]. Подобный процесс, по-видимому, имеет место как в растворе изоэвгенола, так и в лигнине лубяных волокон при их плазменно-химической делигнификации. Последнее подтверждается данными [11], описывающими ИК-спектры лигнина, выделенного из пенькового волокна и подвергнувшегося комбинированной плазменно-химической обработке. В этой работе было показано, что в результате использования обработки препаратов лигнина в ПРС в их спектрах значительно уменьшаются интенсивности полос поглощения, соответствующих этиленовым связям в алифатической части макромолекулы лигнина и гваяцильным структурам – в ароматической.

Естественно, ни одно из модельных соединений не может дать полной информации о процессах, протекающих в такой сложной системе, как природный лигнин, его состав и строение зависят от множества факторов. Тем не менее полученные результаты доказывают целесообразность применения плазменно-растворной обработки при модификации лигнифицированных целлюлозосодержащих материалов. Химические взаимодействия активных частиц, генерируемых в растворе под действием газового разряда, активируют в системе плазма-раствор-материал окислительные процессы в непредельных алифатических и в основном в ароматических структурах лигнина. На последующей стадии химической обработки происходит не только гидролитическое разрушение простых эфирных связей в его макромолекуле, но и деструкция ароматических звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Titova Yu.V., Stokozenko V.G. and Maximov A.I. Application of Plasma-solution Treatment for Modification of Bast Fibers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **46**(1), 16–20.
2. Коньчева М.В., Стокозенко В.Г., Титова Ю.В., Максимов А.И., Морыганов А.П. Использование плазменно-растворных обработок в процессах модификации лубяных волокон. *Химия растительного сырья*. 2010, (3), 17–20.
3. Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Maximov A.I. Application of Underwater Discharge for Modification of Cellulose Materials. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2010, **3**(4), 933–936.
4. Maximov A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions. *Contr. Plasma Phys.* 2007, **46**(1–2), 1–8.
5. Оболенская А. В. *Химия лигнина*. Санкт-Петербург: ЛТА, 1993. 78 с.
6. Боголицин К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. *Физическая химия лигнина*. М.: Академкнига, 2010. 490 с.
7. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе. *Химия высоких энергий*. 2007, **41**(6), 513–19.
8. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов*. М.: Наука, 2004. 496 с.
9. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции пероксирадикалами. *Успехи химии*. 1999, **68**(11), 1029–1050.
10. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода. *Успехи химии*. 1991, **60**(5), 949–981.
11. Titova Yu.V., Stokozenko V.G. and Maximov A.I. The Influence of Plasma-solution Treatment on the Properties of Hemp Fiber Lignin. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 127–130.

Поступила 06.12.11

После доработки 05.04.12

Summary

Investigation were conducted of chemical transformations of isoeugenol (lignin model compound) under a combined action of the atmospheric pressure discharge initiated in the volume of electrolyte and of the chemical alkali treatment by UV spectrophotometry. Plasma-solution activation was shown to be the initiator of the oxidative breakdown of the compound aromatic structure during alkali treatment.