

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*864

О. М. СОКОЛОВ, Г. Г. КОЧЕРГИНА, Л. В. МАЙЕР

Архангельский государственный технический университет

ХРОМАТОГРАФИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ
НА РАЗЛИЧНЫХ ГЕЛЯХ

Исследовано элюционное поведение исходного листового лигнина и его фракций на мягких и полужестких гелях с учетом влияния полиэлектролитного эффекта. Получены коэффициенты уравнения $K = f(M)$, позволяющего рассчитывать молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение технических лигнинов.

The elution behavior of source hardwood lignin and its soft and semi-hard gel fractions with reference to electrolytic effect has been examined. The coefficients of equation $K = f(M)$ which makes it possible to calculate molecular weights and molecular-weight distribution have been obtained.

При определении молекулярных масс и молекулярно-массового распределения методом гель-хроматографии на процесс разделения исследуемого образца влияют ряд факторов: природа сорбента (геля), растворителя и растворенного исследуемого вещества, взаимодействие этих составных в процессе разделения. Для получения молекулярно-массовой характеристики лигнина на ряду с традиционной гель-хроматографией свободного протекания (ГПХ) успешно применяют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Эти методы, основанные на едином принципе, отличаются используемыми сорбентами, растворителями и техническим оснащением.

При проведении ГПХ на мягком геле сефадексе G-75 с использованием в качестве элюента диметилсульфоксида получены [6] зависимости коэффициента распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами K_d и молекулярной массой M для ряда препаратов лигнинов, в том числе хвойного сульфатного лигнина, технических лигносульфонатов, диоксан-лигнина, ТГФС-лигнина и др. Для всех видов лигнина рассчитаны коэффициенты A и B уравнения $K_d^{1/3} = A - B \times M^{1/2}$. При ГПХ и ВЭЖХ основной экспериментально определяемой величиной является удерживаемый объем V_R , который для электронейтральных полимеров зависит только от соотношения размеров макромолекул и пор сорбента. При проведении хроматографического анализа лигнина, полифункциональных и полидисперсных полиэлектролитов необходимо учитывать влияние полиэлектролитного эффекта. В ряде работ [2, 7], посвященных изучению этого процесса, рекомендованы методы его подавления, например, добавление в раствор нейтрального электролита, экранирующего ионные группы и изменяющего их диссоциацию. Введение неорганических солей экранирует взаимодействие ионогенных групп в матрице сорбента и макроионе, добавление низкомолекулярных кислот и щелочей подавляют их диссоциацию. Стенлунд [3, 7] предложил для погашения полиэлектролитных эффектов лигносульфоновых кислот в воде использовать хлористый натрий, для подавления диссоциации — ортофосфорную кислоту, адсорбции — метиловый спирт или тетрагидрофуран.

В ряде работ [2, 5, 7], посвященных изучению полиэлектролитных эффектов в эксклюзионной хроматографии лигнина, лигноуглеводного комплекса и полисахаридов, предложена следующая хроматографическая система: полужесткий гель сферон Р1000 и диметилформамид с комбинированной добавкой, состоящей из ортофосфорной кислоты (0,03 М), хлористого лития (0,03 М) и метанола или тетрагидрофурана ТГФ (1 %). При этом определение молекулярных масс лигнинов проводили по калибровочной кривой, полученной с помощью полистирольных стандартов.

Для сравнения эффективности разделения образцов технического лигнина на мягких, используемых традиционно в ГПХ, и полужестких, применяемых в ВЭЖХ гелях и оценки влияния полиэлектролитных эффектов в различных хроматографических системах нами исследованы молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение фракций лиственного сульфатного лигнина (ЛСЛ).

Кроме того, для хроматографии полученных образцов исходного и фракционированного лигнина использован мягкий декстрановый гель сефадекс G-75 и полужесткий гель сферон марок Р1000 и Р100. В качестве элюента применяли диметилсульфоксид ДМСО без добавок и с добавками, устраняющими влияние полиэлектролитных эффектов (0,03 М ортофосфорной кислоты + 0,03 М хлористого лития + 1 % ТГФ). При этом преследовали две цели: показать влияние введения добавок в элюент на форму хроматограмм и выявить возможность получения молекулярно-массовой характеристики лигнина на этих сорбентах в условиях колоночной ГПХ.

Гель-хроматограммы приведены на рис. 1, среднемассовые коэффициенты распределения вещества между фазами хроматографической системы — в табл. 1.

Анализируя полученные значения коэффициентов распределения необходимо отметить, что на сфероне Р1000 разделение полидисперсного вещества лучше происходит в низкомолекулярной области (K_d меняется от 0,520 до 0,860), для сферона Р100 диапазон определяемых K_d

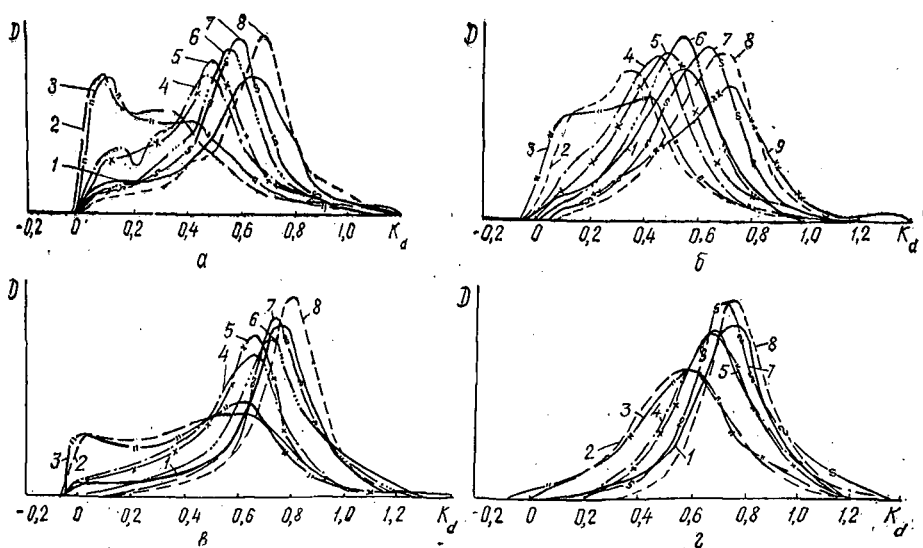


Рис. 1. Гельхроматограммы ЛСЛ на сфероне Р100 (а, б) и Р1000 (в, г) в ДМСО без добавок (а, в) и с добавками (б, г): 1 — исходная фракция, 2—9 — соответственно фракции 3—10.

Таблица I
Среднемассовые коэффициенты распределения фракций ЛСЛ
на различных сорбентах

Сорбент	K_d								
	Исход- ная	3	4	5	6	7	8	9	
Сефадекс G-75	0,701 0,732	0,375 0,381	0,380 0,430	0,530 0,565	0,581 0,623	0,669 0,687	0,772 0,728	0,852 0,830	
Сферон: P1000	0,785 0,823	0,520 0,638	0,518 0,625	0,653 0,730	0,652 0,766	0,786 0,792	0,856 0,848	0,871 0,873	
P100	— 0,326	0,348 0,346	0,366 0,355	0,501 0,451	0,491 0,492	0,586 0,547	0,615 0,623	0,672 0,672	

Примечание. Здесь и далее, в табл. 2, 3, в числителе приведены данные для ДМСО без добавок, в знаменателе — с добавками.

смещен в сторону высокомолекулярных фракций ($K_d = 0,340 \dots 0,670$). Наиболее широкой областью определяемых K_d обладает сефадекс G-75 (0,370...0,850). При ГПХ на сфере P1000 и сефадексе G-75 введение в элюент комплексных добавок увеличивает значение K_d , на сфере P100 — несколько снижает K_d . Вероятно, в случае использования сферы P1000 и сефадекса G-75 введение в элюент электролитов, нейтрализующих ионные группы фракций лигнина и подавляющих их диссоциацию, уменьшает концентрационный эффект «разворачивания» макромолекул в растворе, при этом возрастает доля внутридиффузионной стадии, что вызывает увеличение K_d . Можно предположить, что при проведении эксперимента на сфере P100, предел эксклюзии которого на порядок ниже, чем у P1000, добавка низкомолекулярных электролитов действует не только на эффект полиэлектролитного набухания, снижая его вклад в процесс, но и на ионную инклюзию, смещая кинетику хроматографирования в сторону внешнедиффузионной стадии (K_d уменьшается).

Все вышеизложенное подтверждают хроматограммы, приведенные на рис. 1—2.

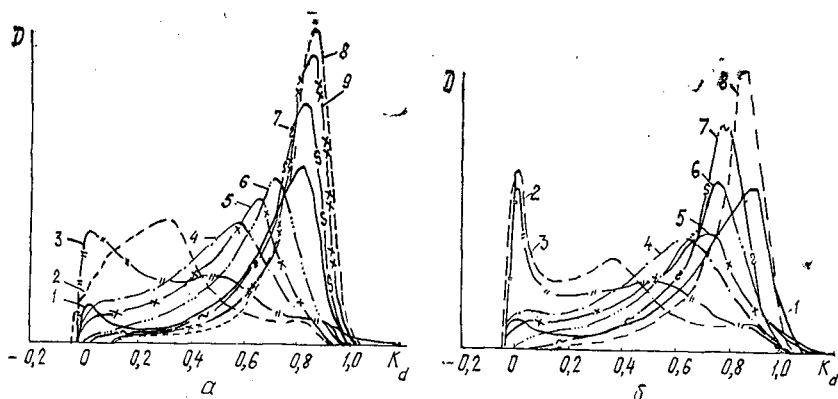


Рис. 2. Гель-хроматограммы ЛСЛ на сефадексе G-75 в ДМСО без добавок (а) и с добавками (б): 1 — исходная фракция; 2—9 — соответственно фракции 3—10

В процессе ГПХ на сефадексе G-75 введение добавок существенно меняет форму только хроматограмм высокомолекулярных фракций, на форме кривых исходного лигнина и фракций 5—10 это не сказывается. Наиболее заметно влияние вводимых добавок на форму хроматограмм в случае использования сферона Р1000. Все хроматограммы, полученные на элюенте с добавками, становятся унимодальными, у высокомолекулярных фракций и исходного лигнина практически исчезают пики в высокомолекулярной области. Очевидно, что для более полного и наглядного представления о молекулярно-массовой характеристике и полидисперсности препарата лигнина лучше использовать сефадекс G-75, причем в качестве элюента можно использовать ДМСО как с добавками, так и без добавок,

Для всех примененных сорбентов эффективность N хроматографической системы отвечает необходимому условию [4] $N \geq 49 V_R^2 / C^2$. В частности, для сефадекса G-75 в ДМСО без добавок $N = 1080$, с добавками — $N = 1095$.

Среднемассовые молекулярные массы исходного лигнина и его фракций были получены методом неустановившегося равновесия на аналитической ультрацентрифуге. Для определения молекулярно-массовой характеристики ЛСЛ и его фракций выбрана степенная зависимость коэффициента распределения и среднемассовой молекулярной массы:

$$K_d^{1/3} = A - BM^{1/2}.$$

Ранее [6] были рассчитаны коэффициенты этого уравнения для хвойного сульфатного лигнина (ХСЛ). Уравнения имеют следующий вид для системы сефадекс G-75 — ДМСО: без добавок

$$K_d^{1/3} = 1,2125 - 0,39665 \cdot 10^{-2} M^{1/2};$$

с добавками

$$K_d^{1/3} = 1,1715 - 0,35366 \cdot 10^{-2} M^{1/2}.$$

Среднеквадратичные отклонения σ^2 и коэффициенты аппроксимации ϵ для уравнений (1) и (2) составили соответственно 3380; 3900 и 9,4; 10,5 %.

Полученные нами для ЛСЛ на различных сорбентах зависимости, параметры σ^2 и ϵ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета молекулярных фракций ЛСЛ
по уравнению $K_d^{1/3} = A - BM^{1/2}$

Номер фракции ЛСЛ	Молекулярная масса		Средне-квадратичное отклонение
	опытная	расчетная	

Сефадекс G-75; $A = 1,3756/1,3424$;
 $B = 0,47513/0,43935$

3	27 380	31 070	13,5
	27 380	25 780	5,9
4	24 400	22 770	6,7
	24 400	27 940	14,5
5	18 200	16 990	6,6
	18 200	17 420	4,3
7	14 100	12 600	10,6
	14 100	11 920	15,5
8	10 300	9 940	3,5
	10 300	11 300	9,7
9	8 700	8 440	3,0
	8 700	9 040	4,0
10	7 300	8 890	21,8

Сферон P1000; $A = 1,2700/1,1649$;
 $B = 0,33658/0,22354$

3	27 380	29 270	6,9
	27 380	28 030	2,4
4	24 400	29 040	19,0
	24 400	25 770	5,6
5	18 200	18 100	0,5
	18 200	16 190	10,9
7	14 100	12 530	11,1
	14 100	13 080	7,2
8	10 300	10 200	0,9
	10 300	10 600	2,9
9	8 700	—	16,1
	8 700	9 500	9,2

Сферон P100; $A = 1,1496/1,1688$;
 $B = 0,32400/0,33896$

3	27 380	25 910	5,4
	27 380	27 420	0,0
4	24 400	27 690	13,5
	24 400	26 750	9,6
5	18 200	16 950	6,9
	18 200	16 960	6,8
7	14 100	12 400	12,0
	14 100	12 370	12,3
8	10 300	11 990	16,4
	10 300	9 850	4,3
9	8 700	8 400	3,5
	8 700	8 530	2,0
10	7 300	8 700	19,5

Среднеквадратичное отклонение σ^2 и коэффициент аппроксимации ϵ для сефадекса G-75 соответственно равны 1800/1900 и 8,9/9,1 %; для сферона P1000 — $\sigma^2 = 2895/1180$ и $\epsilon = 11,7/6,5$ %; для сферона P100 — $\sigma^2 = 1843/1329$ и $\epsilon = 9,3/7,6$ %.

Таблица 3

Пределы фракционирования сульфатного лигнина по молекулярной массе на различных сорбентах

Сорбент	Пределы молекулярных масс сульфатного лигнина			
	лиственного		хвойного	
	M_0	M_K	M_0	M_K
Сефадекс G-75	83 760	6 250	93 440	2 870
	93 440	6 080	109 730	2 350
Сферон: P1000	142 370	6 430	—	—
	271 540	5 440	—	—
P100	125 890	2 130	—	—
	118 900	2 480	—	—

По имеющимся функциональным зависимостям для ЛСЛ и ХСЛ рассчитаны пределы определяемых молекулярных масс (табл. 3). Пределы фракционирования лиственного лигнина для всех используемых сорбентов повышаются с введением в элюент добавок при фракционировании на сфероне P1000. Пределы определяемых молекулярных масс максимальны и для ДМСО с добавками (271540...5440). Для хвойного лигнина введение в элюент низкомолекулярных электролитов также расширяет предел определяемых молекулярных масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров.— М.: Химия.— 1978.— 344 с. [2]. Нефедов П. П., Давренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров.— Л.: Химия.— 1979.— 270 с. [3]. Полиэлектролитные эффекты в эксклюзионной хроматографии лигнинов, ЛУК и полисахаридов / М. А. Иванов, П. П. Нефедов, А. Е. Русаков и др. // Химия древесины.— 1979.— № 5.— С. 108—109. [4]. Полиэлектролитные эффекты в эксклюзионной хроматографии лигнинов, ЛУК и полисахаридов. 1. Влияние полиэлектролитной природы лигнинов и ЛУК на их элюиционное поведение при эксклюзионной хроматографии в N, N' — диметилформамиде / П. П. Нефедов, А. Е. Русаков, М. А. Иванов и др. // Химия древесины.— 1981.— № 4.— С. 66—72. [5]. Эксклюзионная жидкостная хроматография лигнинов и ЛУК в N, N' — диметилформамиде и ДМСО / А. Е. Русаков, М. А. Лазарева, П. П. Нефедов и др. // Химия древесины.— 1982.— № 5.— С. 89—95. [6]. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации // Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— С. 74. [7]. Steplund В. Polyelectrolyte effect in gel-chromatography // Adv. Chromatography.— 1976.— Vol. 16.— P. 37—74.

Поступила 11 марта 1994 г.