



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005103892/04, 14.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.02.2005

(45) Опубликовано: 27.05.2006 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 186468 A1, 01.01.1966. SU 833979
A1, 30.05.1981. JP 8143587 A, 04.06.1991. US
5554596 A, 10.09.1996.

Адрес для переписки:

167982, г.Сыктывкар, ул. Коммунистическая,
28, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Л.Б.
Печерской

(72) Автор(ы):

Карманов Анатолий Петрович (RU),
Кочева Людмила Сергеевна (RU),
Борисенков Михаил Федорович (RU),
Загирова Светлана Витальевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО ЛИГНИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений и химии древесины, а именно к получению водорастворимого лигнина, биополимера растительного происхождения полифенольной природы. Способ получения водорастворимого лигнина включает обработку лигнинсодержащего сырья раствором щелочи, получение водорастворимого лигнина декатионированием. В качестве сырья используют диоксанлигнин, полученный из лигнинсодержащего природного

растительного материала. Обработку сырья щелочью проводят при комнатной температуре 15-25°C до полного растворения, водорастворимый лигнин получают настаиванием щелочного раствора лигнина с катионитом до pH=7 с последующей фильтрацией. Изобретение позволяет повысить растворимость лигнина, получать природные препараты лигнина, наиболее близкие по химической структуре и свойствам к нативному лигнину, и расширить область их применения.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07G 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005103892/04, 14.02.2005**

(24) Effective date for property rights: **14.02.2005**

(45) Date of publication: **27.05.2006 Bull. 15**

Mail address:

**167982, g.Syktvykar, ul. Kommunisticheskaja,
28, Institut biologii Komi NTs UrO RAN, L.B.
Pecherskoj**

(72) Inventor(s):

**Karmanov Anatolij Petrovich (RU),
Kocheva Ljudmila Sergeevna (RU),
Borisenkov Mikhail Fedorovich (RU),
Zagirova Svetlana Vital'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut biologii Komi nauchnogo tsentra
Ural'skogo otdelenija Rossijskoj akademii
nauk (RU)**

(54) METHOD FOR PREPARING WATER-SOLUBLE LIGNIN

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of high-molecular compounds, wood chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing water-soluble lignin representing a biopolymer of polyphenol structure and vegetable origin. Method for preparing water-soluble lignin involves treatment of the lignin-containing raw with alkali solution, and water-soluble lignin is prepared by decationization. Dioxane-lignin is used as raw prepared from lignin-containing natural vegetable material. Raw is treated with

alkali at the room temperature (15-25°C) up to the complete dissolving and water-soluble lignin is prepared by infusion of lignin alkaline solution with cation-exchange resin up to pH = 7 followed by filtration. Invention provides enhancing the solubility of lignin, preparing lignin natural preparations showing the most relation to native lignin by chemical structure, and expanding a branch of their using.

EFFECT: improved preparing method.

7 ex

Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений и химии древесины, а именно к получению водорастворимого лигнина.

Лигнин относится к биополимерам растительного происхождения полифенольной природы и является одним из основных компонентов растительной ткани практически всех наземных растений. Содержание лигнина в древесине хвойных пород составляет 25-30, лиственных - 19-24, травянистых - 17-23%. Для некоторых растений содержание лигнина может достигать порядка 50%. По распространенности на Земле лигнин является вторым после целлюлозы биополимером растительного происхождения.

Лигнин является потенциальным источником биологически активных веществ с весьма разнообразным набором полезных свойств и может быть использован в медицине, ветеринарии, растениеводстве, косметологии (Опыт доклинического исследования на примере Олипифата /Под ред. В.А.Филова, А.М.Берковича. - СПб: НИКА, 2002. - 288 с.). Однако практическое применение лигнина в настоящее время весьма ограничено. Известны предложения по использованию технических лигнинов для получения удобрений, наполнителей кож и пластических масс, загустителей буровых растворов и некоторые другие. Наибольшее распространение получил лишь медицинский лигнин, или препарат "Полифепан" (Polyrherapanum) - неспецифический энтеросорбент (рег. №80/1211/3), который применяется при острых и хронических заболеваниях желудочно-кишечного тракта и экзогенных отравлениях. Ограниченное использование лигнина связано и с тем, что все известные препараты лигнины независимо от способа их получения: солянокислотный, сернокислотный, гидролизный (технический), медноаммиачный, спиртовые, щелочной, азотнокислотный, периодатный, биолигнин, диоксановый, феноллигнин, лигнин механического размола - в воде практически не растворимы (Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. - 710 с.). Получение водорастворимых форм лигнинов, особенно природных лигнинов, позволит резко расширить области практического применения этого уникального растительного биополимера и разработать на его основе новые перспективные к внедрению препараты, а также проводить фундаментальные научные исследования по изучению строения и свойств лигнинов.

Известен способ получения водорастворимого лигнина (Авт. св. СССР 186468, прототип), заключающийся в том, что сульфатный лигнин, выделенный путем насыщения черного щелока углекислым газом и обессмоленный с помощью соляной кислоты, растворяют в водной щелочи при 80-100°C и выдерживают при этой температуре не менее 20-30 мин, затем разбавляют водой до концентрации 0,1-3,0% (по лигнину), фильтруют, пропускают через колонку с катионитом для удаления золы и катионов, а также для гидратации лигнинов и получают водный раствор лигнина с рН 3,0-3,5. Добавив щелочь, можно довести рН раствора до 5,5-6,0.

К недостаткам прототипа следует отнести то, что в качестве исходного сырья используют сульфатный лигнин - отход сульфатного производства целлюлозы, относящийся к сильноизмененным техническим лигнинам, получаемый путем химических трансформаций лигноцеллюлозного сырья в жестких агрессивных условиях при повышенном давлении, высоких температурах, что требует специального технологического оборудования и больших энергозатрат. Поэтому сульфатный лигнин по химической структуре и свойствам отличается от нативного лигнина. Получаемый раствор лигнина имеет значение рН 3,0-3,5 или при добавлении щелочи - 5,5-6,0. Таким образом, растворы лигнина имеют кислую или слабокислую, а не нейтральную реакцию, что ограничивает области их практического применения. Обработку щелочью ведут при повышенной температуре 80-100°C. Для получения гидратированной (водорастворимой) формы лигнина используют метод пропускания щелочного раствора через колонку с катионитом, что создает ряд сложностей, связанных с регулированием протекания обменной реакции. Скорость пропускания раствора лигнина через колонку будет зависеть от особенностей предварительной подготовки колонки: плотности набивки, толщины и высоты слоя катионита, диаметра колонки. Водорастворимость полученных препаратов не

указывается. В работе (Ярополов Н.С., Тищенко Д.В. О получении и свойствах чисто водных растворов выделенных лигнинов. //Докл. Советско-финского симпозиума. - Л.: Изд-во ЛТА, 1968) авторы, ссылаясь на свою работу - Авт. свид. 186468, принятую нами за прототип, отмечают, что по указанному способу водонерастворимые лигнины полностью не
5 могут быть переведены в водные растворы. Это объяснимо высокой зольностью технических лигнинов, от которой полностью избавиться невозможно.

Задачей изобретения является разработка нового экономически выгодного способа получения природного препарата лигнина, полностью растворимого в воде.

Технический результат состоит в том, что способ позволяет повысить растворимость
10 лигнина, получать природные препараты лигнина, наиболее близкие по химической структуре и свойствам к нативному лигнину, и расширить область их применения.

Полученные заявляемым способом водорастворимые лигнины могут быть использованы в качестве антиоксидантов. Характерной чертой макромолекул лигнинов как антиоксидантов является наличие стабильных феноксильных радикалов, способных
15 тормозить или устранять свободнорадикальное окисление клеток организма, вступая в реакцию рекомбинации с продуктами превращения кислорода - свободными радикалами ($\cdot\text{HO}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot$), являющимися одной из основных причин возникновения развития патологических заболеваний, в том числе онкологических. Необходимым условием для эффективного проявления препаратом антиоксидантного действия является его
20 водорастворимость.

Технический результат достигается тем, что в качестве сырья используют диоксанлигнин, полученный из лигнинсодержащего природного растительного материала, который обрабатывают щелочью при температуре предпочтительно 15-25°C до полного
25 растворения, водорастворимый лигнин получают настаиванием щелочного раствора лигнина с катионитом до pH=7 с последующей фильтрацией.

Способ осуществляется следующим образом.

В качестве исходного лигнинсодержащего материала используются:

Хвойные породы древесины - лиственница *Larix sibirica*.

30 Лиственные породы древесины - рябина *Sorbus aucuparia*, акация *Robinia pseudoacacia*.

Травянистые растения - зрелые стебли (солома) овса *Avena sativa* L.; пшеницы *Triticum* sp. овсяницы луговой *Festuca pratensis* Huds.; амаранта *Amaranthus* sp..

По нашим данным содержание лигнина Комарова в среднем, %: лиственница - 31,2; рябина - 20,1; акация - 22,7; солома овсяная - 22,5; солома пшеничная - 22,0; солома овсяницы луговой - 18,9; стебли амаранта - 21,4. Содержание лигнина определяли по
35 методу Комарова, применяемому в химии древесины в качестве стандартной методики для количественного извлечения лигнина и соединений фенольной природы (Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы /Учебное пособие для вузов. - М.: Экология, 1991. - 320 с.).

Диоксанлигнины выделяли по известной методике (Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. //Canad. J. Chem., 1959. - V.37. - №8. - P.1241-1245), согласно которой измельченные и обессмоленные опилки обрабатывают водным диоксаном в присутствии HCl при температуре кипения. Выход диоксанлигнина составляет 20-30% от содержания лигнина в исходном растительном сырье. Очистку препарата проводили двукратным переосаждением
45 из диоксана в диэтиловый эфир. Высушивали методом лиофильной сушки.

Обессмоливание проводили экстрагированием измельченного воздушно-сухого сырья с размерами частиц 0,5-2,0 мм спиртобензольной смесью в соотношении сырье: спиртобензольная смесь = 1:2 в течение 6 часов. Затем проводили экстракцию холодной водой в течение 48 часов, после чего обрабатывали горячей водой в течение 3 часов.

Диоксанлигнин, полученный из лигнинсодержащего природного растительного
50 материала, переводили в водорастворимую форму путем обработки раствором щелочи при комнатной температуре 15-25°C (до полного растворения) с последующим взаимодействием с избытком катионообменной смолы методом настаивания при постоянном контроле pH до достижения значения pH=7. В итоге получали препарат

полностью растворимый в воде.

Для получения гидратированной (водорастворимой) формы лигнина можно использовать любой из катионитов, который обладает способностью к ионному обмену на катионы водорода. Выбор катионита не сказывается на конечной величине
5 антиоксидантной активности водорастворимого препарата лигнина. В качестве катионитов использовали катиониты КУ-1, КУ-2, вофатит КР, вофатит КРС.

Водорастворимость препаратов определяли визуально, о чем свидетельствуют:

- прозрачность раствора;
- отсутствие хлопьев, крупных взвешенных частиц и мути.

10 Оценку антиоксидантной активности (АОА) проводили методом кулонометрического титрования (Абдуллин И.Ф., Чернышева Н.Н., Зиятдинова Г.К., Лапин А.А. Способ определения интегральной антиоксидантной емкости продуктов питания и напитков // Заявка на патент РФ 2003132741/13 от 10.11.2003). Метод базируется на кулонометрическом титровании химических веществ электрогенерированными
15 соединениями брома (Br_3^- , Br_2 , Br^*). Количество электричества в кулонах, затрачиваемое на 100 г продукта, рассчитывали по формуле: $Q=(100I \times t)/V_{ал}$, где I - сила тока; t - время достижения конечной точки титрования; $V_{ал}$ - объем аликвотны.

Способ поясняется примерами.

20 Пример 1. Навеску диоксанлигнина лиственницы массой 1 г заливают 40 мл 0,1 н щелочи NaOH при комнатной температуре 15°C и выдерживают в течение 1 часа, затем добавляют 40 мл воды и 4 г катионообменной смолы КУ-2. Процесс осуществляют методом настаивания при перемешивании на магнитной мешалке и при постоянном контроле величины pH с помощью pH-метра до достижения pH=7. При достижении pH=7 смолу
25 отфильтровывают на бумажном фильтре «синяя лента». Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=45,8±2,4.

30 Пример 2. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при комнатной температуре 20 °С, в качестве исходного сырья используют диоксанлигнин рябины. Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=50,6±4,3.

35 Пример 3. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при комнатной температуре 25 °С, в качестве исходного сырья используют диоксанлигнин акации. Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=37,0±1,5.

40 Пример 4. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при комнатной температуре 18 °С, в качестве исходного сырья используют диоксанлигнин овса. Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=69,4±2,8.

45 Пример 5. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при комнатной температуре 20 °С, в качестве исходного сырья используют диоксанлигнин пшеницы. Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=61,3±2,1.

50 Пример 6. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при комнатной температуре 23 °С, в качестве исходного сырья используют диоксанлигнин овсяницы луговой. Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=41,5±2,8.

Пример 7. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при комнатной температуре
50 15 °С, в качестве исходного сырья используют диоксанлигнин амаранта. Получают прозрачный раствор лигнина, без осадка. Хлопья, крупные взвешенные частицы и муть отсутствуют. АОА=57,0±2,81.

Формула изобретения

Способ получения водорастворимого лигнина, включающий обработку лигнинсодержащего сырья раствором щелочи, получение водорастворимого лигнина декатионированием, отличающийся тем, что в качестве сырья используют диоксанлигнин, полученный из лигнинсодержащего природного растительного материала, обработку сырья щелочью проводят при комнатной температуре 15-25°C до полного растворения, водорастворимый лигнин получают настаиванием щелочного раствора лигнина с катионитом до рН 7 с последующей фильтрацией.

10

15

20

25

30

35

40

45

50