

Э.И. Евстигнеев, Е.В. Гриненко, А.В. Васильев

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

Введение. Проблема биорефайнинга растительного сырья, в том числе валоризации технических лигнинов, стимулирует исследования в области новых направлений модификации и использования этих возобновляемых источников сырья. Традиционный подход включает в себя использование технических лигнинов, таких как сульфатный лигнин и лигносульфонаты, главным образом для получения диспергирующих или связующих агентов [Berlin, Balakshin, 2014]. В этом направлении еще не реализован потенциал гидролизного лигнина, многотоннажного побочного продукта гидролизной промышленности [Evstigneyev, Shevchenko, 2020].

Новые возможности в этом направлении открывает получение и использование гидрогелей лигнина [Thakur et al., 2017; Rico-García et al., 2020]. Гидрогели представляют собой полимерные поперечно сшитые трехмерные структуры, обладающие высокой способностью к набуханию в воде, чувствительные к изменению pH, температуры и других факторов. Их относят к *injectable biomaterials* (инъекционным биоматериалам), поскольку они обладают способностью *in situ* к гелеобразованию при температуре человеческого тела [Khan et al., 2016].

Гидрогели, в том числе гидрогели лигнина, обладают избирательной сорбционной способностью по отношению к различным классам соединений. Поэтому они используются как в медицине, в качестве матрицы для доставки лекарственных препаратов [Larrañeta et al., 2018; Musilová et al., 2018; Ravishankar et al., 2019], так и в системах очистки воды [Li et al., 2016; Sun et al., 2016; Wang et al., 2016].

Синтез гидрогелей лигнина проводят, главным образом, методами полимеризации. В работе [Jiang et al., 2018] описан способ получения геля из щелочного лигнина, на первой стадии которого используется реакция фенолизации лигнина, катализируемая серной кислотой. Затем фенолизированный лигнин растворяют в диметилсульфоксиде (ДМСО), содержащем хлорид кальция. В полученный раствор вносят пероксид водорода, изопропилакриламид и метиленбисакриламид (сшивающий агент) и нагревают на водяной бане в течение 12 ч при 70 °С. Далее гель заливают ДМСО,

оставляют на 5 дней, замещают ДМСО водой в течение 12 ч и высушивают либо под вакуумом при 40 °С в течение 12 ч, либо с использованием лиофильной сушки при – 50 °С в течение 24 ч.

Описаны также способы получения гидрогелей в реакциях полимеризации лигнина с полиакриловой кислотой [Sun et al., 2016], при взаимодействии лигносульфоната с оксидом графена [Li et al., 2016], лигносульфоната с бентонитом, акриламидом и малеиновым ангидридом [Yao et al., 2014], лигнина с ионной жидкостью [Ji et al., 2017]. К сожалению, перечисленные методы имеют одни и те же недостатки: многостадийность, продолжительность и использование токсичных реагентов.

В настоящей работе авторы предлагают новый способ получения гидрогелей лигнина, отличающийся тем, что гидрогель формируется *in situ* при взаимодействии лигнина с сорбатом.

Методика исследования. Препараты лигнина. Окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ) представляет собой технический гидролизный лигнин, окисленный пероксидом водорода в водном растворе серной кислоты. Процедура окисления подробно описана в работе [Evstigneyev et al., 2016]. Сульфатный и натронный лигнины выделены из черных щелоков лабораторных варок щепы древесины ели в соответствии с методикой из работы [Evstigneyev et al., 1992]. Лигносульфоновые кислоты (ЛСК) получены от Сясьского ЦБК. Лигнин Пеппера ели выделен по методике из работы [Perper et al., 1959]. Содержание карбоксильных групп определяли модифицированным ионообменным методом с использованием NaHCO_3 [Evstigneyev, 2013], содержание фенольных гидроксильных групп – методом аминолита [Mansson, 1983].

Методика получения гидрогеля. Раствор объемом 40 мл, содержащий 1 г лигнина и стехиометрическое количество NaOH в расчете на кислые группы, титровали 0,1 М раствором титранта, например $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, при перемешивании в термостатируемой ячейке, снабженной магнитной мешалкой, при температуре 20 °С. Точкой образования геля считали объем титранта, соответствующий резкому увеличению вязкости раствора с образованием геля. Жидкую фазу отделяли с помощью центрифугирования со скоростью 5000 об/мин в течение 30 мин, полученный гель сушили при температуре 101 °С до постоянной массы и растирали в фарфоровой ступке. В надосадочной жидкости ионы свинца отсутствовали (пробы с KCl и KJ).

Исследованные соединения. В качестве титрантов исследовали 0,1 М растворы следующих солей: CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , AgNO_3 . Все соли квалификации «чистый для анализа» без дополнительной очистки. Натриевая соль бензойной кислоты получена смешением стехиометрических количеств бензойной кислоты и NaOH . Выпавший осадок трижды промывали ледяной водой на пористом стеклянном фильтре и высушивали при $101\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. По такой же методике синтезировали $\text{Pb}(\text{OH})_2$, смешивая растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH .

Кривые титрования построены методом потенциометрического титрования с использованием стеклянного электрода и насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Прибор: Мультитест ИПЛ (Россия).

ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием. ИК-спектры образцов записаны с использованием прибора ФСМ-1201 (Россия) в виде таблеток (запрессовка с KBr).

Результаты исследования. Изучая сорбционные свойства лигнина, авторы обнаружили, что при титровании щелочного раствора ОГЛ раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ после внесения определенного объема титранта происходит резкое увеличение вязкости системы, и образуется гель (рис. 1, кривая 1).

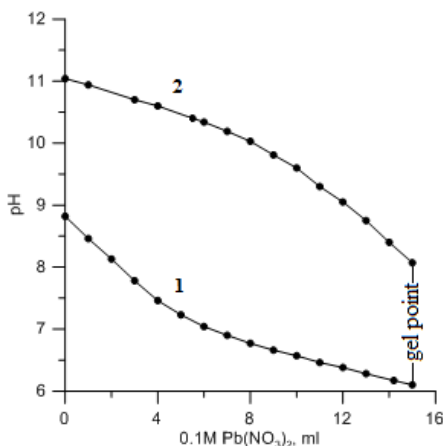


Рис. 1. Кривые титрования натриевых солей ОГЛ (1) и сульфатного лигнина (2) 0,1 М раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Концентрация препаратов лигнина 25 г/л

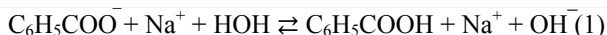
Fig. 1. Titration curves of sodium salts of OHL (1) and sulfate lignin (2) with 0,1 M solution of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

The concentration of lignin preparations is 25 g/l

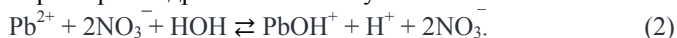
В соответствии с классическими представлениями Флори [Flory, 1953], гелеобразование происходит в процессах полимеризации полифункциональных мономеров, в результате чего формируются разветвленные полимеры, или при поперечном связывании молекул линейных полимеров, содержащих активные функциональные группы. Образование геля (gel point) свидетельствует о формировании трехмерной бесконечной сетчатой структуры. Очевидно, что в образовании гидрогелей участвуют и молекулы воды.

Образование гидрогеля лигнина, по-видимому, происходит в результате реакции между кислыми группами ОГЛ и ионами свинца. Общее содержание кислых групп в ОГЛ составляет 4,5 ммоль/г (табл. 1), причем среди них преобладают карбоксильные группы (2,5 ммоль/г), а остальные являются фенольными гидроксильными группами. ОГЛ растворяли в водной щелочи при стехиометрическом отношении количества NaOH к сумме кислых групп 1:1. Иными словами, лигнин находился в растворе в виде натриевой соли.

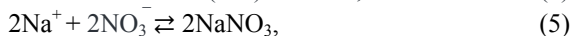
Незамещенные органические кислоты являются слабыми кислотами. Например, pK_a алифатических кислот лежит в интервале 3,752–5,050, а для ароматических (бензойной) составляет 4,17 [Albert, Sergent, 1962]. Поэтому соли таких кислот с сильными основаниями гидролизуются по аниону. На примере бензойной кислоты эту реакцию можно представить в виде уравнения:



Поэтому pH раствора ОГЛ до титрования составляет 8,82 (табл. 1). Титрант $Pb(NO_3)_2$ является солью слабого основания и сильной кислоты. Для таких солей характерен гидролиз по катиону:



pH раствора титранта до титрования 4,65 (табл. 1). В процессе титрования происходит взаимодействие двух кислотно-основных систем с образованием продуктов реакции:



Отметим, что в равновесных системах реакции идут преимущественно в сторону образования малорастворимого соединения. В результате протекания всех этих реакций pH раствора уменьшается и в точке образования геля для ОГЛ составляет 6,1 (рис. 1, кривая 1; табл. 1).

Еще одной особенностью слабых кислот является их способность образовывать буферные смеси с солями сильных оснований этих кислот, что находит отражение на кривых титрования. Максимальная буферная емкость

буферных смесей достигается при $\text{pH}=\text{pK}_a$ кислоты [Hulanicky, Masson, 1987]. Как уже отмечалось, ОГЛ содержит карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. Для того чтобы более четко выявить особенности поведения этих группировок в условиях титрования, на первом этапе авторы исследовали кривые титрования модельных соединений, содержащих такие группы: бензойную кислоту и фенол. Результаты представлены на рис. 2.

Таблица 1

Условия получения и свойства гидрогелей лигнина

Preparation conditions and properties of lignin hydrogels

№ опыта	Препарат лигнина	Содержание кислотных групп, ммоль/г	Концентрация лигнина, г/л; (гидромодуль)	Титрант (концентрация, моль/л); pH раствора	pH исходного раствора лигнина	pH в точке образования геля	α^* в точке образования геля, %	β^{**} в точке образования геля, %
1	ОГЛ, Na-соль	4,50	25 (40:1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,1; 4,65	8,82	6,10	33,33	49,68
2	Сульфатный, Na-соль	4,61	25 (40:1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,1; 4,65	11,04	8,06	32,54	49,68
3	Натронный, Na-соль	2,84	25 (40:1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,1; 4,65	11,35	7,86	45,77	44,57
4	Лигнин Пеппера, Na-соль	2,66	25 (40:1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,1; 4,65	11,5	9,56	41,35	34,32
5	ЛСК	2,48	25 (40:1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,1; 4,65	3,7	Гель не образовался		
6	ЛСК, Na-соль	2,48	25 (40:1)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 0,1; 4,65	10,5	Гель не образовался		
7	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 0,1; 1,67	9,2	4,4	31,11	33,32
8	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	CuSO_4 ; 0,1; 3,91	8,6	5,5	33,33	23,94
9	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	CaCl_2 ; 0,1; 9,33	8,7	Гель не образовался		

Окончание табл. 1

№ опыта	Препарат лигнина	Содержание кислых групп, ммоль/г	Концентрация лигнина, г/л; (гидро- модуль)	Титрант (концентрация, моль/л); рН раствора	рН исходного раствора лигнина	рН в точке образования геля	α^* в точке образования геля, %	β^{**} в точке образования геля, %
10	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	Mg(NO ₃) ₂ ; 0,1; 5,94	8,6	Гель не образовался		
11	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	FeSO ₄ ; 0,1; 3,50	8,5	Гель не образовался		
12	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	Co(NO ₃) ₂ ; 0,1; 5,34	8,4	Гель не образовался		
13	ОГЛ, Na-соль	4,5	25 (40:1)	AgNO ₃ ; 0,1; 5,69	8,75	Гель не образовался		

Примечание. α^* – количество кислых групп, связанных в точке образования геля, % от содержания кислых групп в лигнине; β^{**} – количество титранта, связанного в точке образования геля, % от лигнина

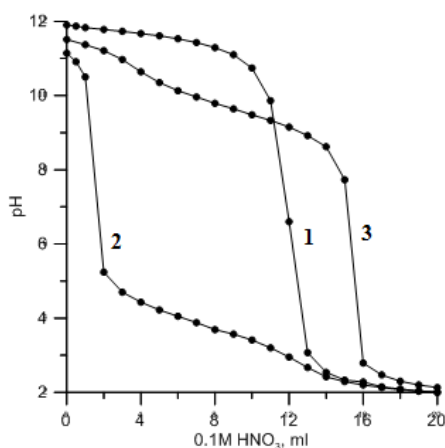


Рис. 2. Кривые титрования 0,028 М растворов NaOH (1) и натриевых солей бензойной кислоты (2) и фенола (3) 0,1 М раствором HNO₃

Fig. 2. Titration curves of 0,028 M solutions of NaOH (1) and sodium salts of benzoic acid (2) and phenol (3) with 0,1 M HNO₃ solution

Можно заметить, что кривые титрования указанных соединений значительно отличаются от кривой титрования сильного основания сильной кислотой. Указанные различия отражают образование в ходе титрования буферных растворов бензойной кислоты и ее натриевой соли (рис. 2, кривая 2) и фенола и его натриевой соли (рис. 2, кривая 3). Отметим, что pK_a бензойной кислоты 4,17, а фенола 9,98 [Albert, Sergent, 1962].

В свете этих результатов становится понятно, почему кривая титрования сульфатного лигнина так отличается от кривой титрования ОГЛ (рис. 1). Оба эти препарата лигнина содержат приблизительно одинаковое количество кислых групп (табл. 1), однако в сульфатном лигнине преобладают фенольные гидроксилы (3,81 ммоль/г), а остальные – карбоксильные группы.

При титровании раствора ОГЛ сильной кислотой (рис. 3, кривая 1) также проявляется влияние образующихся буферных смесей на кривую титрования, что и на рис. 2, но оно менее выражено вследствие полимерной структуры лигнина. Это влияние практически незаметно при титровании раствора ОГЛ раствором $Pb(NO_3)_2$ (рис. 3, кривая 2), поскольку в ходе титрования $Pb(NO_3)_2$ гидролизует, и поэтому кривая титрования отражает изменения pH при взаимодействии нескольких кислотно-основных систем.

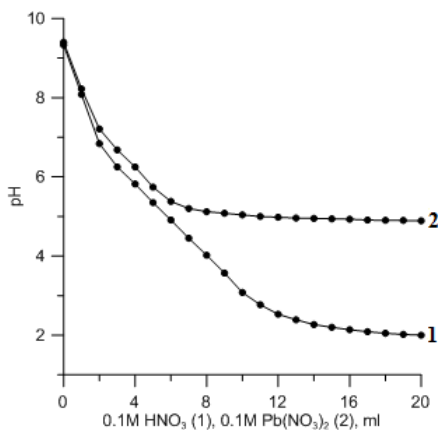


Рис. 3. Кривые титрования раствора натриевой соли ОГЛ 0,1М раствором HNO_3 (1) и 0,1М раствором $Pb(NO_3)_2$ (2). Концентрация лигнина 6,25 г/л

Fig. 3. Curves of titration of a solution of the sodium salt of OHL with 0,1 M solution of HNO_3 (1) and 0,1 M solution of $Pb(NO_3)_2$ (2). The lignin concentration is 6,25 g/l

Помимо ОГЛ и сульфатного лигнина, исследовалось гелеобразование натронного лигнина и лигнина Пеппера (табл. 1). Сопоставление результатов исследования различных образцов, приведенных в табл. 1, показывает, что в гелеобразовании участвуют не все кислые группы лигнина, а только их часть ($\alpha = 33\text{--}46\%$), причем чем меньше содержание кислых групп в образце, тем больше их необходимо для образования геля. Иначе говоря, для достижения точки образования геля необходимо определенное отношение количества титранта к количеству кислых групп.

При титровании лигносульфоновой кислоты (ЛСК) и ее натриевой соли раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ гелеобразования не происходит (табл. 1). ЛСК является сильной кислотой, поэтому она подавляет гидролиз $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по уравнению (2), и pH раствора изменяется незначительно. Натриевая соль ЛСК, являясь солью сильной кислоты и сильного основания, полностью диссоциирована в растворе. Образующиеся при этом гидроксид-ионы вызывают полный гидролиз титранта. Поэтому кривая ее титрования представляет собой типичную кривую кислотно-основного титрования, в отличие от кривых титрования ОГЛ и сульфатного лигнина на рис. 1.

С целью определения условий, необходимых для образования гидрогелей лигнина, помимо $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ авторы исследовали соли других металлов (табл. 1). Среди них способностью к гелеобразованию обладают только $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и CuSO_4 , а остальные такой способностью не обладают. В табл. 2. все исследованные соединения приведены в соответствие с их положением в ряду напряжений металлов.

Анализ данных табл. 2 позволяет сформулировать совокупность физико-химических свойств солей металлов, необходимых для участия в формировании гидрогелей лигнина. Такие соединения представляют собой соли слабого основания и сильной кислоты; катион металла имеет стандартный потенциал, $\varphi^0 = -0,126$ В и выше, обладает умеренной способностью к гидролизу, $K_h = 2,0\text{--}2,7$, а гидроксид катиона, образующийся в реакции гидролиза (уравнение 4), имеет относительно низкую растворимость, $S = 1 \cdot 10^{-4}$ г/100 г воды и ниже. В табл. 2 они выделены иным цветом.

Учитывая описанные выше реакции натриевой соли ОГЛ с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (уравнения (1)–(6), можно ожидать наличие в образовавшемся гидрогеле карбоксильных групп, связанных с Pb^{2+} и $\text{Pb}(\text{OH})_2$. ИК-спектр геля ОГЛ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ приведен на рис. 4.

Таблица 2

Физико-химические свойства исследованных солей

Physico-chemical properties of the investigated salts

Соль	Катион	ϕ^0 , В	pK _h	Гидроксид катиона	S, г/100 г
CaCl ₂	Ca ²⁺	-2,866	12,8	Ca(OH) ₂	$8,21 \cdot 10^{-2}$
Mg(NO ₃) ₂	Mg ²⁺	-2,363	11,4	Mg(OH) ₂	$8,4 \cdot 10^{-4}$
FeSO ₄	Fe ²⁺	-0,440	9,5	Fe(OH) ₂	$1,44 \cdot 10^{-4}$
Co(NO ₃) ₂	Co ²⁺	-0,277	9,6	Co(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-6}$
Pb(NO ₃) ₂	Pb ²⁺	-0,126	7,7	Pb(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Fe(NO ₃) ₃	Fe ³⁺	-0,037	2,2	Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36*}$
CuSO ₄	Cu ²⁺	0,337	6,8	Cu(OH) ₂	$1,47 \cdot 10^{-6}$
AgNO ₃	Ag ⁺	0,779	12,0	AgOH	$1,54 \cdot 10^{-3}$
Ссылка	—	Глинка, 1980	Baes, Mesmer, 1976	—	Никольский, 1965

* Произведение растворимости.

Полоса при 3461 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбоксильных групп, вовлеченных в образование водородных связей, а полоса при 2929 см^{-1} – валентным колебаниям СН-групп [Pretsch et al., 2009]. Полоса при 1631 см^{-1} расположена в диапазоне валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы, $1630\text{--}1575 \text{ см}^{-1}$ [Nakamoto, 1970]. Для дополнительной проверки авторы записали спектры бензойной кислоты и бензоата свинца, образующегося по уравнению (6). Спектры приведены на рис. 5, 6. Можно заметить, что при переходе от бензойной кислоты к бензоату свинца исчезает полоса валентных колебаний (1689 см^{-1}), характерная для ароматических кислот [Pretsch et al., 2009], и появляется новая полоса при 1590 см^{-1} , т. е. она соответствует колебаниям ионизированной COOH.

Для идентификации полосы при 1384 см^{-1} авторы синтезировали Pb(OH)₂ и записали его спектр. Наиболее интенсивная полоса в этом спектре расположена при 1385 см^{-1} , что хорошо согласуется с ранее опубликованным спектром этого соединения [Hepzi, Alagar, 2012].

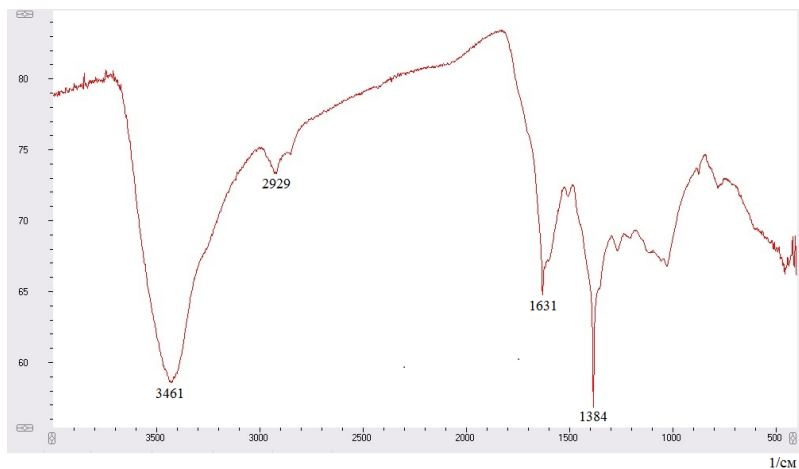


Рис. 4. ИК-спектр гидрогеля ОГЛ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 4. IR spectrum of the OHL hydrogel and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

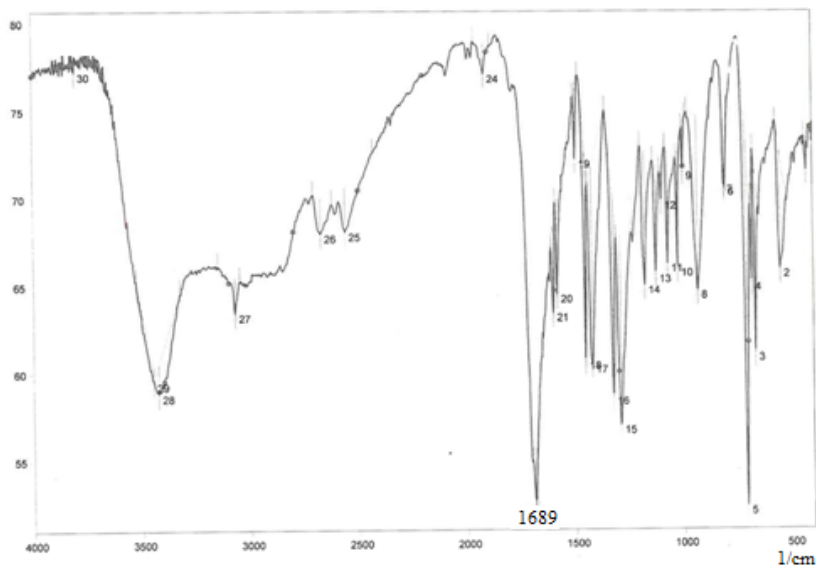


Рис. 5. ИК-спектр бензойной кислоты

Fig. 5. IR spectrum of benzoic acid

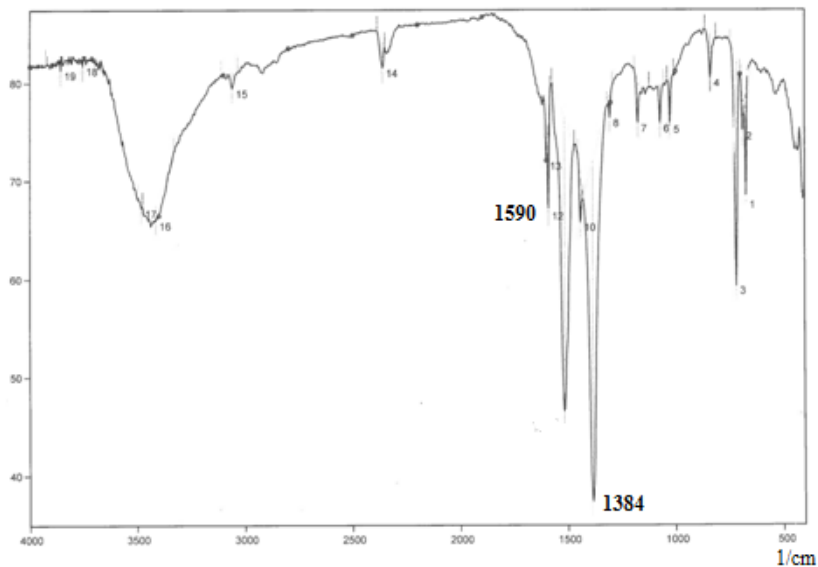


Рис. 6. ИК-спектр бензоата свинца

Fig. 6. IR spectrum of lead benzoate

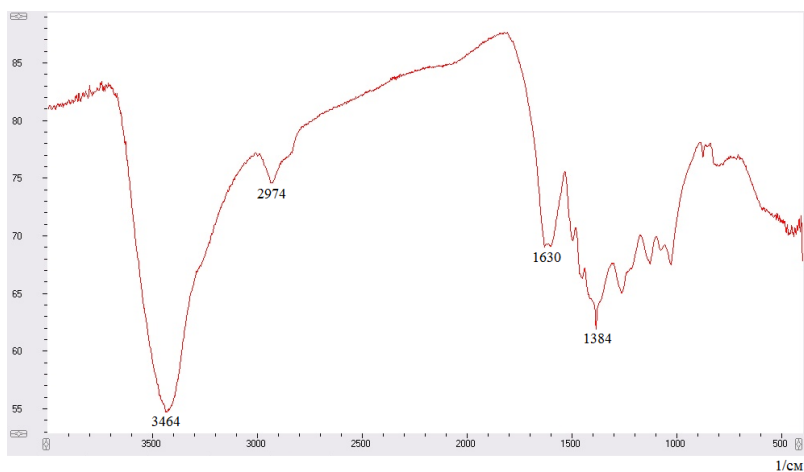
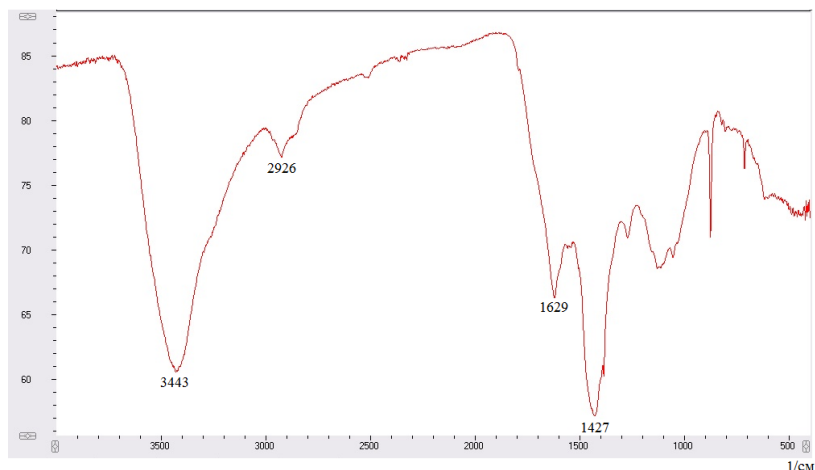


Рис. 7. ИК-спектр гидрогеля сульфатного лигнина и $Pb(NO_3)_2$

Fig. 7. IR spectrum of the hydrogel of kraft lignin and $Pb(NO_3)_2$

Рис. 8. ИК-спектр гидрогеля ОГЛ и CuSO_4 Fig. 8. IR spectrum of the OHL hydrogel and CuSO_4

Подобный характер имеет расположение полос в спектре геля сульфатного лигнина и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 7).

В спектре геля ОГЛ и CuSO_4 наиболее интенсивная полоса расположена при 1427 см^{-1} (рис. 8). По данным литературы, она относится к колебаниям связи Cu-OH [Herzi, Alagar, 2013]. Полоса при 1629 см^{-1} соответствует валентным колебаниям группы COOH , связанной с Cu(II) [Nakamoto, 1970].

Таким образом, отличительной особенностью всех исследованных гелей лигнина является наличие в ИК-спектрах двух характеристических полос, одна из которых соответствует карбоксильным группам, а вторая – связанным с ними катионов металлов.

Катионы металлов в водных растворах гидратированы: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$, где n – число координированных молекул воды [Richens, 1997]. Координационное число свинца Pb^{2+} может принимать значения 1-12 в зависимости от природы лигандов, входящих в комплексное соединение [Swadźba-Kwaśny, 2015]. Координационное число катиона свинца в аквакатионе еще точно не определено, однако оно известно для висмута, занимающего соседнее положение в Периодической таблице элементов, для которого $n = 9$, для Cu^{2+} и Fe^{3+} $n = 5$ [Richens, 1997]. Поэтому формулу бензоата свинца, образующегося по уравнению (6), можно записать:



Лигнин не является индивидуальным соединением, в связи с чем написать точную формулу гидрогеля катионов свинца и ОГЛ не представляется возможным. Однако полученные экспериментальные данные позволяют описать превращения ОГЛ при взаимодействии с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в ходе титрования. Сам по себе факт образования гидрогеля лигнина свидетельствует о формировании бесконечной трехмерной сетки, образованной ОГЛ, Pb^{2+} и H_2O . В точке образования геля на 1 г лигнина приходится 55 г воды (3 моля), что более чем на 2 порядка превышает количество воды, связываемой бензоатом свинца, в расчете на кислые группы ОГЛ (4,5 ммоль/г). К тому же при титровании натриевой соли бензойной кислоты раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ гелеобразования не происходит. Это свидетельствует о том, что гелеобразующей способностью обладают только высокомолекулярные соединения. Среднечисленная молекулярная масса ОГЛ составляет 2000 [Evstigneyev et al., 2016].

Возможный характер межмолекулярных связей в точке образования гидрогеля лигнина иллюстрирует рис. 9. Смежные молекулы лигнина связываются между собой тремя типами связей: ионной между карбоксильными группами лигнина и катионами металла; координационной между катионами металла и молекулами воды, входящими в координационную сферу, и водородными, связывающими все компоненты системы в единое целое.

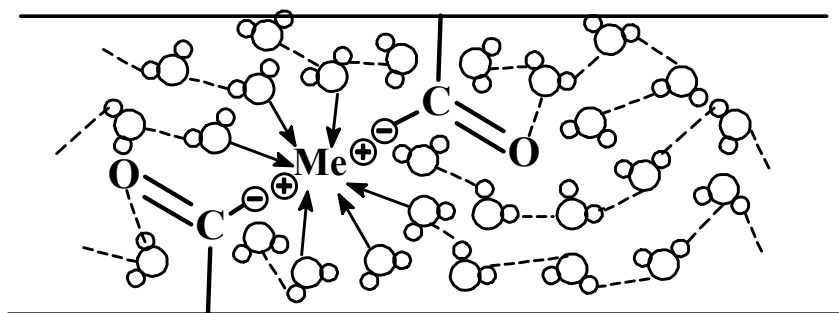


Рис. 9. Предполагаемая схема межмолекулярных связей в гидрогелях лигнина

Fig. 9. The proposed scheme of intermolecular bonds in lignin hydrogels

Можно оценить, в какой мере количество карбоксильных групп, входящих на катион свинца, согласуется с результатами титрования. Как уже отмечалось, ОГЛ содержит 2,5 ммоль/г таких групп. В точке образо-

вания геля расходуется 15 мл 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 1) или 1,5 ммоль. В расчете на одну карбоксильную группу это составляет $1,5 : 2,5$ ммоль = 0,6. Иными словами, на 1 катион свинца приходится ≈ 2 карбоксильные группы, что в целом согласуется со схемой на рис. 9.

В сульфатном лигнине содержится 4,61 ммоль/г кислых групп, но из них только 0,8 ммоль/г карбоксильных. Этого количества явно недостаточно для образования гидрогеля. К тому же кривая титрования сульфатного лигнина на рис. 1 кардинально отличается от кривой титрования ОГЛ. Это наводит на мысль о том, что в образовании гидрогеля участвует какая-то часть фенольных гидроксильных групп.

Фенилпропановые единицы (ФПЕ) лигнина различаются по кислотности $\text{OH}_{\text{фен}}$. В качестве примера на рис. 10 приведены значения pK_a некоторых модельных соединений [Ragnar et al., 2000]. Основная часть фенольных гидроксидов сульфатного лигнина имеет pK_a на уровне креозола, 10,27. Если же в боковой цепи ФПЕ содержатся сопряженные электроноакцепторные заместители, то pK_a значительно уменьшается, приближаясь к уровню слабых органических кислот.

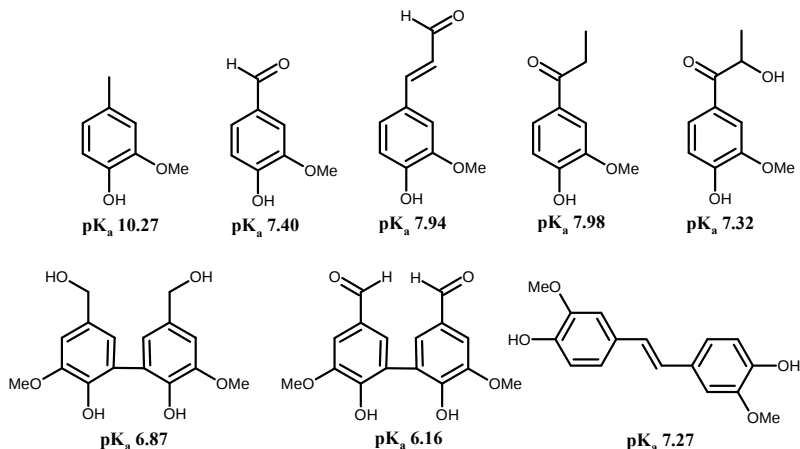
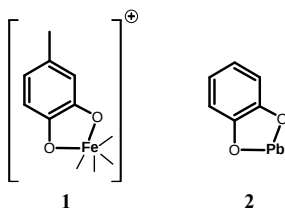


Рис. 10. Значения pK_a модельных соединений лигнина

Fig. 10. The pK_a values of model lignin compounds

Еще одним претендентом на роль гелеобразователя при взаимодействии лигнина с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ являются пирокатехиновые единицы. Их содержание в

сульфатном лигнина оценивается в 6-9/100 ФПЕ [Zakis, 1994]. Как и многие фенолы, они способны образовывать с ионами металлов окрашенные соединения. Например, структуры пирокатехина образуют интенсивно окрашенные комплексы с ионами железа 1, имеющими максимум поглощения в области 550 нм [Gellerstedt, 2010]. Известно также, что пирокатехин образует соединение со свинцом 2 [Баркан, 1973]. Можно предположить, что ФПЕ лигнина с относительно более высокой кислотностью $\text{OH}_{\text{фен}}$ и пирокатехиновые структурные единицы вносят определенный вклад в образование гидрогеля, однако этот вопрос требует дополнительного изучения.



Выводы. Разработан новый метод получения гидрогелей лигнина, отличающийся тем, что гидрогель формируется *in situ* при взаимодействии лигнина с сорбатом. При формировании геля образуется соединение состава $\text{R-COO-Me}^{z+}\text{-OOC-R}$ $z = 2, 3$.

Для образования гидрогеля с лигнином катион металла должен обладать совокупностью физико-химических свойств, таких как определенный стандартный потенциал, способность катиона к гидролизу и растворимость образующегося при этом гидроксида катиона.

В точке образования геля происходит самопроизвольное формирование бесконечной трехмерной сетчатой структуры за счет ионной, координационной и водородных связей катиона металла с карбоксильными группами лигнина.

Гидрогели лигнина обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь, составляющей в зависимости от содержания кислых групп в лигнине и молярной массы сорбата ~ 25-50% от массы лигнина.

Новый вид гидрогелей лигнина может быть использован при разработке систем очистки сточных вод химических предприятий.

Библиографический список

- Баркан Я.Г. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1973.
Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1980.

- Никольский Б.П. (ред.) Справочник химика. Т. III. М.; Л.: Химия, 1965.
- Albert A., Sergent E. Ionization constants of acids and bases. New York: Wiley, 1962.
- Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. Wiley-Interscience, New York, 1976.
- Berlin M., Balakshin M. Industrial lignins, analysis, properties and applications, chapter 18 in Bioenergy Research: Advances and Applications. 2014. P. 315–336.
- Evstigneyev E., Maiyorova H., Platonov A. Lignin functionalization and the alkaline delignification rate // Tappi J. 1992. No. 75 (5). P. 177–182.
- Evstigneyev E.I. Oxidation of hydrolysis lignin with hydrogen peroxide in acid solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. No. 86 (2). P. 258–265.
- Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review // Wood Science and Technology. 2020. No. 54 (4). P. 787–820.
- Evstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A. A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessonova E.A., Vasilyev A.V. Study of structure of Industrial acid hydrolysis lignin, oxidized in the H₂O₂–H₂SO₄ system // J. Wood Chemistry and Technology. 2016. No. 36 (4). P. 259–269.
- Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press. Ithaca, New York. 1953.
- Gellerstedt G. Chemistry of Pulp Bleaching. In: Lignin and lignans. Advances in chemistry / C. Heitner, D.R. Dimmel, J.A. Schmidt (eds.) // Boca Raton: CRC Press. 2010. P. 393–438.
- Hepzi Pramila Devamani R., Alagar M. Synthesis and characterisation of copper II hydroxide nano particles // Nano Biomed. Eng. 2013. No. 5 (3). P. 116–120.
- Hepzi Pramila Devamani R., Alagar M. Synthesis and characterization of lead (II) hydroxide nanoparticles // Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research. 2012. No. 1(3). P. 483–487.
- Hulanicky A., Masson M.R. Reactions of acids and bases in analytical chemistry. E. Horwood. New York. 1987.
- Ji X., Zhang Z., Chen J., Yang G., Chen H., Lucia L.A. Synthesis and characterization of alkali lignin-based hydrogels from ionic liquids // BioResources. 2017. No. 12 (3). P. 5395–5406.
- Jiang P., Sheng X., Yu S., Li H., Lu J., Zhou J., Wang H. Preparation and characterization of thermo-sensitive gel with phenolated alkali lignin // Scientific Reports. 2018. No. 8:14450. P. 1–10.
- Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N. Insight into hydrogels. Designed Monomers and Polymers // 2016. No. 19 (5). P. 456–478.
- Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F. Synthesis and characterization of lignin hydrogels for potential applications as drug eluting antimicrobial coatings for medical materials // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. No. 6. P. 9037–9046.

Li F., Wang X., Yuan T., Sun R. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb (ii) removal. J // Mater. Chem. 2016. A 4. P. 11888–11896.

Mansson P. Quantitative determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins // *Holzforschung*. 1983. No. 37 (3). P. 143–146.

Musilová L., Mráček A., Kovalčík A., Smolka A., Minařík A., Humpolíček P., Vicha R., Ponížil P. Hyaluronan hydro-gels modified by glycinated kraft lignin: morphology, swelling, viscoelastic properties and biocompatibility // *Carbohydr Polym*. 2018. No. 181. P. 394–403.

Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley-Interscience; 2nd edition. New York; London. 1970.

Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium // *Canadian Journal of Chemistry*. 1959. No. 37 (7). P. 1241–1248.

Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Springer, 2009.

Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N.O. pK_a of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin // *J. Wood Chem. Technol*. 2000. No. 20 (3). P. 277–305.

Ravishankar K., Venkatesan M., Preeth Desingh R., Mahalingam A., Sadhasivam B., Subramaniyam R., Dharmodharan R. Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications. *Mater Sci Eng C*. 2019. No. 102. P. 447–457.

Richens D.T. The Chemistry of aqua ions: synthesis, structure and reactivity: A tour through the Periodic table of the elements. John Wiley & Sons, 1997.

Rico-García D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L., Hernández-Olmos S.L., Guerrero-Ramírez G.L., Vilas-Vilela J.L. Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications // *Polymers*. 2020. No. 12 (1). P. 81–104.

Sun Y., Ma Y., Fang G., Li S., Fu Y. Synthesis of acid hydrolysis lignin-g-poly-(acrylic acid) hydrogel superabsorbent composites and adsorption of lead ions // *Bio-Resources*. 2016. No. 11. P. 5731–5742.

Swadźba-Kwaśny M. Lead: Inorganic Chemistry. In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* by Mohan S. Bharara and David A. Atwood. John Wiley & Sons, 2015.

Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K. Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives // *Vacuum*. 2017. No. 146. P. 342–355.

Wang Y., Xiong Y., Sun F.-L., Yang Y.-Q., Zhang X.-D. Ultrasonic-assisted synthesis of a superabsorbent composite hydrogel for the responsive and removal properties of Pb (II) // *Acta Phys. Chim. Sin*. 2016. No. 32. P. 2563–2573.

Yao Q., Xie J., Liu J., Kang H., Liu Y. Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel // *J. Polym. Res*. 2014. No. 21. P. 465–481.

Zakis G.F. Functional analysis of lignins and their derivatives. Atlanta, GA: TAPPI Press, 1994.

References

- Albert A., Sergent E. Ionization constants of acids and bases. New York: Wiley, 1962.
- Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. Wiley-Interscience, New York, 1976.
- Barkan Ya.G. Organicheskaya Khimiya. M.: Vyshaya shkola, 1973. (In Russ.)
- Berlin M., Balakshin M. Industrial lignins, analysis, properties and applications, chapter 18 in Bioenergy Research: Advances and Applications, 2014, pp. 315–336.
- Evstigneyev E., Maiygorova H., Platonov A. Lignin functionalization and the alkaline delignification rate. *Tappi J.*, 1992, no. 75 (5), pp. 177–182.
- Evstigneyev E.I. Oxidation of hydrolysis lignin with hydrogen peroxide in acid solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, no. 86 (2), pp. 258–265.
- Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review. *Wood Science and Technology*, 2020, no. 54 (4), pp. 787–820.
- Evstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A. A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessonova E.A., Vasilyev A.V. Study of structure of Industrial acid hydrolysis lignin, oxidized in the H₂O₂–H₂SO₄ system. *J. Wood Chemistry and Technology*, 2016, no. 36 (4), pp. 259–269.
- Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press. Ithaca, New York. 1953.
- Gellerstedt G. Chemistry of Pulp Bleaching. In: Lignin and lignans. Advances in chemistry / C. Heitner, D.R. Dimmel, J.A. Schmidt (eds.). Boca Raton: CRC Press, 2010, pp. 393–438.
- Glinka N.L. Obshchaya Khimiya. L.: Khimiya, 1980. (In Russ.)
- Hepzi Pramila Devamani R., Alagar M. Synthesis and characterisation of copper II hydroxide nano particles. *Nano Biomed. Eng.*, 2013, no. 5 (3), pp. 116–120.
- Hepzi Pramila Devamani R., Alagar M. Synthesis and characterization of lead (II) hydroxide nanoparticles. *Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 2012, no. 1 (3), pp. 483–487.
- Hulanicky A., Masson M.R. Reactions of acids and bases in analytical chemistry. E. Horwood. New York. 1987.
- Ji X., Zhang Z., Chen J., Yang G., Chen H., Lucia L.A. Synthesis and characterization of alkali lignin-based hydrogels from ionic liquids. *BioResources*, 2017, no. 12 (3), pp. 5395–5406.
- Jiang P., Sheng X., Yu S., Li H., Lu J., Zhou J., Wang H. Preparation and characterization of thermo-sensitive gel with phenolated alkali lignin. *Scientific Reports*, 2018, no. 8:14450, pp. 1–10.
- Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N. Insight into hydrogels. *Designed. Monomers and Polymers*, 2016, no. 19 (5), pp. 456–478.

Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F. Synthesis and characterization of lignin hydrogels for potential applications as drug eluting antimicrobial coatings for medical materials. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, no. 6, pp. 9037–9046.

Li F., Wang X., Yuan T., Sun R. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb (ii) removal. *J. Mater. Chem.*, 2016, A 4, pp. 11888–11896.

Mansson P. Quantitative determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins. *Holzforschung*, 1983, no. 37 (3), pp. 143–146.

Musilová L., Mráček A., Kovalčík A., Smolka P., Minařík A., Humpolíček P., Vicha R., Ponížil P. Hyaluronan hydro-gels modified by glycinated kraft lignin: morphology, swelling, viscoelastic properties and biocompatibility. *Carbohydr Polym*, 2018, no. 181, pp. 394–403.

Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley-Interscience; 2nd ed. New York; London. 1970.

Nikolskiy B.P. (Red.). Spravochnik khimika. Vol. III. M.; L.: Khimiya, 1965. (In Russ.)

Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium. *Canadian Journal of Chemistry*, 1959, no. 37 (7), pp. 1241–1248.

Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Springer, 2009.

Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N-O. pK_a of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin. *J. Wood Chem. Technol*, 2000, no. 20(3), pp. 277–305.

Ravishankar K., Venkatesan M., Preeth Desingh R., Mahalingam A., Sadhasivam B., Subramaniyam R., Dhamodharan R.. Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications. *Mater Sci Eng C.*, 2019, no. 102, pp. 447–457.

Richens D.T. The Chemistry of aqua ions: synthesis, structure and reactivity: A tour through the Periodic table of the elements. John Wiley & Sons, 1997.

Rico-García D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L., Hernández-Olmos S.L., Guerrero-Ramírez G.L., Vilas-Vilela J.L. Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications. *Polymers*, 2020, no. 12(1), pp. 81–104.

Sun Y., Ma Y., Fang G., Li S., Fu Y. Synthesis of acid hydrolysis lignin-g-poly-(acrylic acid) hydrogel superabsorbent composites and adsorption of lead ions. *BioResources*, 2016, no. 11, pp. 5731–5742.

Swadźba-Kwaśny M. Lead: Inorganic Chemistry. In: Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry by Mohan S. Bharara and David A. Atwood. John Wiley & Sons, 2015.

Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K. Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. *Vacuum*, 2017, no. 146, pp. 342–355.

Wang Y., Xiong Y., Sun F.-L., Yang Y.-Q., Zhang X.-D. Ultrasonic-assisted synthesis of a superabsorbent composite hydrogel for the responsive and removal properties of Pb (II). *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2016, no. 32, pp. 2563–2573.

Yao Q., Xie J., Liu J., Kang H., Liu Y. Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. *J. Polym. Res.*, 2014, no. 21, pp. 465–481.

Zakis G.F. Functional analysis of lignins and their derivatives. Atlanta, GA: TAPPI Press, 1994.

Материал поступил в редакцию 10.03.2021

Евстигнеев Э.И., Гриненко Е.В., Васильев А.В. Получение гидрогелей технических лигнинов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 235. С. 270–291. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.270-291

Методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии, твердофазной ЯМР-спектроскопии ^{13}C и химического анализа исследовано гелеобразование технических лигнинов (окисленного гидролизного, сульфатного, натронного и лигносульфонатов) и лигнина Пеппера при взаимодействии с солями металлов: CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , AgNO_3 . Установлено, что способностью к гелеобразованию обладают соединения, представляющие собой соли слабого основания и сильной кислоты; катион металла имеет стандартный потенциал выше определенного значения, обладает умеренной способностью к гидролизу, а гидроксид катиона, образующийся в реакции гидролиза, имеет относительно низкую растворимость. При формировании геля образуется соединение состава $\text{R-COO-Me}^{z+}\text{-OOC-R}$ $z = 2,3$. Предложена схема межмолекулярных связей в точке образования гидрогеля лигнина, в соответствии с которой смежные молекулы лигнина связываются между собой тремя типами связей: ионной между карбоксильными группами лигнина и катионами металла, координационной между катионами металла и молекулами воды, входящими в координационную сферу; и водородными, связывающими все компоненты системы в единое целое. Гидрогели лигнина обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь, составляющей в зависимости от содержания кислых групп в лигнине и молярной массы сорбата ~ 25–50% от массы лигнина. Это открывает возможность использовать новый вид гидрогелей лигнина для очистки сточных вод химических предприятий.

Ключевые слова: гидрогель лигнина, окисленный гидролизный лигнин, соли металлов, карбоксильные группы, кислотно-основное титрование.

Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Vasiliev A.V. Obtaining hydrogels of technical lignins. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoj Akademii*, 2021, is. 235, pp. 270–291 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.274-295

Potentiometric titration, IR-spectroscopy of ^{13}C solid-state NMR spectroscopy, and chemical analysis were used to study the gelation of technical lignins (oxidized hydrolysis, Kraft, sodium, and lignosulfonates) and Pepper lignin in interaction with metal salts: CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , AgNO_3 . It has been established that compounds that are salts of a weak base and a strong acid have the ability to gelation; the metal cation has a standard potential above a certain value, has moderate hydrolysis ability, and the cation hydroxide formed in the hydrolysis reaction has a relatively low solubility. During gel formation, a compound of the composition $\text{R-COO-Me}^{z+}\text{-OOC-R}$ $z = 2,3$ is formed. A scheme of intermolecular bonds at the point of lignin hydrogel formation is proposed, according to which adjacent lignin molecules bind to each other by three types of bonds: ionic between carboxyl groups of lignin and metal cations, coordination between metal cations and water molecules included in the coordination sphere, and hydrogen connecting all the components of the system into a single whole. Lignin hydrogels have a high sorption ability with respect to heavy metals such as lead, iron and copper, which, depending on the content of acid groups in lignin and the molar mass of the sorbate, is $\sim 25\text{--}50\%$ by weight of lignin. This opens up the possibility of using a new type of lignin hydrogels for wastewater treatment of chemical plants.

Keywords: lignin hydrogel, oxidized hydrolysis lignin, metal salts, carboxyl groups, acid-base titration.

ЕВСТИГНЕЕВ Эдуард Иванович – профессор кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: edward_evst@mail.ru

EVSTIGNEYEV Edward I. – DSc (Chemistry), Professor, Department of technologies of timber-chemical products, chemistry of wood and biotechnology. St. Petersburg State Technical University.

194021, Institutsky per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: edward_evst@mail.ru

ГРИНЕНКО Елена Владимировна – доцент кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат химических наук.

194021, Институтский пер., д. 5. Санкт-Петербург, Россия. E-mail: gip95@mail.ru

GRINENKO Elena V. – PhD (Chemistry), Assistant Professor of the Department of chemistry. St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institutsky per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: gip95@mail.ru

ВАСИЛЬЕВ Александр Викторович – заведующий кафедрой химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук, профессор.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: aleksvasil@mail.ru

VASILYEV Aleksander V. – DSc (Chemistry), Head of the Department of chemistry. St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institutsky per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: aleksvasil@mail.ru