

УДК 54.03, 54.04

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОИЗМЕНЕННЫХ ЛИГНИНОВ

© С.С. Хвиюзов^{1*}, К.Г. Боголицын^{1,2}, М.А. Гусакова¹

¹ Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова УрО РАН, пр. Никольский, 20, Архангельск, 163020, Россия, khviyuzov.s@yandex.ru

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Россия

Лигнины за счет наличия полифункциональной ароматической природы, системы сопряжения и высокой реакционной способности в редокс-взаимодействиях обладают наиболее выраженными электропроводными свойствами среди растительных полимеров. На примере малоизмененного диоксанлигнина ели и модифицированных образцов с различным содержанием карбонильных и метоксильных групп показана взаимосвязь функциональной природы, реакционных (кислотно-основных, окислительно-восстановительных) и диэлектрических свойств лигнинов. Различия в содержании карбонильных групп вызывают значительные изменения окислительно-восстановительных свойств лигнина, характеризуемых величинами эффективного окислительного потенциала фенольных структур. Методом диэлектрической спектроскопии определены значения удельной электропроводности и компонент комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот переменного электрического поля от 10^{-2} до 10^7 Гц. Для оценки влияния функциональной природы лигнинов на их диэлектрические свойства по данным частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости в структуре полимера были выделены отдельные типы релаксаторов. Установлено, что изменение содержания карбонильных и метоксильных групп оказывает влияние на величины действительной части комплексной диэлектрической проницаемости при частотах переменного электрического поля менее 1 Гц, что позволяет рассматривать лигнин как перспективный материал для изготовления широкополосных электрических конденсаторов.

Ключевые слова: лигнин, фенольные гидроксильные группы, константы кислотности, эффективный окислительный потенциал, релаксаторы.

Для цитирования: Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А. Влияние функциональной природы на диэлектрические свойства малоизмененных лигнинов // Химия растительного сырья. 2024. №2. С. 89–98. DOI: 10.14258/jcprm.20240212818.

Введение

Особую актуальность приобретают исследования, направленные на использование колоссальных возобновляемых ресурсов биомассы растений, основу которой составляют полисахаридные компоненты (целлюлоза, гемицеллюлозы) и лигнин – второй по распространенности растительный полимер, с содержанием в древесине до 35%. Лигнины представляют потенциальный источник широкого круга химических соединений и являются ценным сырьем для производства новых типов материалов [1–3].

Лигнины за счет полифункциональной природы, донорно-акцепторных групп, сопряженной полимолекулярной ароматической структуры обладают наиболее выраженными электропроводными свойствами среди растительных полимеров. Переработка лигнина в новые материалы для накопления и передачи энергии соответствует принципам «зеленой» химии и перспективна с позиций экологии, экономики и энергетики [4]. В настоящее время разработаны технологии получения на основе лигнина углеродных микрочастиц для производства графита и углеродного волокна, материалов электродов и фотокаталитических композитов [5, 6]. Одним из путей использования лигнинов может быть изготовление на их основе материалов для электрических конденсаторов, работающих в широком диапазоне частот переменного электрического поля до 10^7 Гц [4, 7, 8]. При этом данных о влиянии полифункциональной природы лигнинов на диэлектрические свойства полимера приводится крайне мало.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Среди растительных полимеров лигнины характеризуются наибольшей способностью к редокс-взаимодействиям с образованием хинонных форм и возникновением редокс-системы фенол-хинон. В макромолекулах лигнина основными реакционными центрами являются фенольные гидроксильные группы. В малоизмененных образцах их содержание составляет до 0.34 на одну фенилпропановую единицу, а также содержатся структурные фрагменты, способные к генерации новых фенольных единиц при гидролитическом расщеплении простых эфирных связей, что позволяет считать природный лигнин полифенолом [1]. В основе высокой реакционной активности фенольных гидроксильных групп лежит их способность к кислотной диссоциации с образованием соответствующих фенолят-анионов и их последующему окислению. Данные взаимодействия протекают с участием носителей зарядов, поэтому различия физико-химических свойств лигнина обуславливают изменения электрофизических характеристик полимера. За счет эффектов сопряжения в ароматической структуре различия функциональной природы лигнинов приводят к значительным изменениям их физико-химических свойств. Нерегулярное, неупорядоченное строение лигнинов обуславливает значительные различия их физико-химических свойств, что является существенным препятствием для непосредственного использования полимера. Кроме того, различия в интенсивности окислительных процессов при выделении лигнинов приводят к изменениям их функциональной природы. Целью данной работы является исследование влияния функциональной природы на изменение диэлектрических свойств малоизмененных образцов лигнина, определяющих их использование в качестве материала конденсаторов. Технические лигнины (сульфатные, лигносульфонаты) содержат не характерные для природных полимеров тио-группы, поэтому в качестве объектов исследования были выбраны малоизмененные образцы диоксанлигнина, максимально отражающие химические и структурные особенности нативного лигнина и имеющие относительно высокий выход.

Экспериментальная часть

Предварительно обессмоленные этанолом древесные опилки, размером не более 1 мм, нагревали до 90–95 °С в смеси 1,4-диоксана и воды соотношением 9 : 1 в присутствии 0.2 М соляной кислоты в атмосфере азота в течение 4 ч с последующим упариванием раствора на роторном испарителе под вакуумом. Выделенный диоксанлигнин очищали переосаждением в диэтиловом эфире и высушивали под вакуумом [9]. Для получения препарата восстановленного лигнина к исходному образцу в 0.1 М спиртовом растворе NaOH добавляли боргидрид натрия при постоянном барботировании аргоном в течение 24 ч. Лигнин осаждали соляной кислотой до pH 4, центрифугировали, промывали водой и высушивали под вакуумом при 25 °С [10]. Окисленные образцы лигнинов были выделены из растворов диоксанлигнина в 0.05 М NaOH, продуваемых кислородом в течение 0.5, 1, 2 и 4 ч.

Для определения элементного состава использовался анализатор EuroEA 3000 (EuroVector, Италия), конфигурация [CNHS] Single. Относительная погрешность определения не превышает 10%. Содержание метоксильных групп определено по методу Цейделя-Фибека-Швапахха, карбонильных групп – методом оксимирования, общих кислых гидроксильных и карбоксильных групп – хемосорбционными методами, фенольных гидроксильных групп – спектрофотометрическим Δε-методом [10]. Абсолютная погрешность определения карбоксильных групп не превышает 0.1, фенольных и карбонильных – 0.2%, метоксильных – 1%.

ИК-спектры лигнинов записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре IR Prestige 21 («Shimadzu», Япония) относительно воздуха: приставка NPRO MIRacle с призмой ZnSe («Pike», США), диапазон – 4000–600 см⁻¹, разрешение – 4 см⁻¹, число сканирований – 128, функция апподизации SqrTriangle. Для исследования изменения функциональной природы рассчитаны величины относительной оптической плотности K полос поглощения лигнина по формуле:

$$K = \frac{D_v}{D_{st}}, \quad (1)$$

где D_v , D_{st} – оптическая плотность характеристической полосы поглощения и стандарта, определенных относительно базовой линии.

Молекулярно-массовые характеристики определены методом эксклюзионной ВЭЖХ: хроматографическая система LC-20 («Shimadzu», Япония), колонка MCX (8×300 мм, PSS, Германия), элюент – 0.1 М водный раствор NaOH, изократический режим – 1 мл/мин, детектирование при длине волны 280 нм. Для калибровки использовали узкодисперсные стандартные образцы полистиролсульфонатов натрия.

Методом прямого спектрофотометрического титрования в термостатируемой при 25 °С ячейке в атмосфере азота дифференцированно определены константы кислотной ионизации трех основных типов фенольных структурных единиц лигнина в водной среде [11]. Величины pK_a рассчитаны методом регрессионного анализа, заключающегося в представлении кривой титрования как суммы нескольких кривых, соответствующих ионизации фенольных гидроксильных групп различных структур лигнина. Стандартное отклонение величин pK_a не превышает 0.2 ед.

$$D = D_a + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta D_i}{\epsilon_i + 10^{pK_{ai} - pH}} \quad (2)$$

где ΔD_i – изменение оптической плотности, вызванное поглощением соответствующей фенольной структуры лигнина, D_a – оптическая плотность неионизированной формы лигнина.

Эффективный окислительный потенциал лигнинов определен методом косвенной оксредметрии в системе $K_3[Fe(CN)_6]$ (Ферри) – $K_4[Fe(CN)_6]$ (Ферро), соотношением $10^{-3}/10^{-5}M$, в среде 0.01M KOH при 25 °С в атмосфере азота [12]. Для измерения потенциала окислительно-восстановительной системы использовали иономер «Эксперт-001.1.01» («Эконикс-эксперт», Россия) и электродную систему, состоящую из платинового электрода ЭПВ-1СР-100 и вспомогательного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ («Гомельский ЗИП», Беларусь). Эффективный окислительный потенциал рассчитан по методике, основанной на псевдоравновесии между окислительно-восстановительной системой, исследуемым субстратом и начальными продуктами его окисления. Стандартное отклонение величин эффективного потенциала ϕ_{02}^* не превышает 5 мВ.

$$j_{02}^* = j^{нач} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ferri}^{нач}}{c_S - c_{Ferri}^{равн}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ferri}^{равн}}{c_S - c_{Ferri}^{равн}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{2c_{ArO}^{нач} - 4c_{Ferri}^{нач} + 4c_{Ferri}^{равн}}{c_{Ferri}^{нач} - c_{Ferri}^{равн}} + \frac{2.303RT}{2F} pH, \quad (3)$$

где $\phi^{нач}$ – начальный потенциал окислительно-восстановительной системы ферри-ферроцианид калия, мВ; $c_{Ferri}^{нач}$, $c_{Ferri}^{равн}$, $c_{ArO}^{нач}$ – начальная, равновесная концентрация феррицианида калия, фенольных гидроксильных групп лигнина моль/л; c_S – сумма начальных концентраций ферри- и ферроцианида калия, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/К·моль; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль.

Величины удельной электропроводности σ , компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* определены методом диэлектрической спектроскопии с помощью спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 (Германия) в диапазоне частот переменного электрического поля от 10^{-2} до 10^7 Гц при 25 °С [8].

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4)$$

где ϵ' – действительная часть, характеризует процессы поляризации в веществе, ϵ'' – мнимая часть ϵ^* , определяет диэлектрические потери, связанные с электропроводностью.

Обсуждение результатов

Образец диоксанлигнина был выделен из нижней прикорневой части древесины ели возрастом 70 лет в количестве 27% от его содержания в древесине. Малоизмененные лигнины характеризуются высокой реакционной способностью в редокс-процессах, поэтому их модификацию проводили при «мягких» условиях для получения препаратов с высоким выходом. Для исключения дополнительного окисления кислородом воздуха все выделенные лигнины высушивались под вакуумом над хлористым кальцием. Исследуемые образцы (исходный, восстановленный $NaBH_4$ и лигнины, выделенные после продувки кислородом в течение 0.5, 1, 2 и 4 ч) охарактеризованы данными элементного и функционального состава, которые представлены в таблице 1.

Полученные характеристики исходного образца лигнина сопоставимы с литературными данными [1]. Для образца восстановленного лигнина содержание карбонильных групп снизилось на 72 отн.%, а карбоксильных – изменилось незначительно из-за их устойчивости к действию $NaBH_4$ [10]. Для окисленных лигнинов содержание метоксильных групп снизилось на 23–30%, карбоксильных – на 29–57%, карбонильных – увеличилось на 6–12 отн.%. Различия в относительном содержании фенольных гидроксильных групп в модифицированных лигнинах составили 4–23 отн.%. При этом в зависимости от условий обработки наблюдается выраженное изменение содержания отдельных типов фенольных структур (рис. 1, табл. 2).

Таблица 1. Характеристики элементного и функционального состава лигнинов, %

Образец	Выход	Элементный состав			Функциональный состав				К	
		С	Н	О	ОН _{фен}	СО	СООН	ОСН ₃	1668	1714
Исходный	–	63.8	6.5	29.7	2.6	3.2	0.7	15.3	0.37	0.31
Восстанов- ленный	85	69.2	5.9	24.9	2.0	0.9	0.6	15.2	0.19	0.20
30 мин	88	65.6	4.7	29.7	2.7	3.4	0.5	11.8	0.39	0.33
1 ч	81	67.8	4.6	27.6	2.9	3.5	0.5	11.5	0.39	0.33
2 ч	73	67.3	5.2	27.5	2.8	3.8	0.4	10.8	0.45	0.40
4 ч	66	68.1	5.2	26.8	3.0	3.6	0.3	10.7	0.37	0.34

Во всех исследуемых образцах основными фенольными единицами являются структуры 1 без сопряженных карбонильных групп и конденсированные единицы 3. Для восстановленного образца наблюдается значительное снижение содержания структур 2 и 4 с сопряженной карбонильной группой. Окисленные лигнины характеризуются значительным увеличением относительного содержания структур 2.

Различия функциональной природы лигнинов были подтверждены независимым методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Все ИК-спектры характеризуются набором одних характеристических полос поглощения: при 3420 см⁻¹ вызванных валентными колебаниями О-Н-связей, вовлеченных в Н-связи; 2850 и 2940 см⁻¹ – валентными колебаниями С-Н-связей, 1714 и 1740 см⁻¹ – валентными колебаниями С=О связей в ацильных и карбоксильных группах, в диапазоне 1635–1690 см⁻¹ – валентными колебаниями С=О связей в хинонных структурах, 1505 и 1595 см⁻¹ – скелетными колебаниями ароматического кольца, 1462 и 1425 см⁻¹ – деформационными колебаниями С-Н связей в метильной, метиленовой группах и в ароматическом кольце, 1218 и 1270 см⁻¹ – колебаниями ароматических колец с сопряженными ОН-группами [13]. Для количественной оценки различий содержания карбонильных и хинонных групп рассчитаны величины относительных оптических плотностей с использованием внутреннего стандарта – полосы 1510 см⁻¹ (табл. 1). Для восстановленного образца лигнина наблюдается значительное снижение интенсивности поглощения карбонильных групп, при этом существенно изменяется форма спектра в области 1630–1750 см⁻¹ и исчезает характерное поглощение хинонных структур (рис. 2б). Окисленные лигнины характеризуются увеличением содержания С=О групп, величины К₁₇₁₄ оказываются выше, чем у исходного образца.

Важнейшей характеристикой полимера являются его макромолекулярные свойства, представленные в таблице 3. В связи с тем, что редокс-процессы при повышенных температурах приводят к деструкции полимера, модификации проводились при 25 °С. Окисленные образцы характеризуются повышенными значениями молекулярных масс, что показывает преобладание конденсационных процессов. Кроме того, высокий выход модифицированных лигнинов относительно исходного препарата (до 88%) свидетельствует о незначительных эффектах деструкции полимера при данных условиях обработок.

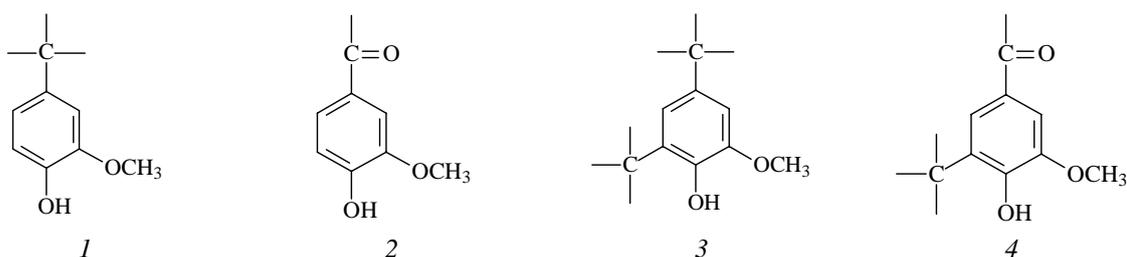


Рис. 1. Основные типы фенольных структур лигнина

Таблица 2. Содержание основных типов фенольных структур лигнина

Лигнин	Содержание, %			
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Исходный	1.26	0.18	1.03	0.13
Восстановленный	1.10	0.07	0.79	0.04
30 мин	1.31	0.28	0.98	0.13
1 ч	1.41	0.29	1.05	0.15
2 ч	1.50	0.26	0.90	0.14
4 ч	1.59	0.31	0.96	0.14

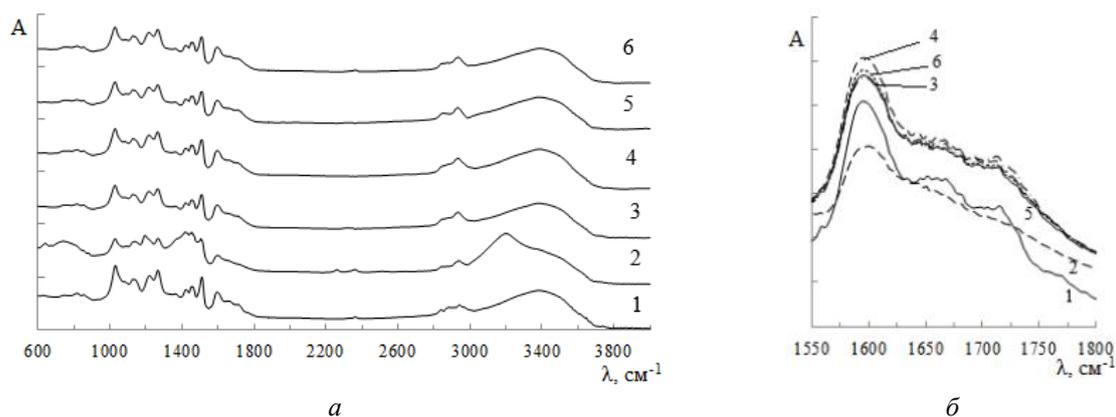


Рис. 2. ИК-спектры образцов лигнина (а) и их фрагмент (б) (1 – исходный, 2 – восстановленный, 3–6 – после обработки кислородом 30 мин, 1, 2 и 4 ч)

Окисление лигнина кислородом в щелочной среде сопровождается возникновением анион-радикалов O_2^- , гидроксильных и пероксидных радикалов, синглетного кислорода и цепными реакциями с их участием. Образование феноксильных радикалов может привести к их сочетанию и вызвать конденсационные процессы, например, по хинонметидному механизму. При низких температурах окислительные процессы не приводят к разрушению ароматических структур, углерод-углеродных связей пропановой цепи [14–17]. Данные функционального состава и макромолекулярных свойств лигнинов показывают, что при используемых условиях обработок происходят реакции деметоксилирования, декарбокислирования и конденсационные процессы.

Выраженные изменения реакционных свойств при введении в структуру сопряженной карбонильной группы показаны на примере модельных соединений лигнина (табл. 3). Наличие сопряженной с бензольным кольцом электроноакцепторной карбонильной группы за счет (-M)- и (-I)-эффектов приводит к снижению электронной плотности на атоме кислорода фенольной гидроксильной группы, что снижает энергию O-H связи и, как следствие, увеличивает протолитические свойства. Меньшая электронная плотность обуславливает значительное снижение редокс-свойств. Различия величин pK_a мономерных фенолов составляет 2.4–2.6 ед., для φ_{02}^* – 127–140 мВ [1].

Для характеристики кислотно-основных свойств лигнина дифференцированно определены величины pK_a основных типов фенольных структур. Структуры с сопряженной с бензольным кольцом карбонильной группой (рис. 1, тип 2 и 4) имеют наибольшую реакционную способность в протолитических взаимодействиях и ионизируются в первую очередь. Структуры 1 типа имеют в *para*-положении к фенольной гидроксильной группе углеводородные заместители или спиртовые гидроксильные группы. Наибольшими pK_a обладают конденсированные структуры 3 типа с углеродным заместителем в 5-м положении бензольного кольца без сопряженной карбонильной группы за счет проявления факторов, связанных с полимерной природой лигнина.

Восстановленный образец лигнина характеризуется меньшими значениями pK_a фенольных структур, различия оказываются статистически значимыми. Это вызвано наименьшим содержанием структур I типа, что приводит к снижению действия электростатических факторов. Для других образцов модифицированных лигнинов изменение величин pK_a оказалось менее выраженным. Метоксильная группа в 3-м положении бензольного кольца, обладающая (+)M- и (-)I- эффектами, проявляет электронодонорные свойства и незначительно увеличивает электронную плотность на атоме кислорода фенольной группы [18]. В результате, значительное снижение содержания метоксильных групп не приводит к существенным изменениям величин pK_a .

Наиболее чувствительным параметром реакционной способности к изменению функциональной природы лигнинов является эффективный окислительный потенциал. Снижение содержания карбонильных групп увеличивает реакционную способность восстановленного лигнина в редокс-взаимодействиях (значения φ_{02}^* оказываются выше на 24 мВ). Лигнины, выделенные после обработки кислородом, характеризуются повышенным содержанием карбонильных групп. Кроме того, увеличение φ_{02}^* вызвано снижением доступности реакционных центров за счет конденсационных процессов.

Рассмотрим влияние функциональной природы на электрофизические свойства лигнина. При взаимодействии с электрическим полем происходит дипольная, атомная и электронная поляризация, при этом различия в дипольных моментах обуславливают дисперсию поляризации в переменных электрических полях. Частотные зависимости параметров σ , ϵ' и ϵ'' модельных соединений и лигнина показаны на рисунке 3.

Таблица 3. Макромолекулярные и реакционные свойства лигнинов

Образец	Макромолекулярные			Кислотно-основные			Редокс-свойства $\varphi_{0.2}^*$, мВ
	M_n , кДа	M_w , кДа	M_w/M_n	$pK_{a(2,4)}$	$pK_{a(1)}$	$pK_{a(3)}$	
Исходный	1.9	7.2	3.82	7.8	10.0	11.5	830
Восстановленный	2.2	7.7	3.50	7.1	9.2	11.1	806
30 мин	2.8	8.5	3.04	7.7	9.9	11.4	834
1 ч	2.7	8.5	3.12	7.6	9.7	11.6	836
2 ч	2.9	8.7	3.04	7.9	10.1	11.7	838
4 ч	2.5	7.8	3.12	7.8	9.7	11.9	840
Гваякол	—			10.0			770
Ванилиновый спирт	—			9.8			757
Ванилин	—			7.4			897

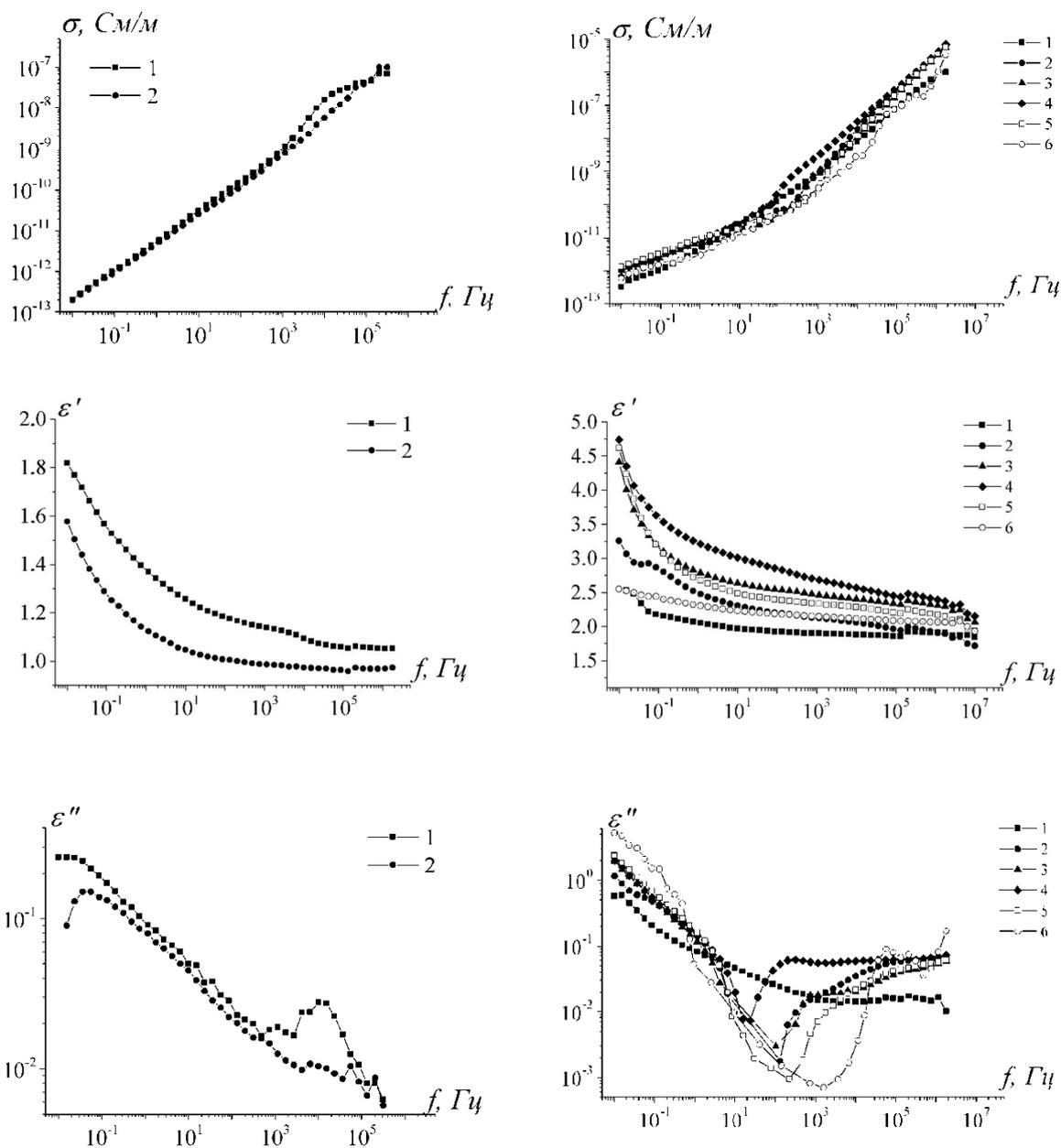


Рис. 3. Частотные зависимости σ , ϵ' и ϵ'' модельных соединений лигнина (1 – ванилиновый спирт, 2 – ванилин) и ϵ' модифицированных препаратов диоксанлигнина ели (1 – 4 ч, 2 – 30 мин, 3 – 1 ч, 4 – 2 ч, 5 – исходный, 6 – восстановленный образец)

Сопоставление частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости модельных соединений показывает, что наибольшие различия проявляются в области низких и высоких частот, где для ванилинового спирта наблюдаются большие значения ϵ' и ϵ'' . Наличие сопряженной карбонильной группы в молекуле ванилина с высокой энергией связи (708 кДж/моль) приводит к снижению интенсивности поляризации, характеризуемой величиной ϵ' при $f < 1$ Гц. Для ванилина характерны меньшие значения диэлектрических потерь ϵ'' при f от 10^3 до 10^5 Гц, за счет перераспределения электронной плотности в ароматическом кольце, что, в конечном итоге, обуславливает меньшие значения удельной электропроводности σ .

Для исследуемых лигнинов наблюдается выраженная частотная зависимость $\sigma(f)$. Наибольшие различия значений σ проявляются в области низких и средних частот, что вызвано изменением интенсивности поляризации функциональных групп [19]. С целью оценки влияния функциональной природы на электрофизические свойства лигнинов по данным зависимостей $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ в структуре лигнинов были дифференцированно выделены релаксаторы (отдельные заряды или системы зарядов, которые изменяют свое положение в пространстве под действием электрического поля) [20]. Значения $\epsilon' > 1$ в исследуемом диапазоне частот, что свидетельствует о поляризации различных типов электронных и дипольных релаксаторов. По данным зависимостей $\epsilon''(f)$ в высокочастотной области при $f > 10^4$ Гц наблюдается электронная поляризация π -электронов ароматических колец лигнина. Дипольная поляризация функциональных групп проявляется в области низких и средних частот: гидроксильных в диапазоне 10–10⁴ Гц, метоксильных и карбонильных при $f < 1$ Гц [21–23].

Существенные изменения величин ϵ' наблюдаются при $f < 1$ Гц, что обусловлено различным содержанием карбонильных и метоксильных групп. Различия величин ϵ' в диапазоне частот от 10 до 10⁷ Гц составляют около 0.5 ед., а в высокочастотной области изменения оказываются минимальны. На зависимостях $\epsilon''(f)$ отличия отмечены в области средних частот, что обусловлено изменением поляризации гидроксильных групп, за счет их различной вовлеченности в образование Н-связей. В целом, различия величин σ исходного и модифицированных лигнинов не носят принципиального характера. Изменение содержания карбонильных и метоксильных групп, поляризуемых при низких частотах, в конечном итоге, не приводит к значительным различиям электропроводности. В связи с этим для использования лигнинов в качестве материала электрических конденсаторов, работающих в широком диапазоне частот переменного электрического поля от 10 до 10⁷ Гц, не потребуется проведения дополнительных стадий фракционирования и функционализации, что может значительно упростить использование полимера.

Выводы

Показана взаимосвязь функциональной природы (изменения содержания карбонильных и метоксильных групп), реакционных (кислотно-основных и окислительно-восстановительных) и диэлектрических свойств малоизмененных лигнинов. Увеличение содержания карбонильных групп обуславливает значительное снижение редокс-свойств фенольных структур лигнина. Установлено, что различия в содержании карбонильных и метоксильных групп приводят к изменениям значений действительной части комплексной диэлектрической проницаемости в низкочастотной области при $f < 1$ Гц. Это позволит использовать фракции лигнина с различным содержанием карбонильных и метоксильных групп как материал электрических конденсаторов, например, в качестве наполнителя в пленочных конденсаторах на основе полистирола.

Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему преподавателю кафедры общей физики САФУ А.С. Волкову.

Финансирование

Исследования проведены в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН ФНИ 2022–2024 гг. (тема № 122011700252-1) с использованием оборудования ЦКП НО КТ РФ-Арктика (ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М., 2010. 492 с.
2. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110, no. 6. Pp. 3552–3599. DOI: 10.1021/cr900354u.
3. Bertella S., Luterbacher J.S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials // *Trends in Chemistry*. 2020. Vol. 2, no. 5. Pp. 440–453. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.03.001.
4. Park J.H., Rana H.H., Lee J.Y., Park H.S. Renewable flexible supercapacitors based on all-lignin-based hydrogel electrolytes and nanofiber electrodes // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7, no. 28. Pp. 16962–16968. DOI: 10.1039/C9TA03519B.
5. Gindl-Altmutter W., Fürst C., Mahendran A., Obersriebnig M., Emsenhuber G., Kluge M., Veigel S., Keckes J., Lieberner F. Electrically conductive kraft lignin-based carbon filler for polymers // *Carbon*. 2015. Vol. 89. Pp. 161–168. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.042.
6. Khan A., Nair V., Colmenares J.C., Gläser R. Lignin-based composite materials for photocatalysis and photovoltaics // *Topics in Current Chemistry (Z)*. 2018. Vol. 376. Article 20. DOI: 10.1007/s41061-018-0198-z.
7. Jha S., Bandyopadhyay S., Mehta S., Yen M., Chagouri T., Palmer E., Liang H. Data-Driven Predictive Electrochemical Behavior of Lignin-Based Supercapacitors via Machine Learning // *Energy Fuels*. 2022. Vol. 36, no. 2. Pp. 1052–1062. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03270.
8. Khviyuzov S., Bogolitsyn K., Volkov A., Kuposov G., Gusakova M. Features of frequency dependence of electrical conductivity and dielectric properties in lignins from conifers and deciduous trees // *Holzforschung*. 2020. Vol. 74, no. 12. Pp. 1113–1122. DOI: 10.1515/hf-2019-0149.
9. Pepper J.M., Wood P.D.S. The isolation of a representative lignin fraction from wood and straw meals // *Canadian Journal of Chemistry*. 1962. Vol. 40. Pp. 1026–1028. DOI: 10.1139/v62-153.
10. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975. 176 с.
11. Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Хвиузов С.С. Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина // *Химия растительного сырья*. 2007. №4. С. 45–52.
12. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S., Gusakova M.A., Pustynnaya M.A., Krasikova A.A. The differences between acid-base and redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous native lignins // *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52, no. 4. Pp. 1153–1164. DOI: 10.1007/s00226-018-1008-z.
13. Pandey K.K. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 71. Pp. 1969–1975.
14. Резников В.М. Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // *Химия древесины*. 1977. №3. С. 3–23.
15. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. С. 1029–1049.
16. More A., Elder T., Jiang Z. A review of lignin hydrogen peroxide oxidation chemistry with emphasis on aromatic aldehydes and acids // *Holzforschung*. 2021. Vol. 75, no. 9. Pp. 806–823. DOI: 10.1515/hf-2020-0165.
17. Евстигнеев Э.И., Чупка Э.И. Динамика образования супероксид-анион-радикалов и гидроксильных радикалов при окислении пирокатехина и лигнина кислородом // *Химия древесины*. 1990. №5. С. 27–35.
18. Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N.O. pKa-values of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin // *Wood Chemistry and Technology*. 2000. Vol. 20, no. 3. Pp. 277–305. DOI: 10.1080/02773810009349637.
19. Gracé M.P.F., Rudnitskaya A., Fernando A.C., Faria F.A.C., Evtuguin D.V., Gomes M.T.S.R., Oliveira J.A.B.P., Costa L.C. Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 76. Pp. 69–76. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.155.
20. Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // *Успехи физических наук*. 1998. Т. 168, №1. С. 29–54.
21. Боголицын К.Г., Хвиузов С.С., Волков А.С., Гусакова М.А. Широкополосная диэлектрическая спектроскопия лигнина // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93, №2. С. 307–312.
22. Volkov A.S., Kuposov G.D., Khviyuzov S.S. Features of the Temperature-Frequency Dependences of the Electrophysical Properties of Vanillin Alcohol as a Model Lignin Compound // *Chemical Physics*. 2021. Vol. 548. Article 111202. DOI: 10.1016/j.chemphys.2021.111202.
23. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S. Features of redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous lignins in the solid and liquid phase // *Polymer Bulletin*. 2023. Vol. 80, no. 1. Pp. 1001–1015. DOI: 10.1007/s00289-022-04323-x.

Поступила в редакцию 7 апреля 2023 г.

После переработки 24 мая 2023 г.

Принята к публикации 6 сентября 2023 г.

Khviyuzov S.S.^{1*}, *Bogolitsyn K.G.*^{1,2}, *Gusakova M.A.*¹ THE EFFECT OF FUNCTIONAL NATURE ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF SLIGHTLY ALTERED LIGNINS¹ *N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Nikolsky ave., 20, Arkhangelsk, 163020, Russia, khviyuzov.s@yandex.ru*² *Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia*

One of the promising directions of using lignins is the application of their electrophysical properties. They are caused by the presence of a multifunctional aromatic nature, a conjugation system and a high reactivity in redox interactions. The objects of the study were slightly altered dioxanlignin of spruce and modified samples with different contents of carbonyl and methoxyl groups. The interrelation of the functional nature, reactionary (acid-base and redox) and dielectric properties of lignins was shown in this work. The change in the content of carbonyl groups leads to significant differences in the redox properties of the natural polymer. The changes in the values of the effective oxidative potential of the phenolic structures of lignin were up to 24 mV. The values of the electrical conductivity and the components of the complex permittivity in the frequency range of the alternating electric field from 10^{-2} to 10^7 Hz were determined by dielectric spectroscopy. Certain types of relaxators in the structure of lignins were identified according to the frequency dependences of the components of the complex permittivity to assess the effect of the functional nature of the polymer. The change in the content of carbonyl and methoxyl groups affects the values of the real part of the complex permittivity at alternating electric field frequencies less than 1 Hz. This allows us to consider lignin as a promising material for the manufacture of broadband electrical capacitors.

Keywords: lignin, phenolic hydroxyl groups, acidity constants, effective oxidative potential, relaxators.

For citing: Khviyuzov S.S., Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 2, pp. 89–98. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240212818.

References

1. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V. *Fizicheskaya khimiya lignina*. [Physical chemistry of lignin]. Moscow, 2010, 492 p. (in Russ.).
2. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599. DOI: 10.1021/cr900354u.
3. Bertella S., Luterbacher J.S. *Trends in Chemistry*, 2020, vol. 2, no. 5, pp. 440–453. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.03.001.
4. Park J.H., Rana H.H., Lee J.Y., Park H.S. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, no. 28, pp. 16962–16968. DOI: 10.1039/C9TA03519B.
5. Gindl-Altmutter W., Fürst C., Mahendran A., Obersriebnig M., Emsenhuber G., Kluge M., Veigel S., Keckes J., Lieber F. *Carbon*, 2015, vol. 89, pp. 161–168. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.042.
6. Khan A., Nair V., Colmenares J.C., Gläser R. *Topics in Current Chemistry (Z)*, 2018, vol. 376, article 20. DOI: 10.1007/s41061-018-0198-z.
7. Jha S., Bandyopadhyay S., Mehta S., Yen M., Chagouri T., Palmer E., Liang H. *Energy Fuels*, 2022, vol. 36, no. 2, pp. 1052–1062. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03270.
8. Khviyuzov S., Bogolitsyn K., Volkov A., Kopusov G., Gusakova M. *Holzforchung*, 2020, vol. 74, no. 12, pp. 1113–1122. DOI: 10.1515/hf-2019-0149.
9. Pepper J.M., Wood P.D.S. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962, vol. 40, pp. 1026–1028. DOI: 10.1139/v62-153.
10. Zakis G.F., Mozheyko L.N., Telysheva G.M. *Metody opredeleniya funktsional'nykh grupp lignina*. [Methods for determining functional groups of lignin]. Riga, 1975, 176 p. (in Russ.).
11. Kosyakov D.S., Bogolitsyn K.G., Gorbova N.S., Khviyuzov S.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 4, pp. 45–52. (in Russ.).
12. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S., Gusakova M.A., Pustynnaya M.A., Krasikova A.A. *Wood Science and Technology*, 2018, vol. 52, no. 4, pp. 1153–1164. DOI: 10.1007/s00226-018-1008-z.
13. Pandey K.K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 71, pp. 1969–1975.
14. Reznikov V.M. *Khimiya drevesiny*, 1977, no. 3, pp. 3–23. (in Russ.).
15. Demin V.A., Shereshovets V.V., Monakov Yu.B. *Uspekhi khimii*, 1999, vol. 68, pp. 1029–1049. (in Russ.).
16. More A., Elder T., Jiang Z. *Holzforchung*, 2021, vol. 75, no. 9, pp. 806–823. DOI: 10.1515/hf-2020-0165.
17. Evstigneev E.I., Chupka E.I. *Khimiya drevesiny*, 1990, no. 5, pp. 27–35. (in Russ.).
18. Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N.O. *Wood Chemistry and Technology*, 2000, vol. 20, no. 3, pp. 277–305. DOI: 10.1080/02773810009349637.
19. Gracé M.P.F., Rudnitskaya A., Fernando A.C., Faria F.A.C., Evtuguin D.V., Gomes M.T.S.R., Oliveira J.A.B.P., Costa L.C. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 69–76. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.155.
20. Tonkonogov M.P. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1998, vol. 168, no. 1, pp. 29–54. (in Russ.).
21. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S., Volkov A.S., Gusakova M.A. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2019, vol. 93, no. 2, pp. 307–312. (in Russ.).
22. Volkov A.S., Kopusov G.D., Khviyuzov S.S. *Chemical Physics*, 2021, vol. 548, article 111202. DOI: 10.1016/j.chemphys.2021.111202.

* Corresponding author.

23. Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S. *Polymer Bulletin*, 2023, vol. 80, no. 1, pp. 1001–1015. DOI: 10.1007/s00289-022-04323-x.

Received April 7, 2023

Revised May 24, 2023

Accepted September 6, 2023

Сведения об авторах

Хвиюзов Сергей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, khviyuzov.s@yandex.ru

Боголицын Константин Григорьевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, k.bogolitsin@narfu.ru

Гусакова Мария Аркадьевна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, заведующая лабораторией, mariya_gusakova@mail.ru

Information about authors

Khviyuzov Sergey Sergeevich – Candidate of Chemical Sciences, senior researcher at the Laboratory of Chemistry of Plant Biopolymers, khviyuzov.s@yandex.ru

Bogolitsin Konstantin Grigorievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Chemistry of Plant Biopolymers, k.bogolitsin@narfu.ru

Gusakova Maria Arkadyevna – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher at the Laboratory of Chemistry of Plant Biopolymers, Head of the Laboratory, mariya_gusakova@mail.ru