

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОПОЛИМЕРОВ

И.В. Довгань

(Одесская Государственная Академия Строительства и Архитектуры,
Одесса, Украина)

Размягчение лигнинов при химической переработке древесины и другого растительного сырья имеет важное значение. В аморфных полимерах основной температурный переход связывают с сегментальной подвижностью макромолекул. Сведения о релаксационных процессах в лигнинах отрывочны, а конкретные данные о температурных переходах T_n различаются в зависимости от метода выделения препаратов и методики исследования [2,6,8]. Естественно ожидать, что строение лигнина (соотношение фенилпропановых единиц, димерных структур, степень конденсированности и др.) будет оказывать влияние на гибкость макромолекул в конформационных превращениях.

Растворимые препараты лигнина представляют собой фракцию с более низкой молекулярной массой и отсутствием сетчатой структуры [7]. Вместе с тем, препараты лигнина Бьеркмана, а также лигнина Пеппера считаются наиболее близкими к природному лигнину [2,7]. Их изучение представляет интерес для оценки термомеханических свойств лигнина в растительных тканях, а также технических лигнинах, предназначенных для переработки. В настоящей работе рассмотрены растворимые в диоксане препараты лигнина, выделенные из древесины и водорослей. Такие препараты характеризуются различным соотношением фенилпропановых структурных единиц (ФПЕ).

В качестве исходного сырья для выделения препаратов лигнина использовали древесину ели (*Picea excelsa*) и березы (*Betula verrucosa*), а также водоросли цистозиру (*Cystoseira barbata*) и zostеру (*Zostera noltii*). Препараты лигнина получали путем виброразмола по Бьеркману [9] (ЛМР) и ацидолиза в токе азота по методу Пеппера [11] (ДЛА). В них определяли метоксильные, карбонильные и гидроксильные группы [1]. Для изучения молекулярно-массового распределения применяли метод эксклюзионной жидкостной хроматографии на гелесферон Р-1000 (зернение менее 25 мкм). Элюент и растворитель — диметилформамид; для подавления полиэлектролитных эффектов добавляли по 0,03 моль/л H_3PO_4 и LiBr [5]. Термомеханический анализ (ТМ-анализ) производили методом изодинамического нагрева [4]. Образец в виде порошка засыпали в ячейку держателя, уплотняли и выдерживали под давлением (10 кПа) для снятия внутренних

напряжений. Скорость нагрева 1 град/мин. Точность регистрации деформаций по перемещению пуансона составляет 0,7 мкм. Значения T_n находили по излому термомеханической кривой (ТМ-кривой) по данным трех параллельных испытаний. Термообработку препаратов проводили при 150 °С в течение 2 ч. Нитробензольное окисление (НБО) в щелочной среде осуществляли известным методом [10] с отгонкой продуктов восстановления нитробензола. Состав продуктов окисления анализировали методом газожидкостной хроматографии [3]; идентификацию их проводили по времени удерживания и путем подсадки эталонных образцов.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика образцов

Номер образца	Растение	Препарат Лигнина	Молекулярная масса			Содержание функциональных групп, %			Массовая доля углеводов, %
			\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	OCH_3	OH^- общ	CO^-	
1	Береза	ЛМР	7 400	4 400	1,7	19,4	11,2	3,1	2,93
2	Береза	ДЛА	8 300	4 500	1,8	21,7	10,6	3,2	2,10
3	Ель	ЛМР	6 800	4 070	1,7	15,2	11,9	3,1	2,04
4	Ель	ДЛА	7 100	4 000	1,8	15,9	11,7	3,3	1,71
5	Цистозира	ЛМР	9 100	4 500	2,0	7,0	12,4	8,2	2,82
6	Цистозира	ДЛА	10 400	4 700	2,2	7,2	11,5	8,7	2,15
7	Зостера	ЛМР	8 100	4 500	1,8	4,6	11,0	6,3	2,73
8	Зостера	ДЛА	9 000	4 700	1,9	4,8	10,8	6,4	2,06

Характеристика исходных образцов лигнина приведена в таблице 1. ТМ-кривые препаратов ЛМР и ДЛА березы обнаруживают принципиальные различия (рис. 1). Если ход кривой 2 характеризуется одним T_n при 130 °С, то для кривой 1 характерны два участка размягчения, начинающиеся при разных температурах: $T_{n1}=95$ °С и $T_{n2}=112$ °С. Такое поведение образца, начиная с T_{n2} , обусловлено развитием конформационных процессов, когда рост деформации сжатия при изодинамическом нагреве затухает из-за возникновения сетчатых структур, тормозящих размягчение. При достижении T_{n3} кривая идет обычным образом.

Препарату ДЛА присущ только один T_n (кривая 2), значения которого выше T_n препарата ЛМР (кривая 1). Ход кривой как бы “не замечает” отмеченных выше превращений. Это отличие обусловлено методикой выделения препарата ДЛА, предусматривающей нагрев при 95 °С в кислой среде в течение 45 мин., сопровождаемый конденсационными процессами. На это указывает большая полидисперсность препаратов ДЛА (табл. 1).

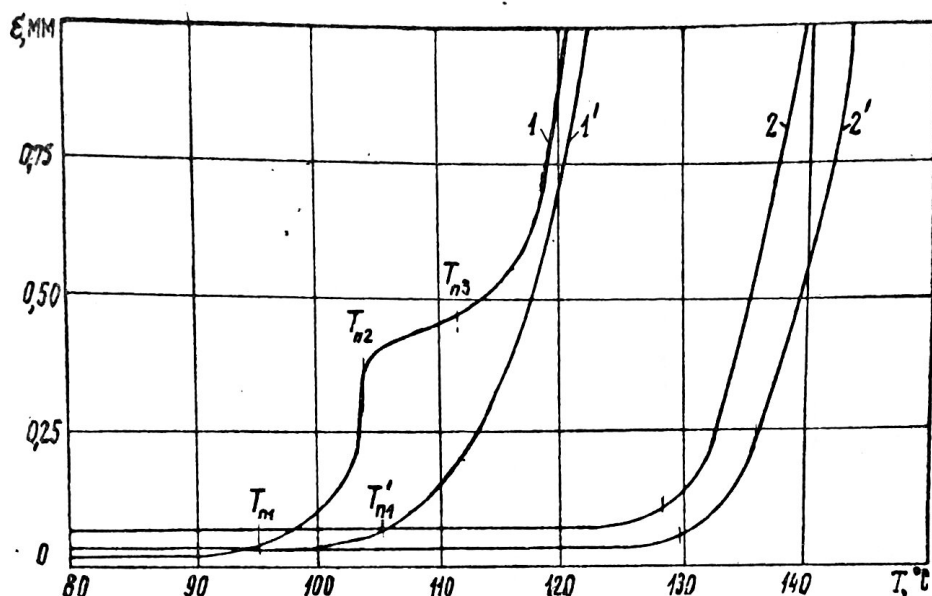


Рис. 1. ТМ-кривые препаратов лигнина березы (1, 2) и тех же образцов, снятых повторно (1', 2'): 1, 1' — препарат ЛМР; 2, 2' — препарат ДЛА.

Для удобства обсуждения температурный переход при повторном нагреве обозначим T'_{n1} , а при ТМ-анализе образцов после термообработки — T''_{n1} . При достижении T_{n3} во время повторного анализа ЛМР участок конденсации на ТМ-кривой не проявляется. Соответственно T'_{n1} сдвигается в сторону более высоких значений температуры и составляет 108 °С; у ДЛА этот сдвиг несущественен и обусловлен в основном влажностью образцов (у исходного препарата — 5,9 %, у образца повторного нагрева — около 1 %).

Результаты исследования, полученные на препаратах лигнина березы, подтверждены данными ТМ-анализа препаратов лигнина ели и водорослей (табл. 2). Оказалось, что независимо от источника сырья на всех ТМ-кривых ЛМР обнаруживается участок, соответствующий конденсационным процессам в лигнине и исчезающий при нагревании (рис. 2). Препараты ДЛА всех образцов не обнаруживают двухстадийного размягчения и характеризуются одним значением T_n (табл. 2). В процессе теплового воздействия при ТМ-анализе значительных химических изменений у препаратов ДЛА не происходит, повторный анализ близок к исходному, молекулярная масса изменяется мало. И даже

термообработка при 150°C в течение 2 ч мало влияет на температуру размягчения ДДА древесины (130, 132, 135°C — для березы и 117, 120, 125°C — для ели), причем ход ТМ-кривых у препаратов ДДА и ЛМР становится практически одинаковым.

ТАБЛИЦА 2

Температурные переходы, °С, и молекулярные массы препаратов лигнина

Номер образца	T_{n1}	T_{n2}	T_{n3}	T'_{n1}	T'_{n1}	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1	95	104	112	108	130	9 000	4 600	2,0
2	130	—	—	132	135	9 100	4 800	1,9
3	88	95	105	105	120	8 100	4 200	1,9
4	117	—	—	120	125	8 000	4 500	1,8
5	81	86	90	90	110	10 600	5 100	2,1
6	83	—	—	87	112	11 000	5 000	2,2
7	64	68	80	75	92	9 400	4 900	1,9
8	70	—	—	74	97	10 100	5 000	2,0

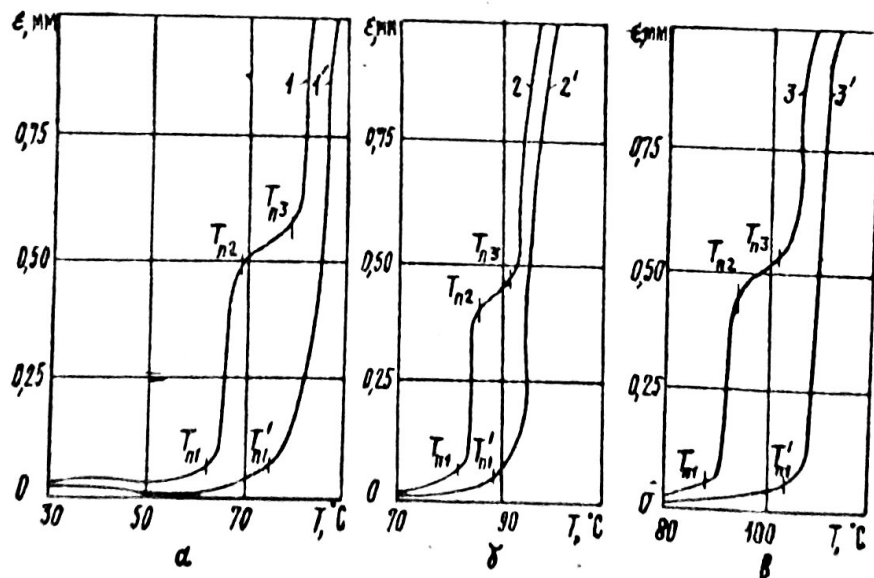


Рис. 2. ТМ-кривые препаратов ЛМР зостеры (а), цистозеры (б) и ели (в) (1, 2, 3) и тех же образцов, снятых повторно (1', 2', 3')

Препараты лигнина водорослей в условиях термообработки несколько повышают T'_{n1} , оказываясь более чувствительными к нагреванию, чем препараты древесины. Такая особенность может быть обусловлена возрастанием функциональности бензольного кольца

в конденсационных процессах в ряду сирингил-, гваяцил- и *n*-оксифенилпропановых единиц. Отметим, что массовая доля OCH_3 -групп лигнина соотносится с соответствующими значениями T_n как в ряду препаратов ЛМР, так и ДЛА. Для иллюстрации отмеченного фактора на рис. 3 показана эта взаимосвязь температурных переходов у соответствующих препаратов (кривые 1 и 3), а также у препаратов ЛМР после нагревания, когда значения T_n возрастают.

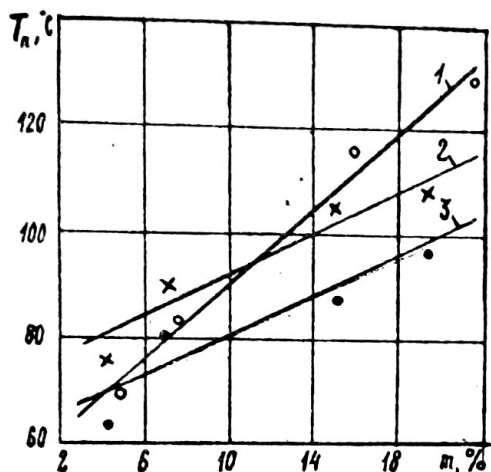


Рис. 3. Связь между T_n и массовой долей метоксильных групп препаратов: 1 — ДЛА; 2 — то же, после нагрева; 3 — ЛМР

По смыслу сегментальной подвижности, возникающей в фрагментах лигнина с ростом температуры, OCH_3 -группы должны вносить существенный вклад в стерические затруднения, вследствие чего с ростом их доли требуются большие энергозатраты для конформационных превращений лигнина. Однако ожидать тесной корреляции ($r \rightarrow 1$) между этими параметрами не следует из-за вклада других составляющих. Гидроксильные и карбонильные группы не обнаруживают корреляции с T_n .

Считается, что одним из методов изучения процессов конденсации лигнина является НБО в щелочной среде. Результаты анализа продуктов НБО исходных препаратов ЛМР и образцов лигнина после ТМ-анализа приведены в табл. 3. Уменьшение выхода ванилина и суммарного выхода продуктов окисления в результате НБО указывает на правомерность отнесения участка ТМ-кривой $T_{n3} - T_{n2}$ к конденсационным процессам. После ТМ-анализа по данным табл. 3 происходит снижение массовой доли препаратов лигнина древесины на 7...11 %, а для лигнина водорослей — на 17...43 %. Такое различие служит указанием на более интенсивное протекание конденсации лигнина при нагревании препаратов водорослей.

Тот факт, что при нагревании ЛМР протекают химические изменения, дополняется данными о молекулярно-массовом распределении исследуемых препаратов (рис. 4, см. табл. 2) и повышении их полидисперсности, а также согласуется с ростом значений T_{n1} .

Выводы

На образцах лигнина древесины и водорослей установлено различие препаратов ДМР и ДЛА в отношении их размягчения при нагревании. Препараты ДМР проявляют сегментальную подвижность макромолекул при более низкой температуре, но имеют четко выраженный температурный участок конденсационных превращений, отсутствующий у ДЛА. Это является отражением большей реакционной способности препаратов ДМР. Отмечено влияние соотношения ФПЕ, оцениваемое по массовой доле OCH_3 -групп, на температуру размягчения препаратов.

ТАБЛИЦА 3

Состав, % в смеси, продуктов нитробензольного окисления препаратов ДМР

Номер образца	<i>m</i> -оксибензальдегид	Ванилин	Сиреневый альдегид	<i>m</i> -оксибензойная кислота	Ванилиновая кислота	Сиреневая кислота	Сумма
1	—	$\frac{7,64}{5,71}$	$\frac{22,36}{20,93}$	—	$\frac{0,96}{0,81}$	$\frac{2,12}{2,01}$	$\frac{33,08}{29,46}$
3	Следы	$\frac{22,91}{21,04}$	—	Следы	$\frac{9,40}{9,11}$	—	$\frac{32,31}{30,15}$
5	$\frac{1,84}{1,49}$	$\frac{6,61}{4,98}$	—	$\frac{0,98}{0,89}$	$\frac{3,50}{3,36}$	—	$\frac{12,93}{10,72}$
7	$\frac{0,87}{0,47}$	$\frac{3,78}{2,18}$	$\frac{0,40}{0,29}$	$\frac{0,15}{0,10}$	$\frac{1,38}{1,19}$	—	$\frac{6,58}{4,23}$

Примечание. В числителе — данные для исходного препарата лигнина, в знаменателе — после его ГМ-анализа.

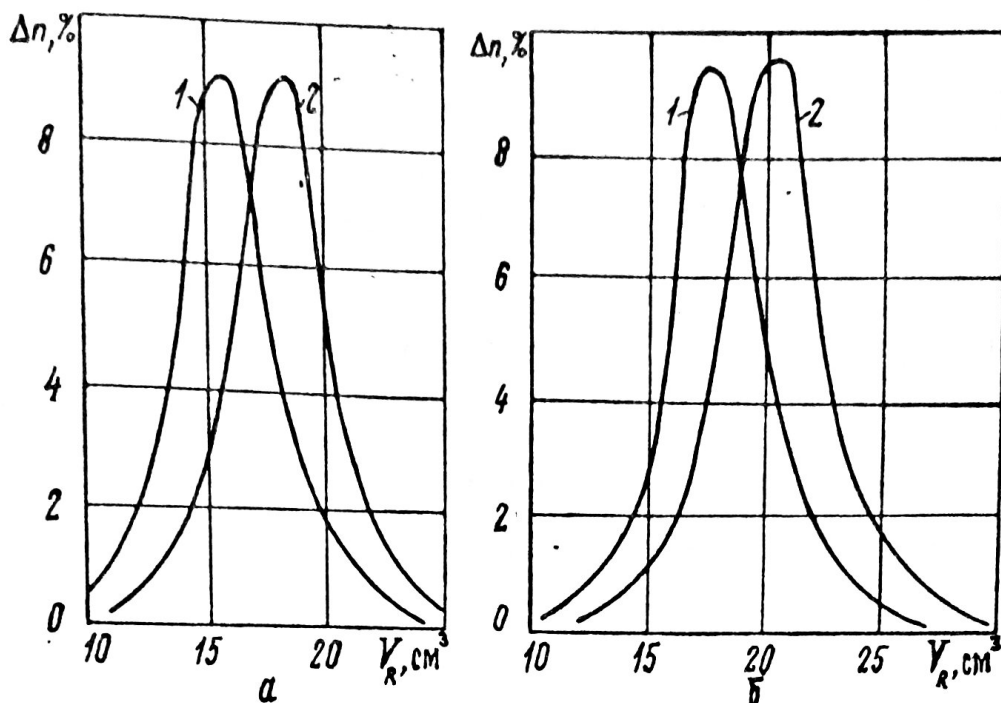


Рис. 4. Гель-хроматограммы препаратов ЛМР березы (а) и ели (б): 1 — после нагревания; 2 — исходные

Литература

1. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. — Рига: Зинатне, 1987. — 230 с.
2. Лигнины (Структура, свойства и реакции) / Под ред. К.В.Сарканена и К.Х.Людвига; пер. с англ. А.В.Оболенской. — М.: Лесн. пром-сть, 1975. — 632 с.
3. Новиков А.В., Хохолко С.В. Усовершенствованная методика прямого газохроматографического определения продуктов нитробензольного окисления лигнина // Химия древесины. — 1986. — № 4. — с. 86-91.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. — М.: Экология, 1991. — 320 с.
5. Полиэлектrolитные эффекты эксклюзионной хроматографии лигнинов, лигноуглеводных комплексов и полисахаридов / П.П.Нефедов, А.Е.Русаков, М.А.Иванов и др. // Химия древесины. — 1981. — № 4. — с. 66-72.
6. Сухая Т.В., Пиуновская Л.П., Леонович А.А. Термомеханическое исследования изменений лигнина при производстве древесноволокнистых плит // Лесн. журн. — 1978. — № 1. — с. 126-131. — (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (Химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ. А.В.Оболенской, З.П.Ельницкой; под ред. А.А.Леоновича. — М.: Лесн. пром-сть, 1988. — 512 с.

8. Якобсон М.К., Эриньш П.П. Температурные переходы компонентов лигноуглеводной матрицы и древесины // Химия древесины. — 1981. — № 4. — с. 3-18.

9. Bjorkman A.M/ Studies on finely divided wood. Pt. 1. Extraction of lignin with neutral solvents // Svensk papperstidn. — 1956. — a. 59, N 13. — p. 477-487.

10. Hartley L.D. Improved method for estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products // J/ Chromatography. — 1971. — Vol. 54, N 3. — p. 335-344.

11. Papper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen wood in dioxane — water medium // Canad. J. Chem. — 1959. — Vol. 37, N 8. — p. 1241-1248.