FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 28, 1997

MODYFIKACJA LIGNIN ZA POMOCĄ CHLORKU TEREFTALOILU

II. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MOLEKULARNYCH I TERMICZNYCH MODYFIKOWANYCH LIGNIN

Krystyna Wrześniewska-Tosik,
Henryk Struszczyk
Instytut Włókien Chemicznych w Łodzi

W prezentowanej pracy omówione zostały właściwości termiczne, molekularne oraz przedstawiono zdjęcia lignin i produktów ich modyfikacji wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej.

Słowa kluczowe: lignosulfoniany, lignina, modyfikacja, chlorek tereftaloilu; właściwości

WSTĘP

Bogactwo i różnorodność grup funkcyjnych występujących w cząsteczkach ligniny oraz aromatyczny charakter tego polimeru stwarza szerokie możliwości jego modyfikacji w wyniku takich reakcji, jak :

- polimeryzacja (Lindberg i Melartin 1982, Struszczyk i Wrześniewska-Tosik 1992, Tai i in.1968)
- karboksylowanie i acylowanie (Glasser 1981)
- sulfonowanie (Harvey i in. 1985)
- fosforylowanie (Bogolytsin i Lindberg 1985).

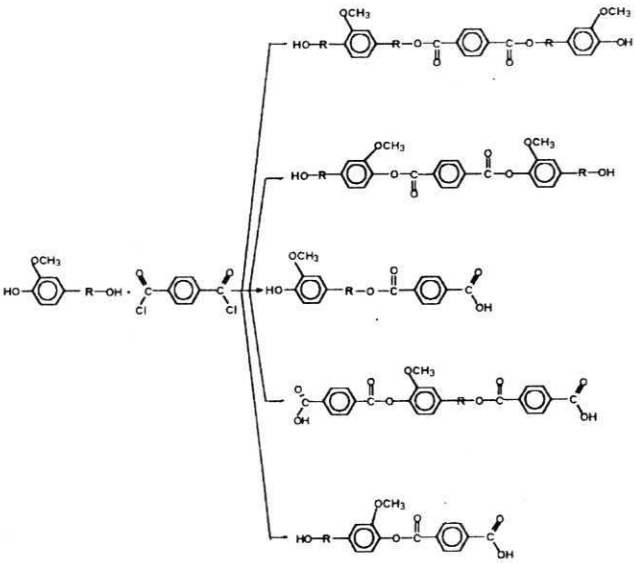
W oparciu o wymienione wyżej reakcje modyfikacji można wytwarzać różne rodzaje homo- i kopolimerów ligniny.

Największe znaczenie w modyfikacji lignin ma reakcja polikondensacji. Lignina posiada reaktywne ugrupowania wodorotlenowe (Goring 1989), dlatego też zdolna jest do kondensacji, m.in. z formaldehydem, chlorofosfazenami oraz chlorkami kwasów dikarboksylowych (Sarkanen i Ludwig 1981, Struszczyk i Wrześniewska-Tosik 1994).

Prace związane z modyfikacją lignin za pomocą aromatycznych chlorków kwasów dikarboksylowych w wyniku kopolimeryzacji (Struszczyk i Wrześniewska-Tosik 1988, 1990, 1992), zmierzają do otrzymania nowoczesnego, termoplastycznego materiału polimerowego o podwyższonej odporności termicznej, przeznaczonego do wielu zastosowań.

METODYKA BADAŃ

Reakcję modyfikacji lignin prowadzono za pomocą chlorku tereftaloilu, w środowisku DMAC, w czasie 1h, w temperaturze 30^0C, w obecności pirydyny jako akceptora wydzielającego się chlorowodoru (Wrześniewska-Tosik i Struszczyk 1991). Do badań zastoso-



Rys. 1. Schemat reakcji ligniny z chlorkiem tereftaloilu
Fig. 1. The reaction of lignin with terephthaloyl chloride

wano lignosulfoniany sodowe (LS), produkcji norweskiej firmy Borregaard o nazwach handlowych Ultrazine NAS i Borresperse NA oraz ligninę pochodzącą z eksplozyjnego procesu roztwarzania drewna osikowego (L). Wydzielony produkt reakcji analizowano pod względem właściwości termicznych i cząsteczkowych. Proces może przebiegać w kilku kierunkach zgodnie z powyżej przedstawionym schematem (rys.1).

Wytworzone w pierwszym etapie procesu reaktywne produkty oligomeryczne ulegają dalszej kondensacji do wytworzenia wielkocząsteczkowych związków estropodobnych (Wrześniewska-Tosik 1990).

Badania rozkładu ciężaru cząsteczkowego

Istotną cechą charakteryzującą właściwości molekularne polimerów jest rozkład ich ciężaru cząsteczkowego. Do jego oceny wykorzystano metodę chromatografii żelowej (GPC). Badania wykonano na chromatografie typu HP 1050 (firmy Hewlett-Packard), wykorzystując do obróbki danych program komputerowy GPC-Software (firmy Polymer Laboratories), stosując detektor refraktometryczny RI. W przypadku ligniny pochodzącej z eksplozyjnego roztwarzania i jej pochodnych stosowano jako fazę ciągłą DMAC / 0,5 % LiCl w temperaturze 80^0C. Do oceny rozkładu ciężaru cząsteczkowego lignosulfonianów fazę ciągłą stanowił bufor TRIS-HCl, pH = 8 o składzie: 0,05M tris-trihydroksymetylo-aminometan; 0,1M HCl; 0,5M NaCl. Pomiar wykonywano w temperaturze 20^0C.

Badanie przemian termicznych

W wyniku efektów termicznych zachodzą w polimerach zmiany masy jako następstwo procesów chemicznych. W chwili obecnej najbardziej uniwersalną metodą badania odporności termicznej polimerów jest różnicowa analiza termiczna i termograwimetryczna. Badania termograwimetryczne przeprowadzono za pomocą termowagi TGS-1 firmy Perkin-Elmer, w atmosferze azotu i w zakresie temperatur 20-600 ^{0}C.

Badania przemian termicznych w produktach modyfikacji lignin wykonano w układzie standardowej kalorymetrii skaningowej DSC, przy użyciu zestawu analitycznego firmy UNIPAN typ 605 M. Wykorzystując odpowiednie oprogramowanie, wyznaczono dla każdego termogramu ekstremalne wartości pików energetycznych, powierzchnie tych pików odpowiadające energii zachodzących przemian endo- i egzotermicznych oraz temperatury odnośnych przemian, określane poprzez styczne do linii czoła piku i wykreślone w punkcie przegięcia.

WYNIKI BADAŃ

Właściwości termiczne polimerów wyznaczają możliwości ich praktycznego zastosowania. W przypadku polimerów o właściwościach specjalnych, decydujące znaczenie dla ich oceny ma analiza termograwimetryczna, za pomocą której można określić ilościową zmianę mas obrazującą charakter zachodzących przemian. W tabelach 1 i 2 zestawiono

Tabela 1

Table 1

Wpływ stosunku molowego reagentów na właściwości termiczne produktów modyfikacji lignosulfonianów

Effect of the reagents molar ratio on thermal properties of modified lignosulphonates

Rodzaj ligniny Type of lignin	Stosunek molowy Molar ratio LS :CT	Temp. max. ubytku masy Temp. of max. rate of mass loss Δ T (^{o}C)	Ubytek masy Mass loss Δ_1 m (%)	Δ_2 m (%)
Ultrazine NAS	-	238÷360	65,4	65,4
	1 : 1	340÷463	68,8	70,1
	1 : 2	240÷340	73,3	76,3
	1 : 3	360÷467	48,9	57,2
	1 : 4	300÷452	75,7	80,1
Borresperse NA	-	280÷360	69,5	69,5
	1 : 1	335÷451	79,3	84,8
	1 : 2	340÷468	68,3	73,2
	1 : 3	340÷472	59,1	66,9
	1 : 4	330÷451	68,9	73,6

Δ_1 m - ubytek masy do temperatury 400°C
Δ_2 m - ubytek masy do temperatury 600°C

Δ_1 m - mass loss up to temperature 400°C
Δ_2 m - mass loss up to temperature 600°C

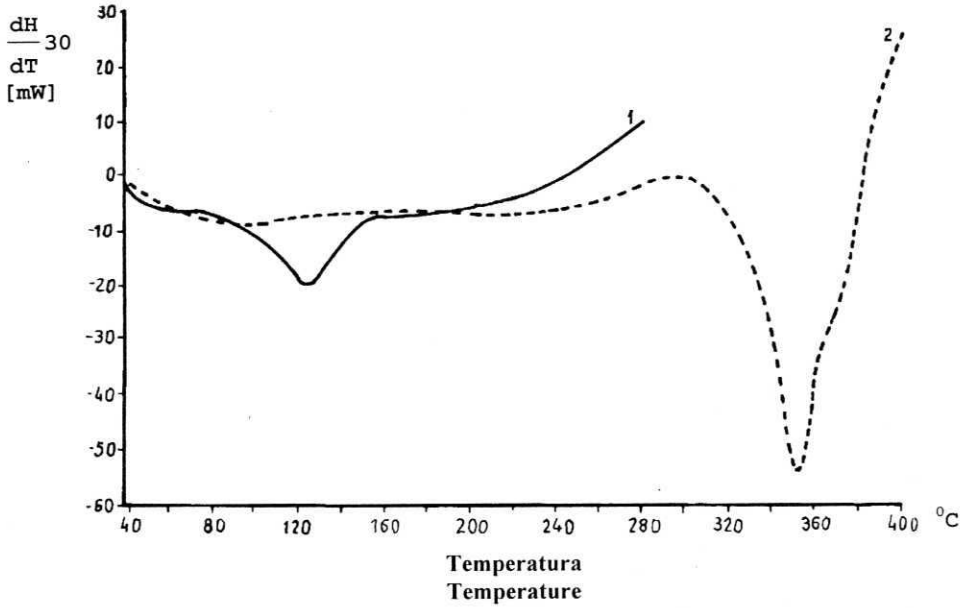
Tabela 2

Table 2

Właściwości termiczne ligniny z eksplozywnego roztwarzania i produktów jej modyfikacji

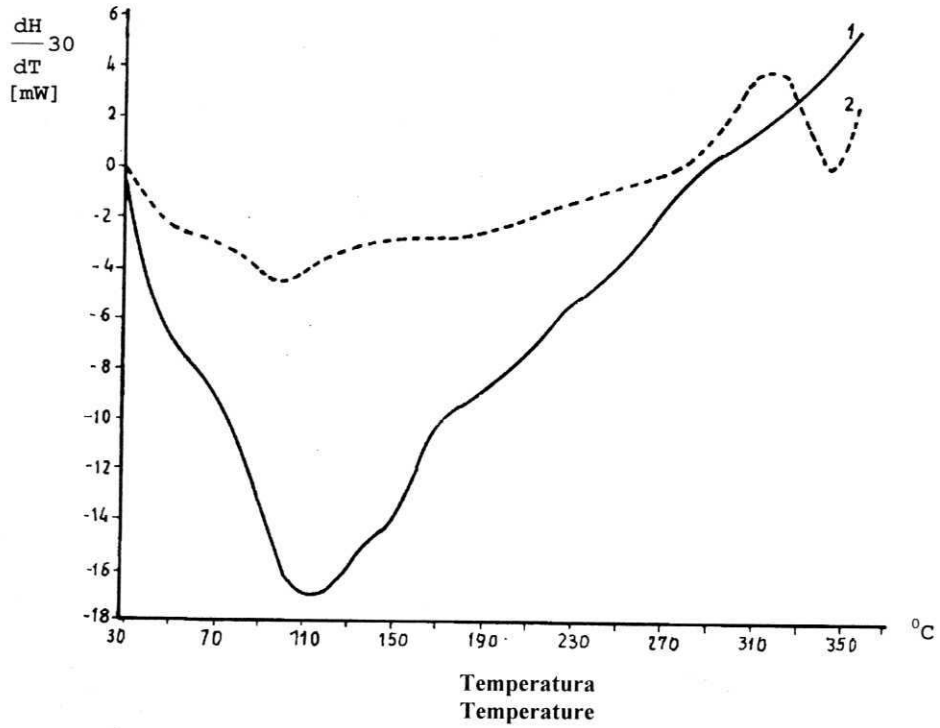
Thermal properties of steam exploded lignin and of its modification products

Rodzaj ligniny Type of lignin	Stosunek molowy Molar ratio L :CT	Temp. max. ubytku masy Temp. of max. rate of mass loss ΔT (°C)	Ubytek masy Mass loss Δm (%)
L - 3	-	367÷442	70,0
	1 : 3	359÷465	63,5
	1 : 2	288÷484	75,5



Rys.2. Krzywe DSC lignosulfonianu sodowego typu Ultrazine NAS (1) i jego pochodnej (2)

Fig.2. DSC- thermograms of sodium lignosulphonate Ultrazine NAS(1) and of its derivative (2)



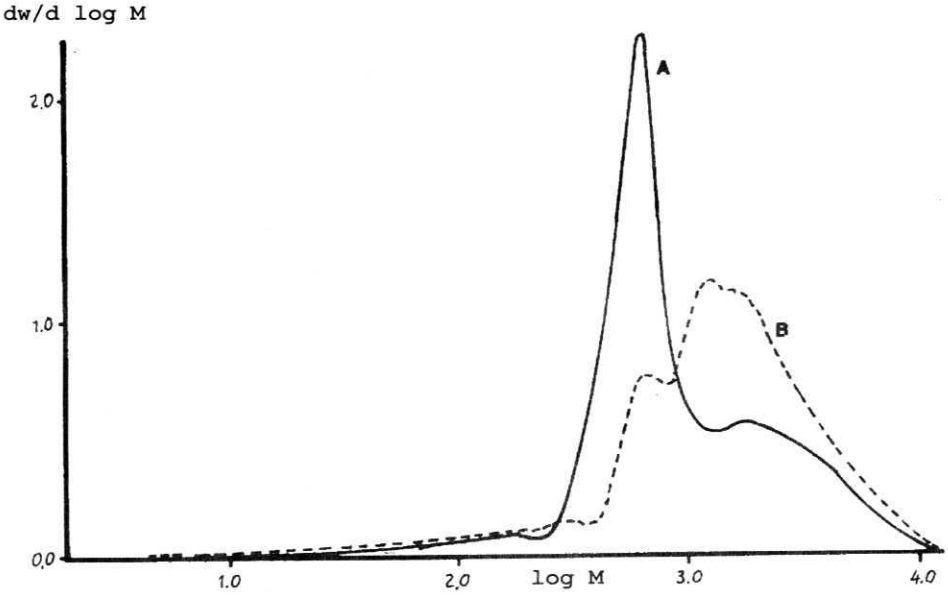
Rys.3. Krzywe DSC ligniny z procesu eksplozyjnego roztwarzania drewna (1) i jej pochodnej (2)
Fig.3. DSC- thermograms of steam exploded lignin (1) and of its derivative (2)

wyniki analizy termograwimetrycznej lignin i produktów ich modyfikacji. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w porównaniu z wyjściowymi lignosulfonianami produkty ich modyfikacji charakteryzują się wyższą temperaturą maksymalnego ubytku masy. Może to świadczyć o ich większej stabilności termicznej, w porównaniu do wyjściowych lignosulfonianów. Podobnie zachowują się produkty modyfikacji lignin eksplozywnych, które także posiadają wyższą temperaturę końcową maksymalnego ubytku masy niż produkty wyjściowe. Przemiany, zachodzące w polimerach pod wpływem temperatury, można podzielić na trzy rodzaje:

- przemiany endotermiczne, którym towarzyszy pochłanianie ciepła
- przemiany egzotermiczne, związane z wydzielaniem ciepła
- oraz przemianę drugiego rzędu, przy której nie zachodzi zmiąna entalpii, a przemianie ulega jedynie ciepło właściwe.

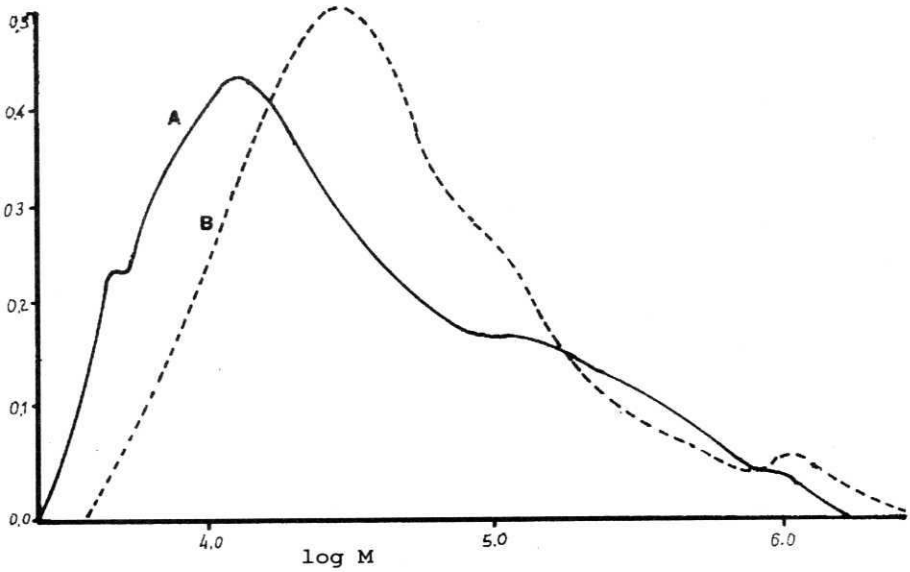
Różnicowa analiza termiczna pozwala na wykrycie i poznanie tych przemian. Poszczególne termogramy przedstawiają zmiany termiczne odpowiadające energiom zachodzących przemian endo- i egzotermicznych oraz temperatury tych przemian.

Badania termiczne wykonano dla produktów modyfikacji, a także, dla porównania zachodzących zmian termicznych, dla wyjściowych lignin. Na rys. 2 i 3 przedstawiono termogramy ligniny i produktów jej modyfikacji. W przypadku modyfikowanych lignin



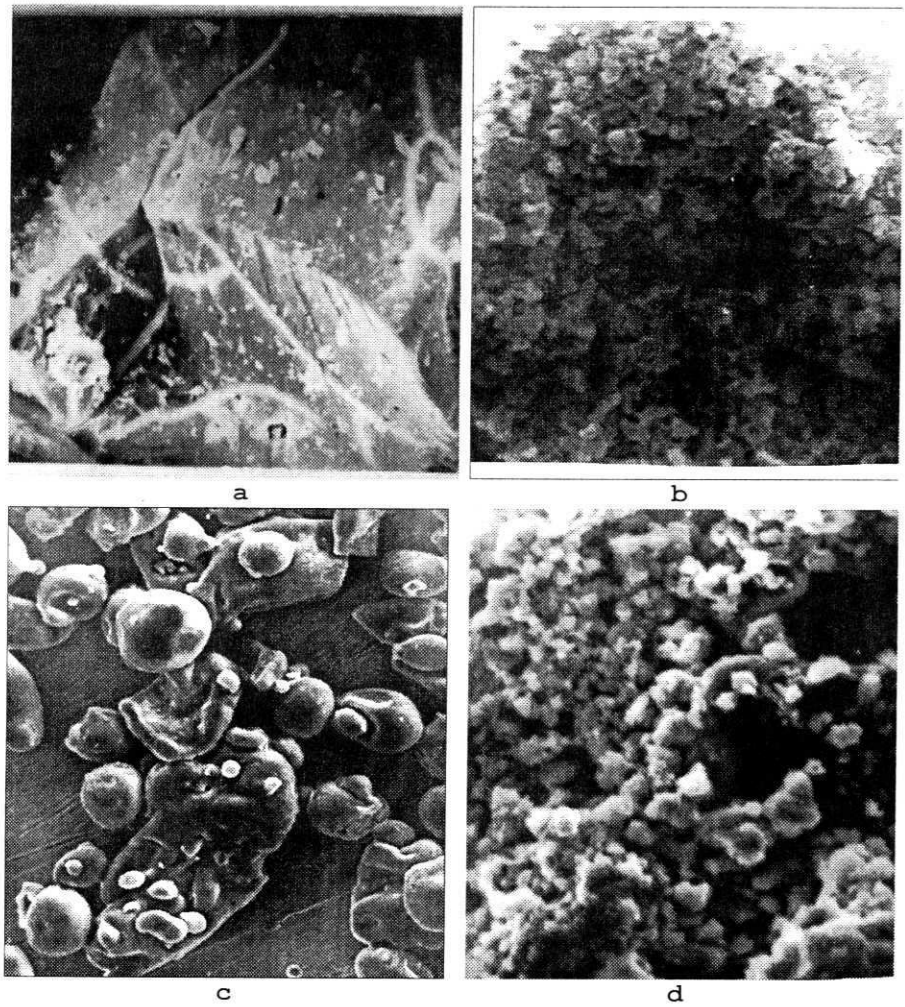
Rys. 4. Krzywe rozkładu ciężaru cząsteczkowego lignosulfonianu sodowego Ultrazine NAS (A) oraz jego pochodnej (B)

Fig. 4. Molecular weight distributions curves of sodium lignosulphonate Ultrazine NAS (A) and of its derivative (B)



Rys.5. Krzywe rozkładu ciężaru cząsteczkowego ligniny z procesu eksplozyjnego roztwarzania drewna (A) i jej pochodnej (B)

Fig. 5. Molecular weight distributions curves of steam exploded lignin (A) and of its derivative (B)



Rys. 6. Fotografie SEM (x540) ligniny z procesu eksplozyjnego roztwarzania drewna (a) i jej pochodnej (b) oraz lignosulfonianu sodowego typu Ultrazine NAS (c) i jego pochodnej (d))

Fig. 6. SEM-photographs (x540) of steam exploded lignin (a), of its derivative (b), of sodium lignosulphonate Ultrazine NAS (c) and of its derivative (d)

zaobserwowano wyraźne różnice w przebiegu ich termogramów. Na termogramach lignosulfonianów i ligniny pochodzącej z eksplozyjnego roztwarzania drewna obserwuje się występowanie jedynie pików endotermicznych w temperaturze odpowiednio 124 i 121°C dla lignosulfonianów oraz 111°C dla ligniny eksplozyjnej. Zjawisko to można przypisać usuwaniu wody z lignin. W przypadku produktów modyfikacji lignosulfonianów zaobserwowano występowanie dodatkowego piku endotermicznego w temperaturze 402°C . Efekt ten jest najprawdopodobniej wynikiem rozkładu tych produktów. W przypadku produktu modyfikacji ligniny z eksplozyjnego roztwarzania drewna obserwuje

się odmienny przebieg termogramów. Stwierdzono występowanie dodatkowego piku egzotermicznego w temperaturze około 313°C. Tego rodzaju przebieg termogramu potwierdza różnice w budowie chemicznej produktów modyfikacji stosowanych lignin.

Jak już wspomniano wcześniej, cechą charakterystyczną polimerów jest rozkład ich ciężaru cząsteczkowego. Przebieg przykładowych krzywych tych rozkładów przedstawiono na rys.4 i 5. Wyraźne przesunięcie maksimum krzywych rozkładu w kierunku wyższej wartości ciężaru cząsteczkowego dla produktów modyfikacji wskazuje wyraźnie, iż produkty te charakteryzują się wyższym średnim ciężarem cząsteczkowym niż wyjściowe ligniny.

Dla pełnej charakterystyki produktów modyfikacji, na rys.6 przedstawiono zdjęcia ligniny i produktów jej modyfikacji uzyskane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej.

W próbce wyjściowego lignosulfonianu typu Ultrazine NAS rozrzut wielkości cząstek jest duży i wynosi od 15 do 100 μm. W próbce modyfikowanej ligniny obserwujemy rozwiniętą powierzchnię i duże rozdrobienie, przy wielkości cząstek rzędu 1-5 μm. Większe obiekty, wielkości 50 - 100 μm, są aglomeratami małych cząstek o bardzo rozwiniętej powierzchni. Podobne zjawisko występuje w przypadku ligniny pochodzącej z eksplozyjnego roztwarzania drewna, dla której wielkość cząstek zawiera się w granicach 20 - 150 μm. Pochodna otrzymana na bazie tej ligniny ma rozwiniętą powierzchnię przy wielkości cząstek rzędu 1-5 μm. Większe obiekty są również aglomeratami o mocno rozwiniętej powierzchni. Na zdjęciu mikroskopowym przedstawiającym ligninę z procesu eksplozyjnego można zauważyć również fragmenty włókien celulozowych.

PODSUMOWANIE

Reasumując, należy stwierdzić, że w wyniku oryginalnej modyfikacji ligniny za pomocą chlorku tereftaloilu wytworzono termoplastyczne modyfikaty poliestropodobne. Procesowi modyfikacji poddano zarówno lignosulfoniany sodowe, jak i ligninę pochodzącą z eksplozywnego roztwarzania drewna. Nieodzowne jest podkreślenie trudności w ocenie właściwości, zarówno wyjściowej ligniny, jak i modyfikatów, które wynikają z niejednorodności budowy i składu chemicznego wyjściowego surowca.

Praca wpłynęła do Redakcji w marcu 1997

LITERATURA

Bogolytsin K., Lindberg J. J. (1985): Molecular association of lignophenols. Cell. Chem. Technol. 19 (6): 663-670.

Glasser W. G., (1981): Potential role of lignin in tomorrows wood utilization technologies. For. Prod. J. 33 (3): 24-29.

Goring D. A. J. (1989): The Lignin Paradigm w ASC Symposium Series 397, Lignin: Properties and Materials, Glasser W.G., Sarkanen S., eds., Am. Chem. Soc. Washington DC: 2-10.

Harvey P. J., Shoemaker H.E., Palmer J. M. (1985): Enzymic degradation of lignin and its potential to supply chemicals. Plant Products and the New Technology; Fuller and Gallon eds., Oxford Univ .Press. Oxford: 249-266.

Lindberg J. J., Melartin J. (1982): Modification of lignin. Kemia-Kemi 9 (11): 736-745.

Sarkanen K. V., Ludwig C. H. (1971): Lignins. Wiley-Interscience. New York.
Struszczyk H., Wrześniewska-Tosik K. (1988): Sposób wytwarzania modyfikowanych lignin. Pat. PL 141253.
Struszczyk H., Wrześniewska-Tosik K. (1990): Some aspects of lignin modification in: Cellulose sources and exploitation. Ellias Horwood. New York: 55-57.
Struszczyk H., Wrześniewska-Tosik K. (1992): Sposób otrzymywania modyfikowanej ligniny. Pat.PL 149680.
Struszczyk H., Wrześniewska-Tosik K. (1994): Sposób modyfikacji lignin. Pat. PL 165210.
Tai S., Sawanobori T., Nakano J., Migita N. (1968): Epoxy resin adhesives from kraft lignin. J. Japan Wood Res. Soc. 14: 46-49.
Wrześniewska-Tosik K. (1990): Nowe metody modyfikacji lignin. Włókna Chemiczne 1 (60): 40-47.
Wrześniewska-Tosik K., Struszczyk H. (1991): Badanie procesu modyfikacji chemicznej lignin za pomocą chlorków kwasów aromatycznych. Włókna Chemiczne 1 (64): 72-88.
Wrześniewska-Tosik K., Struszczyk H. (1992): Some aspects of lignin modification in: Lignocellulosic. Sci. Technol. Development and Use. Ellias Horwood. New York: 629-634.

MODIFICATION OF LIGNINS BY TEREPHTHALOYL CHLORIDE II. DETERMINATION OF SOME MOLECULAR AND THERMAL PROPERTIES OF MODIFIED LIGNINS

Summary

Polyester-like thermoplastic products obtained as a result of the reaction between lignins and terephthaloyl chloride were examined. Steam exploded lignin (L) and sodium lignosulphonates (LS) were modified with terephthaloyl chloride. Some molecular and thermal properties of lignin modificates were determined. As a results of TG analysis it can be stated that modified product have higher temperature of a maximum weight loss than initial lignins. In thermograms of the initial lignins only endothermic peaks at 124 and 121^{0}C for LS and 111^{0}C for L can be observed. In case of modified LS the additional endothermic peak at 401^{0}C is noticed. It is probably caused by thermal decomposition of the products. For modified product of LS an exothermic peaks at 313^{0}C is observed. Molecular properties of lignins and products of their modification were evaluated using gel permeation chromatography (GPC). Due to GPC application a comparision of molecular weight distribution both for lignins and for products of their modification was possible. As it can be seen from the plots modificates have higher average molecular weight values than unmodified lignins. Maxima in curves of molecular weight distribution for modificates correspond to higher molecular weight values than the appropriate maxima values for initial lignins.

Adres autorów:
Dr Krystyna Wrześniewska-Tosik
Prof. dr hab. Henryk Struszczyk
Instytut Włókien Chemicznych w Łodzi
90-570 Łódź, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27 POLAND