

УДК 547.992.3 :532.133

*Н. И. АФАНАСЬЕВ, Е. Н. КОРОБОВА, С. Д. ФОРОФОНТОВА,
О. В. ДЯТЛОВА*

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Рассмотрены особенности поведения в растворах высокомолекулярной фракции (ВМФ) лигносульфонатов (ЛС). Показано, что ВМФ может быть охарактеризована как фракция ассоциатов; установлено, что водородные связи и гидрофобные взаимодействия ответственны за ассоциацию молекул лигносульфонатов в растворах. Фактор "кооперативности" ассоциатов ЛС составляет 14...18.

Features of behaviour of high-molecular weight lignosulfonates (LS) in solutions have been considered. It has been stated that hydrogen bonds and hydrophobic interactions are responsible for lignosulfonates molecules association in solutions. The "cooperativeness" factor of LS associates amounts to 14...18.

Одним из ключевых моментов при исследовании гидродинамических свойств лигносульфонатов (ЛС) является установление природы "высокомолекулярной" фракции (ВМФ), которая проявляется в виде нечетко разделенного пика на бимодальных [11,14,17,21] или мультимодальных [23] хроматограммах. В существующих гипотезах ВМФ характеризуется как смесь, состоящая из молекул ЛС с большой молекулярной массой [2-4, 8, 12, 15, 20, 23-27]; не полностью растворимых в воде коллоидных частиц [22]; крупных фрагментов сетки лигнина, диффундирующих в раствор на конечной стадии делигнификации [19]; ассоциатов молекул коллоидной природы [7, 9]. Однако эти утверждения не достаточно обоснованы экспериментально, что вызывает осложнения при оценке гидродинамических характеристик, молекулярно-массового распределения (ММР), формы молекул ЛС в растворах.

Данная работа посвящена исследованию поведения ВМФ ЛС в растворах.

Исследованию были подвергнуты ЛС натрия от кислой сульфитной варки еловой древесины и пять фракций ЛС, которые были проанализированы методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), ультрацентрифугирования. Хроматографирование ЛС проводили в стеклянных колонках (размер 42,0 см × 1,0 см) с гелями сефадекс G-75, G-200, LH-60 и смесями гелей G-75 : G-100 : G-200, G-100 : G-75. Гидродинамические радиусы R_h ЛС измеряли методом ЛКС [1]. Молекулярную массу ЛС определяли на ультрацентрифуге MOM-3180 методом

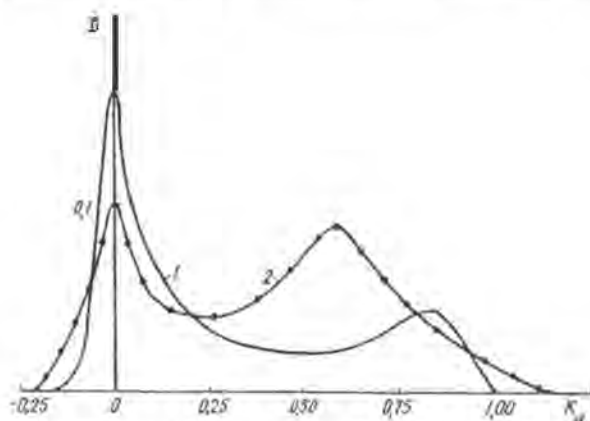


Рис. 1. Гель-хроматограммы ЛС в воде (1) и водно-солевом буферном растворе с концентрацией 1 моль NaCl/л (2) на геле сефадекс G-75

неустановившегося равновесия. В качестве растворителей применяли дистиллированную воду, водно-солевой буферный раствор с pH 6,2 (концентрация 1 моль NaCl/л) и диметилсульфоксид ДМСО.

Представленные на рис.1, 2 гель-хроматограммы показывают, что исследуемые ЛС являются полидисперсными и пределов фракционирования гелей для всех исследованных систем не хватает для качественного разделения, так как раствор выходит из колонки при коэффициентах распределения $K_d < 0$ и $K_d > 1$. Кривые ММР имеют бимодальный вид, причем массовая доля высокомолекулярного пика достаточно велика и составляет 20...60 % от всего образца.

Как и следовало ожидать, замена водного элюента на буферный раствор приводит к подавлению полиэлектролитного набухания ЛС, в результате чего площадь на хроматограмме, соответствующая выходу ВМФ, значительно уменьшается (кривые 1 и 2, рис. 1). Повышение селективности колонки по отношению к крупным молекулам путем замены геля G-75 на G-200 или на смесь гелей G-75:G-100:G-200 смещает хроматограмму в низкомолекулярную область, однако часть образца по-прежнему выходит за пределами эксклюзии (рис. 2). Таким образом, хроматографические эксперименты подтверждают присутствие ВМФ в образце ЛС. Однако ни сефадекс G-200, ни сефадекс CL-65 [16] не дают удовлетворительного разрешения высокомолекулярной части.

Для изучения природы ВМФ ЛС целесообразно обратиться к методу динамического светорассеяния, который позволяет получать информацию о распределении частиц по коэффициентам диффузии и гидродинамическим радиусам в диапазоне 1...5 000 нм [5]. Известно, что данный метод не требует предварительной калибровки, позволяет измерять трансляционную диффузию частиц размером более 1 нм с точностью 1...3 %, высокочувствителен. Это дает возможность анализировать растворы полимеров с концентрацией примерно от 0,05 г/л. Необходимо учитывать, что в ЛКС измеряют Z -средние размеры частиц, однако при необходимости возможен переход в средне-массовое (M -) и среднечисловое (N -) распределения.

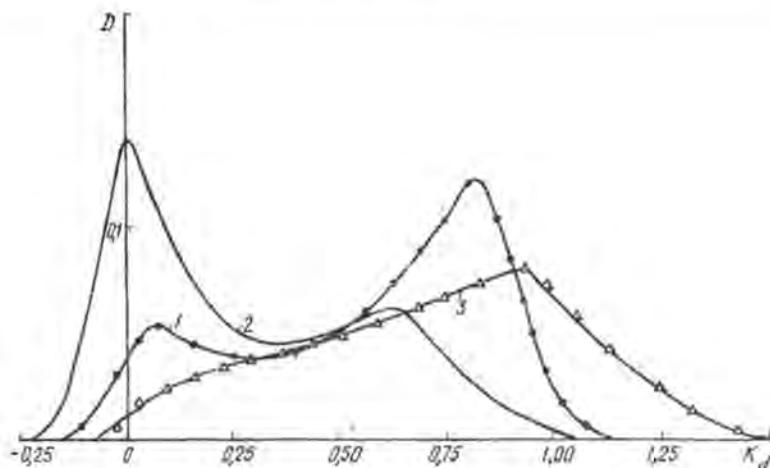


Рис. 2. Гель - хроматограммы ЛС в водно-солевом буферном растворе (1, 2) и ДМСО (3) на различных гелях: 1 - смесь гелей G - 75 : G - 100 : G - 200 = 0,50 : 0,25 : 0,25; 2 - сефадекс G - 200; 3 - сефадекс LH - 60

Распределение по гидродинамическим радиусам для ЛС укладывается в диапазон 1...200 нм, имеет бимодальный вид, причем высоко- и низкомолекулярные фракции являются полидисперсными (рис. 3, а). Размеры молекул низкомолекулярной фракции (НМФ) изменяются в пределах 1...10 нм, ВМФ - 30...100 нм. В отличие от вклада в рассеивающую способность системы, массовая доля ВМФ в образце значительно меньше, что наглядно проявляется при сравнении гистограмм в Z- и M-усреднениях (рис. 3, а, б). Согласно полученным данным, на долю НМФ приходится 94 %, доля ВМФ не превышает 6 %. То, что количество крупных частиц в водном растворе очень мало, косвенно указывает на их ассоциативную природу [16].

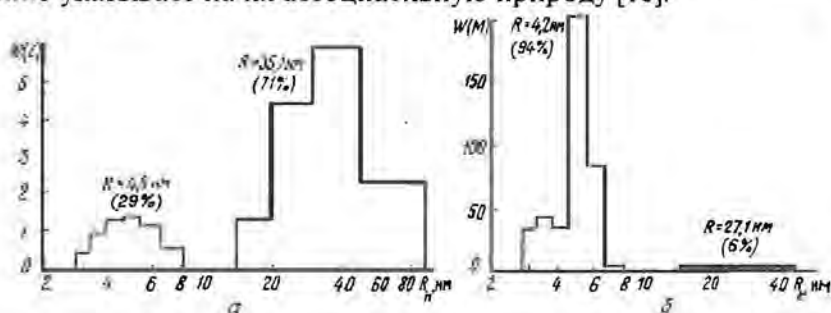


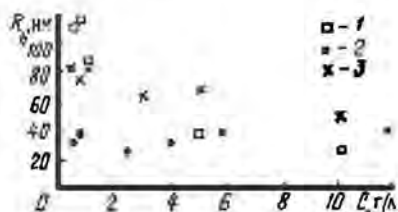
Рис. 3. Гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам в Z- (а) и M-усреднениях (б) ЛС в воде (концентрация 5 г/л)

Известно, что степень ассоциации полимерных молекул зависит от концентрации, температуры и качества растворителя. Поэтому доказательством присутствия ассоциатов в растворах ЛС может служить увеличение гидродинамических радиусов ВМФ с ростом концентрации, понижением температуры и изменением растворяющей способности среды [6, 10].

Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов для ВМФ в воде имеет вид, аналогичный зависимостям приведенной вязкости ЛС в воде [13, 27]. Резкое увеличение размера молекул при разбавлении вызвано полиэлектролитным набуханием.

Зависимость R_h от концентрации ЛС в буферном растворе практически отсутствует (рис. 4). В органическом растворителе (ДМСО) наблюдается незначительное увеличение размеров молекул с ростом концентрации ЛС. Полученные зависимости не позволяют однозначно подтвердить существование ассоциативных взаимодействий в растворах ЛС. Однако сравнение между собой экстраполированных на нулевую концентрацию радиусов (для воды экстраполяцию проводили по участку 5...10 г/л) показывает, что значения R_{h0} значительно различаются и составляют в воде, буфере и ДМСО соответственно 55, 83 и 32 нм. Измеренные радиусы значительно превосходят размеры "сухих" глобул лигносульфонатов (6,4 нм), определенные Горингом [18] по электронным микрофотографиям. Так как увеличение радиусов молекул в растворах за счет сольватации в 10–20 раз маловероятно, причиной подобного эффекта является межмолекулярное взаимодействие с образованием ассоциатов молекул.

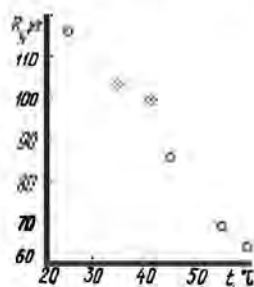
Рис. 4. Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов ВМФ ЛС в воде (1), ДМСО (2) и водно-солевом буферном растворе (3)



На основании полученных результатов можно предположить, что водородные связи играют заметную роль в образовании ассоциатов ЛС, так как их размеры в воде и водно-солевом буфере превышают аналогичные размеры в ДМСО. С другой стороны, вклад гидрофобных взаимодействий также значителен и обуславливает увеличение размеров ассоциатов в буферном растворе по сравнению с водой.

Влияние температуры раствора на радиусы ВМФ ЛС иллюстрирует рис. 5, согласно которому размеры частиц с ростом температуры воды уменьшаются. В температурном интервале 20...60 °С зависимость имеет практически прямолинейный вид и значения R_h снижаются в 2 раза. Установленный характер температурной зависимости подтверждает ассоциативную природу ВМФ.

Рис. 5. Температурная зависимость гидродинамических радиусов ВМФ ЛС в воде (концентрация 5 г/л)



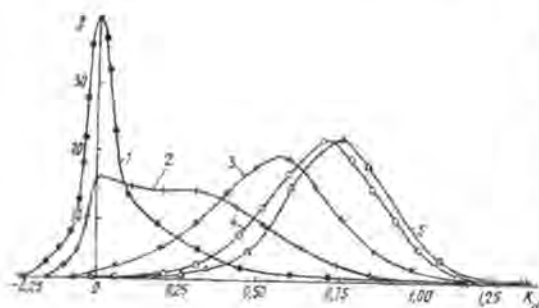


Рис. 6. Гель-хроматограммы фракций 1 – 5 ЛС в водно-солевом буферном растворе на смеси гелей G-100 : G-75 = 1 : 1 (номера кривых совпадают с номерами фракций)

Дополнительная информация об ассоциативных комплексах может быть получена при исследовании фракций ЛС. В случае, если межмолекулярные взаимодействия имеют место, следует ожидать появления крупных частиц в растворах НМФ. Для проверки данного предположения исследованы распределения по размерам молекул фракций ЛС методами ГПХ и ЛКС.

Представленные на рис. 6 хроматограммы не обнаруживают высокомолекулярной части во фракциях 3, 4, 5.

В то же время гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам для этих же фракций ЛС (рис. 7) свидетельствуют о присутствии частиц с $R_h = 30...150$ нм, соответствующими размерам ассоциатов. Появление крупных частиц в растворах НМФ подтверждает тезис об ассоциативных взаимодействиях молекул ЛС в растворах.

Следует подчеркнуть, что средние гидродинамические радиусы ассоциативных комплексов отличаются. Так, для фракции 1 $R_{h\text{ac}} = 151$ нм и его вклад s в рассеивающую способность частиц $Z(R)$ равен 5%; для фракции 2 – $R_{h\text{ac}} = 60$ нм и $s = 18$ %; для фракции 3 – $R_{h\text{ac}} = 55$ нм и $s = 41$ %; для фракции 4 – $R_{h\text{ac}} = 44$ нм и $s = 69$ %; для фракции 5 – $R_{h\text{ac}} = 29$ нм и $s = 76$ %. Увеличение вклада крупных частиц в рассеивающую способность коррелирует с данными об уменьшении размера индивидуальных молекул при переходе от высоко- к низкомолекулярным фракциям.

Сравнение отношений радиусов высоко- и низкомолекулярных частиц показало, что для всех проанализированных фракций $R_{h\text{ac}} / R_h$ приблизительно одинаково и равняется 14...18. По-видимому, такое совпадение не является случайным и может служить фактором “кооперативности” ассоциатов ЛС.

Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в растворах ЛС приводят к образованию ассоциатов молекул, гидродинамический радиус которых составляет 30...200 нм, а массовая доля не превышает 4...6%.

Повышение температуры раствора вызывает разрушение ассоциатов, наиболее заметное при температуре 40...60 °С, вследствие чего их размеры уменьшаются приблизительно в 2 раза. Размер ассоциатов ЛС зависит от вида растворителя.

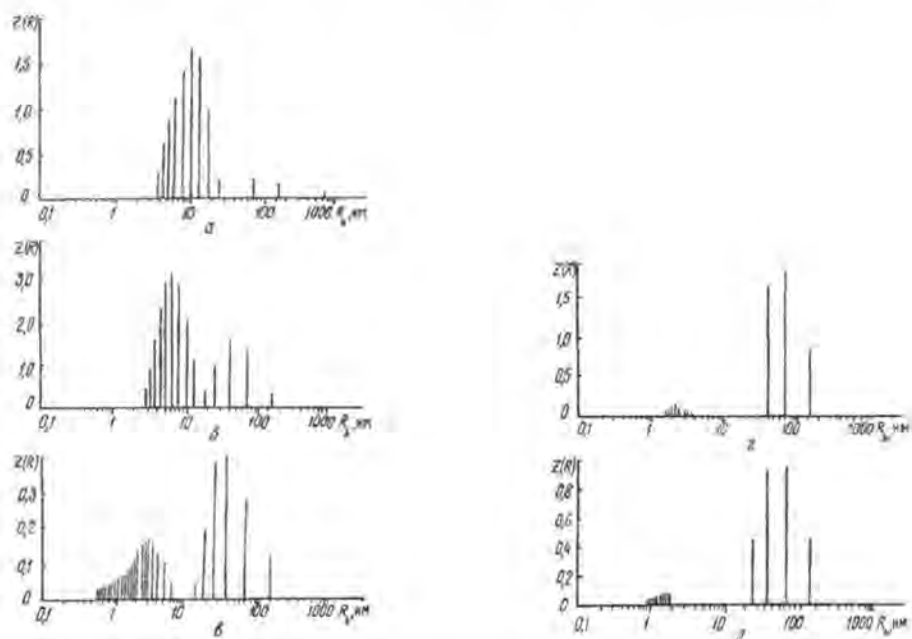


Рис. 7. Гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам фракций 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) ЛС в водно-солевом буферном растворе (концентрация 5 г/л)

Склонность к образованию ассоциатов у ЛС в буферном растворе выше, чем в воде и ДМСО. Водородные связи и гидрофобные взаимодействия в значительной степени ответственны за межмолекулярные взаимодействия в растворах ЛС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Афанасьев Н.И., Иванова М.И., Форофонтон С.Д. Гидродинамические свойства лигносульфонатов // Химия древесины. - 1993. - №4. - С.60-63. [2]. Иин У., Резанович А., Горинг Д.А.И. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз / Пер. с англ., франц., нем. - М.: Лесн. пром-сть, 1969. - 224 с. [3]. Исследование полимолекулярного состава лигносульфонатов различных комбинатов / О.М. Соколов, Н.Д. Бабилова, А.В. Фесенко, В.Л. Попова // Лесн. журн. - 1989. - №1. - С.87-90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Крутько Н.П., Воробьева Е.В., Можейко Ф.Ф. Применение методов гель-фильтрации и вискозиметрии для определения молекулярных масс лигносульфонатов // Вести АН БССР. Сер. хим. науки. - 1988. - №5. - С.14-17. [5]. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии / А.Д. Лебедев, Ю.Н. Левчук, А.В. Ломакин, В.А. Носкин. - Киев: Наук. думка, 1987. - 256 с. [6]. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Пер. с англ. - М.: Мир, 1967. - 398 с. [7]. Никляева Н. И., Лукьянова О.И., Синева А.В. Адсорбция в бинарных смесях лигносульфонатов // Коллоид журн. - 1983. - №3. - С.461-466. [8]. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. - М.: Лесн. пром-сть, 1981. - 224 с.

- [9]. Синева А.В. Адсорбция и ионный обмен в водных растворах лигносульфонатов // Коллоид. журн. - 1991. - №5. - С. 886-889. [10]. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Госхимиздат, 1963. - 528 с. [11]. Bottger G., Krause T., Murz I. Untersuchungen Zur gelchromatographischen Fraktionierung von Ligninsulfonaten // *Holzforschung*. - 1976. - Bd. 30, N 2. - S. 41-44. [12]. Bottger J., Krause T., Shurz J. Isolierung reiner Ligninsulfonate aus Sulfitablagen // *Das Papier*. - 1975. - N 7. - S. 305-308. [13]. Bui V.T. Hacher J.M., Tremblay J. Polyelectrolyte behaviour of lignosulphonates // *Can. J. Chem. Eng.* - 1986. - Vol.64. - P. 517-520. [14]. Forss K., Stenlund B. Molecular weight of lignosulfonates fractionated by gel chromatography // *Paperi ja Pun.* - 1969. - Vol.51. - P. 93-105. [15]. Gardon J.L., Mason S.G. Physicochemical studies of lignosulphonate. 1. Preparation and properties of fractionated samples // *Can. J. Chem.* - 1955. - Vol.33. - P.1477-1489. [16]. Garver T.M., Callaghan P.T. Hydrodynamic of krafr lignins // *Macromolecules*. - 1990. - Vol. 24. - P. 420-430. [17]. Gupta P.R., McCarty J.L. Lignin. XIV. Gelchromatography and the distribution in molecular size of lignin sulfonates at several electrolyte concentrations // *Macromolecules*. - 1968. - Vol.1, N 3. - P. 236-244. [18]. Gupta P.R., Robertson R.F., Goring D.A.I. Physicochemical studies of alkali lignins II. Ultracentrifugal sedimentation analyses // *Can. J. Chem.* - 1960. - Vol.38. - P.259-269. [19]. Goring D.A.I. The size, and origin of lignin macromolecules // *Solution properties of natural polymers: Int. symp.* - Edinburg, 1967; London, 1968. - P.115-134. [20]. Hutterman A. Gel Chromatography of Sodium lignosulphonates on Sepharoze CL-65 // *Holzforschung*. - 1977. - Bd. 31, N 2. - S.45-50. [21]. James A.N., Pickard E., Shotton P.G. Molecular size distribution of lignosulphonates by thin layer chromatography // *J. Chromatography*. - 1968. - Vol.32. - P. 64-74. [22]. Lauson R.V. Water-soluble polymers for drilling fluids. // *Oil and Gas J.* - 1982. - Vol.80, N 16. - P.93-98. [23]. Lewis N.G., Jean W.Q. High-performance size-exclusion chromatography of lignosulphonates // *J. Chromatography*. - 1985. - Vol.331. - P. 419 - 424. [24]. Lignin. VI. Molecular weight of lignin sulfonates by light scattering / J. Moacanin, V.F. Felicetta, W. Haller, J.L. McCarty // *Am. Chem. Soc.* - 1955. - Vol.7, N 5. - P.3470 - 3475. [25]. Quimby G.R., Goldschmid O. Fractionation and relative molecular weight measurements of the quaternary ammonium salts of lignin sulfonates // *Tappi*. - 1966. - Vol.49, N 12. - P.562-564. [26]. Rezanowich A., Goring D.A.I. Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel // *J. Colloid Sci.* - 1960. - Vol.15. - P.452 - 471. [27]. Shotton P.G., Hewlett P.C., James A.N. The polydisperse nature of lignosulfonates // *Tappi* - 1972. - Vol.55, N 3. - P.407-415.

Поступила 9 июня 1995 г.