

54

A 82

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

На правах рукописи

А. Д. А Л Е К С Е Е В

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИЗОЛИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ И ИЗМЕНЕНИЯ ИХ
ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ В УСЛОВИЯХ СУЛЬФИТНОГО
ВАРОЧНОГО ПРОЦЕССА

Специальность 5423

"Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание
ученой степени
кандидата химических наук

РИГА 1970

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

На правах рукописи

А. Д. А Л Е К С Е Е В

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИЗОЛИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ И ИЗМЕНЕНИЯ ИХ
ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ В УСЛОВИЯХ СУЛЬФИТНОГО
ВАРОЧНОГО ПРОЦЕССА

Специальность 05423

"Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание
ученой степени
кандидата химических наук

РИГА 1970

СК

Работа выполнена на кафедре органической химии
Белорусского технологического института имени
С.М. КИРОВА

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент В.М. Резников

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В.А. Дерезицкая
кандидат технических наук В.С. Громов

Ведущее предприятие:

лаборатория сульфитной целлюлозы Всесоюзного
научно-исследовательского института бумаги

Автореферат рассмотрен "25" января 1971 г.

Защита диссертации состоялась " февраля 1971 г.
на заседании Ученого Совета Института химии древесины
АН Латвийской ССР, г. Рига, ул. Академико, 27, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

(Г.М. Тельшева)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
А 1821

В настоящее время большая часть целлюлозы в стране производится по сульфитному способу, технология которого была разработана опытным путем. Вследствие исключительной сложности и многочисленности реакций, имеющих место в этом процессе, многие принципиально важные вопросы сульфитной варки до сих пор остаются невыясненными.

Поскольку основной задачей варки сульфитной целлюлозы является перевод лигнина в раствор, то становится понятным особое влияние исследователей к процессам, тормозящим деаигнификацию, т.к. они непосредственно влияют на экономику производства.

Однако природа и механизм явления кислотной инактивации лигнина, в результате которой понижается как реакционная активность последнего, так и способность растворяться в сульфитном варочном щелоче, изучены пока недостаточно. Несмотря на то, что этот феномен изучается уже около 50 лет у исследователей не выработалось единого мнения на счетность и характер превращений лигнина, имеющихся инактивацией. Более того, спорным остается и вопрос - в результате чего замедляется деаигнификация: вследствие понижения реакционной способности лигнина по отношению к сернистой кислоте или же из-за ухудшения растворимости уже просульфитированного лигнина? Решение подобной задачи имело бы не только большой научный интерес, но и послужило бы основой для выработки практических рекомендаций по совершенствованию технологии сульфит-целлюлозного производства.

Работами многих ученых показано, что под действием кислот лигнин претерпевает ряд сложных многоплановых превращений, которые включают в себя как реакции, приводящие к увеличению молекулярного веса (конденсации), так и реакции дегградации лигниновой макромолекулы (гидролиз). Однако прямых доказательств наличия полнконденсационных процессов пока что не представлено. Поэтому было интересно исследовать это явление с позиций химии высокомолекулярных соединений.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения изменений в полидисперсном составе лигнина при его низкотемпературной инактивации и в процессе сульфитной варки. Низкотемпературная область инактивации (70-100°C) была выбрана для исследования по двум причинам. Во-первых, на нее приходится период заварки и пропитки древесной массы, от правильного проведения которых во многом зависит последующая варка и качество получаемой целлюлозы. Во-вторых, для того,

чтобы разобраться в сущности и последовательности макромолекулярных реакций необходимо найти их начало, а это легче сделать в мягких условиях инактивации.

Инструментом исследования служили кривые молекулярно-весового распределения (МВР) препаратов, получаемые в виде гель-хроматограмм при пропускании вещества через калиброванную по молекулярным весам (МВ) колонку с гелем сефадекса. Вопросам фракционирования лигнинов методом гель-фильтрации на сефадексах и калибровки по МВ колонки с гелями в работе отведено много внимания.

Все эксперименты проводились на протолигнине и веществах, модифицирующих его - лигнине Бьеркмана и диоксилигнине. Работа содержит обзор литературы, посвященной проблеме инактивации лигнина при сульфитной варке и его молекулярному весу, и экспериментальный раздел, в первой части которого представлены результаты исследования МВ, полидисперсности и гидродинамических свойств лигнина Бьеркмана и лигносульфонатов. Вторая часть работы посвящена непосредственно исследованию поведения лигнина при нагревании его с кислотами и в условиях сульфитной варки. Ниже приведено содержание экспериментальной части настоящей работы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ И ФОРМ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ ИСХОДНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Исследованиями Д. Гардона и С. Мэсона, Д. Максфорта с сотр., Д. Горинга с сотр., Б.Д. Богомолова и О.М. Соколова, В.М. Никитина и Э.И. Чупей и др. ученых показано, что большинство препаратов лигнина обладают значительной полидисперсностью.

Если же препарат представляет собой набор молекул, широко различающихся по своим размерам, то очевидно, что для его характеристики известны только одного из средних молекулярных весов становится недостаточно. Для того, чтобы заметить и объяснить произошедшие в полимере изменения, необходимо характеризовать его несколькими средними значениями МВ - среднечисловым, средневесовым и высших степеней усреднения, но еще лучше знать функцию его молекулярно-весового распределения.

Поэтому лишь для характеристики исходного и превращенного лигнинов были использованы кривые распределения, которые получались гель-хроматографией препаратов на калиброванной колонке с гелем сефадекса С-75. Особенностью гелевой хроматографии, в отличие от

других способов фракционирования, является то, что этот метод дает возможность не только разделить полимер на фракции и получить кривую, характеризующую его полидисперсность, но и определить МВ каждой фракции на основании хроматографических исследований.

Нами были изучены и определены условия для аналитической и препаративной гель-фильтрации разных препаратов лигнина с различными растворителями. Было замечено, что при элюировании нативных лигнинов диметилсульфоксидом (ДМСО) через колонку с гелем сефадекса, положение выходной кривой относительно оси ординат меняется в зависимости от количества взятого образца. Значительное изменение скорости элюирования также приводит к этому эффекту, хотя и в небольшой степени. В этой связи при получении аналитических гель-хроматограмм, когда необходимо знать точное местоположение кривой относительно оси ординат, количество фракционируемого лигнина бралось не более 0,1% от веса сухого геля, а скорость вымывания поддерживалась примерно постоянной для всей серии экспериментов.

При гель-хроматографии лигносульфонатов (ЛСК) с водой в качестве элюента форма выходной кривой в большой степени зависит от концентрации или концентрации взятого препарата, что, по нашему мнению, объясняется полиионной природой ЛС. Для предотвращения полиэлектролитического расширения ЛС с разбавлением и, как следствие этого, изменения формы гель-хроматограмм, необходимо проводить гель-фильтрацию не водой, а растворами низкомолекулярного электролита.

Поскольку настоящее исследование посвящено изучению изменений в МВР лигнина при действиях на него кислот, то прежде всего необходимо было изучить фракционный состав исходных препаратов, оценить степень их полидисперсности и найти кривую распределения по МВ.

Фракционирование по размерам молекул с последующим определением МВ фракции на ультрацентрифуге и вязостно-диффузионным методом было произведено лишь для двух препаратов: лигнина Бьеркмана еля и лигносульфонатов. Кривые МВР других образцов находились на данных гель-хроматографии их на калиброванных колонках с гелем. Фракционирование МВР осуществлялось на колонке для препаративной гель-фильтрации^с сефадексом С-75. В качестве растворителя и элюента был использован ДМСО. Фракции упаривались под вакуумом при температуре 40-50°С и высушивались до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора.

Для расчета коэффициентов распределения при гель-хроматогра-

фии (K_{av}) принимались значения объемов выхода фракций (V_e), которые найдены двумя методами: путем повторной гель-фильтрации каждой фракции в отдельности и по аналитической гели-хроматограмме нефракционированного MWL (см. табл. I).

Молекулярный вес фракций (см. табл. I) определен методом неуставившегося равновесия на ультрацентрифуге С. М. Соколовым в Проблемной лаборатории Архангельского ЛТИ им. В. В. Кузбашева.

В литературе предложено несколько уравнений, связывающих элентные объемы, отношения V_e/V_0 , V_e/V_t или коэф. распределения фракций с МВ или радиусом молекулы. Поскольку V_e зависит от геометрических размеров колонки, а отношения V_e/V_0 и V_e/V_t - от плотности заполнения колонки, то выражения, где встречаются данные аргументы, нельзя считать универсальными, т.е. применимыми к любой колонке. Поэтому нами для перевода выходных кривых препаратов лигнина в кривые МВ использованы уравнения, связывающие коэф. распределения с логарифмом МВ или с радиусом молекулы следующего вида:

$$K_{av} = A - B \cdot \lg M_w \quad (I)$$

$$\text{и } z_2 = C + D \cdot \exp\{c^{-1}(K_d)\} \quad (II)$$

где: K_{av} и K_d - коэф. распределения при гели-хроматографии;

z_2 - эффективный гидродинамический радиус молекулы;

$\exp\{c^{-1}(K_d)\}$ - обратная дополнительная функция ошибок коэф. распределения;

A, B, C, D - константы.

Таблица I
МВ и K_{av} фракций MWL при гели-фильтрации на сефадексе G-75

№ фракции	Молекулярный вес	Весовая доля фракции	Радиус молекулы $z_2, \text{Å}$	Коэф. распределения, найденные		
				по отдельным фракциям	по кривой нефракцион.	среднее
1	1050	0,037	10,1	0,936	0,930	0,93
2	1890	0,090	11,4	0,808	0,800	0,80
3	3090	0,230	13,9	0,672	0,690	0,68
4	4900	0,238	16,6	0,515	0,502	0,51
6	7150	0,153	20,5	0,376	0,397	0,39
6	10650	0,091	22,9	0,280	0,294	0,29
7	14300	0,078	26,7	0,180	0,230	0,205
8	24400	0,078	31,8	0,067	0,066	0,065

По данным табл. I были построены графики зависимостей, удовлетворяющих уравнениям (I) и (II). Математической обработкой графических кривых по способу наименьших квадратов получены значения коэффициентов равные: A=2,90; B=0,65; C=9,8 и D=16,8.

Проверка применимости коэффициентов в выражении (I), найденных для MWL ели, и для лигнина Бьеркмана тополя показали хорошую сходимость, и в последующем это позволило находить МВ и МВР других известных лигнинов обработкой их гели-хроматограмм по уравнению (I).

В диссертации приведены кривые МВР лигнина Бьеркмана ели в ряду других препаратов, близких к протолигнину, и результаты их статистической обработки. В табл. 2 представлены некоторые из этих данных.

Таблица 2
МВ и степень полидисперсности лигнинов, найденные статистической обработкой кривых МВР

№ п/п	Препараты x)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1.	Лигнин Бьеркмана тополя	5140	3440	1,49
2.	Лигнин Бьеркмана ливневницы (ядровая древесина)	5100	3350	1,53
3.	Лигнин Бьеркмана ливневницы (заболонь)	3850	2820	1,36
4.	Лигнин Бьеркмана тростника	5850	3300	1,62
5.	Биосинтетический лигнин на квинеррилового спирта (ДНР)	2210	1620	1,37
6.	Лигнин Бьеркмана ели	4120	7050	1,71

x) Препараты приготовлены Я. Г. Милешкевичем (МЛ) - кафедрой органической химии БТИ им. С. М. Карова, В. В. Елкиным (М2 и 3) и Т. Сидковым (М4 и 5) - лабораторией химии лигнина, ИОХ АН СССР, и любезно представлены нам для исследования.

Поскольку форма макромолекулы лигнина существенным образом влияет на ее гидродинамические свойства, а знание последних немаловажно при выборе подходящего метода определения МВ, нами были предприняты попытки исследовать гидродинамические свойства и определить форму макромолекул лигнина Бьеркмана в растворе. Для этого были измерены характеристическая вязкость, коэффициенты диффузии и

и седиментации для фракций MWL, или в пиридине, значения которых приведены в табл.3.

Таблица 3
МВ и гидродинамические параметры лигнина Бьеркмана
из эти и его фракций

Препараты	M _w	Среднегидродинамические МВ		Гидродинамические параметры		
		M _z	M _w	[η] 100 мл/г	D · 10 ⁶ см ² /сек	s · 10 ¹³ сек ⁻¹
Нефракционированный	7400	7260	-	0,0700	1,10	-
Фракция №1	1050	-	-	-	2,17	0,28
Фракция №2	1890	1590	2050	0,0606	1,92	0,36
Фракция №3	3090	2700	3340	0,0640	1,58	0,49
Фракция №4	4900	4450	5080	0,0660	1,32	0,64
Фракция №5	7150	7850	6890	0,0700	1,07	0,77
Фракция №6	10650	10300	10850	0,0740	0,96	1,08
Фракция №7	14800	15000	14250	0,0755	0,84	1,22
Фракция №8	24400	25100	24200	0,0806	0,70	1,70

Вязкость определялась в вискозиметре Убеллоде при 20±0,05°С в диапазоне концентраций 0,3-1,0 г/100 мл. Характеристическая вязкость находилась экстраполяцией графика зависимости приведенной вязкости от концентрации к бесконечному разбавлению. Для MWL и его фракций в исследованном диапазоне концентраций не обнаруживается зависимости приведенной вязкости от концентрации. Это свидетельствует о том, что второй виральный коэффициент в уравнении Хаггинса $\eta_{sp}/c = [\eta] + A_2 \cdot c + \dots$ равен нулю. Согласно Хаггинсу это указывает на отсутствие взаимодействия молекул лигнина в пиридине друг с другом и, косвенно, на разветвленность молекулы.

Для определения скорости диффузии была разработана методика, позволяющая использовать для этой цели прибор для микроцентрифугирования белков типа ЭММБ. Прибор имеет оптическую систему Филлота-Свенсона, фиксирующую градиент концентрации по высоте кюветы, устройство для визуального наблюдения и фотосъемки диффузионного процесса и кюветы для создания границ раствор - растворитель. Проверка прибора по сахарозе и хлористому натрию показала удовлетворительную сходимость экспериментально найденных величин коэф. диф-

фузии с литературными. Коэф. диффузии (D), представленные в табл.3, находились по градиентным кривым методом максимальной ординаты.

Коэф. седиментации (s) определялись по данным измерения диффузии и отношения (s/D) → 0. Последнее измерено для наших фракций MWL или в пиридине О.М. Соколовым в Проблемной лаборатории АЛТИ методом неуставившегося равновесия.

По данным табл.3 были построены графики зависимостей, удовлетворяющих уравнениям:

$$[\eta] = K_2 \cdot M^a; D = K_3 \cdot M^{-b}; s = K_4 \cdot M^c \quad (III)$$

и по ним вычислены значения экспонент a, -b и c и коэффициентов K₂, K₃ и K₄, значения которых приведены в табл.4.

Таблица 4
Величины экспонент a, -b и c и констант K₂, K₃ и K₄ для лигнина Бьеркмана эти и некоторых моделей макромолекул

константы форма макромолекулы	a	-b	c	K ₂	K ₃	K ₄
Сфера Эйнштейна	0	0,38	0,67	-	- ⁻²	- ⁻⁵
Лигнин Бьеркмана	0,115	0,39	0,61	2,6 · 10 ⁻²	3,88 · 10 ⁻⁵	3,88 · 10 ⁻¹⁰
Свободно свернутый клубок	0,5	0,5-0,6	0,4-0,5	-	-	-

Из данных табл.4 следует, что величина экспонент a, -b и c у MWL эти лежат в промежутке между значениями, характерными для жесткой сферической частицы и свободно свернутого макромолекулярного клубка, причем они явно ближе к недеформирующимся сферическим частицам, чем к клубку. Вычисление общего гидродинамического параметра Флори для фракций MWL подтвердило этот вывод, т.к. полученные значения параметра - (2,18±0,06) · 10⁸ лежат между величинами 2,1 · 10⁸ и 2,6 · 10⁸, характерными соответственно для сферы и спирали Гаусса, весьма приближаясь к сфере.

Установление формы макромолекулы MWL в пиридине близкой к сферической позволило для описания ее размеров использовать уравнение:

$$r_g = \frac{kT}{8\pi\eta_0 D} \quad (IV)$$

а для определения молекулярного веса выражено:

$$M_{2,2} = \left(\frac{K T}{\eta_0} \right)^3 \frac{N}{6480 T^2 [\eta] D^3} \quad (7)$$

где: K - константа Больцмана;
 T - температура, $^{\circ}K$;
 η_0 - вязкость растворителя;
 N - число Авогадро.

Проверка уравнения (7) для фракций ММЛ ели показала, что МВ, найденные по диффузии и характеристической вязкости, весьма близки к средневесовым молекулярным весам (см. табл. 8).

Калибровка колонки с гелем сефадекса G-75 была выполнена и для лигносульфоната барил с водой в качестве элюента. Результаты исследования гидродинамических свойств ЛС-Ва в 0,02М растворе хлористого бария представлены в табл. 5.

Таблица 5
 Гидродинамические параметры, МВ и коэф. распределения при гель-хроматографии фракций ЛС-Ва

Препараты	Весовая доля фракции ω_i	$[\eta]$, $\frac{100 \text{ мл}}{г}$	$D_0 \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$M_{2,2}$	K_{av}	
					Для препа- ративной кривой	Для анали- тической кривой
Нефракц. ЛС-Ва	1,00	0,0430	1,140	10000	-	-
Фракция №1	0,17	0,0805	0,355	176000	0,081	0,065
Фракция №2	0,14	0,0620	0,515	76800	0,242	0,120
Фракция №3	0,15	0,0569	0,805	21500	0,440	0,158
Фракция №4	0,14	0,0416	1,170	9600	0,590	0,275
Фракция №5	0,18	0,0380	1,610	4030	0,720	0,425
Фракция №6	0,18	0,0364	2,580	1090	0,890	0,650
Фракция №7	0,04	-	3,440	540	1,050	0,850

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ЛИГНИНА ПРИ НАГРЕВАНИИ ЕГО С КИСЛОТАМИ

Работы, выполненные Г. Рихтценхайном, Д. Кэботтом и С. Парвесом, В. П. Карливаном и П. И. Одинцовым, К. Кратцлем, М. И. Пылкиной с соотр., И. И. Чудиковым с соотр., В. М. Резниковым и Г. Д. Понуровым и др., свидетельствуют о том, что при обработке древесины кислотами в жест-

ких условиях (т.е. при температурах выше $100^{\circ}C$) имеет место структурные превращения лигнина, которые сопровождаются изменением его элементарного состава, содержания функциональных групп и возникновением новых химических связей.

Исследования кислотной инактивации лигнина, распространенные В. М. Резниковым и Т. В. Сухой на область низких температур показали, что предварительная обработка еловой древесины кислотным буфером при температурах 20 - $100^{\circ}C$ также вызывает торможение последующей сульфитной варки. Спытн по инактивации лигнина, проведенные на изолированных препаратах (ММЛ и диоксанлигнине) в той же области температур, показали значительные изменения в содержании основных функциональных групп лигнина, причем общая тенденция этих изменений в основном остается такой же, как и при обработке лигнина кислотами в интервале температур 100 - $200^{\circ}C$. Однако суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты при полном нитробензолном окислении лигнина, подвергнутого кислотной обработке при температурах 60- $80^{\circ}C$, не изменился. Это свидетельствует о том, что при этой температуре реакции С-С конденсации либо вовсе отсутствуют, либо они столь редки, что не обнаруживаются мелочным нитробензолным окислением.

Природа химических процессов, имеющих место при действии на лигнин кислот в мягких температурных условиях, изучалась нами по изменению растворимости и фракционного состава инактивированных препаратов лигнина.

Для этого навески ММЛ (20 - 30 мг) помещались в стеклянные ампулы и заливались водным буферным раствором рН 1,8 (гидромуль 1:50). Ампулы запаивались и нагревались в термостате при температуре 70, 80, 90 и $100^{\circ}C$ в течение различного периода времени. Извлеченные из термостата через определенное время ампулы вскрывались, лигнин отделялся от гидролизата центрифугированием и здесь же, в центрифужных стаканчиках отмылся от кислоты до нейтральной реакции, а затем сушился над пятиокисью фосфора. Далее определялась растворимость инактивированных препаратов в ДМСО и водном диоксане и их фракционный состав.

Графики потерь растворимости инактивированных препаратов в органических растворителях в зависимости от времени кислотной обработки лигнина представлены на рис. 1. Как видно из кривых рис. 1, характер уменьшения растворимости ММЛ с течением времени кислот-

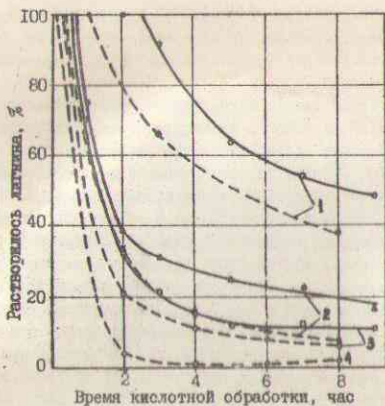


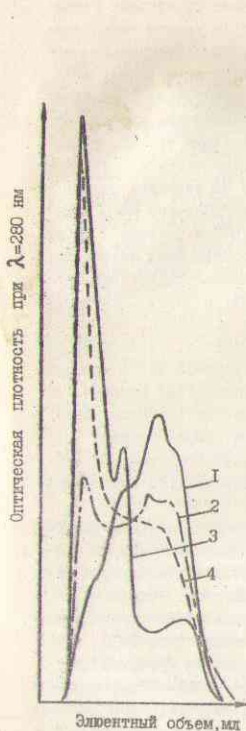
Рис. I
Потеря растворимости в ДМСО (—) и диоксане (---) препаратов, полученных обработкой лигнина Бьерсмана водным буфером pH 1,3 при различных температурах и времени.
1 - температура 70°;
2 - " " - 80°;
3 - " " - 90°;
4 - " " - 100°.

ной обработки как в диоксане, так и в ДМСО один и тот же. Однако ДМСО является более сильным растворителем для лигнина, чем водный диоксан, о чем свидетельствует меньший наклон кривых (—) по сравнению с кривыми (---), а также большая набухаемость нерастворимой в органическом растворителе фракция (нерастворившийся лигнин набухал в диоксане очень слабо, в то время, как в ДМСО он образовывал рыхлые гелеобразные хлопья, которые, однако, даже при нагревании в раствор не переходили).

Способность инактивированного лигнина набухать в ДМСО, лишь частично переходя в раствор, свидетельствует, по нашему мнению, о формировании в лигнине под влиянием ионов водорода и температуры трехмерной сетчатой структуры.

Подтверждением наличия реакций, связывающих полимолекулы лигнина в процессе его кислотно-тепловой обработки, являются гель-хроматограммы растворимой в ДМСО части инактивированных препаратов. Последние получены на калибровочной колонке для аналитического фракционирования с сефадексом G-75.

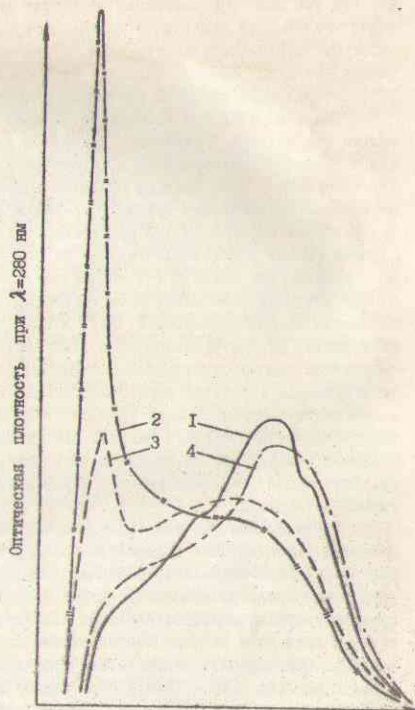
На рис. 2 приведены кривые гель-фильтрации исходного MWL (кр. I) и MWL обработанного водным буфером pH 1,3 при 70 (кр. 2), 80



Элюентный объем, мл

Рис. 2

Гель-хроматограммы исходного MWL или (I) и MWL, обработанного буфером pH 1,3 при 70° (2), 80° (3) и 90° (4) в течение 1 часа.



Элюентный объем, мл

Рис. 3

Гель-хроматограммы исходного MWL или (I) и MWL, обработанного буфером pH 1,3 при 90°С в течение 1 ч. (2), 2-х час. (3) и 3-х часов (4).

(кр.3) и 90°C (кр.4) в течение I часа. Из кривых рис.2 хорошо видно, что уже при 70°C кислотной обработке лигнина происходит увеличение его МВ. Это заметно по появлению и росту с увеличением температуры высокомолекулярного пика "а" на элюэтных диаграммах образцов при одновременном снижении относительного содержания пика "б", который характеризует низкомолекулярную компоненту препарата.

Таким образом при нагревании лигнина с кислотами происходит сшивка его молекул, приводящая вначале к увеличению его МВ, а затем и к потере растворимости в органических растворителях. То, что нерастворимая в ДМСО фракция обладает высоким МВ очевидно из рис.3, на котором представлены кривые гель-фильтрации образцов MWL, инактивированных буфером рН 1,8 при температуре 90°C в течение I ч. (кр.2), 2-х (кр.3) и 3-х часов (кр.4). Из гель-хроматограмм видно, что появившийся было через I час обработки высокомолекулярный пик начинает исчезать с течением времени инактивации, и через 3 часа приближается по интенсивности к пику в исходном препарате. Вместе с этим растет доля нерастворимой в ДМСО части образца. Несомненно, повышение высокомолекулярной фракции из растворимой части препарата в процессе кислотной обработки связано с дальнейшей сшивкой ее и переходом в нерастворимую фракцию. В ДМСО же растворяется лишь высокомолекулярная часть препарата, не успевшая прореагировать в реакциях сшивки, или же продукты дегградации сшитой трехмерной сетки. Этот вывод подтверждается и характером УФ-спектров инактивированных препаратов.

Исследования действия водной среды на лигнин в мягких температурных условиях были продолжены при других значениях рН. За ходом превращения полимолекулы лигнина под действием температуры и среды мы наблюдали, сравнивая кривые гель-фильтрации исходного и превращенного препаратов. Действие инактивирующей обработки изучалось на препарате лигнина Бьеркмана сам при температуре 90°C во времени. Образцы MWL подвергались обработке водным буферным раствором с рН 1,8; 2,8; 4,15 и 9,0 в течение 5-11 часов. Отмечено до изотермальной реакции и выбушенные инактивированные препараты растворялись в ДМСО и подвергались гелевой хроматографии на колонке с сефадексом G-75 в строго идентичных условиях. Для количественной характеристики происходящих изменений во фракционном составе MWL кривые МВР исходного и инактивированного препаратов были разделены на три фракции: с МВ больше 6300 (сюда же отнесена нерастворимая в

ДМСО часть препарата); с МВ в пределах 2600-6300 и МВ меньше 2600. Выбор интервалов МВ фракция определялся тем, что исследуемый исходный препарат MWL обладал средневесовым молекулярным весом 5730 и в незначительном количестве содержал фракцию с МВ от 2600 до 6300, которая, в основном, и участвует в реакциях сшивки.

На рис.4 представлены кривые изменения содержания в препарате трех вышеуказанных фракций в зависимости от времени действия на них буферного раствора при температуре 90°C. Из кривых рис.4 видно, что реакции сшивки лигнина в твердой фазе идут как в кислой, так и в слабо щелочной среде, причем в кислой среде скорость процесса сшивки тем больше, чем ниже рН буферного раствора. Содержание фракции с МВ ниже 2600 в процессе обработки мало изменяется. Это свидетельствует о том, что полимеризационно-конденсационные процессы наиболее отчетливо обнаруживаются в средней, самой значительной по объему фракции исходного препарата.

Физико-химические исследования процесса инактивации лигнина, находящегося в системе растительной ткани, также подтвердили наличие реакций сшивки, которые имели место в твердой фазе и приводили к увеличению МВ лигнина (в лигносульфонатах от варки инактивированных препаратов обнаружены фракции с $M_w = 176000$).

Важным моментом в исследовании явления инактивации является решение вопроса: в каком состоянии - твердом или растворенном - происходит сшивка и последующая конденсация лигнина. Выяснение этого факта позволяет ближе подойти к расшифровке механизма инактивации и участвующих в ней реакционноспособных группировок. Особенно важно знать место протекания реакции конденсации для понимания механизма сульфитной делигнификации древесины.

Нами было исследовано изменение МВР лигнина Бьеркмана под действием кислой среды, но не в твердой фазе (как в описанных ранее опытах), а в его водно-диоксановом растворе. 1% растворы MWL в смеси диоксан - вода, забуференной до рН 1,8, помещались в ампулы, запаивались и термостатировались при 20 или 80°C в течение различного времени. Гель-хроматографический анализ исходного препарата и MWL, подвергнутого нагреванию в растворе рН 1,8 показал интенсивную деструкцию исходного препарата, которая при нагревании значительно ускорялась. При температуре 80°C уже через восемь часов лигнин превращается в относительно гомогенный по размерам со-

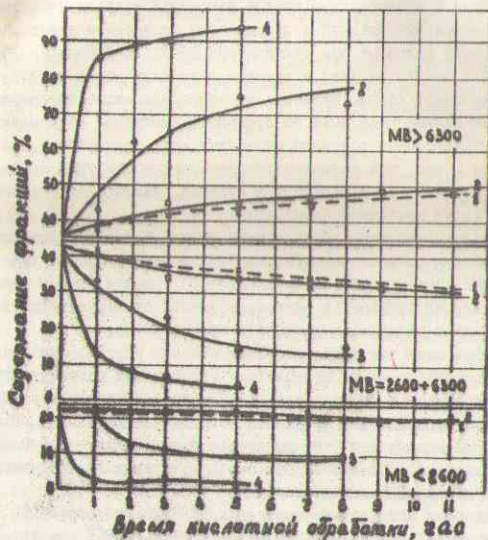


Рис. 4

Динамика изменения фракционного состава лигнина Бьермана для при его обработке буферными растворами pH 9,0(1), pH 4,15(2), pH 2,8(3), pH 1,3(4)

их молекул продукт, имеющий основную фракцию с МВ около 3700. Аналогичные опыты, распространенные на лигносульфонаты, показали, что при нагревании 2% растворов ЛСК в сульфитном варочном щелоке (начальное pH 1,8) при температуре 140°C имеет место лишь гидролитическая деструкция высокомолекулярной фракции (см. табл. 6).

Таблица 6
Влияние повторной варки на фракционный состав ЛСК

№ п/п	Препараты	Содержание фракций с МВ, %		
		< 1200	1200-6300	> 6300
1.	Исходные ЛСК	38,5	19,5	42,0
2.	ЛСК, подвергнутая сульфитной варке в течение 4-х часов	40,5	25,0	34,5
3.	" " 8-ми часов	43,0	30,5	26,5

Такое поведение лигнина в растворе под действием кислой среды, противоположное наблюдаемому в гетерогенных условиях эффекту сшивки становится понятным, если рассмотреть процесс с позиций химии высокомолекулярных соединений. Для осуществления межмолекулярной реакции сшивки лигнина необходимо не только сближение макромолекулы до молекулярных расстояний, но и взаимная ориентация их реакционноспособными группировками друг относительно друга. Это второе условие очень важно и трудно выполнимо для такого разветвленного, имеющего в растворе компактную сферическую форму молекулы полимера как лигнина. Естественно, поэтому предположить, что в растворе, где молекулы лигнина находятся на значительном удалении друг от друга и движутся с большими скоростями, возможности для осуществления реакций сшивки ограничены. И напротив, внутримолекулярные реакции, катализируемые протоном, в растворе могут идти беспрепятственно при наличии достаточной энергии. Вероятно, при значительной концентрации молекул, когда происходит взаимное проникновение и переплетение частей макромолекул друг с другом, а хаотическое движение их загорюжено, возможны и реакции сшивки лигнина, приводящие к увеличению МВ.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

Для того, чтобы судить об изменениях МВР лигнина в процессе сульфитной делигнификации древесины, необходимо знать МВР исходного образца препарата. Поскольку МВР протопластина неизвестен, а также для того, чтобы избежать возможного влияния углеводов, в качестве объекта исследования использована не древесина, а изолированный препарат. Подобный модельный эксперимент интересен еще и потому, что он позволяет анализировать весь образец лигнина и полностью все образовавшиеся ЛСК, низкомолекулярная фракция которых не терялась, как это обычно бывает при выделении их из сульфитного щелока и очистке от углеводов.

Кислой сульфитной варке были подвергнуты образцы диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота (ДЛА). Варка производилась в сульфитном щелоке состава: 1% - Mb_2O_3 ; 4,15% - общее SO_2 (начальное рН 1,6) по режиму: подъем температуры до $140^{\circ}C$ - 6 часов; варка при $140^{\circ}C$ до полного растворения ДЛА - 4 часа. Мягкие условия варки были выбраны для того, чтобы легче было заметить начало изменений во фракционном составе ДЛА. По ходу варки через каждый час из термостата извлекалась ампула и ее содержимое (твердая фаза и жидкая) анализировалось на фракционный состав путем гели-хроматографирования на калиброванных колонках с сефадексом G-75.

На рис.5 представлены гели-хроматограммы твердых (А) и растворенных в сульфитном щелоке (В) ЛСК, полученные из каждого образца. По этим кривым хорошо видно как меняется фракционный состав лигнина при нагревании с сульфитным варочным раствором. В начальный период варки изменение МВР лигнина было тождественно тому, что наблюдалось при его обработке буфером рН 1,3 и 2,8. Кривые А убедительно свидетельствуют о наличии реакций сшивки в твердой фазе препарата, в результате которой прежде всего растет его молекулярный вес (пик "а" увеличивается), а затем препарат теряет растворимость в ДМСО. Уже при температуре $100^{\circ}C$ диоксанлигнины спекались, но все же твердые ЛСК полностью растворялись в ДМСО. Однако образцы, полученные при температуре выше $100^{\circ}C$ содержали значительную долю нерастворимой в органических растворителях фракции, которая сильно набухала, превращаясь в гель, но в раствор не переходила. При этом основная масса (60%) растворившихся ЛСК приходится на варку при $140^{\circ}C$, когда идет

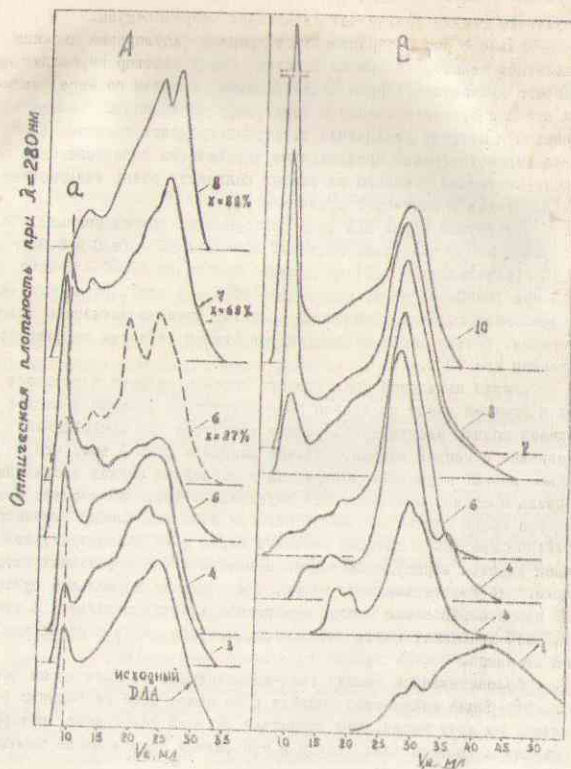


Рис. 5
Гели-хроматограммы ЛСК, нерастворившихся - А и растворившихся - В в варочном щелоке. Номера кривых соответствуют времени варки лигнина в часах. x - часть твердых остатков лигнина, нерастворившихся в ДМСО.

вторичный процесс: гидролитическая деструкция образовавшейся в результате сшивки трехмерной лигниновой макромолекулы.

Кривые В рис. 5 характеризуют процесс растворения лигнина в сульфитном целюле. Из кривых В видно, что в раствор переходит прежде всего низкомолекулярная часть лигнина, а затем по мере увеличения степени сульфитирования и температуры фракционный состав ЛСК меняется в сторону увеличения высокомолекулярной фракции. В конце варки лигносульфонаты представляют чрезвычайно полидисперсный препарат, состоящий примерно из равных количеств очень низкомолекулярных продуктов и полимеров с высоким МВ.

Сульфитные варки ДЛА были повторены на других режимах. Так следующая варка проведена кислотой состава: 1% - H_2SO_4 и 8,3% - всего SO_2 (начальное pH 1,3) по режиму: подъем до $106^{\circ}C$ - 2 часа, стоянка при $106^{\circ}C$ - 2 часа, подъем до $140^{\circ}C$ - 2 часа. Варка при $140^{\circ}C$ не требовалась, т.к. образец ДЛА к этому времени полностью растворился. Третья варка отличалась от второй наличием получасовой выдержки при $70^{\circ}C$.

Анализ изменений фракционного состава лигнина в процессе второй и третьей варок по кривым гель-фильтрации твердой и жидкой фаз показал полную идентичность общего характера его превращений по сравнению с первой варкой. Отличие состояло лишь в том, что и реакции сшивки, и реакции деструкции в последних варках протекали гораздо быстрее. Очевидно, это обусловлено тем, что процесс шел для при более низких значениях pH. При этом накопление высокомолекулярной фракции в твердой фазе при варке с низкотемпературной стоянкой (третья варка) происходило медленнее, чем в условиях второй варки. Это свидетельствует о том, что в случае нормальной сульфитной варки образование святой трехмерной структуры лигнина в твердой фазе протекает более интенсивно, чем при варке с дополнительной стоянкой.

Количественный анализ гель-хроматограмм от трех варок показал, что общее количество фракции с МВ менее 1200 непрерывно возрастает по ходу варки. Это следствие реакций дегградации, которые идут как в твердой фазе, так и в сульфитном целюле после перехода твердых ЛСК в раствор.

Таким образом, сульфитная варка изолированного лигнина с одновременным контролем динамики изменения МВР препаратов хорошо

иллюстрирует роль и место реакций сшивки в сульфитном варочном процессе и показывает, что в ходе варки они конкурируют с реакциями деструкции макромолекул. В результате этого сравнительно низкомолекулярный исходный препарат ДЛА превращается в полидисперсную смесь ЛСК, содержащих макромолекулы с МВ от менее, чем одна тысяча, до нескольких десятков тысяч.

ВЫВОДЫ

1. Произведено фракционирование лигнинов Бьеркмана, найдены кривые их молекулярно-вещного распределения и константы в уравнении, связывающем коэффициенты распределения при гель-фильтрации с логарифмом молекулярных весов.
2. Найдено, что линейная зависимость между радиусом молекулы и обратной дополнительной функцией огибающей коэф. распределения хорошо выдерживается для лигнина Бьеркмана на сефалексе G-75 с диметилсульфоксидом в качестве растворителя.
3. Найдены константы - K и степенные показатели - X в уравнении вида $U = K \cdot M^X$, которые позволяют определить МВ лигнина Бьеркмана по данным седиментации, диффузии или вязкости его раствора в пиридине.
4. Анализ гидродинамических свойств лигнина Бьеркмана в пиридине и сравнение результатов с данными других авторов свидетельствует о том, что, вероятно, все препараты, близкие к ММЛ обладают легкой компактной макромолекулой, по форме приближающейся к сфере.
5. Показано, что молекулярный вес, определенный по данным диффузии и характеристической вязкости, имеет значения близкие к средневесовым МВ, и данный метод может быть успешно использован для нахождения молекулярных весов шарообразных молекул.
6. Исследовано фракционирование лигносульфонатов на сефалексе G-75 и найдены условия для препаративной и аналитической гель-хроматографии ЛСК. Для стандартных условий фракционирования установлена зависимость между молекулярным весом и коэффициентом распределения. Исследованы гидродинамические свойства лигносульфонатов в растворе электролита и найдены константы - K и экспоненты - X в уравнении вида $U = K \cdot M^X$, позволяющих определять МВ лигносуль-

фонатов по диффузии и вязкости.

7. Установлено, что при обработке лигнина кислотами в гетерогенной среде (твердой фазе) конкурируют процессы сшивки и деструкции, причем в мягких условиях (до 100°C) превалирует процесс сшивки, а в более жестких (выше 100°C) начинают все более отчетливо проявляться реакции деструкции. Найдено, что скорость сшивки тем больше, чем выше концентрация водородных ионов в растворе. В гомогенной среде (в растворе) имеет место только процесс деструкции.

8. Приведены доказательства в пользу того, что фракции с молекулярным весом более 100000, обнаруженные в сульфитном целюлозе, появились в результате конденсации протолигнина в твердой фазе непосредственно в древесине.

9. Экспериментально показано, что при кислой сульфитной варке пеолированного лигнина так же, как и при обработке его кислотами, конкурируют реакции деструкции и сшивки макромолекул в твердой фазе. Последний процесс приводит к образованию сшитой трехмерной структуры, которая разрушается в жестких условиях (выше 100°C) с образованием растворимых дигносульфоновых кислот. После перехода ЛСК в сульфитный варочный раствор происходит только деструкция макромолекул.

10. Найдено, что варка с получасовой дополнительной стоячкой при 70°C замедляет реакции сшивки по сравнению с варкой по стандартному режиму (стоячка только при 105°C).

Основное содержание диссертация изложено в следующих статьях:

1. Алексеев А.Д., Резников В.И., Сенько И.В., Сухая Т.В. - "Межкислотной инaktivация лигнина", Доклады советско-финского симпозиума, Ленинград, 12-14 июня, 1968 г.
2. Алексеев А.Д., Резников В.И. - "Опыт использования метода гель-фильтрации для экспериментального изучения процесса кислотной конденсации лигнина", Всесоюзный семинар: "Современные методы исследования в химии лигнина", Тезисы докладов, Архангельск, июль 1968 г., стр. 14.
3. Алексеев А.Д., Резников В.И., Сенько И.В. - "Кинетика и межкислотная образования поперечных связей при кислотной инaktivации лигнина", Сб. "Химия древесины", вып. 3, Рига, 1969, 91.

на", Сб. "Химия древесины", вып. 3, Рига, 1969, 91.

4. Алексеев А.Д., Ашина И.В., Резников В.И., Сухая Т.В. - "Исследование процесса инaktivации древесины методом гель-фильтрации", Сб. "Общая и прикладная химия", вып. I, Минск, 1969, 226.

5. Алексеев А.Д., Резников В.И., Богомолов Б.Д., Соколов О.И. - "Исследование полидисперсности лигнина Бьермана", Сб. "Химия древесины", вып. 4, Рига, 1969, 49.

6. Алексеев А.Д., Резников В.И., Богомолов Б.Д., Соколов О.И. - "Исследование гидродинамических свойств лигнина Бьермана", Сб. "Химия древесины", вып. 7, Рига, 1970, 81.

7. Отчет кафедры органической химии БТИ им. С.М. Кирова за 1969 г., зарегистрированный во Всесоюзном научно-техническом информационном центре, гос. рег. № 69014208. Включен в фонд ВНИИ-центра № 58878. Глава "Молекулярные веса лигносульфонатов от варки предварительно инaktivированной древесины", стр. 50-59.

Материалы диссертации докладывались на:

1. Научно-технической конференции Белорусского технологического института им. С.М. Кирова в 1968 г.
2. Белорусском республиканском совещании по органической химии и технологии органического синтеза, Минск, июль 1968 г.
3. Всесоюзном семинаре: "Современные методы исследования в химии лигнина", Архангельск, АЛТИ, июль 1968 г.
4. Советско-финском симпозиуме по химии древесины, Ленинград, ЛТА, июль 1968 г.