

**Almenbaev Mirzhan Maratovich** – FPNPK Academy of EMERCOM of Russia; e-mail: make\_kz1986@mail.ru; 4 B. Galushkina street, Moscow, Russia; phone: +74956172626; associate.

**Aseeva Rose Mikhailovna** – the department of BSS; dr. of chem. sc.; professor; honored worker of science.

**Artsybasheva Olga Vladimirovna** – e-mail: olga.artsybasheva@yandex.ru; associate.

**Makishev Zhandos Kuandykovich** – e-mail: makishev\_jkkti@mail.ru; associate.

**Serkov Boris Borisovich** – phone: +74956172728; dr. of eng. sc.; professor; head of the UC BTS Academy of EMERCOM of Russia; Honored Worker of the Higher School of Russia.

**Sivenkov Andrei Borisovich** – e-mail: sivenkov01@mail.ru; phone: +74956172977; scientific secretary of the Council of the Academy of EMERCOM of Russia.

**Moskalev Vladimir Anatol'evich** – Office of EMERCOM of Russia in the Bryansk region; 62a, Volodarskogo street, Bryansk, 241022, Russia; phone: +74832262254; head of the supervisory activities Volodarsky region of Bryansk oversight activities.

УДК 541.13:547.992.3.001.73

**А.Г. Абрамова, О.В. Попова, З.Х. Таркоева**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА  
ВЫСОКОРЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ  
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА**

*Модифицированные лигнины, содержащие в составе многочисленные функциональные группы, применяются в качестве высокорекреационных ингредиентов полимеров и функциональных добавок. Модифицирование лигнина достигается путем хлорирования в 20 % растворе соляной кислоты электрохимическим методом на графитовом аноде в режиме корректирования электролита, что позволяет значительно экономить соляную кислоту и снижает нагрузку на окружающую среду. Исследована динамика изменения концентрации ионов хлора в электролите хлорирования, содержания хлора и карбоксильных групп в модифицированных лигнинах. Установлено, что уменьшение концентрации хлора в электролите примерно в 2 раза после последовательного проведения синтезов не приводит к значительному понижению содержания функциональных групп в хлорированных лигнинах, но требует увеличения длительности электролиза. Для получения хлорированного лигнина с относительно стабильным содержанием функциональных групп и в целях экономии электроэнергии предложено корректировать электролит после проведения каждого из синтезов путем добавления к отработанному электролиту расчетного количества концентрированной соляной кислоты.*

*Гидролизный лигнин; хлорированный лигнин; электрохимический синтез; корректирование электролита; ресурсосбережение.*

**A.G. Abramova, O.V. Popova, Z.Ch. Tarkoeva**

**RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF HYDROLYZED LIGNIN-  
BASED HIGH-REACTIVE POLYMERS SYNTHESIS**

*Modified lignins containing multiple functional groups are used as high-reactive polymer and functional additive ingredients. Lignin is modified by chlorinating in 20% hydrochloric acid applying the electrochemical method with a graphite anode and bath maintenance. This method offers considerable savings in hydrochloric acid and reduces negative environmental impact. The dynamics of chloride ion concentration in the chlorination electrolyte, chlorine and carboxy group content in the modified lignins is explored. It has been established that chloride reduction in half in electrolyte following the subsequent syntheses does not result in insignificant functional group*

*reduction in chlorinated lignins, but requires electrolytic process increasing. The electrolyte change is suggested the estimated amount of concentrated hydrochloric acid should be added to a foul electrolyte following each synthesis. The electrolyte change contributes to giving the chlorinated lignin characterized by relatively stable functional group content and saving power.*

*Hydrolyzed lignin; chlorinated lignin; electrochemical synthesis; electrolyte change; resource husbandry.*

**Введение.** Лигнин – природный полимер, второй в количественном отношении компонент древесины. Гидролизный лигнин (ГЛ), являясь многотоннажным отходом гидролизной промышленности как возобновляемый источник дешевого органического сырья, привлекает внимание исследователей с целью использования его при получении различных композиционных и функциональных материалов. Однако молекула ГЛ малореакционноспособна из-за большой молекулярной массы, высокого содержания ароматических и алициклических фрагментов и низкого содержания активных функциональных групп. Поэтому ГЛ модифицируют различными способами, получая при этом продукты с увеличенным содержанием карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп, имеющих более низкие по сравнению с ГЛ молекулярные массы. Наиболее глубокая модификация макромолекулы лигнина достигается в процессе хлорирования [1, 2], после чего лигнин помимо хлора и вышеуказанных функциональных групп приобретает пирокатехиновые группы, в нем образуются хиноидные структуры. Благодаря этому хлорированный лигнин (ХЛ) приобретает способность образовывать комплексы с некоторыми металлами и его можно применять в качестве реагента для извлечения редкоземельных металлов, например германия, из разбавленных производственных отходов (растворов) [2]. Другое применение хлорлигнина – в качестве противозадирной присадки в смазочные композиции для лубрикации рельсов: хлорлигнин, введенный в смазочную композицию, эффективно способствует снижению износа модельных роликов [3]. Кроме того, хлорированный лигнин благодаря высокому содержанию функциональных групп является высокорекционноспособным ингредиентом полимерных и композиционных материалов [4, 5].

Электрохимическое хлорирование, как легко управляемый метод синтеза, позволяет получать хлорлигнины различного функционального состава [6].

В данной статье представлены результаты по усовершенствованию метода электрохимического хлорирования лигнина. Исходя из того, что гидролизный лигнин нерастворим в кислой среде, мы предположили, что электролит (20 % HCl) можно использовать многократно при условии корректировки электролита.

**Методика исследования.** В процессе исследований использовали ГЛ кукурузной кочерыжки. ГЛ размальвали, рассеивали и отбирали фракцию размером менее 45 мкм. Его функциональный состав (%): С – 63,5; Н – 5,0; О – 31,5; OCH<sub>3</sub> – 11,2; COOH – 1,9; OH<sub>фен</sub> – 4,1; OH<sub>общ</sub> – 14,0; CO<sub>общ</sub> – 2,8.

Растворы электролитов готовили с применением дистиллированной HCl (ГОСТ 3118-77). Для анализа использовали реактивы марки "чда".

Электрохимические синтезы проводили в бездиафрагменном стеклянном электролизере объемом 1000 мл в гальваностатическом режиме при плотностях тока ~0,1 А/см<sup>2</sup>. Электролит – 20 % раствор HCl. В качестве анодов и катодов применяли графит УС-3. В раствор электролита добавляли при перемешивании 1 % лигнина. Перемешивание электролита осуществляли с помощью механической мешалки со скоростью вращения 120 об/мин. По окончании электролиза хлорлигнин отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион и сушили при температуре не выше 40° С до остаточной влажности не более 4 %. Полученные продукты хранили в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Отфильтрованный электролит использовали для следующего синтеза.

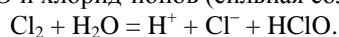
Общее содержание хлора определяли по методике, описанной в [7]. Для количественного определения других функциональных групп воспользовались методиками, предложенными в монографии [8].

Электрохимическое хлорирование проводится без подогрева, однако в процессе электролиза происходит самопроизвольный разогрев электролита примерно до 45 °С.

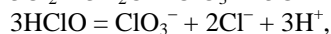
При электролизе раствора соляной кислоты происходят следующие процессы:

- ◆ на катоде:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ;
- ◆ на аноде:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ,  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$ .

При электролизе раствора на основной процесс образования хлора накладываются реакции хлора с водой и последующие превращения образующихся веществ. Гидролиз хлора проходит с образованием слабой хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$  и хлорид-ионов (сильная соляная кислота) [6]:



При повышении температуры образуются хлорат-ионы  $\text{ClO}_3^-$ :



Механизм хлорирования лигнина может быть обусловлен заменой доступных гидроксильных групп макромолекулы на хлор.

В табл. 1 представлены условия проведения процессов хлорирования.

Таблица 1

#### Экспериментальные данные по хлорированию ГЛ

Условия синтеза	№ опыта	1	2	3	4	5	6
Объём электролита, мл		500	500	800	800	750	600
Концентрация электролита, %		20	20	-	-	-	-
Площадь поверхности электрода, погруженного в электролит, см <sup>2</sup>		44	44	65	65	65	50
Сила тока, А		4,4	4,4	6,5	6,5	6,5	5,0
Плотность тока, А/см <sup>2</sup>		0,1					
Время электролиза, ч		2	2,4	3,4	3	4	3,4
Количество пропущенного электричества, А·ч/г		1,8	2,1	2,8	2,4	3,5	2,8

Концентрация ГЛ в электролитах во всех случаях составляла 1 %. Плотность тока изменялась в зависимости от площади электрода, погруженной в электролит. Первые два опыта проводили в электролитах с 20 %  $\text{HCl}$ , после чего отфильтрованные электролиты были объединены. В последующих опытах концентрация электролита последовательно снижалась. Соответственно мы увеличивали время электролиза для достижения максимальной степени хлорирования. Следует отметить, что при оптимальных условиях электролиза максимальное количество хлора вводится в макромолекулу лигнина в начальный период электролиза (при пропускании количества электричества 1...2 А·ч/г) и далее при пропускании 4...5 А·ч/г увеличивается незначительно [9] (примерно на 10–15 %).

Мы исследовали динамику изменения содержания ионов хлора в электролите при многократном его использовании (рис. 1).



Рис. 1. Динамика изменения содержания иона хлора в электролите

Отмечается заметное снижение концентрации хлорид-ионов в электролите. Помимо предполагаемого замещения ионами хлора реакционноспособных гидроксильных групп макромолекулы лигнина, предположительно, происходит следующее:

- ◆ образование свободного хлора (что может быть подтверждено изменением окраски водного раствора соляной кислоты с прозрачного на желто-зеленый);
- ◆ удалением из раствора некоторого количества хлорид-ионов при промывке хлорированного лигнина.

Таким образом, по нашим данным после проведения 9 синтезов концентрация ионов хлора в электролите уменьшилась более чем в 2 раза: с 6,4 моль/л до 2,9 моль/л. То есть после каждого синтеза концентрация уменьшалась примерно на 0,388 моль/л.

Содержание хлора в образцах хлорированных лигнинов уменьшается, однако, уменьшение незначительное (примерно на 15 %) (рис. 2).

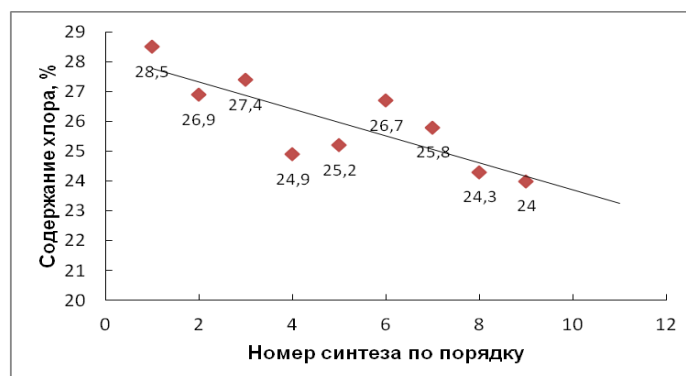


Рис. 2. Динамика изменения содержания хлора в хлорированных лигнинах

В соответствии с результатами анализа хлорированного лигнина на карбоксильные группы уменьшение содержания хлорид-ионов в электролите практически не сказывается на содержании этих групп (рис. 3).

Следует отметить, что после проведения 9 синтезов электролит хлорирования в целом сохраняет свои рабочие свойства с точки зрения качества получаемого хлорированного лигнина. В случае необходимости соблюдения чистоты эксперимента свойства электролита хлорирования после каждого синтеза можно восстановить путем

корректирования добавлением к 478 мл отработанного электролита 22 мл промышленного ~36,23 % раствора HCl (молярная концентрация 11,73 моль/л согласно справочным данным [10]). В каждом случае расчеты для корректирования электролита могут быть легко выполнены с помощью диагональной модели «конверта Пирсона».

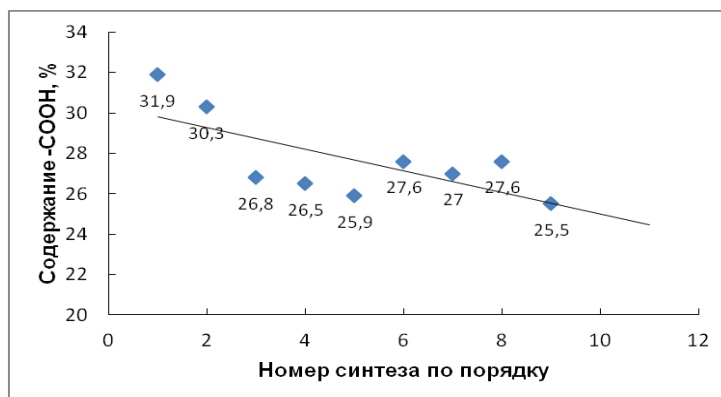


Рис. 3. Динамика изменения содержания карбоксильных групп в хлорированных лигнинах

**Заключение.** Таким образом, предложена ресурсосберегающая технология синтеза высокорекреационноспособного функционального материала (хлорированного лигнина) на основе промышленного отхода (гидролизного лигнина). Эффект ресурсосбережения достигается посредством многократного использования электролита в режиме предложенного корректирования и сопровождается экономией материалов и электроэнергии при получении хлорированного лигнина с предсказуемым функциональным составом.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лигнины. Структура, свойства и реакции / Под ред. К.В. Сарканена и К.Н. Людвиг. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 632 с.
2. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976. – 368 с.
3. Хоменко А.П., Воротилкин А.В., Винокуров Д.И. и др. Использование хлорированного лигнина в качестве противозадирной присадки в смазочных композициях для тяжело нагруженных узлов трения // Патент России № 2439138. 2012. Бюл. № 1.
4. Александров А.А., Попова О.В. Модифицированные лигнины в качестве ингредиентов клеевых композиций // Химическая технология. – 2013. – № 9. – С. 536-541.
5. Попова О.В., Александров А.А., Сербиновский М.Ю. Модифицированные лигнины в технологии ионообменных материалов // Экология и промышленность России. – 2012. – № 10. – С. 15-17.
6. Смирнов В.А., Коваленко Е.И. Электрохимическое окисление и модификация лигнинов // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 600-614.
7. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа: Пер. с нем. – М.: Химия, 1975. – 1032 с.
8. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
9. Коваленко Е.И., Смирнов В.А., Шалимов В.Н. Электрохимическое хлорирование гидролизного лигнина // Журнал прикладной химии. – 1980. – № 6. – С. 1312-1317.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий справочник химика. – 2-е. изд. – М.: Химия, 1978. – 270 с.

## REFERENCES

1. Ligniny. Struktura, svoystva i reaktsii [Lignins. Structure, properties and reactions], Pod red. K.V. Sarkanena i K.N. Lyudviga. Moscow: Lesnaya promyshlennost', 1975, 632 p.
2. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Elkin V.V. Reaktsionnaya sposobnost' lignin [Reactivity of lignin]. Moscow: Nauka, 1976, 368 p.
3. Khomenko A.P., Vorotilkin A.V., Vinokurov D.I. i dr. Ispol'zovanie khlorirovannogo lignina v kachestve protivozadimnoy prisadki v smazochnykh kompozitsiyakh dlya tyazhelona-gruzhennykh uzlov treniya [The use of chlorinated lignin as extreme pressure additives in lubricating compositions for highly loaded friction units]. Patent Rossii № 2439138. 2012. Byul. No. 1.
4. Aleksandrov A.A., Popova O.V. Modifitsirovannye ligniny v kachestve ingredientov kleevykh kompozitsiy [Modified lignins as ingredients of adhesive compositions], *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2013, No. 9, pp. 536-541.
5. Popova O.V., Aleksandrov A.A., Serbinovskiy M.Yu. Modifitsirovannye ligniny v tekhnologii ionoobmennyykh materialov [Modified lignins in the technology of ion-exchange materials], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2012, No. 10, pp. 15-17.
6. Smirnov V.A., Kovalenko E.I. Elektrokhimicheskoe okislenie i modifikatsiya ligninov [Electrochemical oxidation and modification of lignins], *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1992, Vol. 28, No. 4, pp. 600-614.
7. Guben-Veyl'. Metody organicheskoy khimii. T. 2. Metody analiza [Methods of organic chemistry. Vol. 2. Methods of analysis]: Per. s nem. Moscow: Khimiya, 1975, 1032 p.
8. Zakis G.F. Funktsional'nyy analiz ligninov i ikh proizvodnykh [Functional analysis of lignins and their derivatives]. Riga: Zinatne, 1987, 230 p.
9. Kovalenko E.I., Smirnov V.A., Shalimov V.N. Elektrokhimicheskoe khlorirovanie gidroliznogo lignina [Electrochemical chlorination of hydrolytic lignin], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1980, No. 6, pp. 1312-1317.
10. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkiy spravochnik khimika [Quick reference chemist]. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow: Khimiya, 1978, 270 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор В.И. Балакай.

**Абрамова Анна Геннадьевна** – Южный федеральный университет; e-mail: an\_abramova@bk.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89034731276; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; магистрант.

**Попова Ольга Васильевна** – e-mail: ovp2808@rambler.ru; тел.: 89281690625; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; д.т.н.; профессор.

**Таркоева Залихан Хавашевна** – e-mail: tarkoev060@mail.ru; тел.: 89286066079; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; бакалавр.

**Abramova Anna Gennad'evich** – Southern Federal University; e-mail: an\_abramova@bk.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +79034731276; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; undergraduate student.

**Popova Olga Vasil'evna** – e-mail: ovp2808@rambler.ru; phone: +79281690625; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; dr. of eng. sc.; professor.

**Tarkoyeva Zalikhan Khavashevna** – e-mail: tarkoev060@mail.ru; phone: +79286066079; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; bachelor.