

Добавку ЛСТ предпочтительно вводить в нагретую пасту лигнина. При этом достигается более высокий эффект ее разжижения. Так, например, для 50 %-й пасты с добавкой ЛСТ в количестве 5 % получены следующие реологические показатели: при комнатной температуре — $\Theta_v = 198 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ и $\eta' = 3,7 \text{ Па} \cdot \text{с}$; при температуре 80 °С — $\Theta_v = 29,5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ и $\eta' = 1,9 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Анализ вышеприведенных результатов исследований показывает, что для разжижения пасты лигнина, получаемой в производственных условиях в нагретом состоянии и имеющей влажность 50...60 % (концентрация 40...50 %), оптимальной является добавка ЛСТ в количестве 2...5 % от массы сухого лигнина. При этом паста лигнина приобретает повышенную текучесть и имеет следующие реологические показатели: $\Theta_v = 10...30 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ и $\eta' = 1,2...1,9 \text{ Па} \cdot \text{с}$. При выдерживании в неподвижном состоянии она, в отличие от пасты, разбавленной для разжижения водой, не расслаивается с образованием плотного нетекучего осадка, а сохраняет свою первоначальную гомогенность и текучесть. Такую пасту легко транспортировать по трубопроводам или в железнодорожных цистернах, что существенно упрощает условия работы с ней, снижает стоимость ее перевозок и обеспечивает высокую однородность пасты по качественным показателям. Поскольку во многих направлениях одинаково успешно могут быть использованы как технические лигносульфонаты, так и сульфатный лигнин, то введение в последний добавки ЛСТ не окажет отрицательного влияния на эффективность использования лигнина, но позволит улучшить реологические свойства пасты и получить из нее высококонцентрированные суспензии лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов и др.—М.: Лесн. пром-сть, 1989.—360 с. [2]. Пластифицирующая добавка в бетон ЛСТ-П / О. М. Соколов, Г. А. Евсеев, А. Б. Сергеев и др. // Бетон и железобетон.—1986.—№ 6—С. 11—12. [3]. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич.—М., 1974.—224 с. [4]. Разжижитель цементно-сырьевого шлама ЛСТ-МШ1 / О. М. Соколов, П. П. Тиранов, Б. Д. Богомолов и др. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. семинара «Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве».—М., 1987.—С. 15—16. [5]. Тиранов П. П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. информ.—М.: ВНИПИЭИлеспром, 1992.—Вып. 5.—60 с.

Поступила 23 марта 1994 г.

УДК 547.992.3

К. Г. БОГОЛИЦЫН, Н. В. РЯБЕВА,

Архангельский государственный технический университет

Н. Н. ВОЛКОВА, И. ВАДСЕ

Термохимический центр университета г. Лунда (Швеция)

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. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.





Рябева Наталья Викторовна родилась в 1969 г., окончила в 1991 г. Архангельский лесотехнический институт, стажер-исследователь кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Область научных интересов — термодинамика поведения нативных лигнинов в растворителях различной химической природы.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОКСАНЛИГНИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Методами ультрацентрифугирования, вискозиметрии и калориметрии исследовано в органических растворителях изменение конформационных характеристик диоксанлигнина сосны как малоизмененного природного полимера.

Change in conformation dioxanelignin characteristics of pine as a little changed natural polymer in organic solvents has been investigated by methods of ultracentrifuging, viscometry and calorimetry.

Современные способы переработки лигносодержащего сырья предусматривают вовлечение в технологический цикл широкого спектра растворителей. Характер взаимодействия растворителей с лигнином определяется электронодонорно-акцепторными свойствами компонентов системы и проявляется прежде всего в изменении механизмов процессов растворения природного полимера (адсорбция, набухание, ассоциация, сольватация и др.). Величинами, характеризующими данные превращения, являются гидродинамические и термодинамические параметры. Экспериментальное их определение для лигнинов различной функциональной и химической природы позволит создать строгую физико-химическую модель строения растворов.

В настоящей работе методами ультрацентрифугирования, вискозиметрии и калориметрии исследованы конформационные характеристики диоксанлигнина (ДЛ) сосны как малоизмененного природного полимера в различных органических растворителях.

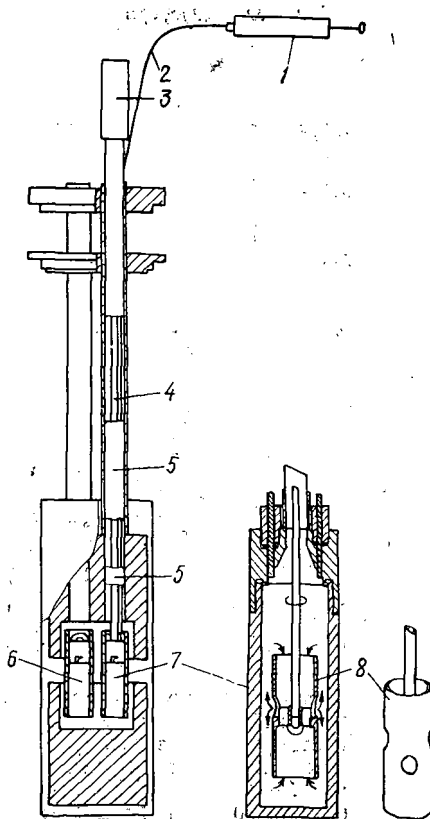
Таблица 1

Показатели	Значения показателей для препаратов лигнина			
	Лигнин Бьеркмана		Диоксанлигнин	
	№ 1	№ 2	сосны	березы
Массовая доля функциональных групп, %:				
метоксильных	14,73	14,90	14,80	16,33
общих гидроксильных	—	13,87	10,90	—
фенольных гидроксидов	—	2,65	—	—
общих кислотных	—	2,95	3,05	3,39
карбокислотных	—	0,57	1,05	2,14
карбонильных	—	2,24	5,87	6,98
Средневесовая молекулярная масса $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	38,00	8,80	27,60	5,50
Энтальпия разведения в системе лигнин — ДМСО — $\Delta H_{\text{разв}}^{\infty}$, кДж/моль	10,83	1,72	8,56	0,81

Диоксанлигнин выделен из древесины сосны по методу Пеппера [3, 4]. Содержание функциональных групп приведено в табл. 1.

Растворы готовили путем внесения определенной навески предварительно высушенного в вакуум-сушильном шкафу (температура $(60,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$; продолжительность 1 ч) препарата ДЛ в диметилсульфоксид (ДМСО) ($t_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$; плотность $d^{20} = 1101 \text{ кг/м}^3$); диметилформамид (ДМФА) ($t_{\text{кип}} = 153^\circ\text{C}$; $d^{20} = 948 \text{ кг/м}^3$); пиридин (П) ($t_{\text{кип}} = 115,6^\circ\text{C}$; $d^{20} = 982 \text{ кг/м}^3$) и диоксан (Д) ($t_{\text{кип}} = 101,1^\circ\text{C}$; $d^{20} = 1040 \text{ кг/м}^3$). Систему полимер—растворитель выдерживали при температуре $(22,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ и периодическом перемешивании до полной гомогенизации в течение 24 ч. Молекулярные массы ДЛ (концентрация растворов 0,2... 0,5 г/100 г растворителя) определяли методом неустановившегося равновесия [8] на ультрацентрифуге МОМ 3170_в. Частота вращения ротора $(20 \dots 45) \cdot 10^3$ об/мин. Вязкость растворов ДЛ (концентрация 0,6... 1,8 г/100 г растворителя) измеряли вискозиметром типа Уббелодэ (диаметр капилляра 0,54 мм) при температуре $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ [7]. Для термохимических исследований использовали 4-канальную микрокалориметрическую систему [15], каждый канал которой представляет собой двойной теплопроводящий калориметр. Для регистрации теплового потока служили 24 полупроводниковых термопары. Растворитель ДМСО в количестве 2,7 мл помещали в реакционную ячейку (рабочий объем 3,0 мл). Раствор ДЛ в ДМСО вводили при непрерывном перемешивании с помощью шприца Гамильтона (рис. 1). Продолжительность и объем инъекций регистрировали с помощью микропроцессора, который также использовали для интегрирования кривых титрования.

Рис. 1. Калориметрический сосуд:
1 — шприц Гамильтона; 2 — инъекционная трубка; 3 — двигатель мешалки; 4 — стальная трубка; 5 — держатель; 6 — вспомогательная ячейка; 7 — реакционная ячейка; 8 — турбинная мешалка.



В выборе модели раствора полимера в физикохимии исходят из установления типа конформации, в которой находятся макромолекулы [9]. Для природных полифункциональных полимеров, каковыми является лигнин, тип конформации определяется характером функциональных групп, молекулярной массой и гибкостью макромолекул [2, 5, 6, 11, 12, 13].

Одним из самых надежных методов определения молекулярных масс является метод ультрацентрифугирования. Однако полидисперсность лигнинов приводит к особому явлению: средние молекулярные массы \bar{M}_w заметным образом зависят от частоты вращения ротора ультрацентрифуги. В сильном центробежном поле \bar{M}_w меньше, чем в слабом. На дне кюветы всегда присутствует слой геля, образованный тяжелыми частицами, толщина которого увеличивается при возрастании частоты вращения ротора. Накопление в виде геля высокомолекулярной части лигнина вызывает снижение \bar{M}_w фракции, остающейся в растворе и дающей седиментационную диаграмму. Чтобы избежать ошибки, обусловленной данным явлением, было предложено определять молекулярные массы при нескольких частотах вращения g и концентрациях c и проводить экстраполяцию зависимости $1/\bar{M}_w = f(c)$ до нулевой концентрации. Затем экстраполяцией зависимости $(1/\bar{M}_w)_{c=0} = f(g)$ получали значение $(1/\bar{M}_w)_{c=0; g=0}$ [1].

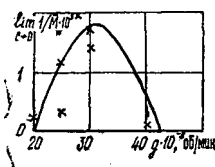


Рис. 2. Зависимость $\lim_{c \rightarrow 0} 1/\bar{M}_w$ от частоты вращения ротора g

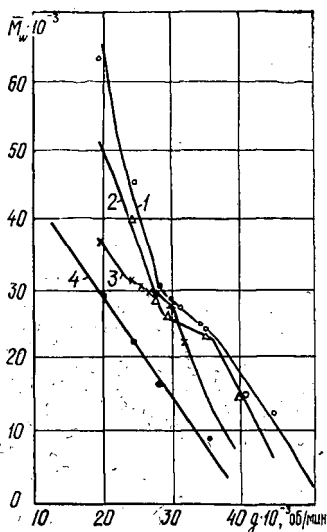


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы от частоты вращения ротора при разных концентрациях лигнина: 1—0,22; 2—0,28; 3—0,34; 4—0,54 г/100 г ДМСО

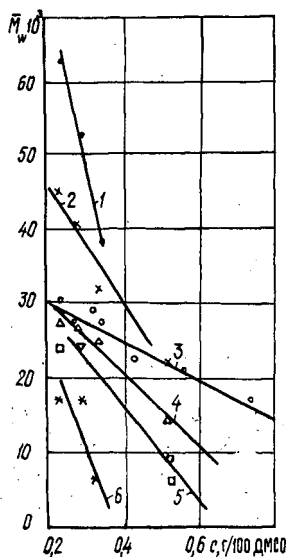
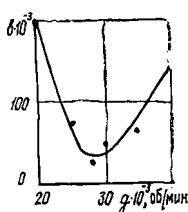


Рис. 4. Зависимость молекулярных масс от концентрации c при разных частотах вращения ротора, $g \cdot 10^3$: 1—20; 2—25; 3—28; 4—30; 5—35; 6—40 об/мин

Однако применение данного экспериментального подхода при исследовании свойств растворов ДЛ в ДМСО выявило ряд существенных особенностей. Так, линейный характер зависимости $\lim_{c \rightarrow 0} (1/\bar{M}_w) = f(g)$ не обнаружен (рис. 2). Градиент функциональной зависимости $\bar{M}_w = f(g)$ (рис. 3) возрастал с уменьшением концентрации раствора. В диапазоне частот $(28 \dots 35) \cdot 10^3$ об/мин наблюдалась область практической независимости значений \bar{M}_w от частоты вращения ротора, которая отсутствовала при больших концентрациях анализируемого раствора лигнина и увеличивалась с его уменьшением. Зависимость $\bar{M}_w = f(c)$ при разных частотах вращения имеет линейный характер. Угловой коэффициент прямых проходит через минимум при $(28 \dots 30) \cdot 10^3$ об/мин (рис. 4, 5).

Рис. 5. Зависимость углового коэффициента b прямых $\bar{M}_w = f(c)$ от частоты вращения ротора



Причиной аномального характера выявленных закономерностей служат процессы агрегации в системе полимер — растворитель, приводящие к появлению образований различной степени устойчивости, размеров и молекулярных масс. В разбавленных растворах макромолекулы лигнина находятся в конформации рыхлого макромолекулярного клубка, легко деструктируемого при увеличении частоты вращения ротора ультрацентрифуги с появлением в растворе агрегатов меньших размеров и молекулярных масс. При частоте $(28 \dots 30) \cdot 10^3$ об/мин, данные конформеры находятся в близком к седиментационному равновесию состоянии. Увеличение частоты вращения ротора приводит к нарушению динамического равновесия, быстрой седиментации частиц и накоплению их на дне кюветы в виде геля. По мере увеличения концентрации лигнина в растворе данная картина несколько меняется. По-видимому, с ростом концентрации раствора происходит уплотнение макромолекулярных клубков, увеличение количества центров агрегации макромолекулы и полидисперсности системы.

Следовательно, за оптимальные условия проведения эксперимента необходимо принять концентрацию раствора $0,30 \dots 0,35$ г/100 г растворителя и частоту вращения ротора $(28 \dots 30) \cdot 10^3$ об/мин.

В практике исследований конформационных превращений лигнина метод калориметрии не нашел широкого применения [10, 12, 14]. Это связано как с ограниченными возможностями используемой аппаратной базы, так и со значительными расхождениями в значениях интегральных теплот растворения $\Delta\bar{H}_m$, приводимых в различных исследованиях. По-нашему мнению, причина кроется в использовании относительно концентрированных растворов лигнина ($10 \dots 30$ г/100 г растворителя) и нахождении искомой величины $\Delta\bar{H}_m$ экстраполяцией на нулевое значение концентрации, что связано со значительными погрешностями.

Применение микрокалориметрической системы, разработанной профессором Ингемаром Вадсё в Термохимическом центре университета г. Лунда (Швеция), позволило нам избежать данных затруднений [15].

Анализ экспериментальных кривых и значений теплот разведения для систем диоксанлигнин — ДМСО и листовенной сульфатный лигнин* — ДМСО (рис. 5) выявил ряд особенностей в поведении исследуемых полимеров. Так, для ДЛ отмечается экзотермический эффект, который уменьшается с увеличением концентрации, раствора в реакционной ячейке и описывается зависимостью следующего вида:

$$-\Delta H_{\text{разв}} = a - bc_{\text{дл}}, \quad (1)$$

где $c_{\text{дл}}$ — концентрация раствора лигнина в калориметрической ячейке, г лигнина/100 г растворителя.

Для разбавленных растворов системы сульфатный лигнин — ДМСО (первые две инъекции) обнаружен эндотермический эффект, который по мере возрастания концентрации лигнина переходит в экзотермический.

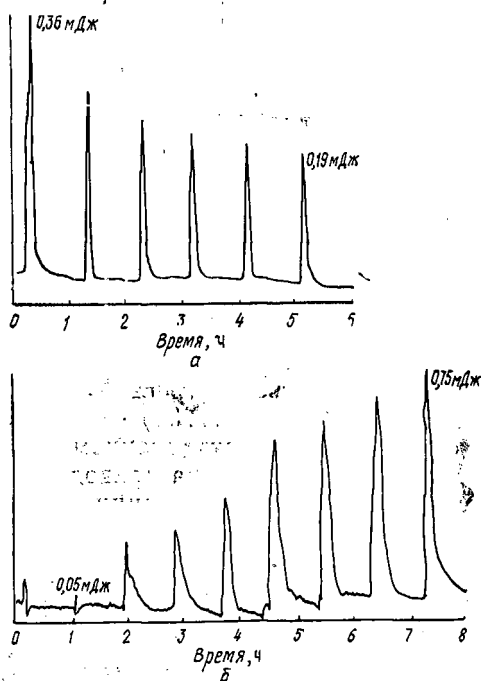


Рис. 6. Калориметрические кривые для систем диоксанлигнин — ДМСО (а) и сульфатный лигнин — ДМСО (б)

Как следует из физикохимии полимеров [9], отрицательное значение теплот растворения ароматических высокомолекулярных углеводов связано с изменением (сжатием) свободных объемов конформеров. По-видимому, в силу особенностей функциональной и надмолекулярной природы технического лигнина имеет место первоначальное увеличение объема макромолекулярных клубков полимера за счет перехода внутрь сферы молекул растворителя (эндотермический эффект). Последующая агрегация протекает с разрушением рыхлой надмолекулярной структуры и образованием более устойчивых структур (экзотермический эффект). Для малоизмененных нативных лигнинов (ДЛ) процессы агрегации связаны со значительными энергиями взаимодействия полимера с растворителем и образованием устойчивых ассоциатов.

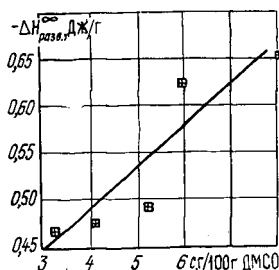
* Состав лигнина (%): метоксильные группы — 16,600; общие кислоты — 6,115; карбонильные — 2,669; карбоксильные — 2,684 ($M_w = 10\,300$).

Исходя из теории Мак Милана — Маера пределом зависимости $\Delta H_{\text{разв}} = f(c_{\text{дл}})$ считают мольную энтальпию лигнина $\Delta H_{\text{разв}}^{\infty}$:

$$\Delta H_{\text{разв}}^{\infty} = \bar{H}^{\infty} - \bar{H}_{\text{исх}}, \quad (2)$$

где \bar{H}^{∞} и $\bar{H}_{\text{исх}}$ — соответственно парциальная мольная энтальпия диоксанлигнина при бесконечном разведении и заданной исходной концентрации раствора.

Рис. 7. Зависимость энтальпии разведения диоксанлигнина в ДМСО от концентрации исследуемого раствора ($-\Delta H_{\text{разв}}^{\infty} = 0,311 + 0,044 c$; $\delta = 0,91$)



Различие конформационных состояний лигнина в растворах различной концентрации проявляется в изменении величины параметра $-\Delta H_{\text{разв}}^{\infty}$ (рис. 7). При этом экзотермический эффект растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов должен возрастать с увеличением молекулярной массы полимера [9]. Анализ экспериментальных данных методом микрокалориметрии и ультрацентрифугирования позволил нам впервые установить линейный характер функциональной зависимости $-\Delta H_{\text{разв}}^{\infty} = f(\bar{M}_w)$ для ряда малоизмененных препаратов лигнина в ДМСО (табл. 1):

$$-\Delta H_{\text{разв}}^{\infty} = -0,94 + 3,21 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w, \quad (\delta = 0,94), \quad (3)$$

где δ — коэффициент корреляции.

Значения \bar{M}_w , полученные по предлагаемой нами методике (в оптимальных условиях), являются характеристиками устойчивых образований в данном растворителе, а не истинными характеристиками исходного препарата лигнина. Для определения истинных значений \bar{M}_w данного образца и оценки процессов сольватации необходимо принять во внимание влияние полиэлектролитного эффекта на структуру раствора. С этой целью нами были определены значения \bar{M}_w для ДЛ в ДМФА, пиридине и диоксане (оптимальные условия). Зависимость $\bar{M}_w = f(\epsilon)$ (ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя) описывается уравнением

$$|\bar{M}_w = 17\,200 + 200\epsilon, \quad (\delta = 0,90), \quad (4)$$

Экстраполяция \bar{M}_w на нулевое значение ϵ позволяет определить истинное значение \bar{M}_w анализируемого препарата, а градиент ее — реакционную способность лигнина. Результаты расчета конформационных (табл. 2) и термодинамических (табл. 3) характеристик подтверждают положение об усилении сольватационных эффектов по мере увеличения полярности растворителей.

Так, при увеличении ϵ растворителя степень свернутости макромолекулярного клубка лигнина уменьшается при практически неизменных значениях гидродинамического радиуса и среднеквадратичного расстояния между концами цепи полимера. Данный факт может быть

Таблица 2

Показатели	Значения показателей для растворителей			
	ДМСО	ДМФА	П	Д
Диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ	49,00	36,70	12,30	2,21
Характеристическая вязкость раствора $\eta \cdot 10^3$, м ³ /кг	6,00 ± 0,04	8,20 ± 0,03	7,40 ± 0,03	11,10 ± 0,03
Конформационные характеристики лигнина:				
молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$	27,60	24,50	25,00	14,50
гидродинамический радиус макромолекул $r \cdot 10^9$, м	2,97 ± 0,06	3,17 ± 0,07	3,08 ± 0,07	2,94 ± 0,05
среднеквадратичное расстояние между концами цепи $(h^2)^{1/2} \cdot 10^9$, м	9,10 ± 0,04	9,70 ± 0,05	9,44 ± 0,05	9,01 ± 0,03
степень свернутости $N^{1/2} \cdot 10^{19}$	3,00 ± 0,01	3,84 ± 0,02	3,56 ± 0,02	5,60 ± 0,02

связан с увеличением сольватной оболочки при сохранении типа конформации макромолекул в исследуемых растворителях.

Второй вириальный коэффициент B_2 определен как тангенс угла наклона прямой $1/\bar{M}_w = f(c)$. Параметр Флори — Хаггинса χ_1 рассчитан по уравнению

$$B_2 = \frac{d_1^3}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right), \quad (5)$$

где d_1 , d_2 — соответственно плотности растворителя и полимера; M_1 — молекулярная масса растворителя.

Свободная энергия растворения ΔG рассчитана по формуле

$$\Delta G = RT \ln a_1, \quad (6)$$

где R — газовая постоянная;
 T — температура;
 a_1 — активность.

Логарифм a_1

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - v_1/v_2) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (7)$$

где φ_1 , φ_2 — объемные доли растворителя и полимера;
 v_1 , v_2 — парциальные объемы растворителя и полимера.

Термодинамические характеристики взаимодействия ДЛ с растворителями (таб. 3) свидетельствуют о резком увеличении полиэлектролитных эффектов в среде с диэлектрической проницаемостью больше

Таблица 3

Показатели	Значения показателей для растворителей			
	ДМСО	ДМФА	П	Д
Второй вириальный коэффициент $B_2 \cdot 10^{-4}$	54,1	4,6	0,0	0,0
Параметр Флори — Хаггинса χ	-0,1489	0,4401	0,5073	0,5069
Свободная энергия растворения ΔG	-0,816	-0,760	-0,466	-0,430