

УДК 634.0.861.16

М. А. Зильбергейт, Т. В. Корнейчик, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

9. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УКСУСНОКИСЛЫХ ЛИГНИНОВ¹

Молекулярная масса и характер функции распределения по молекулярным массам являются одними из важнейших физико-химических характеристик препаратов лигнина.

Молекулярные массы и ММР уксуснокислых лигнинов (УКЛ) определяли гель-хроматографией на сефадексе G-50 (рис. 1, 2). Элюентом служил 0,1 М раствор LiCl в ДМСО. Для расчета молекулярных масс использована зависимость, полученная в работе [2].

Как следует из табл. 1, среднемолекулярная масса уксуснокислых лигнинов древесины лиственных и хвойных пород колеблется в довольно широких пределах — от 1900 до 5480. Эти значения ниже соответствующих значений для диоксанлигнина сосны (ДЛС) и промышленного сульфатного лигнина (ПСЛ). Еще больше различаются значения среднечисловой молекулярной массы. Среднечисловая молекулярная масса УКЛ в 5—8 раз меньше, чем для сульфатного и диоксанлигнина. Эти данные подтверждены при измерении среднечисловой молекулярной массы методом изотермической дистилляции на приборе «Микромоль». Для ряда образцов лигнина нами получены значения среднечисловой молекулярной массы 120—240. Следовательно, в препаратах УКЛ содержится значительное количество низкомолекулярных фракций. Соответственно, большинство препаратов УКЛ характеризуется высокой степенью полидисперсности, равной 7—12, в то время

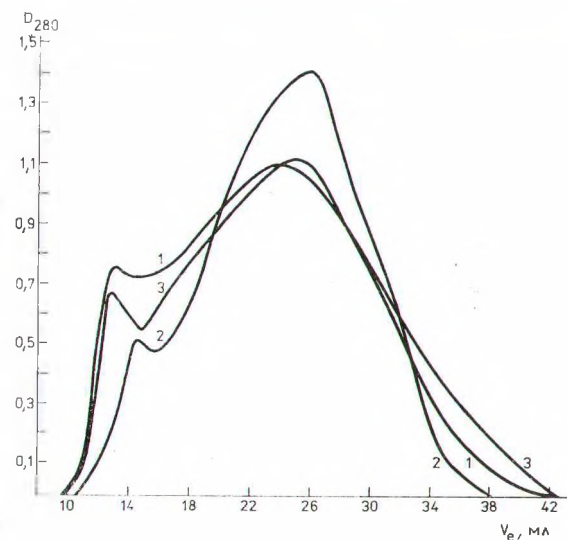
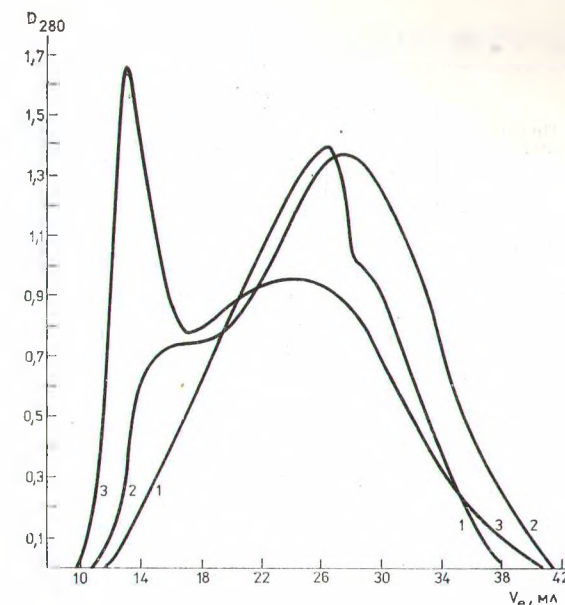


Рис. 1. Гель-хроматограммы препаратов ЛО-60 (1), ЛО-75 (2), ЛО-90 (3).

¹ Сообщение 8 см. [1].

Рис. 2. Гель-хроматограммы препаратов ЛС-60 (1), ЛС-75 (2), ЛС-90 (3).



как степень полидисперсности диоксанлигнина составляет 5,62, а сульфатного лигнина 3,26. Высокие значения степени полидисперсности и низкие значения среднечисловой молекулярной массы могут быть объяснены, с одной стороны, невысокой интенсивностью конденсационных процессов в твердой фазе, а с другой — протеканием вторичных реакций деструкции лигнина, перешедшего в раствор.

Как показывают результаты обработки интегральных кривых молекулярно-массового распределения (табл. 2), распределение по молекулярным массам лиственных лигнинов практически не зависит от концентрации варочного реагента. Доля фракций с молекулярной массой до 3000 составляет 0,66—0,77, с молекулярной массой 3000—8000 приблизительно 0,22 и с массой более 8000 0,10—0,15. В случае хвойных УКЛ, полученных варкой с 90%-ной уксусной кислотой, доля низкомолекулярной фракции снижается с 0,66 до 0,58 для ели и с 0,77 до 0,56 для сосны. Доля фракций с молекулярной массой 3000—8000

Таблица 1

СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ И СТЕПЕНИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПРЕПАРАТОВ УКЛ, ДИОКСАНИЛГИНИНА И СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА*

Препарат лигнина	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	$n = \bar{M}_w / \bar{M}_n$
ЛО-60	560	3900	13690	6,98
ЛО-75	587	2300	6100	3,99
ЛО-90	336	3700	13900	10,80
ЛБ-60	385	3190	10400	8,28
ЛБ-75	374	4040	14840	10,80
ЛБ-90	313	3940	14800	12,60
ЛС-60	442	1900	5660	4,33
ЛС-75	365	2300	6680	8,56
ЛС-90	472	5480	16770	11,62
ЛЕ-60	333	4140	15700	12,43
ЛЕ-75	365	3650	12700	10,00
ЛЕ-90	423	5180	15740	12,25
ЛЛ-75	406	5040	16400	12,40
ДЛС [1]	2880	16190	41380	5,62
ПСЛ [1]	2022	6590	22550	3,26

* Расшифровку обозначений препаратов, упоминаемых в табл. 1 и 2, см. в сообщении [3].

ММР РАЗЛИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА

Препарат лигнина	Содержание фракций с молекулярной массой			Препарат лигнина	Содержание фракций с молекулярной массой		
	до 3000	3000— 8000	более 8000		до 3000	3000— 8000	более 8000
ЛО-60	0,65	0,23	0,12	ЛС-75	0,74	0,20	0,06
ЛО-75	0,76	0,20	0,04	ЛС-90	0,56	0,24	0,20
ЛО-90	0,68	0,23	0,09	ЛЕ-60	0,66	0,21	0,13
ЛБ-60	0,68	0,22	0,10	ЛЕ-75	0,63	0,27	0,10
ЛБ-75	0,66	0,22	0,12	ЛЕ-90	0,58	0,21	0,21
ЛБ-90	0,66	0,20	0,14	ПСЛ	0,58	0,22	0,20
ЛС-60	0,77	0,20	0,03	ДЛС	0,32	0,21	0,47

практически не изменяется с увеличением концентрации варочного реагента и составляет 0,20—0,27. Для хвойных лигнинов, выделенных 90%-ной уксусной кислотой, характерно наличие более значительной, чем для лиственных лигнинов, доли высокомолекулярной фракции. По-видимому, при делигнификации древесины хвойных пород протекают более значительные конденсационные явления, причем 90%-ная уксусная кислота эффективно растворяет лигнин с большей молекулярной массой.

Сравнение ММР диоксанлигнина сосны и сульфатного лигнина показывает, что ММР сульфатного лигнина близко к ММР ЛС-90, ЛЕ-90, а ММР диоксанлигнина сосны резко отличается от ММР уксуснокислых лигнинов хвойных пород в сторону преобладания высокомолекулярной фракции. Такое различие может быть связано как с более мягкими условиями выделения лигнина, так и с дополнительной очисткой, которой обычно подвергается диоксанлигнин. Интересно отметить и тот факт, что доля фракции с молекулярной массой 3000—8000 практически не зависит ни от природы варочного реагента, ни от породы древесины.

Таким образом, исследование методом гель-хроматографии препаратов уксуснокислых лигнинов показало, что их среднемолекулярная масса мало зависит от условий выделения и колеблется в широких пределах. В то же время, УКЛ, выделенные 90%-ной уксусной кислотой, отличаются повышенным содержанием высокомолекулярной фракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберглейт М. А., Корнейчик Т. В., Резников М. В. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 8. Спектральный и термический анализ уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. — 1988. — № 2. — С. 56—61.
2. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. — Л., 1978. — 76 с.
3. Зильберглейт М. А., Корнейчик Т. В., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 6. Физические свойства уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. — 1987. — № 6. — С. 21—27.

Поступило в редакцию 26 III 1987