

1740 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ сложных эфиров). В спектрах образцов также имеются полосы, характерные для ароматических соединений, очевидно, лигнина или продуктов его деградации (1550—1590, 890 см^{-1} — колебания бензольного кольца, 1200 см^{-1} — $\nu_{\text{C-O}}$ фенольной группы —ОН).

Спектры фракций экстрактивных веществ, растворимых и нерастворимых в органических растворителях, по числу и положению полос весьма близки к спектрам исходных отложений. ИК-спектры отложений, обработанных окислителями, по положению полос близки к спектрам исходных смол, но число полос в них больше. В спектрах нет полос, отвечающих волновым числам 1600—1670 см^{-1} (колебания двойных связей), что можно объяснить исчезновением ненасыщенных связей в процессе отбелки. Спектры показали отсутствие полос, характеризующих наличие в отложениях целлюлозного волокна (область 1200—1450 см^{-1}).

Авторы благодарят Л. Н. Пахомову за участие в анализе производственных отложений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аким Л. Е., Зырянова Л. В., Данилин З. В. Получение вискозной целлюлозы на Советском комбинате.— Хим. перераб. древесины, 1963, № 22, с. 3—6.
- [2]. Васильева А. В., Горохова В. Г., Осеева Н. И. Групповой химический состав черных щелоков химических стоков Байкальского целлюлозного завода.— Химия древесины, 1976, № 6, с. 81—85.
- [3]. Вершук В. И., Гурнич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства.— М.—Л.: Гослесбумиздат, 1960.—191 с.
- [4]. Групповой состав смолистых веществ сульфатных щелоков и целлюлозы/ В. И. Рошин, В. Е. Ковалев, Л. Г. Дьяченко и др.— Химия древесины, 1972, № 2, с. 42—47.
- [5]. Долгалева А. А. Методы контроля сульфит-целлюлозного производства.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.—344 с.
- [6]. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1967.—215 с.
- [7]. Костникова Л. В., Могилевский Г. И. Методы определения молекулярных весов.— ЖПХ, 1966, вып. 39, с. 304—306.
- [8]. Малевская С. С., Иванов М. А. Смола в сульфитной бленной целлюлозе.— Бюл. науч.-техн. информ. по результатам научно-исследовательских работ, ЛТА, 1957, № 47, с. 5—7.
- [9]. Получение сульфатной вискозной целлюлозы из древесины березы с низким содержанием смолы/ Н. М. Бирбровер, Г. С. Косая, Н. А. Добрынин и др.— Химия и технология целлюлозы. Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1978, вып. 5, с. 43—46.
- [10]. Рошин В. И., Ковалев В. Е., Дьяченко Л. Г. Смолистые вещества древесины и продуктов ее сульфатной варки.— Химия древесины, 1978, № 2, с. 37—42.
- [11]. Смолистые вещества древесины и целлюлозы/ М. А. Иванов, Н. Л. Косович, С. С. Малевская, И. А. Нагородский.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.—351 с.
- [12]. Собцев Г. Д., Исаева А. В. О смоле «вредной» и «невредной».— Бум. пром-сть, 1962, т. 37, № 9, с. 28.
- [13]. Химический состав «вредной» смолы сульфитно-целлюлозного производства/ Н. А. Иванов, В. Н. Пиялкин, А. А. Юринова, А. Т. Олейник.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1976, № 2, с. 97—103.
- [14]. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.— 2-е изд., испр. Ч. 2.— М.: Химия, 1969.—1206 с.
- [15]. Kahila S. K., Rinne A. Y. E. Extract of *Betula verrucosa* and sulfite pulp.— Paperi ja Puu, 1957, vol. 39, N 11, p. 526—528, 530.

Поступила 9 сентября 1985 г.

УДК 630*861 : 547.992.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ЛИГНИНОВ

О. Ф. ГОРБУНОВА, Б. Д. БОГОМОЛОВ, Г. М. БОГОЛИЦЫНА

Архангельский лесотехнический институт

Для исследования лигнина и его превращений при делигнификации древесины применяют полярографический метод [10—12]. Основное внимание, однако, уделяется не собственно лигнинам, а низкомолекулярным веществам лигнинного характера.

Известно, что препараты лигнина, выделенные из древесины различными способами, в растворе гидроксида лития дают полярографическую волну в области отрицательных потенциалов —(1,2—1,4) В. Возникновение этой волны обусловлено присутствием сопряженных структур. Для некоторых препаратов лигнина характерны волны при —(1,6—1,8) В. Применение солей тетраалкиламмония расширяет отрицательную область полярографирования [3, 9].

При полярографировании разных фракций промышленного сульфатного лигнина, полученных из одного препарата, нами при потенциале —1,3 В были отмечены разные по силе диффузионные токи в случае равных концентраций лигнина. Можно было бы предположить, что это различие обусловлено разным количеством структурных форм с сопряженными двойными связями, подобных дегидродизовгенолу и кофейной кислоте, так как увеличение сопряжения в молекуле лигнина должно было бы вызвать смещение потенциала полуволны (пика) к менее отрицательному значению, а этого не наблюдалось [1].

Сопоставление силы полярографического тока щелочных сульфатных лигнинов с молекулярной массой позволило нам установить влияние среднемассовой молекулярной массы (СММ) на силу тока (высоту пика) при потенциале —1,3 В, однако для фракций промышленного сульфатного лигнина наблюдалась иная закономерность, чем для диоксанлигнина [6], при $E = -1,6$ В.

Для сравнительного исследования использовали образцы промышленного сульфатного лигнина, полученные на Соломбальском ЦБК в 1981—1983 гг., и их фракции, растворимые и нерастворимые в бутаноле, диоксане, диэтиловом эфире. Характеристика сульфатных лигнинов и их фракций представлена в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что для каждого из трех исходных образцов лигнина с величиной СММ, равной 6800, 7200 и 8300, получены фракции, имеющие СММ от 1350 до 10 400, от 1600 до 22 000 и от 940 до 17 000 соответственно. В содержании функциональных групп полученных и исходных образцов не было отмечено значительных различий. В то же время полярографические данные показали заметные различия в силе тока вышеприведенных образцов при потенциале —1,3 В.

Полярографические исследования проводили с использованием смеси 0,05 М хлорида и 0,05 М гидроксида лития в соотношении 1:1 в качестве фонового электролита. Индикаторным электродом служила ртутная капля с продолжительностью жизни 60 с, а в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. В таблице представлены величины приведенного тока и коэффициенты диффузии, найденные из уравнений диффузионного тока и разности потенциалов пика и полупика для необратимых процессов [4, с. 21; 5, с. 599]:

$$I_p = 2,56 \cdot 10^5 n (an)^{1/2} (mt)^{2/3} CD^{1/2} v^{1/2}; \quad (1)$$

$$E_p - E_{p/2} = \frac{0,048}{an}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) обозначено:

- n — число электронов;
- a — коэффициент, характеризующий степень необратимости процесса, или коэффициент переноса заряда;
- C — концентрация лигнина, мг/л или мг · экв/л;
- v — скорость записи, В/с;
- I_p — ток пика или максимальный ток, мкА;
- E_p — потенциал пика, В;
- $E_{p/2}$ — потенциал полупика, В;

Препарат	Индекс препарата	СММ M _W	Степень полидисперсности	Массовая доля с молекулярной массой, %					Полярографический ток при E = -1,3 В	
				до 1000		5000—10 000		10 000—20 000		
				1000—5000	5000—10 000	10 000—20 000	более 20 000	H, мм		I, мкА
Исходный лигнин БНР	ПП-81(1)	6800	3,70	16,1	64,0	10,5	4,90	4,50	106	1,87
	ПП-81(1-3)	10 400	3,80	7,0	46,0	22,0	14,00	11,00	63	1,23
	БР	2000	1,65	29,1	66,2	4,3	0,40	—	133	2,34
	БРЭНР	2900	1,50	9,8	81,5	7,7	0,90	0,10	—	—
	ЭР	1350	1,40	50,4	49,2	0,4	—	—	153	2,69
Исходный лигнин БР	ПП-82(2)	7200	4,65	21,6	47,3	11,1	12,50	7,50	109	1,90
	ПП-82(2-1)	5200	3,17	23,4	52,3	12,7	7,30	4,30	112	1,96
	БРЭНР	7400	3,44	10,3	53,4	16,9	12,30	7,10	92	1,60
	БНР	22 000	1,90	0,1	7,1	22,5	30,70	36,70	29	0,51
	ЭР	1600	2,87	63,2	29,6	4,8	2,40	—	164	2,89
Исходный лигнин БР	СФА-83(3)	8300	3,86	12,8	50,1	13,7	13,40	10,00	102	1,75
	СФА-83(3-1)	4900	3,10	21,8	56,1	10,9	7,50	3,80	117	2,07
	БРЭНР	6200	3,70	17,2	48,7	16,6	13,00	4,20	107	1,88
	БНР	17 000	3,30	5,3	12,3	32,6	18,90	30,00	61	0,81
	ЭР	950	2,00	85,4	13,1	0,6	0,45	0,45	155	2,70

Примечание. БНР — бутанолрастворимая фракция; БР — бутанолрастворимая; БРЭНР — бутанолрастворимая, но эфиронерастворимая; ЭР — эфиронерастворимая фракция.

D — коэффициент диффузионного тока, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

m — количество ртути, вытекающей из капилляра, г/с;

t — время жизни капли, с.

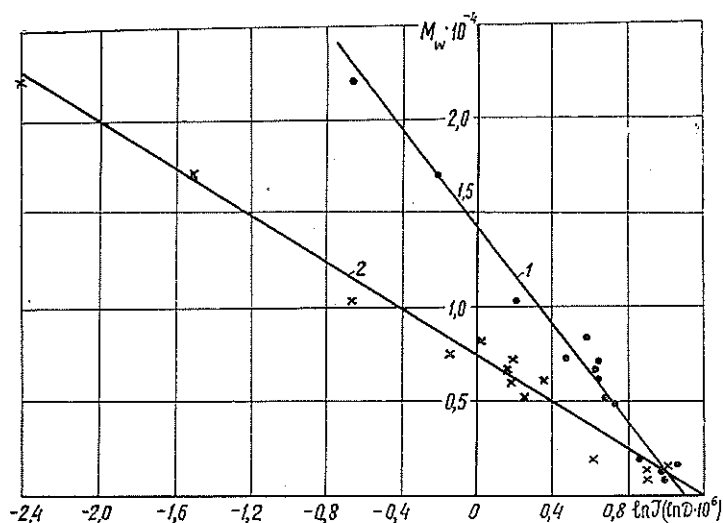
Приведенный ток I находили по формуле [4]

$$I = \frac{I_p}{(mt)^{2/3} C v^{1/2}},$$

где m — в мг/с.

Величина полярографического тока (см. табл.) при потенциале $-1,3$ В снижается с увеличением СММ препарата лигнина, что нахо-

дится в соответствии с уравнением диффузионного тока, т. е. существует обратная зависимость между величинами СММ и коэффициента диффузии. При сравнении фракций, полученных из разных образцов, наблюдаются некоторые колебания в интенсивности диффузионного тока, однако общая тенденция снижения силы тока с увеличением СММ сохраняется. На величину диффузионного тока оказывает влияние не только СММ, но и состав фракций, что особенно заметно у низкомолекулярных фракций с СММ 940—1600.



Зависимость между среднemasсовой молекулярной массой M_w , силой полярографического тока I и коэффициентом диффузии D .

1 — M_w от $\ln I$; 2 — M_w от $\ln D \cdot 10^6$.

Если силу приведенного тока представить в виде натурального логарифма, то зависимость величины СММ (M_w) от силы тока I выразится прямой линией 1 (см. рис.). Соотношение между величиной СММ и силой диффузионного тока можно представить в виде уравнения

$$M_w = (1,44 - 1,32 \ln I) \cdot 10^4$$

или

$$M_w \cdot 10^{-4} = 1,44 - 1,32 \ln \frac{I_p}{(mt)^{2/3} C v^{1/2}},$$

а соотношение между СММ (M_w) и коэффициентом диффузии D в условиях полярографирования в среде 0,05 М гидроксида — хлорида лития можно представить выражением, найденным из формул (1) и (2):

$$M_w \cdot 10^{-4} = 0,708 - 0,660 \ln D \cdot 10^6.$$

Из полученного выражения следует, что зависимость величины СММ от $\ln D \cdot 10^6$ можно выразить в виде уравнения прямой линии. Угол наклона φ между линиями зависимости молекулярной массы от $\ln I$ и $\ln D \cdot 10^6$ можно найти из уравнения [2]

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{K_2 - K_1}{1 + K_1 K_2},$$

где K_1 и K_2 — угловые коэффициенты прямых. Угол φ равняется $\approx 20^\circ$.

Методика эксперимента

Для получения фракций 10 г исходного образца экстрагировали *n*-бутанолом порциями по 100 мл при температуре не выше 50 °С. Бутанольный экстракт отделяли декантацией и фильтровали от нерастворившегося остатка через бумажный фильтр. Обработка включала 5—10 экстракций. Бутанольный экстракт упаривали в вакууме, получая таким образом бутанолрастворимую фракцию (БР). Остаток, нерастворившийся в бутаноле, представлял собой бутанолнерастворимую фракцию (БНР). Он растворялся в диоксане и не растворялся в диэтиловом эфире. Часть БР фракции растворяли в диоксане (1 г на 10 мл диоксана) и вливали в 100 мл диэтилового эфира. Осажденный, отфильтрованный и промытый диэтиловым эфиром осадок представлял собой бутанолрастворимый лигнин, освобожденный от лигнинных веществ, растворимых в диэтиловом эфире, т. е. бутанолрастворимую, но эфиронерастворимую фракцию лигнина (БРЭНР). При упаривании раствора диэтилового эфира с примесью диоксана получена эфирорастворимая фракция лигнинных веществ (ЭР).

Для определения молекулярных масс и полимолекулярного состава использован метод гель-хроматографии на сефадексе G-75 в диметилсульфоксиде. Хроматографирование проводили в колонке высотой 70 мм, диаметром 17 мм. Колонку калибровали по декстрану и ванилину. Оптическую плотность определяли на спектрофотометре СФ-26 [7]. Молекулярные массы рассчитывали с помощью ЭВМ «Минск-32» [8]. Полярнографические исследования выполнены на полярографе типа ПУ-1 с использованием трехэлектродного переменного тока однокапельного режима. Катодом служила ртутная капля со скоростью истечения ртути $m = 0,000050696$ г/с и продолжительностью жизни капли $t = 60$ с. В качестве анода использовали донную ртуть, в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М4. Полярнограммы записывали со скоростью 100 мВ/с с задержкой 22 с, при чувствительности 0,25 · 10, амплитуде 30, начале записи — 0,7 В, катодном направлении в интервале 1 В. Определения проводили при концентрации лигнина 0,5 мг/мл или 10 мг в 20 мл исследуемых растворов. Растворы перед записью продували сильной струей гелия в течение 10—15 мин.

Таким образом, для фракций промышленного сульфатного лигнина при потенциале —1,3 В с возрастанием среднemasсовой молекулярной массы снижаются сила диффузионного тока и коэффициент диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Безуглый В. Д. Полярнография в химии и технологии полимеров.— Л.: Химия, 1968.— 231 с. [2]. Бронштейн И. И., Семендяев К. А. Справочник по математике.— М.: Гос. изд-во физ.-хим. лит., 1959.— 608 с. [3]. Горбунова О. Ф., Богомоллов Б. Д. О полярнографических волнах лигнина на фоне гидроокиси лития.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1973, № 3, с. 114—118. [4]. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярнографии.— М.: Высш. школа, 1973.— 112 с. [5]. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярнографический анализ.— М.: Госнаучтехиздат хим. лит., 1959.— 772 с. [6]. Московцева Т. А. Окислительно-восстановительные процессы в лигнине на начальных стадиях щелочной делигнификации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1981.— 20 с. [7]. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнина на ультрацентрифуге и методом гель-хроматографии: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— 76 с. [8]. Соколов О. М., Фесенко А. В. Расчет на ЭВМ «Минск-32» молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений по данным гель-хроматографии: Метод. указания по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия древесины и основы высокомолекулярных соединений».— Архангельск: АЛТИ, 1979.— 30 с. [9]. Стромская Г. И. Исследование лигнина и углеводов при электрохимическом восстановлении: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1980.— 20 с. [10]. Lindberg J. Johan, Penttinen Kyösti, Sundholm Fransiska. Polarographic Reduction and Chemical Structure of Lignin.— Paperi ja Puu, 1969, N 11, p. 823—844. [11]. Penttinen Kyösti, Lindberg J. Johan. Polarographic investigations on nitroguaiacols.— Suomen Kemistilehti, 1969, v. 42, N 24, p. 203—207. [12]. Polcin Peter, J. Rapson. Polarographic Investigations of some Model Compound Related to Lignin and Ground Wood Bleaching. Part 1: Aromatic Aldehydes.— Pulp Paper Magazine of Canada, 1973, v. 74, N 7, p. 89—96.

Поступила 27 июня 1985 г.