

УДК 547.992.3

*Л.В. Майер, А.А. Арутюнян, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын*

Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



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, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, академик РИА и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



### **ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОИЗМЕНЕННЫХ ЛИГНИНОВ**

При исследовании полимолекулярных и гидродинамических свойств препаратов малоизмененных лигнинов в органических растворителях установлено, что диоксанлигнины ели и березы имеют более широкое распределение по размерам частиц, чем лигнин Бьеркмана; время установления равновесия ассоциативных и сольватационных процессов исследованных лигнинов составило 2-3 суток.

лигнины, молекулярно-массовые характеристики, органические растворители.

Свойства лигнинов, поведение их в растворах зависят от способа выделения препарата, породного состава исходного сырья и во многом определяются величиной молекулярной массы, молекулярно-массовым распределением выделенных образцов, размером и формой частиц в растворах.

Анализ молекулярно-массовых свойств лигнинов можно проводить как методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), так и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), которые при едином механизме разделения отличаются аппаратным исполнением, сорбентами и требованиями к растворителям. Метод ВЭЖХ является точным и базируется на использовании отечественных приборов «Милихром-2,-4». В ходе эксперимента осуществляют непрерывное детектирование выходящего из колонки элюата и запись хроматограммы на любом регистрирующем приборе (самописец, ЭВМ), продолжительность анализа 10 ... 20 мин.

По механизму разделения ВЭЖХ делится на адсорбционную, распределительную, ионообменную и эксклюзионную. На практике разделение часто происходит не по одному механизму, а по нескольким одновременно. Используемый для эксклюзионной хроматографии жесткий G-гель позволяет проводить фракционирование лигнинов по молекулярной массе (ММ), форме и размерам частиц. Эффективность хроматографической колонки, упакованной G-гелем (размер частиц 20 мкм), составляет 2300 – 2700 теоретических тарелок (ТТ) [4].

Разделение полидисперсного образца по размерам обеспечивается использованием элюента следующего состава: ДМФА + 5 %-й ледяной уксусной кислоты + 1 %-го LiCl, при этом подавляются адсорбционные и полиэлектролитные эффекты.

В качестве объектов исследований выбраны препараты малоизмененных лигнинов: лигнин Бьеркмана (еловый), диоксанлигнин березы, диоксанлигнин ели и лигнин Браунса. Содержание функциональных групп лигнинов в процентах определено по общепринятым методикам [2] и представлено в табл. 1.

Из хроматограмм, приведенных на рисунке, видно, что лигнины отличаются между собой по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению (ММР).

Для того, чтобы по данным хроматографического анализа расчи-



тать ММ и ММР для определенного препарата лигнина, необходимо иметь зависимость коэффициента распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами  $K_d$  от ММ. Для этого исследуемый образец фракционируется на 8 – 10 узкодисперсных фракций, для каждой из которых методом ультрацентрифугирования определяется среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  и коэффициент  $K_d$ . Для расчетов ММ лигнинов использовали уравнение  $K_d = 1,846 - 0,318 \lg \text{ММ}$ , полученное ранее для листовенного сульфатного лигнина. Результаты расчетов среднемассовой  $\bar{M}_w$ , среднечисловой  $\bar{M}_n$  и средневзвешенной  $\bar{M}_z$  молекулярных масс и степени полидисперсности  $\text{СП}_1 = \bar{M}_w / \bar{M}_n$  исследуемых лигнинов приведены в табл. 2.

Методы светорассеяния (малоуглового рассеяния, фотонно-корреляционной и лазерной спектроскопии) широко используются для исследования формы и размеров полимеров различной химической природы.

Согласно нашим данным [1, 3], метод лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС) может быть распространен на исследование природных полимеров (технические лигнины, лигносульфонаты). Преимуществом метода ЛКС является возможность расчета размеров частиц различной

Таблица 1

Образец	ОСН <sub>3</sub> -	Общие кислые группы	СООН-	СО=	ОН <sub>фен</sub>	ОН <sub>общ</sub>
Лигнин Бьеркмана	14,9	2,95	0,57	2,24	2,65	9,52
Диоксанлигнин ели	15,8	3,37	0,75	3,58	3,05	–
Диоксанлигнин березы	18,9	5,36	1,57	4,88	2,81	–

Таблица 2

Образец	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_z$	СП <sub>1</sub>
Лигнин Бьеркмана	19 400	7 200	36 100	2,70
Лигнин Браунса	12 600	5 200	25 800	2,42
Диоксанлигнин ели	7 300	1 800	17 700	3,98
Диоксанлигнин березы	14 700	2 800	4 560	5,20

величины путем изменения частотной полосы, на которой накапливается спектр рассеяния, тогда как методы рассеяния полидисперсных веществ дают значения ММ только для высокомолекулярной части.

Проведенные нами ранее исследования [3] позволили выбрать растворители с учетом гидродинамических размеров технических лигнинов, при этом руководствовались тем, что диметилсульфоксид (ДМСО) применяется в качестве элюента в гель-хроматографии лигнинов, диметилформамид (ДМФА) – в высокоэффективной хроматографии, диоксан (ДО) и метилцеллозольв (МЦ) – как растворители и делигнифицирующие реагенты. В указанных растворителях получены данные о гидродинамических размерах лигнинов Бьеркмана и Браунса, диоксанлигнинов ели и березы. Спектры рассеяния записывали на установке оптического смешения Института ядерной физики, их пересчитывали в распределение по размерам частиц для частотной полосы 16 384 Гц (температура среды при снятии спектров составляла 17 ... 19 °С). При математической обработке спектров для расчета весового распределения частиц по размерам использовали модель статистических гауссовых клубков (масса  $M_w \sim R^3$ ).

Запись спектров проводили в разбавленных растворах, поэтому, чтобы избежать влияния на полученные результаты эффектов ассоциации и сольватации, исследовали концентрационные зависимости гидродинамических размеров с последующей графической экстраполяцией на нулевую

концентрацию. Растворы лигнинов с начальной концентрацией 0,2 % готовили за двое суток до измерений, растворы более низких концентраций – разведением непосредственно перед началом регистрации спектров. Кроме концентрационных зависимостей гидродинамических размеров, изучена связь между размерами частиц диоксанлигнина березы и временем с момента растворения для растворов в диоксане и диметилформамиде.

Для лигнина Бьеркмана во всех растворителях обнаружено две фракции частиц. Доля высокомолекулярных (ВМ) частиц с размером 273 нм в ДМФА составляет 10 ... 17 %, преобладают низкомолекулярные (НМ) частицы с размером от 6 до 8 нм. Доля ВМ частиц (размер 220 нм) этого же препарата в диоксане составляет 6 ... 18 %, в ДМСО (165 нм) – 13 %. При сильном разбавлении до 0,025 % размеры частиц лигнина Бьеркмана значительно выше полученных линейной экстраполяцией, доля ВМ частиц увеличивается до 40 %.

В молекулярно-массовое распределение диоксанлигнина ели основной вклад вносят три фракции частиц: высоко-, средне- (СМ) и низкомолекулярная. Количество НМ частиц незначительно и лишь в растворах ДМФА составляет 50 ... 60 %. Для всех растворителей доля ВМ и СМ фракций примерно одинакова – 30 ... 40 %.

В растворах диоксанлигнина березы также обнаружены три фракции частиц. Необходимо отметить значительное по сравнению с лигнином Бьеркмана содержание мелких частиц (от 20 до 50 %). ВМ и СМ частицы также находятся примерно в равных количествах (30 ... 40 %).

Таблица 3

Образец	ДО			ДМФА			ДМСО			МЦ	
	ВМ	СМ	НМ	ВМ	СМ	НМ	ВМ	СМ	НМ	ВМ	НМ
Лигнин Бьеркмана	220	–	15	273	–	7,5	283	–	3	–	–
Диоксанлигнин ели	200	21	3	380	25	5,0	230	21	5	255	13
Диоксанлигнин березы	240	36	14	330	38	–	200	12	2	–	–

Проведенные ранее аналогичные исследования с образцами лигносульфоновых кислот и фракций технических лигнинов выявили некоторую зависимость гидродинамических размеров частиц от времени с момента растворения препарата. Был установлен оптимальный период времени после растворения для проведения эксперимента – 4-5 сут.

Запись спектров наших образцов проводили спустя несколько (2-3) суток после растворения. Установлено, что этот временной интервал является достаточным для устранения влияния на получаемые результаты происходящих процессов ассоциации и сольватации.

Данные о гидродинамических размерах частиц исследованных лигнинов (в нанометрах) в ДО, ДМФА, ДМСО и МЦ приведены в табл. 3.

Для уменьшения погрешности определения размеров ВМ частиц методом ЛКС необходимо исследовать узкодисперсные фракции лигнинов при оптимальной концентрации образца в растворе 0,10 ... 0,05 %.

#### Выводы

1. Образцы диоксанлигнинов более неоднородны по своим полимолекулярным и гидродинамическим свойствам, чем лигнин Бьеркмана, что доказано присутствием в растворах нескольких различных по размерам частиц фракций и более высокой степенью полидисперсности диоксанлигнинов.

2. Время установления равновесия процессов ассоциации-сольватации в растворах исследованных лигнинов составляет 2-3 сут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афанасьев Н.И., Иванова М.А., Форофонтова С.А.* Гидродинамические свойства лигносульфонатов // *Химия древесины*. – 1993. – № 5. – С. 42–51.
2. *Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшьева Г.М.* Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
3. *Майер Л.В., Боголицын К.Г., Иванова М.А.* Определение гидродинамических размеров технических лигнинов методом лазерной корреляционной спектроскопии // *Журнал прикладной химии*. – 1997. – Т. 70, вып. 3. – С. 487–489.
4. *Соколов О.М., Чухчин Д.Г., Майер Л.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография лигнинов // *Лесн. журн.* – 1998. – № 2. – С. 160–164. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Архангельский государственный  
технический университет

Петербургский институт ядерной физики

Поступила 21.01.99

#### *L.V. Mayer, A.A. Arutyunyan, T.E. Screbets, K.G. Bogolitsyn* **Hydrodynamic Properties of Low-change Lignins**

When investigating polymolecular and hydrodynamic properties of low-change lignin preparations in the organic solvent it was determined that dioxade lignins of spruce and birch have wider distribution by the particle size, than Bjorkman lignin has. The time of settling the equilibrium of the associated and solvational processes for the lignin studied made up 2-3 days.