

Выводы

1. Получены количественные зависимости селективности, растворяющей способности экстрагента, а также суммарного выхода экстрактивных веществ от характеризующих состав экстракционной системы технологических параметров процесса разделения природных соединений из хвойной древесной зелени.

2. Показано, что уравнения, описывающие зависимость растворяющей способности и селективности экстрагента, которые получены на основании экспериментальных данных одноступенчатой экстракции, пригодны для расчета этих показателей при многоступенчатом процессе.

3. Графическим методом определены оптимальные параметры экстракционного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Альтерс Л. Жидкостная экстракция. - Л.; М., 1962. - 340 с. [2]. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. - М.: Высш. шк., 1985. - 327 с. [3]. Исследование кинетических закономерностей процесса извлечения биологически активных веществ из древесной зелени / С.Н. Васильев, В.И. Роцин, Р.Ш. Абиев и др. // Лесн. журн. - 1995. - № 5 - 6. - С. 44 - 47. - (Изв. высш. учеб. заведений) [4]. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. - М.: Химия, 1966. - 740 с.

Поступила 15 апреля 1996 г.

УДК 547.992.3

Л.В. МАЙЕР, К.Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет

Майер Людмила Владимировна родилась в 1958 г., окончила в 1980 г. Архангельский лесотехнический институт, научный сотрудник Института химии и химической технологии при Архангельском государственном техническом университете. Имеет 12 печатных работ в области исследования физико-химических свойств лигнина.



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, директор Института химии и химической технологии при АГТУ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



АНАЛИТИЧЕСКОЕ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ ЛИСТВЕННОГО СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Определены среднемассовые молекулярные массы лиственного сульфатного лигнина в органических растворителях для широкого диапазона частоты вращения ротора центрифуги.

The medium-mass molecular masses of hardwood lignin in organic solvents for a wide range of rotor's turning frequency of the centrifuge have been determined.

Применение транспортных методов (седиментация, диффузия, вискозиметрия) в физикохимии природных полимеров позволяет определять их молекулярно-массовые характеристики с высокой степенью точности.

При исследовании лигнина используют растворители, отличающиеся мерой термодинамического сродства к нему [2] и электродонорно-акцепторными свойствами [3]. Так как ассоциация и сольватация в этих растворителях протекают по-разному, то различие конформационных процессов обуславливает расхождение значений определяемых молекулярных масс (ММ).

Характеристики наиболее часто применяемых органических растворителей лигнина приведены в табл. 1. Все они относятся к «хорошим» растворителям, параметр Гильдебранда которых находится в оптимальном диапазоне $10...12$ (кал/см³)^{0,5} [1]. Согласно обнаруженной ранее [4] закономерности, при взаимодействии лигнина с полярными растворителями значения энтальпии взаимодействия $H_{в}$ по абсолютной величине возрастают в ряду: ацетон < диоксан < диметилформамид (ДМФА) < пиридин < этилендиамин. В практике аналитического центрифугирования для определения среднемассовой молекулярной массы M_w лигнина применяют пиридин (частота вращения ротора

Таблица 1

Растворитель	n_D	η , сП	ϵ	δ	DN_{SbCl}	$-\Delta H_{вз}$, кДж/кг
Диметилсульфоксид	1,477	2,473	45,0	12,0...13,0	29,8	102,6
Диметилформамид	1,427	0,796	36,7	9,9	26,6	118,5
Метилцеллозольв	1,402	0,975	16,0	10,8	-	-
Диоксан	1,422	1,310	2,2	10,0	-	-
Пиридин	1,509	0,974	12,3	10,8	33,1	119,6

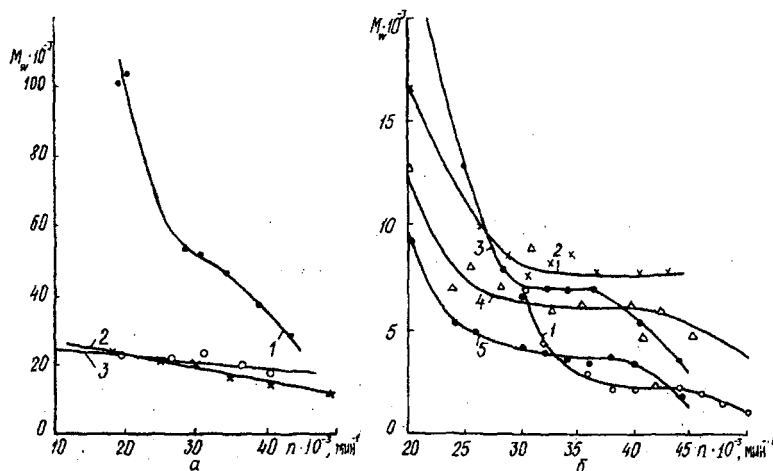
Примечание. n_D – показатель преломления; η – вязкость; ϵ – диэлектрическая проницаемость; δ – параметр Гильдебранда; DN_{SbCl} – донорное число; $-\Delta H_{вз}$ – энтальпия взаимодействия.

Таблица 2

Растворитель	Инкремент показателя преломления, см ³ /г	Удельный парциальный объем, г/см ³
Диметилсульфоксид	0,1934	0,713
Диметилформамид	0,2056	0,706
Метилцеллозольв	0,1300	0,532
Диоксан	0,2151	0,702
Пиридин	0,0668	0,644

центрифуги $n = 30 \cdot 10^3$ мин⁻¹). Полученные значения ММ лигнина используют для расчетов или выполнения калибровочной процедуры в альтернативных методах (визкозиметрия, хроматография) с различными органическими растворителями. Следовательно, необходимо учитывать, как будут отличаться значения ММ лигнина, определенные на ультрацентрифуге в пиридине, от значений, полученных в других растворителях.

Для выполнения этой задачи исследовали скоростные зависимости средней массовой молекулярной массы лигнинного сульфатного лигнина (ЛСЛ) в традиционно применяемых органических растворителях (диметилсульфоксид (ДМСО), ДМФА, метилцеллозольв, диоксан, пиридин). Значения инкремента показателя преломления ЛСЛ в исследуемых растворителях и удельные парциальные объемы приведены в табл. 2. Построенные на основании экспериментальных данных графические зависимости $M_w = f(n)$ не только для ЛСЛ, но и других препаратов, в частности для диоксанлигнина березы (см. рисунок а), показывают, что вид кривых зависит как от вида препарата, так и от природы используемого растворителя. Следовательно, необходимо исследовать эту зависимость более подробно в максимально возможном диапазоне частоты вращения ротора. Как видно из рисунка б, графики зависимостей для образца ЛСЛ имеют три участка. Участок сильного уменьшения ММ при росте частоты вращения отвечает, видимо, разрушению слабо связанных ассоциатов. На всех графиках наблюдается «плато», соответствующее



Зависимость $M_w = f(n)$ для диоксанлигнина березы (а) и ЛСЛ (б) в различных растворителях: 1 – ДМСО; 2 – диоксан; 3 – пиридин; 4 – метилцеллозольв; 5 – ДМФА

оптимальному интервалу частоты вращения для ЛСЛ в данном растворителе. Дальнейшее увеличение частоты вращения нежелательно, так как это ведет к получению заниженных результатов ММ, поскольку в процессе центрифугирования искажается седиментационная диаграмма.

Выводы

1. Полидисперсность образцов лигнинов, исследуемых методом аналитического центрифугирования, является причиной сложного характера зависимости ММ от частоты вращения ротора.

2. Оптимальный интервал частоты вращения ротора при определении ММ лиственного сульфатного лигнина составляет $(28...34) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Особенности сольватации лигнина, лигносульфонатов, гуминовых кислот / А.П. Гурбатова, Е.П. Коновалова, Г.Б. Наумова и др. // 6-я Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений, Минск, 24 - 26 апр. 1990 г.: Тез. докл. - С. 236. [2]. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с. [3]. Энтальпии взаимодействия лигнина с органическими растворителями / Г.М. Тельщева, В.Г. Цветков, Г.И. Лебедева, Е.П. Коновалова // Химия древесины. - № 2. - 1987. - С.81 - 83. [4]. Hildebrand J.H., Scott R.L. The solubility of nonelectrolytes. - Reinhold, N.Y. 61950. - 378 p.

Поступила 15 мая 1996 г.