

УДК 630.867

DOI: 10.15372/KhUR20180408

Изучение термического поведения органосольVENTНЫХ лигнинов, выделенных из древесины пихты и осины

Н. М. МИКОВА, О. Ю. ФЕТИСОВА, Н. И. ПАВЛЕНКО, Н. В. ЧЕСНОКОВ

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Красноярск (Россия)**E-mail: nm@icct.ru*

(Поступила 20.04.18; после доработки 09.07.18)

Аннотация

Методами неизотермического термогравиметрического (ТГ/ДТГ, ДСК) анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы состав и термическое поведение этанольных лигнинов, выделенных путем органосольVENTного экстрагирования из древесной биомассы хвойной и лиственной пород. Сравнительный анализ ИК-спектров исходных и термообработанных при 200 °С лигнинов свидетельствует об идентичности их структурно-группового состава. Начальная температура разложения лигнина пихты (252 °С) примерно на 10 °С выше таковой для лигнина осины. Установлено, что преимущественное разложение лигнина пихты в аргоне проходит в интервале 337–427 °С: наибольшая скорость деструкции вещества составляет –2.9 %/мин, максимум распада фиксируется при 400 °С. Лигнин из осины подвергается интенсивному разложению в более низком температурном диапазоне (327–400 °С) с максимальной скоростью убыли массы –3.1 %/мин при 378 °С. Данные ИК-спектров продуктов термического превращения лигнина пихты при 400 °С свидетельствуют о значительной степени разложения лигнинового полимера с вероятным образованием производных гваякола и замещенных фенолов. Завершение термодеструкции лигнинов при 800 °С сопровождается образованием углеродистых остатков с выходом 34 % из лигнина осины и 37 % – из лигнина пихты. Методом СЭМ подтверждены появление карбонизованных частиц в структуре материала (начиная с 240 °С) и дальнейшая интенсификация процесса образования углеродной матрицы с повышением температуры пиролиза до 600 °С. Обнаружено, что во всех условно выделенных температурных интервалах максимальные скорости разложения лигнина осины выше по сравнению с таковыми для лигнина пихты.

Ключевые слова: органосольVENTные лигнины, терморазложение, ИК-Фурье спектры, морфология поверхности, карбонизация

ВВЕДЕНИЕ

Лигнин используют при получении некоторых синтетических продуктов, углеводородных производных или специальных веществ – полимерных композиций, углеродных материалов, адгезивов и смол [1–5].

Различные методы разделения макромолекулярных биополимерных компонентов с целью извлечения лигнина направлены на ограничение реакций конденсации и окисления, протекающих во время процессов его выделения из лигноцеллюлозных материалов.

Один из способов получения высококачественного лигнина из лигноцеллюлозной биомассы – экстрагирование этанолом [1, 6–9]. Благодаря отсутствию реактивных химических веществ при органосольVENTной обработке этанолом образуется расщепленный лигнин (этаноллигнин), который характеризуется минимальными структурными изменениями по сравнению с лигнинами, полученными другими способами.

Разработка эффективных методов дальнейшего использования лигнинов предполагает изучение структурных особенностей и термикохимических характеристик в ходе их терми-

ческого преобразования. Пиролизу лигнина посвящен ряд работ, однако данные о трансформации лигнинов, выделенных из лигноцеллюлозных биомасс, по-прежнему неполные, поскольку термическая деградация определенного типа лигнинов имеет индивидуальные особенности [10–12]. В этой связи для понимания структурных и химических свойств, обусловленных природой и методом выделения из древесной матрицы, необходимо детально исследовать поведение лигнина в процессе пиролиза.

Термогравиметрическое изучение позволяет определить диапазон и основные интервалы термического распада, интенсивность потери массы на соответствующих стадиях термодеструкции, температуру максимумов убыли массы и другие параметры. Методы ТГА с привлечением спектральных анализов широко используются для изучения пиролитического поведения лигнинов и характеристик химической структуры продуктов разложения [3–5, 9, 10].

В настоящей работе рассмотрены характеристики и пиролитическое поведение лабораторных партий этанолигнинов, выделенных с помощью щадящей процедуры органосольвентного извлечения этанолом из двух видов древесины типичных для Сибири деревьев – пихты (*Abies sibirica*) и осины (*Populus tremula*).

Цель работы – изучение термического поведения образцов листового и хвойного лигнинов в инертной атмосфере, сопоставление состава и свойств продуктов термодеструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ С, Н, N выполняли с использованием анализатора FlashEATM-1112 (Италия).

Регистрацию FTIR-спектров поглощения образцов в области 400–4000 см⁻¹ осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) Красноярского центра коллективного пользования в матрице KBr (5 мг/1000 мг матрицы). Обработку спектральной информации проводили с применением пакета программ OPUS, версия 5.0.

Термогравиметрическое изучение (ТГ-ДТГ, ДСК) образцов лигнина, древесины и целлюлозы осины выполнено с использованием прибора Netzsch STA 449F1 (Германия) в атмосфере аргона. Образец (5 мг) нагревали от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин. Обработка результатов измерений произведена с помощью программы Proteus Thermal Analysis. Version 5.1.0.

Термообработку образцов лигнина осуществляли в корундовом тигле, который помещали в трубчатую электрическую печь. Нагрев вели в условиях пиролиза со скоростью подъема температуры 10 °С/мин от комнатной до требуемой (200–600 °С) с выдержкой при конечной температуре 10 мин. Образцы охлаждали в токе аргона.

Морфологические исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов и микрорентгено-спектральный анализ (РСА) химического состава образцов проведены с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 Hitachi (Япония).

В экспериментах использовали образцы этанолигнина пихты (ЭЛП) и этанолигнина осины (ЭЛО), фракции ≤0.10 мм, полученные органосольвентным способом по методике, описанной в [6]. В табл. 1 приведены данные элементного анализа образцов лигнинов в расчете на абсолютно сухое вещество. Содержание кислорода рассчитано по разности.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходных образцов этанолигнина пихты (ЭЛП) и осины (ЭЛО)

Образец	Содержание, мас. %			Н/С	О/С	M _w , г/моль
	С	Н	O _{dif}			
ЭЛП	66.34	5.94	27.54	1.13	0.32	1740
ЭЛО	63.90	6.61	29.40	1.24	0.35	2724

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 1 следует, что образцы ЭЛП и ЭЛО имеют различную среднюю молекулярную массу, но близкий элементный состав, причем ЭЛО содержит несколько меньше углерода и больше кислорода по сравнению с ЭЛП. Величина отношений Н/С и О/С указывает на различия в степени ароматичности и вкладе О-содержащих групп соответственно в образцах лигнина. Более высокое отношение О/С в образце ЭЛО по сравнению с ЭЛП отражает соотношение гваяцильных и сирингильных звеньев, в том числе повышенное содержание метоксильных групп в лигнине лиственных пород, чем в лигнине хвойных.

Помимо состава образцы ЭЛП и ЭЛО различаются по температурам начала размягчения и плавления: для лигнина осины она составляет 151–152 °С, а для лигнина пихты – 160–161 °С. Более высокое значение точки размягчения преимущественно может быть связано с образованием водородных связей между фенольными гидроксильными группами в основной цепи хвойного лигнина [7].

ИК-спектроскопическое изучение исходных органосольвентных лигнинов

На рис. 1 представлены FTIR-спектры ЭЛО (кривая 1) и ЭЛП (кривая 2). Видно, что образцы имеют схожий функциональный состав. Наблюдаемые полосы поглощения (п. п.) в спектрах образцов органосольвентных этанолигнинов обусловлены колебаниями связей определенных функциональных групп (алифатических, карбонильных, гидроксильных, алкил- и арилэфирных) и ароматических колец, типичных для основных строительных блоков (фенилпропаноидов) лигнинового полимера [9, 13].

Однако на ИК-спектре лигнина пихты проявляются характерные особенности лигнина хвойных пород (G-тип): п. п. при 1513 см⁻¹, которые отвечают ароматическим структурам гваяцильного типа, более интенсивные по сравнению с п. п. в областях 1600 и 1423 см⁻¹, характерными для ароматических структур гваяцил-сирингильного типа (G + S-тип) лигнинов лиственных пород [14]. С высокой интенсивностью проявляется характеристичная п. п. при

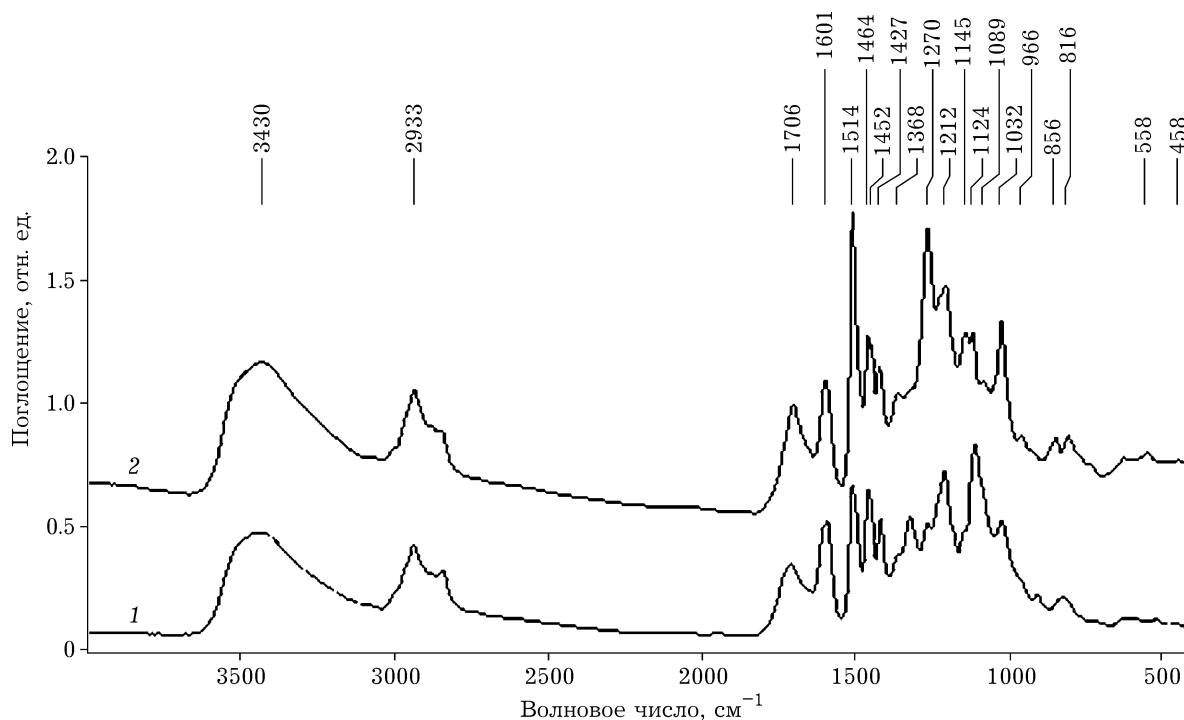


Рис. 1. ИК-спектры образцов лигнинов, выделенных методом органосольвентного экстрагирования из древесины пихты (1) и осины (2).

1270 см^{-1} , отвечающая колебаниям гваяцильного кольца и связанной с ним карбонильной С=О-группы.

Полоса поглощения при 1032 см^{-1} имеет сложный характер из-за вклада в ее интенсивность различных типов колебаний, таких как ароматические С-Н плоскостные деформационные колебания гваяцильного кольца и С-О-(Н)-колебания первичных алифатических спиртовых и эфирных С-О-(С)-групп в ароматических структурах G-типа [5].

Полосы при 856 и 816 см^{-1} , обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н, типичны для структуры гваяцил-ароматического кольца [13].

Этаноллигнин осины (см. рис. 1, кривая 1) отличается от ЭЛП только наличием синрингильных и меньшим количеством гваяцильных колец. Полосы поглощения при 1514, 1270 и 1033 см^{-1} имеют меньшую интенсивность вследствие конкуренции между этими структурами ($S > G$). Характерные признаки листовенных лигнинов следующие: типичная для синрингильных структур полоса при 1328 см^{-1} , описывающая скелетные кольца совместно с

валентными колебаниями С-О, наиболее интенсивный пик при 1122 см^{-1} , обусловленный плоскостными деформационными С-Н колебаниями синрингильных структур, а также валентные С-О-колебания во вторичных спиртах [15, 16]. Отдельная полоса при 833 см^{-1} характеризует внеплоскостные колебания С-Н в синрингильном кольце [13, 17].

Особенности химической природы и структуры, присущие лигнинам разных древесных пород, могут влиять на поведение ЭЛП и ЭЛО при термической деградации.

Изучение термогравиметрического поведения лигнинов

Пиролитическое поведение органосольвентных лигнинов исследовали методом неизотермического термогравиметрического (ТГ/ДТГ) анализа. Основное разложение обоих видов лигнинов протекало в широком диапазоне температур – от 240 до 800 °С. На профиле дифференциальных кривых терморазложения ДТГ (рис. 2) имеются широкие пики, отвечающие трем не четко разделенным этапам по-

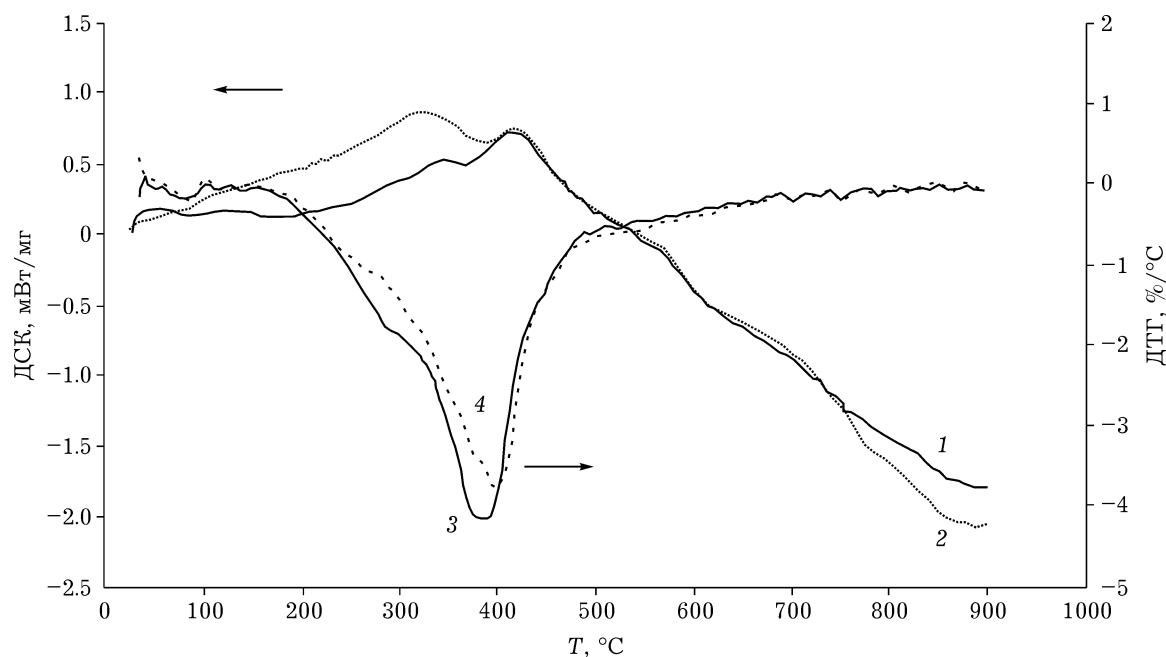


Рис. 2. Результаты термического анализа (ТГ/ДТГ) этаноллигнинов осины (1, 3) и пихты (2, 4) в инертной атмосфере.

тери массы, на что указывают перегибы на дифференциальных кривых.

При невысоких температурах нагрева (30–200 °С) потеря массы обоими образцами составила менее 2 % и в основном связана с потерей влаги или адсорбированных газов. Отвечающий этому интервалу небольшой эндотермический пик также может быть обусловлен размягчением и плавлением лигнина [18]. За температуру начальной потери массы (T_n) принята температура, при которой образец теряет примерно 5 % своей массы [19, 20]. Для образцов ЭЛО и ЭЛП T_n составила 242 и 252 °С соответственно, т. е. ЭЛП отличается несколько более высокой термической стабильностью.

Исследование методом СЭМ поверхности образцов (рис. 3) на начальном этапе разложения полимерной структуры (ЭЛП-200 и ЭЛО-240) показало, что в результате плавления из частиц исходного лигнина формируется плотный однородный материал. Наличие полостей в поверхностном слое лигнинового материала указывает на выделение низкомолекулярных газообразных веществ (H_2O , CO_2 и др.), образующихся из-за разрыва эфирных мостиков и слабо связанных кислородных групп [21]. Видно (см. рис. 3, б), что полимерная структура ЭЛО более подвержена термическим изменениям: на поверхности образца ЭЛО-240 появляются локальные фрагменты из частиц образующегося угля.

Заметных изменений в составе функциональных групп образца ЭЛП-200 не наблюдается (рис. 4, кривая 1). Его спектр практически не отличается от спектра исходного ЭЛП, лишь незначительно снижается интенсивность п. п. в области колебания алкилэфирных связей [18].

Основной процесс деградации обоих лигнинов (вторая стадия) протекает в диапазоне температур 250–450 °С и характеризуется на кривой ДСК двумя экзотермическими максимумами: для лигнина осины при ~345 и 415 °С, а для лигнина пихты – 331 и 424 °С.

Наличие на обеих кривых ДТГ неявного пика в виде плеча в области ~270 °С, предшествующего основной стадии пиролиза, согласно литературным данным, может соответствовать начальному разложению полимерной структуры лигнина с выделением фенольных фракций (гваяколы, сиринголы и/или их производные) [10, 12]. Для образца ЭЛО наибольшая скорость убыли массы (–3.11 %/мин) отчетливее всего наблюдалась в диапазоне температур 357–437 °С с максимумом распада при 378 °С, при этом степень превращения вещества составила примерно 53 %.

Разложение основной массы вещества ЭЛП фиксируется в более широком интервале (337–437 °С) из-за большего разнообразия и количества термически стабильных фенольных соединений G-типа, чем у производных сирингола (замещенные фенолы) [5, 10, 21].

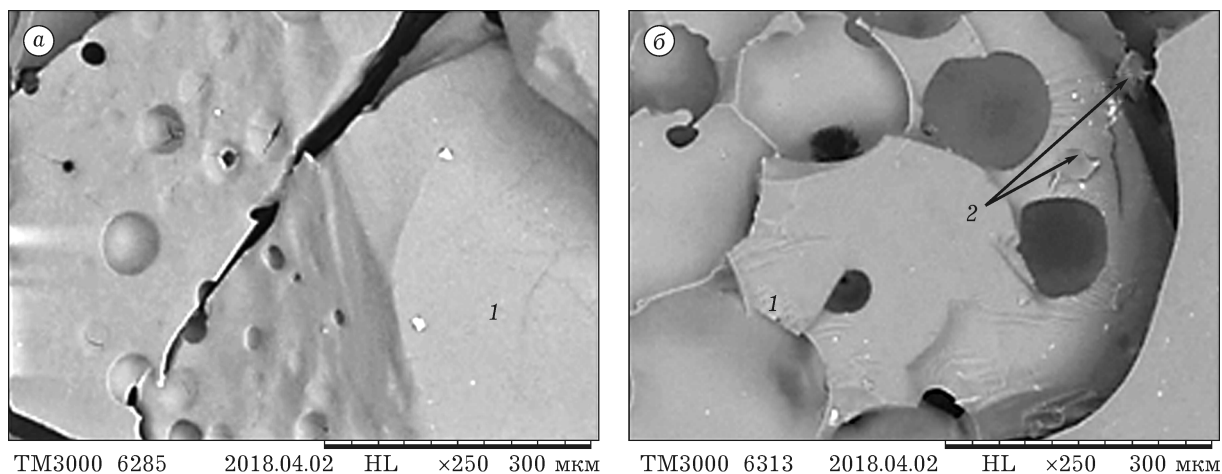


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов лигнина пихты (а) и осины (б): 1 – лигнин, 2 – карбонизованные частицы. Ув. 250.

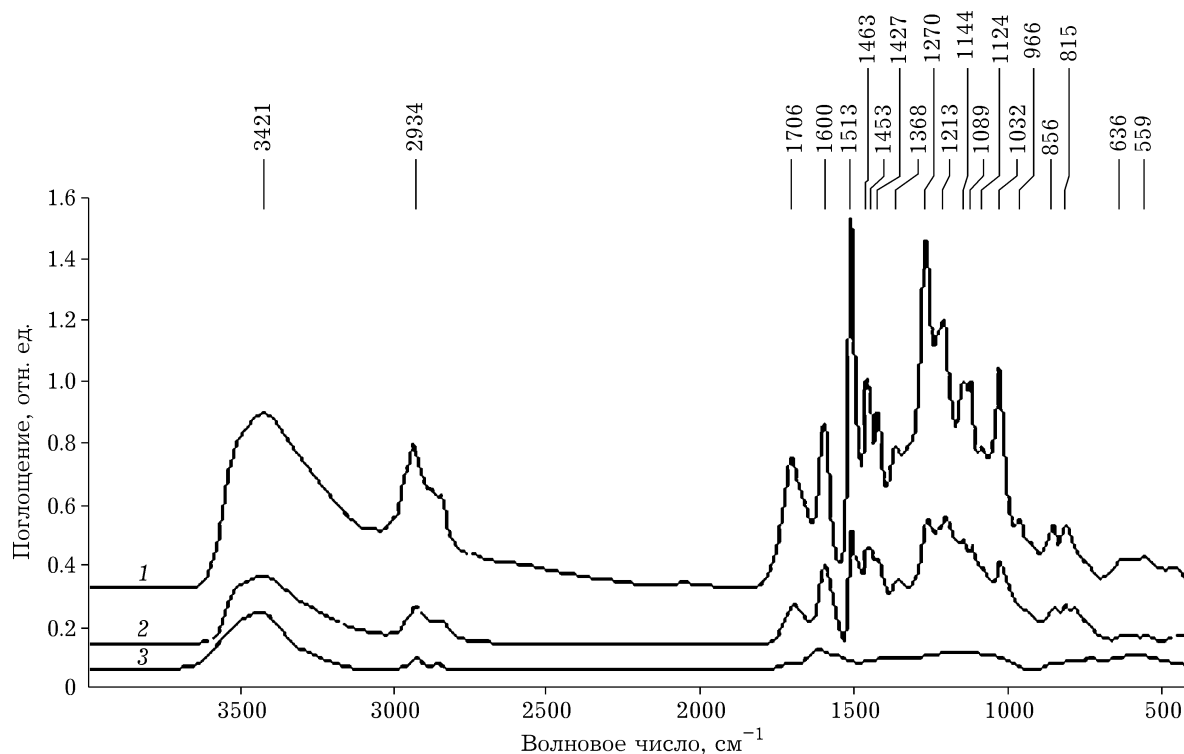


Рис. 4. ИК-спектр этанолигнина пихты после термообработки при температурах 200 (1), 400 (2) и 600 °С (3).

Скорость убыли массы составляет -2.9% /мин, суммарная потеря примерно 48% , максимум распада был достигнут при 400 °C . Пиролизическая деградация в этой области включает вторичный крекинг гваякольных производных, фрагментацию внутримолекулярных связей, образование фенольного типа соединений, выход которых растет с повышением температуры [5, 12, 20, 22].

На ИК-спектре продукта (см. рис. 4, кривая 2) пиролизованного при 400 °C ЭЛП (ЭЛП-400) значительно уменьшаются интенсивности п. п. практически всех функциональных групп $-C-O-H$, $C-H$, $C-O$ и $C-C$ связей, что указывает на высокую степень деструкции исходного органического вещества. Продукты разложения обоих видов лигнинов содержат ароматические кольца, гидроксильные и алкильные группы и отражают характерные особенности исходной структуры лигнина [12, 13, 21, 22].

Сдвиг карбонильной полосы в область более низких частот (от 1706 к 1699 см^{-1}), может свидетельствовать о появлении $C=O$ -групп,

включенных в систему сопряжения с непредельными ароматическими связями, что подтверждается наличием колебаний скелетных $C=C$ -связей при 1597 см^{-1} , присущих сопряженным ароматическим системам. Возможные продукты превращения гваяцильных производных – соединения типа метоксифенолов, характерных продуктов пиролиза лигнина [13, 23].

Наиболее вероятными направлениями конкурирующих реакций при $350\text{--}400\text{ °C}$ являются разложение лигнина и образование ароматических продуктов с более низкой молекулярной массой, их сшивка и последующая карбонизация [24]. Изменения в химическом и фазовом состоянии карбонизованной матрицы продуктов ЭЛО-380 и ЭЛП-400 сопровождаются, согласно данным СЭМ, формированием низкопористого полимерного ароматического продукта.

При температурах выше 437 °C деструкция вещества (третий период) характеризуется значительным снижением скорости убыли массы: для ЭЛО до -0.6% /мин, а для ЭЛП -0.7% /мин. Терморазложение в основном завершается к 600 °C образованием угольных

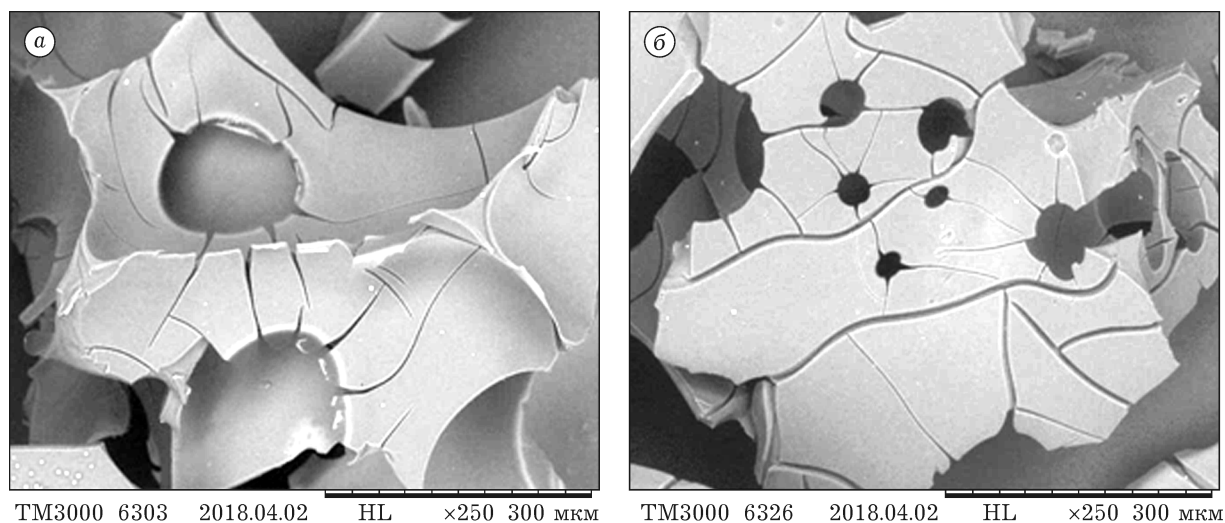


Рис. 5. СЭМ-изображения образцов лигнина пихты (а) и осины (б) после термической обработки при 600 °С. Ув. 250.

продуктов с остаточной массой 37 % (для лигнина осины) и 41 % (из лигнина пихты). Процесс, скорее всего, связан с медленным распадом ароматических фракций в лигнине [5, 14]. В области 600 °С происходит ароматизация и конденсация пиролитических полимеров, образуется продукт с увеличенной молекулярной массой, богатый углеродом [25].

Почти полное исчезновение п. п. в ИК-спектре образца ЭЛП-600 (см. рис. 4, кривая 3) указывает на отсутствие каких-либо функциональных групп и подтверждает образование полиароматического конденсированного продукта с остаточными алифатическими частями и ОН-группами [26, 27].

Изучение морфологических особенностей поверхности пиролизованных при 600 °С образцов лигнинов (рис. 5) показывает, что в генерируемых углеродистых остатках происходит макроскопическое разрушение с образованием трещин и крупных пор, за счет чего несколько увеличивается поверхность.

Выход угля с повышением температуры до ≈700 °С немного снижается и затем остается почти постоянным. В ходе дальнейшей медленной перегруппировки основы матрицы и дополнительного высвобождения летучих фракций образуется угольный остаток при 800 °С с выходом 34 % в случае лигнина осины и 37 % – лигнина пихты.

Повышенный выход продуктов в случае лигнина пихты обусловлен более высокой склонностью гваяцилпропановых единиц к реакциям конденсации с термически стабильными продуктами, содержащимися в угольном остатке [20, 26]. Полученные результаты позволяют заключить, что ЭЛП благодаря более высокой термической стабильности гваяцильных звеньев термически более устойчив, чем ЭЛО, и образует углеродный продукт с большей остаточной массой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены различия в поведении этаноллигнинов при термодеструкции в зависимости от их происхождения. Установлено, что лигнин из осины подвергается интенсивному разложению в температурном диапазоне 242–400 °С с максимальной скоростью убыли массы при 378 °С. Показано, что за счет большего содержания гваяцильных звеньев преимущественное термическое разложение лигнина пихты в инертной атмосфере происходит в большем температурном интервале (252–427 °С), а максимальная скорость разложения достигается при 400 °С. Обнаружено, что при терморазложении этаноллигнина пихты образуется больше угольного остатка по срав-

нению с этаноллигнином осины (37 против 34 %). Установлено, что максимальные скорости разложения лигнина осины выше, чем лигнина пихты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Audu I. G., Ziegler-Devin I., Winter H., Bremer M., Hoffmann A., Fischer S., Laborie M. P., Brosse N. // *Green and Sustainable Chem.* 2017. Vol. 7, No. 2. P. 114–140.
- 2 Suhas Carrot P. J. M., Ribeiro Carrot M. M. L. // *Biores. Technol.* 2007. Vol. 98. P. 2301–2312.
- 3 El-Mansuori N.-E., Salvado J. // *Ind. Crop. Prod.* 2006. Vol. 24, No. 24. P. 8–16.
- 4 Микова Н. М., Иванов И. П., Чесноков Н. В. // *Хим. технология.* 2015. Т. 15, № 9. С. 528–535.
- 5 Tejado A., Pena C., Labidi J., Echeverria J. M., Mondragon I. // *Biores. Technol.* 2007. Vol. 98. P. 1655–1663.
- 6 Weiwurm F., Drljo A., Silva T. L. S., Friedl A. // *Chem. Eng. Transactions.* 2014. Vol. 39. P. 583–588.
- 7 Buranov A. U., Ross, K. A., Mazza G. // *Biores. Technol.* 2010. Vol. 101. P. 7446–7455.
- 8 Quesada-Medina J., Lopez-Cremades F. J., Olivares-Carrillo P. // *Biores. Technol.* 2010. Vol. 101. P. 8252–8260.
- 9 El-Mansouri N.-E., Vilaseca F., Salvado J. // *J. Appl. Polymer Science.* 2012. Vol. 126. E214–E221.
- 10 Liu Q., Wang S. R., Zhen Y., Luo Z. Y., Cen K. F. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. Vol. 82. P. 170–177.
- 11 Шарыпов В. И., Гришечко Л. И., Тарасова Л. С., Барышников С. В., Селзард А., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2011. Т. 3, № 4. С. 221–232.
- 12 Shen D. K., Gu S., Luo K. H., Wang S. R., Fang M. X. // *Biores. Technol.* 2010. Vol. 101. P. 6136–6146.
- 13 Faix O. // *Methods in Lignin Chemistry* / S. Y. Lin, C. W. Dence (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 83–109.
- 14 Pandey K. K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 71. P. 1969–1975.
- 15 Naron D. R., Collard F.-X., Tyhoda L., Gurgens J. F. // *Ind. Grops and Products.* 2017. Vol. 101. P. 61–74.
- 16 Bonelli P. R., Cukierman A. L. // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2015. Vol. 37. P. 1534–1541.
- 17 Wang Sh., Wang K., Liu Q., Gu Yu., Luo Z., Cen K., Fransson T. // *Biotechnol. Adv.* 2009. Vol. 27, No. 5. P. 562–567.
- 18 Nassar M. M. and MacKay G. D. M. // *Wood and Fiber Science.* 1984. Vol. 16, No. 3. P. 441–453.
- 19 Poletto M., Zattera A. J., Forte M. M. C., Santana R. M. C. // *Biores. Technol.* 2012. Vol. 109. P. 148–153.
- 20 Poletto M. // *Ciencia y Tecnología.* 2017. Vol. 19, No. 1. P. 63–74.
- 21 Brebu M. and Vasile C. // *Cellulose Chem. Technol.* 2010. Vol. 44, No. 9. P. 353–363.
- 22 Ningbo Gao, Aimin Li, Cui Quan, Lin Du, Yue Duan. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013. Vol. 100. P. 26–32.
- 23 Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011. Vol. 92. P. 88–98.
- 24 Nakamura T., Kawamoto H., Saka S. // *J. Wood Chem. and Technol.* 2007. Vol. 27. P. 121–133.
- 25 Kijima M., Hirukawa T., Hanawa F., Hata T. // *Biores. Technol.* 2011. Vol. 102. P. 6279–6285.
- 26 Faix O., Jakab E., Till F., Szekeley T. // *Wood Sci. Technol.* 1988. Vol. 22. P. 131–137.
- 27 Evans R. J., Milne T. A., Soltys M. N. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1986. Vol. 9. P. 207–236.