

30.10.85, Бюл. № 40 // Открытия. Изобретения. - 1985. - № 40. - С. 71 [3]. Вахтель В.Н., Николаева Г.В. Использование технического лигнина в качестве сорбента серебра из отработанных фоторастворов // Проблемы комплексного использования древесного сырья. - Рига, 1984 [4]. ГОСТ 4453 - 74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. [5]. Милованцев А. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1971. - 383 с. [6]. Рачинская В.Н., Рязанова Т.В. Структура, свойства и использование сорбентов на основе одубины коры лиственницы // Переработка растительного сырья и утилизации отходов: Сб. тр. КГТА. - Красноярск, 1994. - С. 213-219.

Поступила 20 июля 1995 г.

УДК. 547.992.3

*К.Г. БОГОЛИЦЫН, Л.В. МАЙЕР*

Архангельский государственный технический университет



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ ЛИСТВЕННОГО ЛИГНИНА В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Подтверждена возможность применения метода лазерной спектроскопии для определения гидродинамических размеров молекул лиственного сульфатного лигнина.

The possibility of using the method of laser spectroscopy for determination of hydrodynamic molecule sizes of hardwood sulfate lignin has been corroborated.

В большинстве технологических процессов, использующих технические лигнины и их модификации, применяют растворители различной химической природы, в том числе апротонные.

Согласно общепринятым представлениям, макромолекулы лигнина в растворах представляют собой полупроницаемые клубки. Так как любой препарат выделенного лигнина является совокупностью фракций с различной молекулярной массой и размерами, то процессы, происходящие при его растворении, будут суммарными, зависящими от вклада той или иной фракции.

Исследование растворов лигнинов транспортными методами позволяет выявить влияние молекулярной неоднородности препарата на процессы, протекающие при растворении. С использованием этих методов были определены значения гидродинамических размеров лиственного и хвойного сульфатного лигнинов (ЛСЛ и ХСЛ); методом лазерной спектроскопии измерены среднегидродинамические размеры (ГДР) молекул лиственного лигнина в различных растворителях и получены его термодинамические характеристики.

#### *Методическая часть*

Основной объект исследований – лиственный сульфатный лигнин, наименее изученный с точки зрения молекулярно-массовых характеристик и конформационных свойств. Растворы ЛСЛ в различных растворителях готовили путем растворения воздушно-сухих навесок. Среднемассовые молекулярные массы ЛСЛ и ХСЛ определяли на аналитической ультрацентрифуге методом неустановившегося равновесия и с помощью гель-фильтрации на сефадексе G-75, характеристическую вязкость – по методике [2]. При хроматографировании лигнинов и определении вязкости в растворитель вводили добавки низкомолекулярных электролитов для подавления полиэлектролитного эффекта [1].

Измерения ГДР молекул ЛСЛ осуществлены на установке оптического смешения в Институте ядерной физики (г. С.-Петербург). Источник излучения – гелий-неоновый лазер мощностью 50 МВт.

Тепловые эффекты растворения исходного ЛСЛ и его фракций измерены в Термохимическом центре Университета г. Лунда (Швеция) при помощи четырехканальной микрокалориметрической системы, каждый канал которой представляет двойной теплопроводящий калориметр [4]. Для регистрации теплового потока использовали 24 полупроводниковые термопары.

#### *Экспериментальная часть*

Среднегидродинамические размеры ЛСЛ определены в растворах наиболее часто применяемых на практике растворителей (диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), пиридин). Для исключения концентрационных эффектов измерения проводили в интервале концентраций 0,2...0,8 % с последующей графической экстраполяцией получаемой линейной зависимости. Для обеспыливания растворы ЛСЛ центрифугировали в течение 1 ч. Спектры рассеяния снимали в различных частотных диапазонах (5 000 и 20 000 Гц) и накапливали несколько раз. Спектр на частоте 20 000 Гц характеризует весь образец, на 5 000 Гц дает более достоверную информацию о фракции крупных частиц. Математическая обработка спектров для всех растворителей дала бимодальное распределение, адекватное молекулярно-массовому распределению при хроматографическом анализе (рис. 1).

Отмечены две фракции молекул с размерами 1...15 и 15...90 нм. Незначительную долю частиц (крупнее 90 нм) можно отнести, по нашему мнению, к грубодисперсным агрегатам.

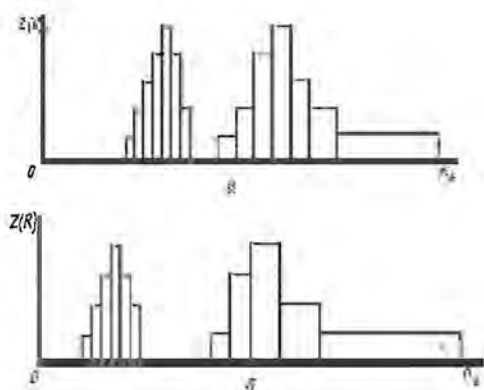


Рис. 1. Распределение ГДР для частиц ЛСЛ в ДМСО с добавками на частоте 5 000 (а) и 20 000 Гц (б)

Анализируя представленные в табл.1 результаты, необходимо отметить незначительное расхождение размеров мелкой фракции на частоте 20 000 Гц для всех растворителей, что, вероятно, объясняется плотной упаковкой мелких частиц, невозможностью проникновения растворителя внутрь, т. е. практическим отсутствием взаимодействия полимер – растворитель. Для фракции крупных частиц значение ГДР в ДМСО больше, чем в остальных растворителях, причем отмеченный эффект полиэлектролитного набухания подавляется введением в ДМСО добавок.

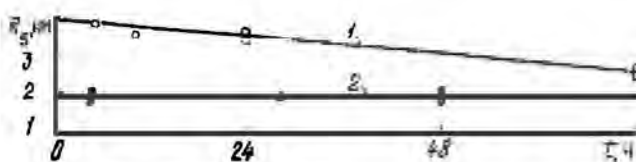


Рис. 2. Зависимость ГДР частиц ЛСЛ от времени приготовления раствора  $\tau$  на частоте 5 000 (1) и 20 000 Гц (2)

Изменение ГДР лигнина в зависимости от времени приготовления раствора подтверждает более существенный вклад в процессы растворения фракции крупных частиц (рис. 2). Так, результаты, полученные на частоте 20 000 Гц (усредненный образец), показывают фактическую независимость ГДР от времени. На частоте 5 000 Гц, характеризующей фракцию крупных молекул, заметна тенденция к уменьшению размера частиц с течением времени.

Зависимости приведенной вязкости фракций ЛСЛ в ДМСО имеют характерные отклонения от линейности в области низких концентраций, что является следствием полиэлектролитного набухания макромолекул в полярных растворителях. Введение в растворитель добавок низкомолекулярных электролитов существенно уменьшает влияние этого явления.

Таблица 1  
Гидродинамические радиусы ЛСЛ в различных органических растворителях

Растворитель	Гидродинамический радиус частиц, нм			
	мелких (1...15 нм)		крупных (15...90 нм)	
	20 000 Гц	5 000 Гц	20 000 Гц	5 000 Гц
ДМСО	2,90	14,0	63,0	113,0
ДМСО с добавками	2,24	12,3	30,0	72,0
ДМФА	2,00	5,8	40,0	81,0
Пиридин	-	10,9	30,3	94,5

Таблица 2  
Коэффициенты уравнения Марка – Хаувинка

Образцы	$\alpha$	$K$
Лигнин:		
ХСЛ	0,3233 / 0,0373	0,00370 / 0,07270
ЛСЛ	0,6916 / 0,6621	0,00009 / 0,00012
Гипотетическая модель:		
сфера Эйнштейна	0	-
непротекаемый клубок	0,5...0,8	-

Примечание. В числителе приведены данные образцов, растворенных в ДМСО, в знаменателе – в ДМСО с добавками.

Логарифмические зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы носят линейный характер (рис. 3). В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения Марка – Хаувинка для сульфатных лигнинов. Анализируя значения коэффициентов набухания, можно отметить, что изменение ионной силы раствора путем введения добавок солей уменьшает полиэлектrolитное набухание молекул ХСЛ в 10 раз и приводит их форму к конформации макромолекулярного клубка. Макромолекулы ЛСЛ обладают большей склонностью к "разворачиванию" цепи в полярном органическом растворителе, их эффективный гидродинамический объем превышает собственный объем молекулы, а размеры его макромолекулярного клубка значительно больше размеров жесткой сферы. Эффективные радиусы макромолекул  $r_{\eta}$ , рассчитанные для сферы Эйнштейна, в зависимости от среднемассовой молекулярной массы  $M_w$  для ХСЛ изменяются от 4,82 до 1,30 нм, для ЛСЛ – от 3,81 до 1,90 нм (что соответствует данным о размерах мелкой фракции, полученным методом лазерной спектроскопии) и не могут характеризовать весь образец в целом.

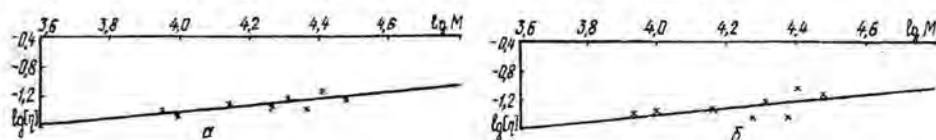


Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости  $\eta$  от молекулярной массы для частиц ЛСЛ в ДМСО (а) и ДМСО с добавками (б)

Многие гидродинамические характеристики природных полимеров могут быть рассчитаны с помощью универсальных постоянных Флори – Хаггинса, по экспериментально полученным значениям молекулярной массы, характеристической вязкости, коэффициентов седиментации или диффузии. Графическое выражение зависимостей ряда этих параметров от молекулярной массы (ММ) приведены на рис. 4, 5. Согласно [3], в идеальном растворителе зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи  $(\bar{h})_{ij}^{V_2}$  от ММ линейна, в неидеальном – кривая загибается вверх, по величине отклонения можно судить о коэффициенте линейного расширения клубка. Очевидно, в нашем случае ДМСО является более подходящим растворителем для ХСЛ. Для листовенного лигнина эта зависимость имеет вид кривой, загнутой вверх. Влияние фракционного состава на процессы ассоциации и сольватации у ЛСЛ, вероятно, более значительно, чем у ХСЛ.

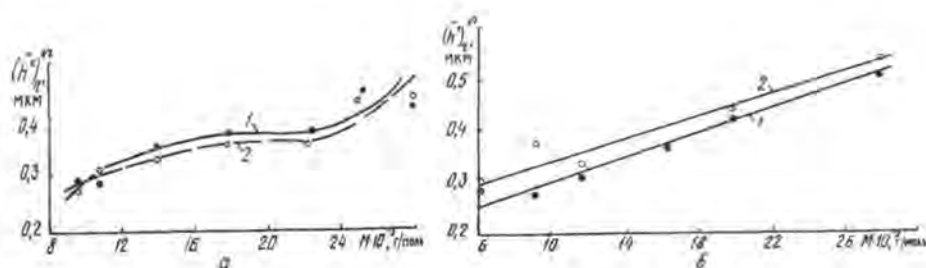


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи  $h^2$  от молекулярной массы  $M$  для частиц ЛСЛ (а) и ХСЛ (б):  
1 – ДМСО; 2 – ДМСО с добавками

При анализе графика зависимости степени свернутости цепи от ММ (рис.5, б) можно заметить, что для ХСЛ она имеет вид гиперболы. В случае неподавленного полиэлектролитного эффекта (кривая 3) гиперболическая зависимость выходит на прямую при  $M = 11\ 000$ , в случае ДМСО с добавками (кривая 4) – при  $M > 14\ 000$ . Для ЛСЛ эта же зависимость имеет вид параболы с расхождением значений для ДМСО (кривая 1) и ДМСО с добавками (кривая 2) при значениях ММ от 12 000 до 25 000, т. е. почти во всей области определяемых ММ.

Причиной аномального поведения лигнинных полимеров в растворах являются процессы ассоциации и сольватации, приводящие к появлению в системе полимер – растворитель образований различной степени устойчивости, размеров, ММ. Полидисперсность, присутствующая большинству природных и технических лигнинов, усиливает эти процессы.

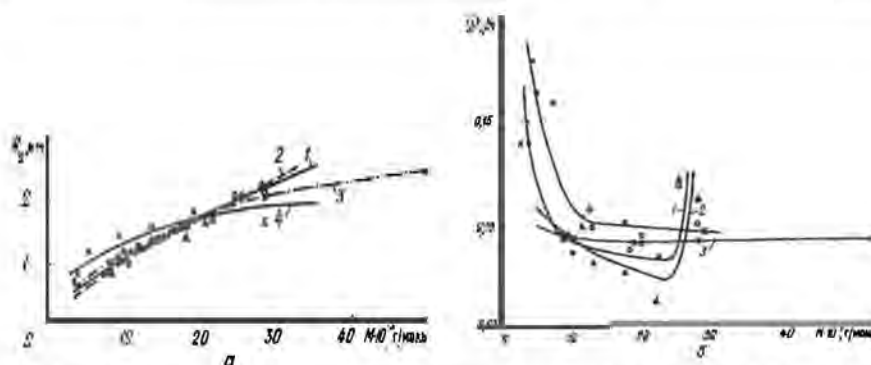


Рис. 5. Зависимость среднегидродинамического радиуса (а) и свернутости цепи (б) от молекулярной массы для частиц ЛСЛ (1, 2) и ХСЛ (3, 4) в ДМСО (1, 3) и ДМСО с добавками (2, 4)

Рассмотрим это на примере исходного ЛСЛ, его высокомолекулярной фракции 6 и низкомолекулярной фракции 8 (табл.3).

Таблица 3

Характеристика ЛСЛ и его фракций

Образец	Средне-массовая молекулярная масса	Содержание функциональных групп, мг-экв/г		
		метоксильных	карбоксильных	карбонильных
Исходный ЛСЛ	20 300	16,580	2,711	2,834
Фракция 6	27 400	16,600	2,669	2,684
Фракция 8	7 300	16,330	2,813	3,335

Изучение тепловых эффектов растворения с помощью микрокалориметрической системы, разработанной проф. Ингемаром Вадсе (Швеция), позволило нам выявить ряд особенностей в поведении исследуемых образцов лигнина в ДМСО.

При проведении эксперимента растворитель (ДМСО) в количестве 2,7 мл помещали в реакционную ячейку (рабочий объем 3,0 мл), куда через шприц Гамильтона вводили раствор лигнина при непрерывном перемешивании. Время введения пробы и ее объем регистрировали микропроцессором, который также использовали для интегрирования кривых титрования.

Для исходного образца и фракции 8 отмечен экзотермический (рис. 6, а и б) эффект, который уменьшается с увеличением концентрации лигнина  $C_L$  в реакционной ячейке и описывается зависимостью вида

$$-\Delta H_p^\infty = a - \nu C_L,$$

где  $-\Delta H_p^\infty$  – энтальпия разведения.

У фракции 6 (рис. 6, в) для разбавленных растворов (первые две инъекции) обнаружен эндотермический эффект, который по мере возрастания концентрации лигнина переходит в экзотермический. Как

следует из физикохимии полимеров [2], наличие отрицательных значений теплот растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов связано с изменением (сжатием) свободных объемов конформеров.

По-видимому, в нашем случае, в силу особенностей функциональной и надмолекулярной природы технического лигнина (исходный ЛСЛ и фракция 8) агрегация обусловлена значительными энергиями взаимодействия полимера с растворителем, частичным проникновением последнего в глобулы лигнина и образованием устойчивых ассоциатов (экзотермический эффект).

Для высокомолекулярной фракции 6 (рис. 6, в) имеет место первоначальное увеличение объема рыхлых макромолекулярных клубков лигнина за счет перехода внутрь сферы молекул растворителя (эндотермический эффект).

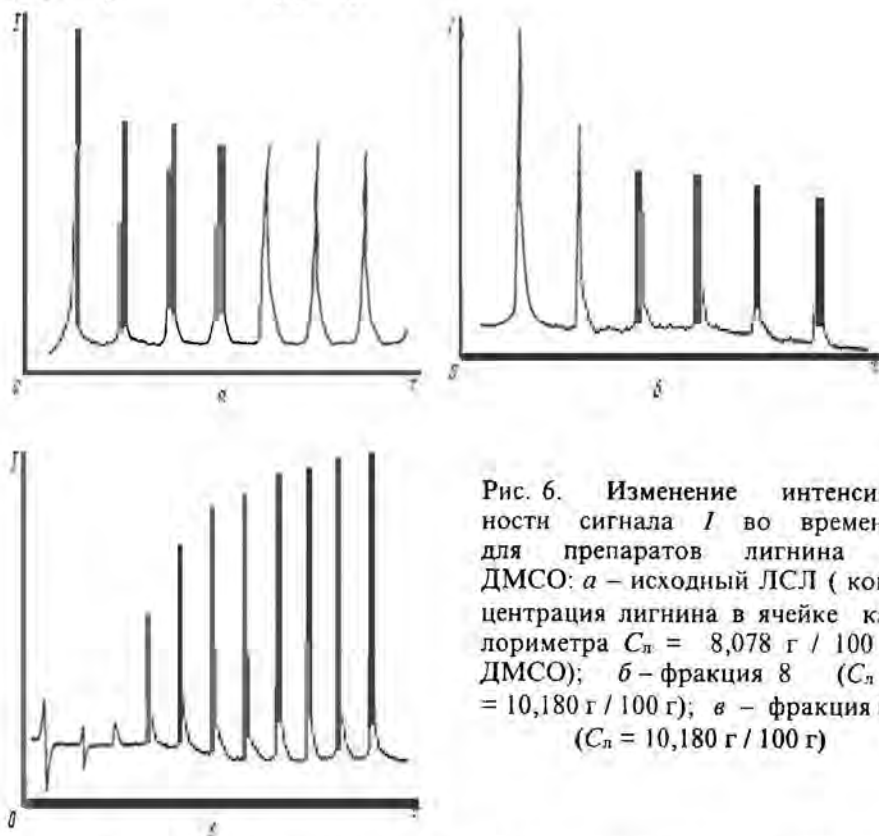
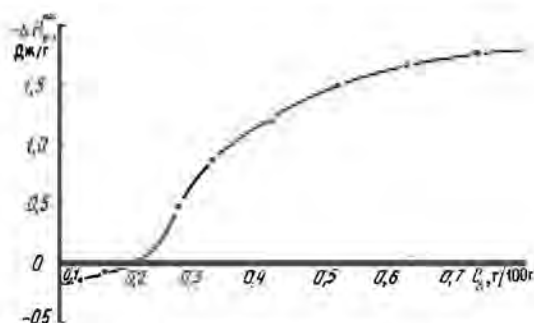


Рис. 6. Изменение интенсивности сигнала  $I$  во времени для препаратов лигнина в ДМСО: а – исходный ЛСЛ (концентрация лигнина в ячейке калориметра  $C_{\text{л}} = 8,078 \text{ г} / 100 \text{ г}$  ДМСО); б – фракция 8 ( $C_{\text{л}} = 10,180 \text{ г} / 100 \text{ г}$ ); в – фракция 6 ( $C_{\text{л}} = 10,180 \text{ г} / 100 \text{ г}$ )

Возрастание концентрации полимера в системе влечет за собой усиление энергии взаимодействия полимер – полимер. Следствием конкурирующего действия сил полимер – полимер и полимер – растворитель является последующая агрегация в реакционной системе с разрушением рыхлой первоначальной надмолекулярной структуры и образованием более устойчивых структур меньших размеров (экзотермический эффект). Экзотермический эффект растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов должен возрастать с увеличением ММ полимера [2]. Анализ величин

Рис. 7. Зависимость энтальпии разведения  $-\Delta H_{\text{р}}^{\circ}$  от  $C_{\text{л}}$  в растворе для фракции 6



энтальпии разведения лигнина в ДМСО свидетельствует о том, что при формировании структуры растворов имеет место, по-видимому, не только дезагрегация первоначальных неустойчивых образований, но и существенное уплотнение структуры макромолекулярных клубков лигнина, соответствующих конформации ограниченно проницаемых сфер.

#### Выводы

1. Молекулы ЛСЛ в полярных растворителях имеют конформацию ограниченно проницаемых макромолекулярных клубков.
2. Фракции с различной ММ в растворах обладают различными конформационными свойствами. Нестабильность поведения растворов технических лигнинов обусловлена их широкой полидисперсностью; основной вклад в аномальные процессы, протекающие при растворении, вносят высокомолекулярные фракции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Нефедов П.П., Лавренко П.И. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. - Л.: Химия, 1979. - 232 с. [2]. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 554 с. [3]. Цветков В.Н., Эскин В.Н., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. - М.: Наука, 1964. - 720 с. [4]. Suurkuusk I., Wadso I. Multichannel microcalorimetry system // *Chemica Scripta*. - 1982. - Vol. 20. - P. 155 - 163.

Поступила 4 января 1996 г.