

А.Д. Алексеев, И.А. Тихонов, С.А. Лапицкая, В.М. Резников

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Общие сведения. Молекулярные веса фракций одного и того же препарата лигносульфонатов (ЛС) колеблются от нескольких сотен до многих десятков тысяч [1-3]. Степень неоднородности (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ЛС, из которых не удалены низкомолекулярные фракции, составляет при этом $6,7 \div 7,0$ [1, 4], в то время как для лигнина Бьеркмана найдено $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,7$ [5], а для диоксанлигнина - $1,7 \div 3,1$ [6]. Причина столь широкой полидисперсности ЛС по сравнению с нативными лигнинами обусловлена, по-видимому, их происхождением. Поэтому комплексное исследование молекулярно-весовых распределений МВР и физико-химических свойств фракций лигносульфонатов позволило бы глубже проникнуть в механизм образования ЛС, а следовательно, и в процесс сульфитной делигнификации древесины.

Настоящая работа является продолжением ранних исследований процесса варки сульфитной целлюлозы [7] и предпринята с целью изучения физической и химической неоднородности и МВР ЛС.

Объектом исследования послужили ЛС, полученные кислотой сульфитной варкой диоксанлигнина, выделенного под азотом (препарат ДЛА). Изолированный препарат лигнина выбран в качестве сырья для получения ЛС с тем, чтобы можно было анализировать все образовавшиеся ЛС, низкомолекулярные фракции которых обычно теряются при выделении ЛС из сульфитного щелока и очистке от углеводов.

Очищенные ЛС - Na разделялись на колонке с сефадексом G - 75 на ряд фракций. Элюентные диаграммы ЛС от нескольких варок имели вид гель-хроматограммы, представленной на рис. 1. Мелкие фракции были объединены в 11 более крупных, которые высушивались под вакуумом до постоянного веса и анализировались на содержание метоксидов и серы (табл. 1.)

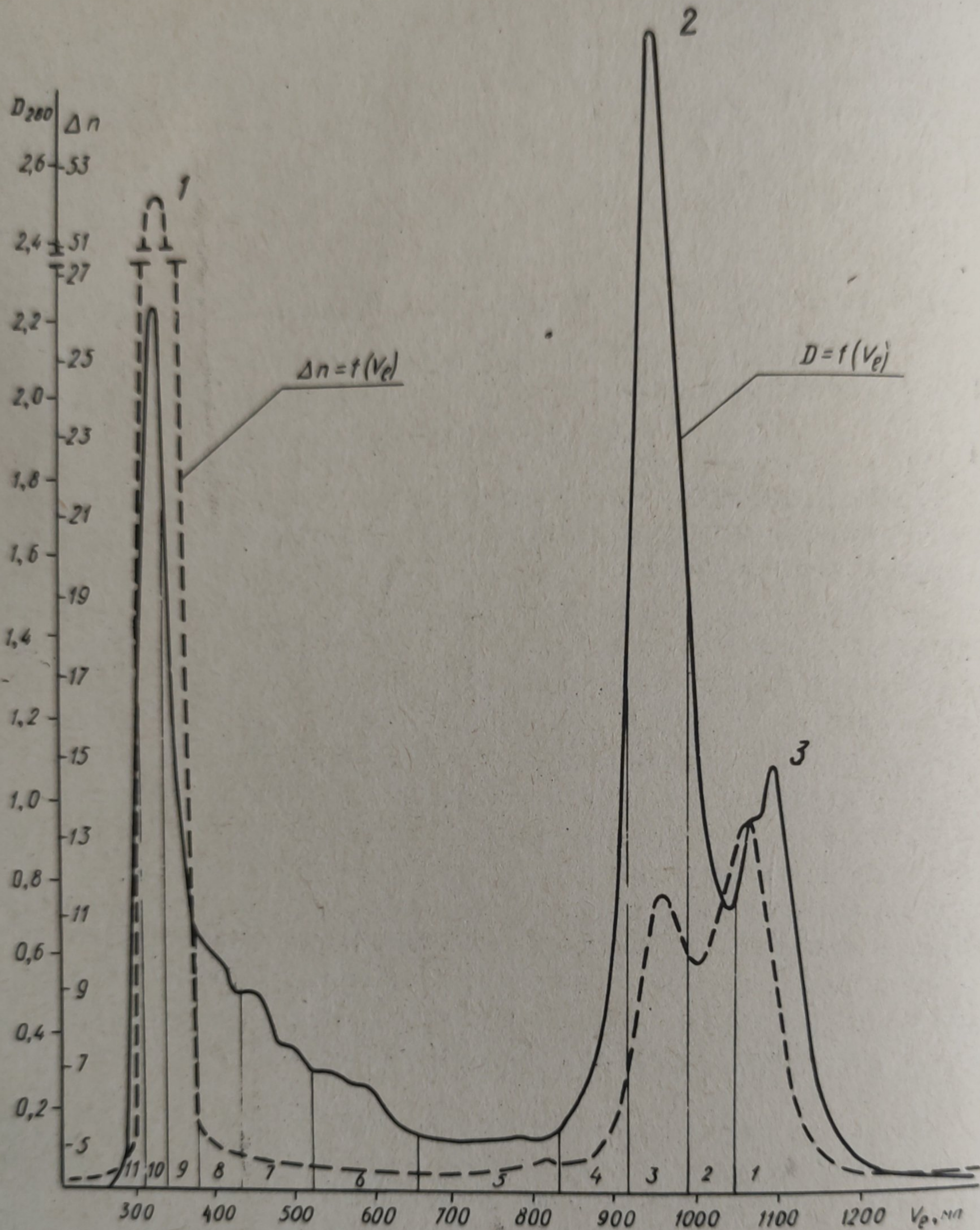


Рис. 1. Препаративная гель-хроматограмма ЛС - Na (гель-сефадекс G - 75, элюент - вода):
 V_e - элюентный объем, мл; D_{280} - оптическая плотность при $\lambda = 280$ нм; Δn - инкремент показателя преломления.

Оптическое поглощение в видимой и ультрафиолетовой частях спектра и молекулярные веса фракций также представлены в табл. 1.

Табл. 1. Содержание серы, метоксильов, МВ и оптическое поглощение фракций лигносульфонатов

№ фракций	\bar{M}_D	Содержание, %		Оптическое поглощение, л/г. см	
		- OCH ₃	S	K_{280}	K_{400}
1	860	8,36	-	11,3	0,39
3*	2600	12,2	-	15,2	0,49
4	4400	12,4	-	15,3	0,64
5	13500	12,4	3,7	16,6	0,77
6	18600	12,7	3,3	16,6	0,82
7	31600	11,6	4,0	14,3	1,02
8	44600	11,8	-	15,1	1,08
9	77600	11,5	4,8	11,6	0,85
10	107700	-	-	-	-
11	141000	-	-	-	-

Из данных табл. 1 и рис. 2 видно, что несмотря на качественную тождественность УФ-спектры фракций различаются количественно.

Более наглядно об этом свидетельствует график зависимости коэффициентов оптического поглощения (K_{280} , K_{400}) от молекулярного веса, кривые которого имеют максимум при $MV = 35000 \div 40000$ (рис. 3). Поглощение всех фракций ЛС с MV до 35000 как в видимой, так и в УФ-области спектра, аддитивно складывается из характеристических частот поглощения, вероятно, одних и тех же хромофорных систем. В высокомолекулярных фракциях (более 35000) наблюдается резкое уменьшение этих группировок. Эти данные свидетельствуют о значительных различиях в структуре и химическом составе фракций с $MV > 40000$ и менее 40000, что, вероятно, связано с их различным происхождением.

О сложности процессов образования ЛС свидетельствует и кривая молекулярно-веса распределения (МВР) их. Несмотря

* Фракция 2 не анализировалась, так как содержала значительный процент минеральных примесей.

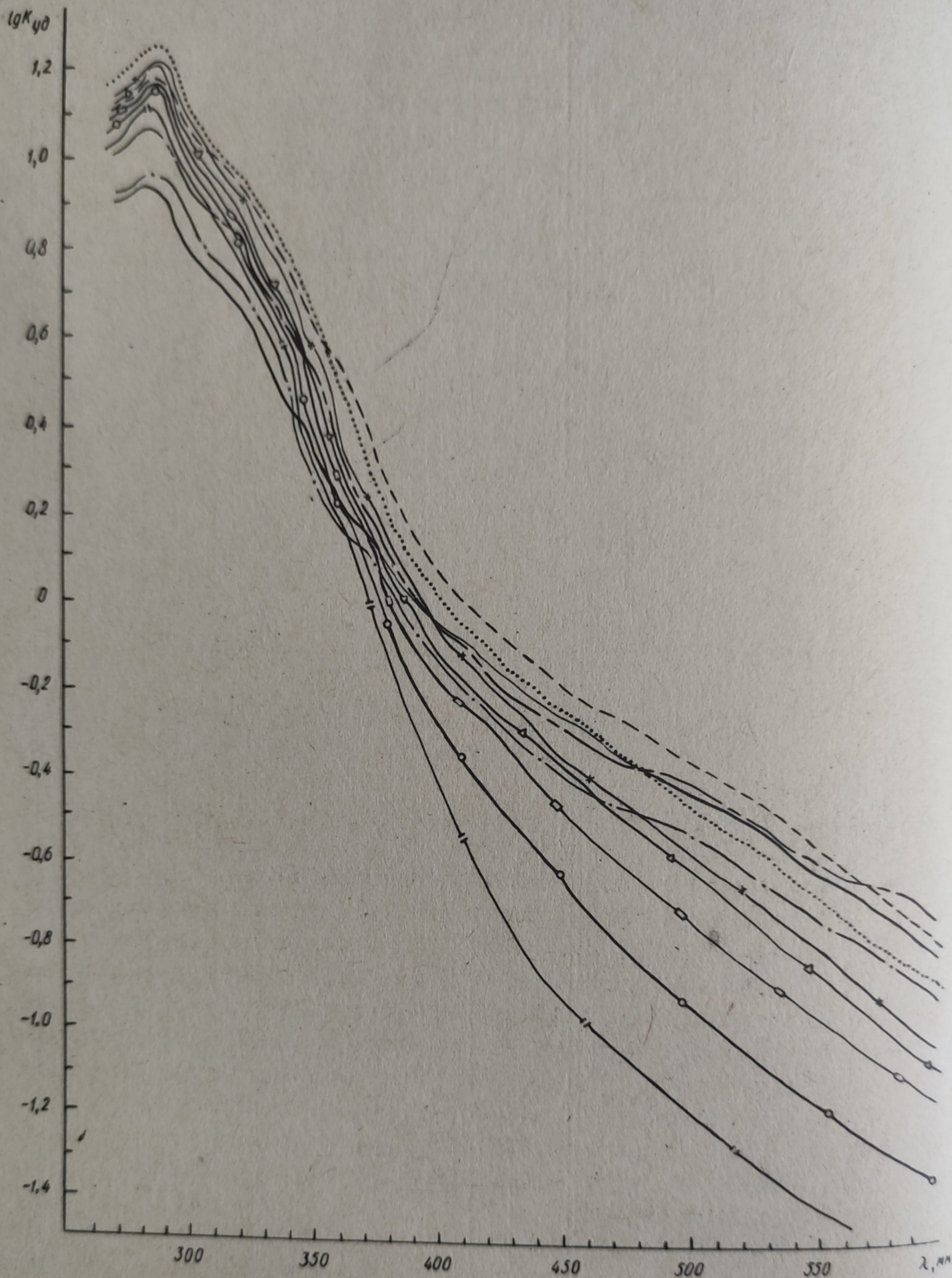


Рис. 2. УФ-спектры фракций ЛС-Na:
 фракция 1 (-"-), 3 (-o-), 4 (-□-), 5 (-Δ-), 6 (-x-), 7 (. . . .),
 8 (----), 9 (-.-.-), 10 (-.-.-), 11 (—); $K_{уд}$ - уд. коэф. по-
 глошения, $\frac{л}{г.см}$; λ - длина волны, нм.

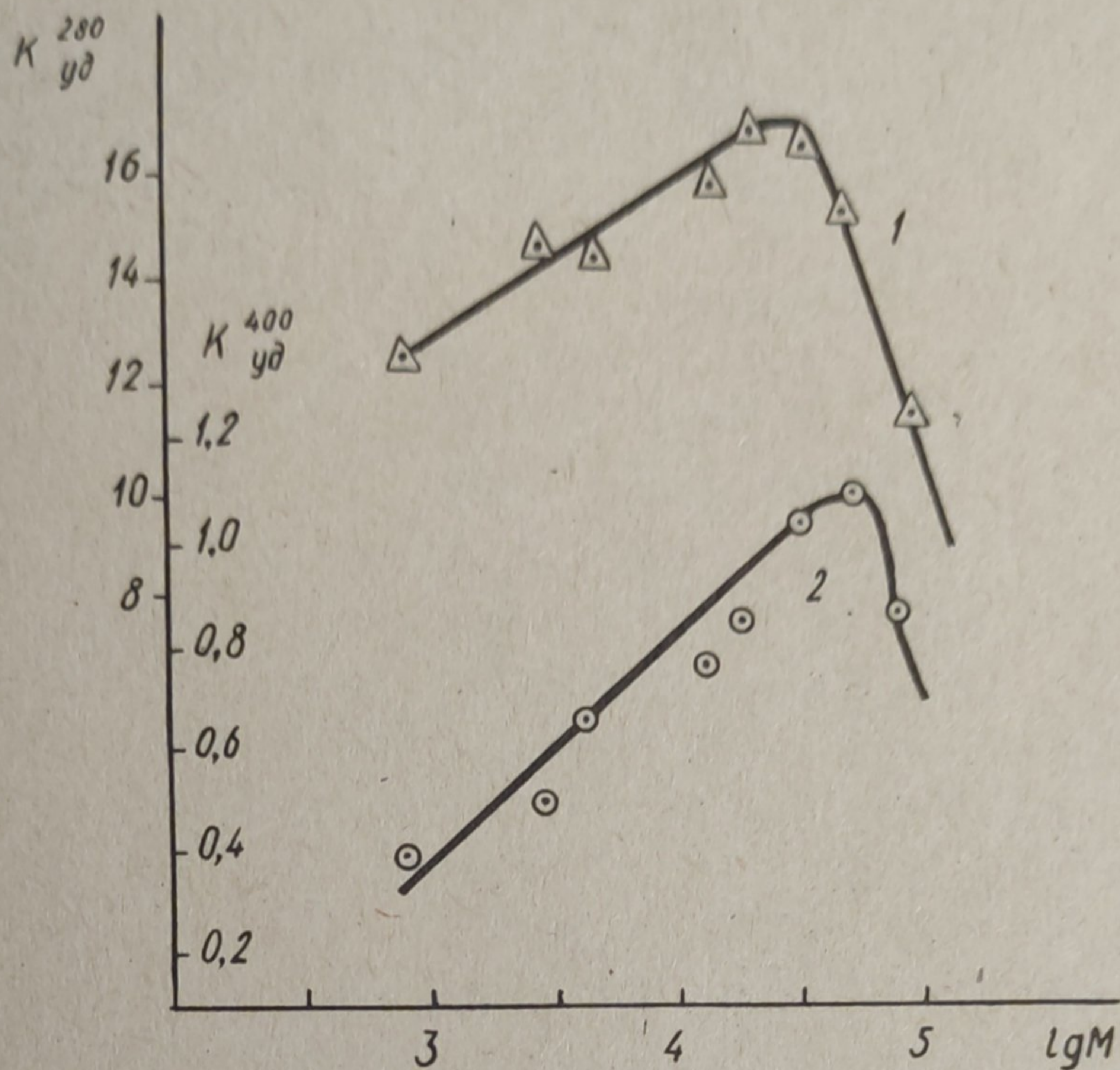


Рис. 3. Зависимость уд. коэф. оптического поглощения при $\lambda = 280$ нм (кр. 1) и 400 нм (кр. 2.) от молекулярного веса фракций ЛС - Na.

на некоторые различия в условиях сульфитирования препарата ДЛА кривые МВР образующихся ЛС имеют идентичный характер, различаясь лишь количественно. Как правило, ЛС имеют би- или мультимодальное распределение с максимумом в области МВ $2000 \div 3000$ и несколько десятков тысяч (рис. 4, кривая 1). Кривая 1 рис. 4 свидетельствует о чрезвычайной полидисперсности ЛС. Средневесовой и среднечисловой МВ ЛС, найденные статистической обработкой кривой МВР, равны соответственно 43000 и 4500, а их отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 9,6$.

Если принять гипотезу Горинга [8] и рассматривать образование ЛС при делигнификации древесины как процесс статистически эквивалентный беспорядочному распаду макромолекулы протолигнина бесконечного МВ, то продукт деструкции ЛС должен иметь в конце концов равновесное распределение, которое характеризуется отношением $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2 : 1$ [9].

Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, МВР лигносульфонатов совершенно не соответствуют равновесному распределению, характерному для процесса деструкции.

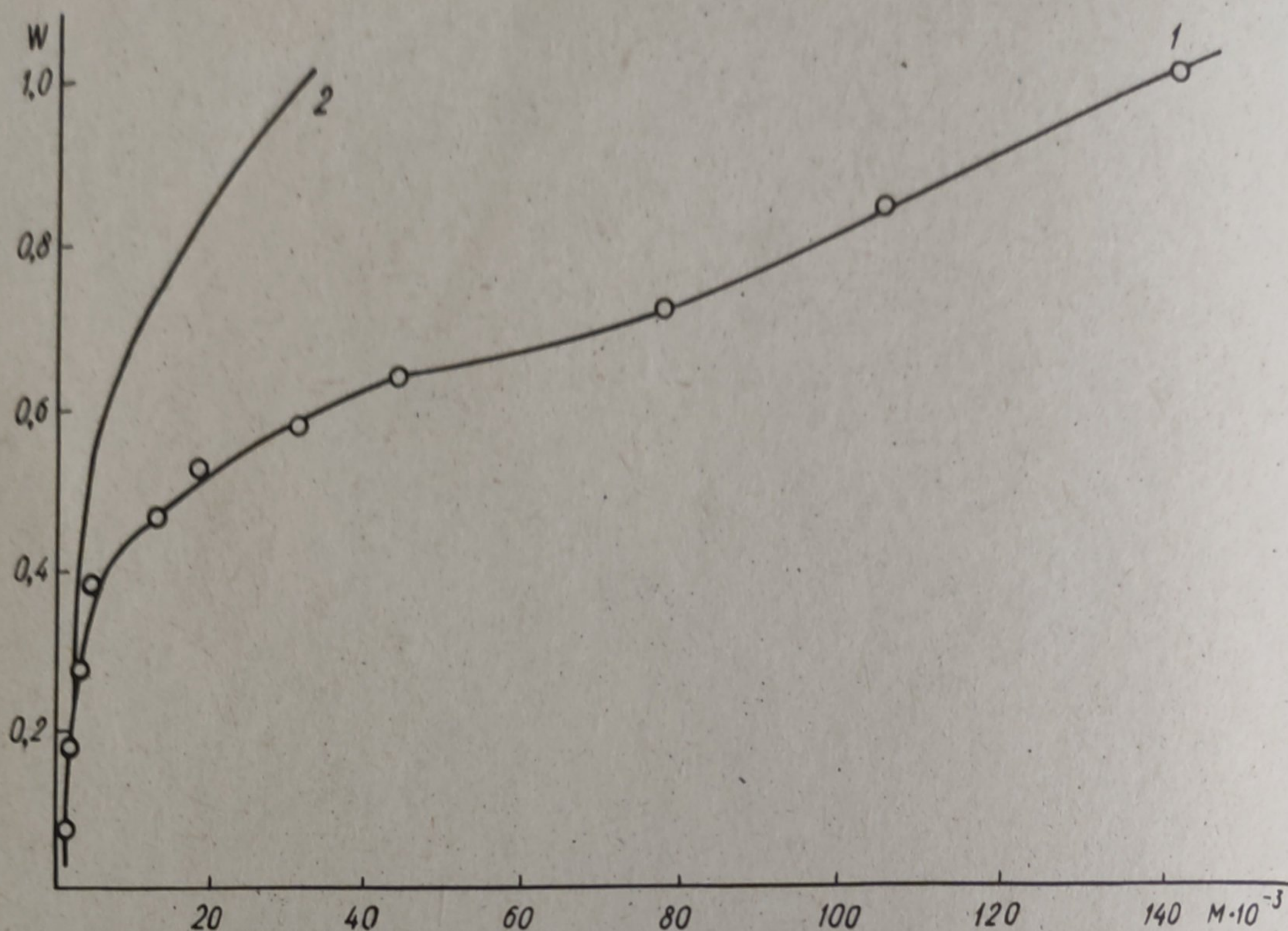


Рис. 4. Интегральные кривые молекулярно-весаового распределения исходного диоксанлигнина (кр. 2) и его лигносульфоната (кр. 1).

На рис. 4 сопоставлены кривые МВР исходного диоксанлигнина (кривая 2) и полученных из них ЛС (кривая 1). Хорошо видно, что при сульфитной варке ДЛА его МВР претерпело значительные изменения: появилась фракция с $MВ > 30000$, которая имеет свой максимум при $MВ \sim 100000$. Появление нового высокомолекулярного пика после сульфитирования диоксанлигнина свидетельствует о том, что в процессе сульфитной варки ДЛА наряду с реакциями сульфитирования и гидролитической деструкции идут и полимеризационно-поликонденсационные процессы. Эти выводы подтверждают наши ранние исследования по механизму сульфитной делигнификации [3, 7]. Природа групп, участвующих в сшивке, пока что неясна, но несомненно, что образование фракций с $MВ$, большим 30000 (которые отсутствуют в исходном препарате), связано с разрушением основных хромофорных систем.

Техника эксперимента. Получение лигносульфонатов. ЛС получались варкой диоксанлигнина, выделенного в атмосфере-

ре азота из древесины ели, кислым сульфитным щелоком (8,3% всего SO_2 , 1% - Na_2O , pH 1,2) по следующему режиму: подъем температуры до 105°C - 2 ч; стоянка при 105°C - 2 ч; подъем температуры до 140°C - 2 ч; варка при 140° -- 4 ч. Гидромодуль 1:50.

Варочный раствор, содержащий растворившиеся ЛС, продувался азотом до полного удаления свободного SO_2 . Затем ЛС ионообменом на колонке с катионитом КУ-1 превращались в свободные ЛСК, которые вновь продувались азотом для удаления высвободившейся SO_2 , и далее, пропусканием через колонку с катионитом в Na-форме, превращались вновь в ЛС-Na. Однако такая очистка не позволила полностью избавиться от минеральных примесей, которые при фракционировании ЛС на сефадексах выходили в последних фракциях (№ 1 + 3).

Очистка низкомолекулярных фракций ЛС от минеральных примесей. Обычные методы очистки ЛС от низкомолекулярных примесей такие, как диализ через полупроницаемые мембраны или осаждение ЛС ароматическими аминами и другими соединениями, не удовлетворяли нас, так как при этих операциях удаляется значительная доля и самих ЛС. Так найдено, что при диализе через целлофановые мембраны потери ЛС составляют до 40% от веса исходного образца [10,11]. Столь же значительны потери и при осаждении ЛС аминами или комплексными солями, поэтому обессоливание, низкомолекулярных фракций ЛС производилось фракционированием ЛС на мелкопористом сефадексе G - 15.

Как видно из рис. 1, на котором представлены кривые $D_{280} = f(V_e)$ и $\Delta n_{20} = f(V_e)$ одного и того препарата ЛС, минеральные примеси выходят из колонки вместе с фракциями 1, 2 и 3. Это заметно по росту и расширению пика 3 на кривой $\Delta n = f(V_e)$ по сравнению с положением его на кривой $D = f(V_e)$, а также по белому цвету высушенных фракций и значительному увеличению их веса по сравнению с вычисленными по гель-хроматограмме (кривая $D = f(V_e)$).

Для обессоливания фракции 1+3 элюировались через колонку с сефадексом G - 15, гель которого задерживает низкомолекулярные соединения и свободно пропускает вещества с M_B , большим 1500. Предварительно в модельном опыте были найдены элюентные объемы, в пределах которых выходят минеральные соли. Для этого в колонку вносился раствор Na_2SO_3 , количество и концентрация которого примерно соответствовали тем же величинам во фракциях ЛС. В элюате на интерферометре ИТР-2 замерялся инкремент показателя преломления и строил-

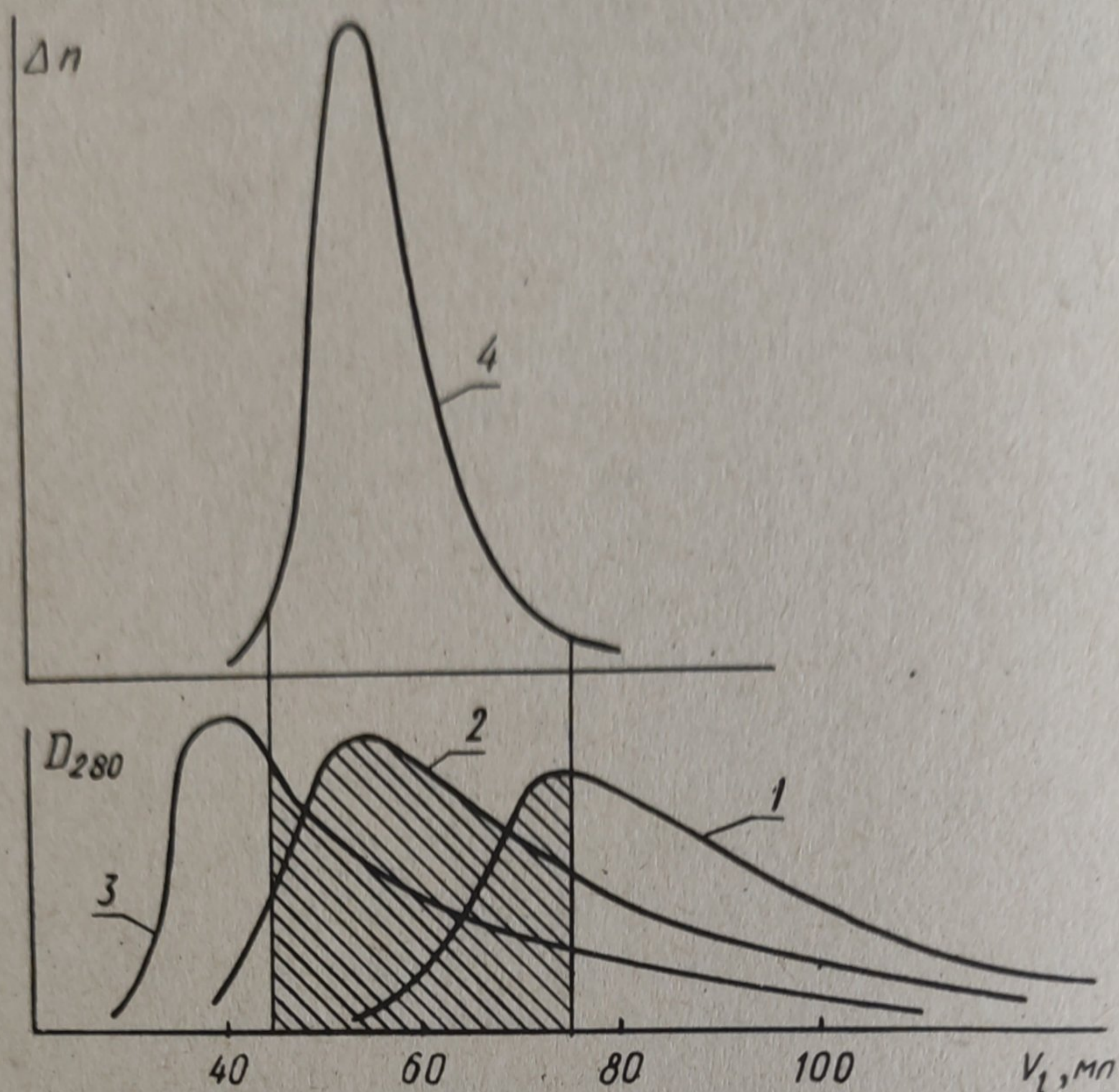


Рис. 5. Кривые гель-фильтрации сульфата натрия (кр. 4) и фракций 1-3 ЛС-На (кр. 1 - 3, соответственно):

V_e - элюентный объем, мл; D_{280} - оптическая плотность при $\lambda = 280$ нм; Δn - инкремент показателя преломления.

ся график его зависимости от элюентного объема (кривая 3, рис. 5). Элюентные объемы обессоливаемых фракций, соответствующие тому участку на оси абсцисс, в пределах которого элюируются и минеральные соли (рис. 5, заштрихованная область), отбрасывались, а остальные собирались, концентрировались и сушились, как описано выше. Как видно из рис. 5, наиболее загрязненной минеральными примесями оказалась фракция 2, поэтому обессолить ее на сефадексе не удалось и в дальнейшем она не анализировалась.

Фракционирование. Препаративное разделение ЛС на фракции производилось на колонке ($l = 160$ см; $\phi 31$ мм) с сефадексом G-75. Элюентом служила вода. Для гель-фильтрации бралось $40 + 60$ мл образца 3-5%-ного раствора ЛС-На. Скорость элюирования поддерживалась постоянной и составляла $0,7 \frac{\text{мл}}{\text{мин}}$. Отбор фракций производился автоматическим коллектором по времени через $7 + 10$ мин. В отобранных фра-

кциях концентрация ЛС - Na определялась спектрофотометрически на СФ-4А.

Мелкие фракции объединялись в 11 крупных (см. рис. 1), каждая из которых концентрировалась отгонкой под вакуумом при температуре не выше 50°C, упаривалась в вакуум-сушильном шкафу и доводилась до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над F₂O₅.

Определение МВ. Ранее [3] нами было найдено, что зависимость коэффициента диффузии (D) и характеристической вязкости η от МВ для фракций ЛС описывается следующими уравнениями: (1) $D = 3,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{-0,38}$ и $(\eta) = 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,19}$ (2).

Для определения МВ фракций ЛС в настоящей работе было использовано уравнение (1). Так как большее значение экспоненты в этом выражении (0,38) по сравнению с уравнением (2) позволяет находить МВ с большей точностью. Коэффициенты диффузии замерялись на приборе для микроэлектрофореза белков в специально сконструированной кювете в водном растворе 1 М NaCl. Для вычисления МВ использовались значения D₀ найденные при экстраполяции кривой D = f(c) и нулевой концентрации (c=0).

УФ-поглощение. УФ-спектры фракций ЛС измерялись на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых круглых кюветах различной толщины. ЛС растворялись в диметилсульфоксиде, т.к. высокомолекулярные фракции не растворялись в водных растворах электролитов, и спектрофотометрировались против кюветы с ДМСО.

Содержание серы в образцах лигносульфонатов определялось по Шенигеру [12], а содержание метоксильных групп методом Фибоха и Шваппаха [13] в модификации Филиповика и Стефаника [14].

В ы в о д ы

1. Найдено, что фракции лигносульфонатов с молекулярным весом больше 35.000 и меньше 35.000 неоднородны по химическому составу и структуре.

2. Построена кривая распределения ЛС по МВ, которая подтверждает сложный характер превращений лигнина в процессе сульфитной варки, включающий в себя как реакции деградации его макромолекулы, так и реакции ее сшивки.

Л и т е р а т у р а

1. V.F. Felicetta, A. Ahola, J. L. Mc Carthy. J. Am. Chem. Soc, 78, 1899 (1956).
2. P.R. Gupta, J. L. Mc Carthy. Macromolecules, 1, 236 (1968).
3. А.Д. Алексеев. Исследование гидродинамических свойств изолированных лигнинов и изменения их полидисперсности в условиях сульфитного варочного процесса. Канд. дис., Рига, 1970.
4. K. Schwade, L. Has'her. Cellulose chem., 20, 61 (1942).
5. А.Д. Алексеев, В.М. Резников, Б.Д. Богомоллов, О.П. Соколов. Химия древесины, 4, 49 (1969).
6. A. Rezanowich, W.Q. Jean, D.A.I. Goring, Svensk Papperstidn, 66, 141 (1963).
7. А.Д. Алексеев, В.М. Резников, Л.Г. Шваменталь. Химия древесины, 9, 77 (1971).
8. D.A.I. Goring. Solution Properties of Nature Polymers. International Symposium. Edinbyrg, 1967; London. 1968, 115.
9. С.Я. Френкель. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., 1965, 247.
10. E. Sjöstrom, P. Hägg-lund, J. Janson. Svensk Papperstidn, 65, 855 (1962).
11. W.Q. Jean, D.A.I. Goring. Tappi, 47, 16 (1964).
12. В.А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1967, 117.
13. F. Vieböck, A. Schwappach. Ber. 63B, 2818 (1930).
14. L. Filipovik, Z. Stefanek, Groat. Chem. acta, 30, 149 (1958).