

УДК 533.9:630*86

***Д.Г. Чухчин, Т.А. Величко, Л. В. Герасимова,
С.В. Манахова, О.М. Соколов***

Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 печатных работ в области химической переработки древесины.



Величко Татьяна Анатольевна родилась в 1978 г., окончила в 2000 г. Поморский государственный университет. Аспирант кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета.



Герасимова Лариса Владимировна родилась в 1967 г., окончила в 1989 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и аналитической химии Архангельского государственного технического университета. Имеет около 20 печатных работ в области химической переработки древесины.



Манахова Светлана Валерьевна родилась в 1966 г., окончила в 1988 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры общей и аналитической химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 15 печатных работ в области химической переработки древесины.



Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой биотехнологии Архангельского государственного технического университета, академик Международной академии наук, РИА, РАЕН, Академии проблем качества РФ, чл.-кор. МИА, заслуженный деятель науки РФ.



Имеет более 170 научных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ*

Определены изменения химического и полимолекулярного состава препаратов технических лигнинов в результате воздействия на них ускоренных электронов.

Ключевые слова: ускоренные электроны, технические лигнины, химический состав, молекулярные массы.

Технические лигнины обладают относительно невысокой реакционной способностью и традиционно, без предварительного модифицирования, используются лишь как топливо и для нужд сельского хозяйства. Поэтому целесообразно модифицирование лигнина путем введения в его макромолекулу новых активных функциональных групп (фенольных и спиртовых гидроксидов, карбоксидов и др.). Химически модифицированные лигнины могут найти более широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства в качестве связующих, поверхностно-активных веществ, удобрений, дубителей, сорбентов, полимерных композиций и т.д.

В настоящее время нами разрабатываются новые эффективные плазмохимические методы обработки, которые основаны на электронно-лучевых технологиях [2, 10]. Воздействие в этом случае оказывают как частицы плазмы, так и ускоренные электроны. Нами проведена оценка вклада ускоренных электронов в модифицирующее воздействие этих двух составляющих.

* Работа выполнена в рамках НТП Минобразования РФ «Научные исследования высшей школы в области производственных технологий».

6*

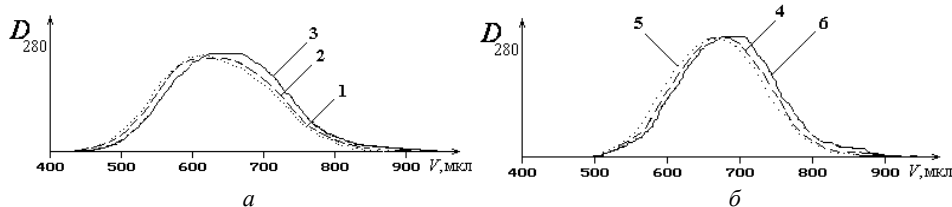
В литературе достаточно широко представлены работы, в которых изучено воздействие γ -излучения на древесину. В частности, в них сообщается [3, 9], что высокие дозы (5,0 ... 6,5 МДж/кг) приводят к заметному снижению содержания щелочеустойчивой целлюлозы и увеличению количества экстрактивных веществ, которое достигает 70 % от массы облученной древесины. При этом содержание целлюлозы снижается до нуля, лигнина – всего с 30 до 27 %, но повышается его растворимость в этаноле и диоксане. Однако большинство авторов [5–8, 12, 13] приходят к выводу, что реальное содержание лигнина значительно меньше, чем это определяется методом Класона, так как в процессе выделения лигнин способен увеличивать свою массу, конденсируясь с другими компонентами и продуктами деструкции древесины.

В работе [6] отмечается, что в древесине имеет место эффективный перенос энергии возбуждения или свободной валентности от углеводного комплекса к лигнину, т. е. лигнин защищает углеводную часть от радиационного разрушения, и этому процессу благоприятствует наличие химической связи (простой или сложной эфирной) между полисахаридами и лигнином [1]. Радиационно-химические превращения древесины сопровождаются деструкцией макромолекулярных структур не только углеводного, но и лигнинного комплекса, что подтверждается растворением компонентов последнего в нейтральных и щелочных водных вытяжках. При облучении в лигнине древесины увеличивается содержание карбоксильных и карбонильных групп.

Нами ранее выявлено [10], что лигнин в древесине менее устойчив к радиационным воздействиям, чем препарат лигнина, выделенного из древесины. Поэтому актуальным является дальнейшее исследование лигнинов, обработанных ускоренными электронами.

Образцы лигносульфонатов и сульфатного лигнина представляли собой пленки на стекле, полученные из раствора диметилсульфоксида после испарения растворителя. При обработке они находились в окружении воздуха при атмосферном давлении. Следует отметить, что при воздействии электронного потока на воздух, кроме нагрева последнего, возможно образование озона, который, в свою очередь, также способен взаимодействовать с лигнином.

При обработке образцов ускоренными электронами оказывают воздействие, в основном, электроны высоких энергий, каждый из которых имеет энергию, достаточную для разрушения сотен тысяч химических связей. В результате таких воздействий в лигнине образуются радикалы. В обычном режиме работы ускорителя в обрабатываемом образце выделяется много теплоты, которой достаточно для его нагрева до нескольких сотен градусов и начала неуправляемых экзотермических процессов. Поэтому, чтобы не повышать температуру более 100 °С, обработку проводили импульсно (частота 1 ... 20 Гц, длительность 45 мкс). В таком режиме образцы лигносульфонатов обрабатывали в течение соответственно 2100 и 8 с,



Нормированные хроматограммы лигносульфонатов (1–3) и сульфатного лигнина (4–6) до (3, 6) и после (1, 2, 4, 5) обработок (Здесь и далее, в табл 1, 2, номер кривой совпадает с номером образца; 3, 6 – исходные образцы.)

а образцы сульфатного лигнина – 240 и 480 с (ток электронов в импульсе 50 А, ускоряющее напряжение 250 кВ).

Молекулярно-массовое распределение изучали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Миллихром – 4» [11].

Содержание функциональных групп в исходных лигнинах и обработанных образцах определяли по общепринятым методикам [4]: метоксильные – по методу Цейзеля – Фибеха – Шваппаха, общие карбоксильные – хемосорбцией с ацетатом кальция, карбонильные – оксимированием солянокислым гидроксиламином.

Хроматограммы образцов, приведенные на рисунке, показывают, что принципиальных изменений в молекулярно-массовом составе при обработке не происходит, так как распределение не выявило ярко выраженного изменения низкомолекулярной и высокомолекулярной частей. Несмотря на интенсивное воздействие электронов, не появляются мелкие фрагменты разрушившихся молекул. Исключение составляют летучие в нормальных условиях вещества – вода, углекислый газ, метанол и т. п. Результаты определения средних значений молекулярных масс, отраженные в табл. 1,

Таблица 1
Молекулярно-массовое распределение исходных и обработанных лигнинов в зависимости от энергии обработки

Образец	Энергия, поглощенная образцом, МДж/кг	Молекулярные массы, а.е.м.		
		M_n	M_w	M_z
Лигносультаты:				
1	14,447*	28 600	78 300	165 000
2	0,042	28 900	88 900	196 600
3	0,000	24 000	70 400	140 700
Сульфатный лигнин:				
4	6,336	2 200	6 300	13 100
5	12, 672	2 200	6 700	14 300
6	0,000	1 900	5 500	10 900

* Расстояние от выпускного окна ускорителя до образца – 30 см, в остальных случаях – 6 см.

Таблица 2
Функциональный состав исходных и обработанных лигнинов

Образец	Содержание функциональных групп, %				
	общих кислотных	метоксильных	сильно кислотных	карбонильных	фенольных
Лигносультаты:					
1	2,04	7,35	1,59*	3,42	0,45
2	1,83	7,08	1,23*	2,30	0,60
3	1,55	9,35	1,45*	1,43	0,10
Сульфатный лигнин:					
4	5,37	9,28	1,40	5,36	3,97
5	5,85	9,64	1,35	6,00	4,50
6	5,58	11,83	2,17	5,93	3,41

* Суммарное содержание сульфо- и карбоксильных групп.

свидетельствуют о том, что модифицированные лигнины имеют бóльшую молекулярную массу, что должно, по-видимому, свидетельствовать о протекании конденсационных процессов. При этом \bar{z} -средняя молекулярная масса растет примерно в два раза быстрее, чем среднечисловая молекулярная масса. Это характерно как для лигносульфонатов, так и для сульфатного лигнина.

На реакционную способность лигнинов большое влияние оказывают общие гидроксильные, метоксильные, карбонильные и карбоксильные группы. Поэтому было изучено, как влияет обработка ускоренными электронами на изменение содержания этих групп в материале образцов.

Из табл. 2 видно, что в сульфатном лигнине и лигносульфонатах при обработке закономерно уменьшается примерно на 1/4 содержание метоксильных групп, после чего наступает некоторая стабилизация, последующая обработка практически не влияет на этот показатель; содержание фенольных групп возрастает на 0,5 %. Содержание карбонильных и сильноокислых групп после обработки изменяется по-разному: у лигносульфонатов доля сильноокислых групп практически не изменяется, у сульфатного лигнина – уменьшается на 30 ... 40 %; содержание карбонильных групп у лигнина остается неизменным, в то время как у лигносульфонатов возрастает в 1,5–2,4 раза.

Обсуждение результатов

При обработке ускоренными электронами возможен разрыв любых химических связей, чаще всего это происходит с образованием радикалов. Однако в подавляющем большинстве случаев должна происходить рекомбинация этих радикалов с образованием исходных структур. Это, в первую очередь, связано с тем, что в условиях обработки технические лигнины находятся в твердом, плотно упакованном состоянии при относительно низкой температуре. Вследствие этого, подвижность радикалов ограничена и вероятность образования новых вариантов связей мала. Исключения могут составлять те случаи, когда от макромолекулы отщепляется малый фрагмент, летучий в условиях эксперимента и находящийся на поверхности обрабатываемого образца. Такой фрагмент газифицируется, а со стороны макромолекулы образуется долгоживущий радикал, который может затем взаимодействовать с водой (влажность образцов лигнина около 5 %), кислородом или озоном.

В связи с тем, что метоксильные группы в лигнине мало отличаются друг от друга по энергиям связи (фактически наблюдается их четкое разделение по способности отщепляться под действием ускоренных электронов), то такое явление можно было бы объяснить разным пространственным расположением фрагментов макромолекулы: часть их находится на периферии, другие – внутри макромолекулы. Наружные фрагменты более уязвимы к внешним воздействиям по причине того, что в лигнине создается значительный электростатический заряд, так как часть электронов, потеряв энер-

гию, скапливается на периферии, ослабляя тем самым химические связи. Однако в таком случае лигнины с разной молекулярной массой должны принципиально отличаться процентом убыли метоксильных групп, чего фактически не наблюдается.

Вероятно, объяснением полученного эффекта может стать структура обрабатываемого образца лигнина, которая представляет собой пленку, толщиной около 0,15 мм. Если предположить, что лимитирующей стадией реакции отщепления метоксильных групп является диффузия продуктов реакции через слой лигнина, то на поверхности образца демеоксилирование пойдет во много раз быстрее. Таким образом, 1/4 метоксильных групп может быть удалена из лигнина в первые секунды обработки, а 3/4 оставшихся более устойчивы к воздействию ускоренных электронов. «Быстрые» электроны, имеющие энергию 250 кэВ, способны легко проникать сквозь образец, поэтому влиянием этого фактора для объяснения полученного эффекта можно пренебречь. Аналогично можно объяснить рост содержания фенольных групп, который может быть лимитирован проникновением кислорода воздуха в образец. Кроме того, образование фенольных групп возможно на месте разрушенных метоксильных групп.

Карбоксильные группы по своей природе малоустойчивы к любым воздействиям, повышающим энергию молекул, и процесс декарбоксилирования приводит к выделению термодинамически более устойчивого оксида углерода. Это и происходит в образцах сульфатного лигнина. Большая часть сильноокислых групп лигносульфонатов представлена сульфогруппами, более устойчивыми к обработке, поэтому их содержание изменяется несущественно. Напротив, относительно насыщенный карбонильными группами сульфатный лигнин не получает их прироста, в то время как в лигносульфонатах содержание этих групп возрастает от 1,4 до 3,4 %.

Как правило, большинство воздействий на лигнины сопровождаются процессами как деструкции, так и конденсации. Существенный прирост молекулярной массы возможен, если идет межмолекулярная конденсация. Однако прирост среднemasсовой молекулярной массы составляет не более 30 %. Следует отметить, что основные изменения химического состава и молекулярной массы происходят в начальный момент обработки, а дальнейшее воздействие становится менее эффективным. Например, для увеличения молекулярной массы лигносульфонатов на 10 % достаточно нескольких секунд, а следующие 10 % потребуют в сотни раз больше времени для обработки.

С этой точки зрения изменения молекулярной массы лигнинов можно интерпретировать следующим образом. В достаточно редких случаях разрыва скелетных связей макромолекул снижается степень сшитости пространственной сетки молекулы лигнина, поэтому увеличивается размер молекулы в растворителе, который фиксируется эксклюзионной ВЭЖХ, масса макромолекул при этом изменяется мало. Чем больше размер макромолекул, тем в большей мере должен проявляться этот эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина / Пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 464 с.
2. Бычков В.Л., Васильев М.Н., Коротеев А.С. Электронно-пучковая плазма. Генерация, свойства, применение: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГОУ, 1993. – 168 с.
3. Гравитис А.Я., Эриньи П.П., Цините В.А. Деградация еловой и березовой древесины под действием гамма-излучения // Химия древесины. – 1976. – № 4. – С. 17–23.
4. Закус Г.Ф., Можейко А.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
5. Климентов А.С., Высоцкая И.Ф. Исследование радиационно-разрушенной древесины. 1. Влияние γ -облучения на физико-химические свойства древесины // Химия древесины. – 1979. – № 5. – С. 30–32.
6. Климентов А.С. и др. Исследование радиационно-разрушенной древесины. 3. Влияние γ -облучения на физико-химические свойства древесины / А.С. Климентов, Ю.А. Комков, С.В. Скворцов и др. // Химия древесины. – 1983. – № 1. – С. 33–37.
7. Климентов А.С. и др. Исследование радиационно-разрушенной древесины. 4. Влияние γ -облучения на состав древесины осины и ее перевариваемость жвачными животными / А.С. Климентов, И.Ф. Высоцкая, Р.К. Шаханова и др. // Химия древесины. – 1983. – № 5. – С. 83–87.
8. Климентов А.С. и др. Исследование радиационно-разрушенной древесины. 5. Радиационно-химическая деструкция полисахаридов в древесине / А.С. Климентов, Б.Г. Ершов, Л.Н. Краев, И.Ф. Высоцкая // Химия древесины. – 1978. – № 1. – С. 68–71.
9. Скворцов С.В., Климентов А.С., Краев Л.Н. Влияние γ -облучения на химический состав древесины различных частей осиновых деревьев // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. – 1983. – № 2. – С. 10–11.
10. Соколов О.М. и др. Модифицирование целлюлозосодержащих материалов в электронно-пучковой плазме / О.М. Соколов, М.Н. Васильев, Д.А. Сухов и др. // Лесн. журн. – 1997. – № 6. – С. 83–87. – (Изв. высш. учеб. заведений).
11. Соколов О.М., Чухчин Д.Г., Майер Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография лигнинов / Лесн. журн. – 1998. – № 2-3. – С. 132–136. – (Изв. высш. учеб. заведений).
12. Чеховская В.В., Лапан А.П., Парамонова Т.Г. Исследование лигнина древесины лиственных пород // Химия древесины. – № 5. – 1979. – С. 54–57.
13. Шорыгина Н.Н. Современное состояние химии лигнина // Химия древесины. – 1968. – № 1. – С. 7–30.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 15.10.03

*D.G. Chukhchin, T.A. Velichko, L.V. Gerasimova,
S.V. Monakhova, O.M. Sokolov*

**Influence of Accelerated Electrons' Processing on Molecular Mass and
Chemical Analysis of Technical Lignins**

Changes of chemical and polymolecular composition of technical lignin preparations are determined resulting from accelerated electrons' effect on them.
