

водно-спиртовой среде, т. е. они практически одинаковы. Это подтверждает экзотермичность процесса взаимодействия алифатических гидроксильных групп с гидроксидом натрия.

Таким образом, на примере низкомолекулярных аналогов структурного звена лигнина показано, что экзотермичность процесса растворения лигнина в водном и водно-этанольном растворах NaOH обусловлена реакцией нейтрализации гидроксильных групп. Для ванилина и фенола определены значения энтальпии нейтрализации фенольного гидроксила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наукова думка, 1974. - 991 с. [2]. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. - Л.: Химия, 1976. - 328 с. [3]. Непенин Ю.Н., Мялицина Л.О., Жалина В.А. Варки целлюлозы с различными органическими растворителями // Целлюлоза, бумага, картон: Обзорн. информация. - 1984. - Вып. 8. - 4 с. [4]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина / А. М. Айзенштадт, К. Г. Боголицын, В. Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 153 - 157. [5]. Поварова А.Ю., Чупка Э.И. Эффективность кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа при окислении древесины в водно-органических средах // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 81 - 85. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Якобсон М.К., Эриньш П.П., Закис Г.Ф. Микрокалориметрическое исследование взаимодействия лигнина механического размола березовой древесины с растворами щелочи // Химия древесины. - 1976. - № 2. - С. 88 - 95. [7]. Goe M., John K., April G. Mild wood delignification with alkali in water-alcohol medium // Prog. 3 Pasif. chem. eng. congr, Seoul, May 8 - 11, 1983. - Seoul, 1983. - Vol. 4. - P. 209 - 213. [8]. Skrebets T., Bogolitsyn K., Zarubin Yu. The influence of ethanol addition on dissolution of lignin in NaOH-water solutions // Abstr. 4th European workshop on lignocellulosics - Italy, Stresa, September 8 - 11, 1996. - Italy: & Pulps, 1996. - P. 453 - 455.

УДК 547.992.3

К. Г. БОГОЛИЦЫН, Н. В. РЯБЕВА, Т. Э. СКРЕБЕЦ, А. Н. ЧАЙНИКОВ



Рябева Наталья Викторовна родилась в 1969 г., окончила в 1991 г. Архангельский лесотехнический институт, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института химии и химической технологии древесины при Архангельском государственном техническом университете. Имеет 8 научных трудов в области исследования физико-химических свойств растворов лигнинов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСАНЛИГНИНА В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*

Исследовано влияние температуры на гидродинамические и термодинамические характеристики растворов диоксанлигнина сосны в ряде апротонных растворителей с различной полярностью.

Temperature influence has been investigated on hydrodynamic and thermodynamic characteristics of solutions of pine dioxanelignin in a set of aprotic solutions with different polarity.

Механизм растворения лигнина чрезвычайно сложен и недостаточно изучен, что связано с особенностями его химической природы, трехмерной сетчатой структурой, полидисперсностью. Для изучения структуры и поведения макромолекул лигнина в растворах необходимо проведение комплексных исследований с применением реологических и термохимических методов, а также детальное изучение всех факторов, влияющих на процесс взаимодействия в системе полимер-растворитель.

Одним из таких факторов является температура. Как известно из физикохимии растворов полимеров, изменение температуры незначительно влияет на внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия и практически не сказывается на величине потенциального барьера вращения [9]. Однако с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул и появляется возможность преодоления потенциального барьера. Скорость поворотов и крутильных колебаний звеньев молекул возрастает, увеличивается и кинетическая гибкость цепи, которая определяет многие свойства полимеров. Влияние температуры на физико-химические свойства растворов полимеров связано с изменением степени набухания, возможностью конформационных переходов, а также спецификой диполь-дипольных взаимодействий.

Авторы работы [5] определили наличие нижней критической температуры растворения (НКТР) и установили, что системы диоксанлигнин-диоксан и диоксанлигнин-ДМФА имеют отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости и снижение термодинамического качества диоксана и ДМФА по отношению к лигнину с повышением температуры. Сходный характер температурной зависимости был получен и для системы диоксанлигнин-ДМСО [4]. В

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

работе [13] показано улучшение термодинамических качеств ДМСО, ДМФА и диоксана по отношению к сульфатному лигнину, что еще раз подтверждает различие в механизмах процессов растворения технических и малоизмененных лигнинов.

Данные многих исследований взаимодействия лигнинов с растворителями свидетельствуют, что таковое в первую очередь определяется электронодонорно-акцепторными свойствами системы [3, 6, 10–12]. Исходя из этого представляется целесообразным изучить температурные зависимости физико-химических свойств лигнина в растворителях, обладающих различной полярностью, и установить корреляцию между этими зависимостями и полярностью растворителей при варьировании температурного фактора.

Объектом исследования был выбран диоксанлигнин (ДЛ), выделенный из древесины сосны по методу Пеплера [2], как типичный представитель природных малоизмененных лигнинов. Содержание функциональных групп в препарате, %: метоксильные – 14,8; общие гидроксильные – 10,9; общие кислые – 3,1; карбоксильные – 1,1; карбонильные – 5,9. Доведенный до постоянной массы ДЛ хранили в эксикаторе над оксидом фосфора, непосредственно перед приготовлением раствора его высушивали в вакуум-сушильном шкафу (температура $(60,0 \pm 0,1)$ °С, вакуум 0,09 МПа). Содержание воды в препарате ДЛ перед выполнением эксперимента менее 0,05 %.

Для исследования использовали органические апротонные растворители, показатели физико-химических свойств которых приведены в таблице (d^{20} – плотность, n^d – коэффициент преломления, $t_{\text{кип}}$ – температура кипения, ϵ – диэлектрическая проницаемость).

Растворы ДЛ готовили путем добавления растворителя к навеске лигнина и последующего выдерживания в течение 24 ч при температуре $(20,0 \pm 0,1)$ °С в воздушном термостате и периодическом перемешивании до полной гомогенизации.

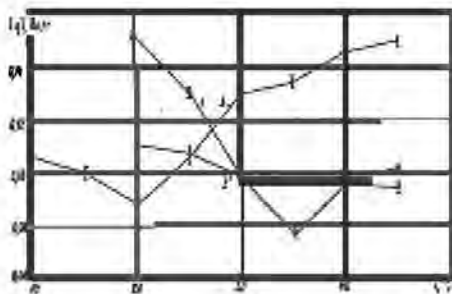
Вязкость растворов ДЛ измеряли вискозиметром Уббелоде (диаметр капилляра 0,54 мм) [8].

Термохимические исследования проводили при температуре $(25,0 \pm 0,1)$ °С на дифференциальном калориметре МКДП-2, изготовленном в Институте химии нефти СО РАН (г. Томск).

Как известно [9], для каждого раствора полимера существует Θ -температура (точка Флори), при которой он ведет себя как идеальный. При этом коэффициент набухания $\alpha = 1$, т. е. макромолекулярный клубок находится в «невозмущенном состоянии», а его размеры

Растворитель	d^{20} , кг/м ³	n^d	$t_{\text{кип}}$, °С	ϵ
ДМСО	1101	1,4770	189,0	49,0
ДМФА	948	1,4269	153,0	36,7
Диоксан	1040	1,4269	101,1	2,1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ДЛ от температуры T : 1 – ДМСО; 2 – ДМФА; 3 – диоксан (эти обозначения приняты и на рис. 2–4)



определяются только гибкостью цепи. Θ -температуру растворов ДЛ определяли по методу Адамски, основанному на исследовании зависимостей плотности и показателя преломления растворов от температуры [1].

Для изученных систем нами были получены следующие значения Θ -температуры: ДЛ–ДМСО – 35 °С; ДЛ–ДМФА – 20 °С; ДЛ–диоксан – 40 °С.

Связь между характеристической вязкостью растворов ДЛ и температурой отражают графики, приведенные на рис. 1.

Полученные данные позволили рассчитать ряд гидродинамических и термодинамических параметров [4, 8, 13]. Как видно из рис. 2–4, температурные зависимости для растворов ДМСО и ДМФА носят экстремальный характер: наблюдается ухудшение термодинамического качества растворителей с повышением температуры до точки Флори; дальнейшее нагревание растворов приводит к его улучшению. Для системы ДЛ–диоксан получена зависимость, близкая к линейной: термодинамическое качество растворителя снижается плавно.

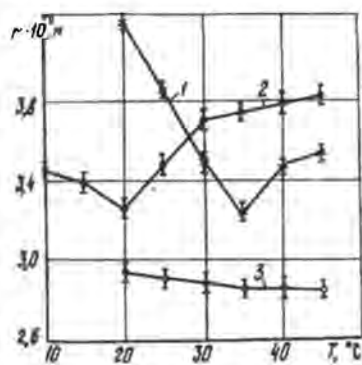


Рис. 2. Зависимость гидродинамического радиуса r макромолекул ДЛ в растворах от температуры

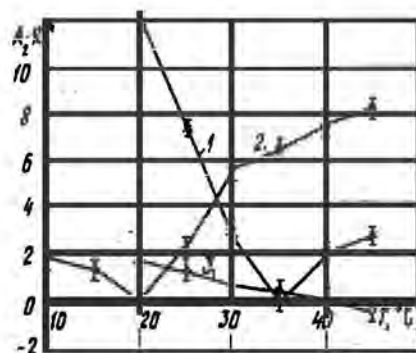


Рис. 3. Зависимость второго вирального коэффициента A_2 для систем ДЛ–растворитель от температуры

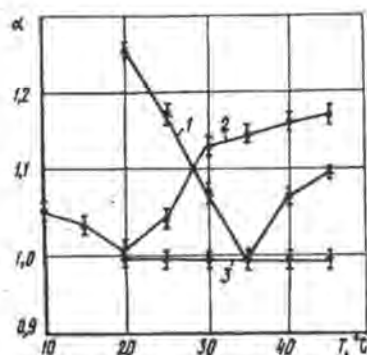


Рис. 4. Зависимость коэффициента набухания α ДЛ от температуры

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сильнополярные апротонные растворители являются хорошими (в термодинамическом смысле) для исследуемого ДЛ. Поскольку температурный интервал для проведения данного эксперимента ограничен (при температуре выше 60°C ДЛ теряет свои первоначальные свойства), можно сделать вывод, что для растворов ДЛ в ДМСО и ДМФА невозможно достичь ни ВКТР (верхней критической температуры расслоения), ни НКТР, ни, тем более, расслоения системы на две фазы.

Совсем иной характер носит взаимодействие ДЛ–диоксан. Изменение физико-химических параметров с увеличением температуры для данной системы незначительно, однако тенденция к ухудшению термодинамического качества растворителя, несомненно, прослеживается. В интервале температур $20\text{--}40^\circ\text{C}$ растворы ДЛ в диоксане находятся в состоянии, близком к идеальному. При температуре выше 40°C наблюдается опалесценция – первый признак расслоения гомогенной системы на две фазы. Хотя в нашем эксперименте не отмечено полного расслоения системы, но можно полагать, что система ДЛ–диоксан имеет НКТР.

Полученные данные показывают, что теория Флори – Хаггинса недостаточно полно описывает поведение растворов малоизмененных лигнинов, так как не объясняет существования систем с НКТР. Кроме того, данная теория предполагает только атермический или эндотермический характер растворения, т. е. взаимодействие полимер–полимер считается более предпочтительным, чем полимер–растворитель [7]. Однако практика показывает, что это не всегда так.



Рис. 5. Зависимость $\Delta H_{\text{раств}}$ ДЛ в диоксане от концентрации ДЛ ($C_{\text{дл}}$)

Проведенные нами термохимические исследования выявили экзотермический характер взаимодействия ДЛ как с сильнополярным ДМСО, так и со слабополярным диоксаном. Как видно из рис. 5, зависимость

удельной теплоты растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ от концентрации $C_{\text{дл}}$ для системы ДЛ–диоксан практически отсутствует, а сами значения $\Delta H_{\text{раств}}$ сравнительно невелики. Для системы ДЛ–ДМСО (рис. 6) получено резкое уменьшение $\Delta H_{\text{раств}}$ с увеличением $C_{\text{дл}}$ в диапазоне 0,45...0,70 г/100 г растворителя. Это обусловлено сопровождающими растворение процессами (ассоциация, сольватация), а также различной степенью проникновения растворителя внутрь макромолекулярного клубка. И хотя в целом тепловой эффект растворения ДЛ в ДМСО положительный, некоторые сопровождающие процессы могут быть эндотермичны. Как следует из физикохимии полимеров, отрицательное значение теплот растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов связано с изменением свободных объемов конформеров. При взаимодействии лигнина с растворителем имеет место первоначальное увеличение объема макромолекулярных клубков полимера за счет проникновения молекул растворителя внутрь сферы. Имеющий место эндотермический эффект оказывает заметное влияние на суммарную теплоту взаимодействия.

Для малоизмененных лигнинов процесс растворения связан с большими энергиями взаимодействия полимера с растворителем, поэтому первичные эндотермические эффекты достаточно малы и общий тепловой эффект остается положительным. При увеличении концентрации раствора происходит уменьшение степени сольватации, а следовательно и теплот сольватации. Таким образом, соотношение между экзо- и эндотермичностью процесса растворения изменяется в пользу последней – суммарная теплота взаимодействия снижается. В диапазоне концентраций 0,70...1,00 г/100 г ДМСО наблюдается область наибольшего вклада эндотермических процессов в суммарный тепловой эффект.

По мере увеличения концентрации ДЛ в растворе картина меняется, все большее влияние начинает оказывать полимер-полимерное взаимодействие макромолекул в растворе (процессы ассоциации). Происходит увеличение количества центров агрегации макромолекул, в растворе образуются более плотные макромолекулярные клубки. Эти процессы обуславливают возрастание суммарной теплоты взаимодействия полимер–растворитель. Отсутствие подобных эффектов в системе ДЛ–диоксан и малые тепловые эффекты растворения подтверждают близость данной системы к Θ -условиям.

Выводы

1. Термодинамические качества сильнополярных апротонных растворителей (ДМСО, ДМФА) по отношению к ДЛ достаточно высоки по сравнению со слабополярным диоксаном.

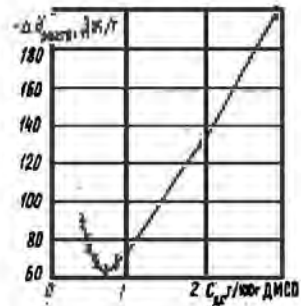


Рис. 6. Зависимость $\Delta H_{\text{раств}}$ ДЛ в ДМСО от $C_{\text{дл}}$

2. Теория Флори–Хаггинса недостаточно полно описывает растворы малоизмененных лигнинов.

3. В диапазоне концентраций 0,70...1,00 г ДЛ на 100 г ДМСО наблюдается область наибольшего вклада эндотермических процессов в суммарный тепловой эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Адамски П. Новый метод определения Θ -температуры растворов полимеров // ВМС. - 1970. - Сер. А, т. 12. - С. 2770 - 2773. [2]. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. - М.: Наука, 1973. - 296 с. [3]. Исследование конформационных превращений диоксанлигнина в органических растворителях / К.Г. Боголицын, Н.В. Рябева, Н.Н. Волкова, И. Вадсе // Лесн. журн. - 1994. - № 5 - 6. - С. 109 - 117. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Карманов А.П., Давыдов В.Д., Богомоллов Б.Д. Свойства разбавленных растворов и структурные особенности некоторых препаратов лигнина // Химия древесины. - 1981. - № 4. - С. 50 - 57. [5]. Карманов А.П. Структура и полимерные свойства природного лигнина и его биосинтетических аналогов дегидрополимеров: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Уфа, 1995. - 48 с. [6]. Пилюгина Л.Г., Васильева Т.М., Мищенко К.П. Взаимодействие сульфатного и медноаммиачного лигнинов с диоксаном при 25 °С // Журн. прикладн. химии. - 1972. - № 9. - С. 2017 - 2023. [7]. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. - М.: Химия, 1978. - 328 с. [8]. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - 335 с. [9]. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 554 с. [10]. Термодинамика поведения нативных лигнинов в органических растворителях / Т. Э. Скребец, А. Ю. Гурьев, Н. В. Рябева, К. Г. Боголицын // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 103 - 109. - (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. Энтальпии взаимодействия лигнина с органическими растворителями / Г. М. Тельшева, В. Г. Цветков, Г. Н. Лебедева, Е. П. Коновалова // Химия древесины. - 1987. - № 2. - С. 81 - 83. [12]. Bogolitsyn K. Thermodynamic of wood matrix state // Abstr. International symposium "Cellucon' 93", Sweden, Juna, 1993. - P. 52. [13]. Brown W. Solution properties of lignin. Thermodynamic properties and molecular weight determination // J. Appl. Polim. Sc. - 1967. - Vol. 11. - P. 2381 - 2396.