

شناسایی و ارزیابی ویژگی‌های اجزاء لیگندین کرافت صنعتی سوزنی‌برگان حاصل از جزء‌سازی تک‌مرحله‌ای

چکیده

کاربرد لیگندین کرافت صنعتی در تهیه محصولات با ارزش افزوده، به دلیل ناهمگنی ذاتی لیگندین که طی فرآیند پخت شیمیایی تشدید می‌شود، با محدودیت روبرو است. فرآیند جزء‌سازی لیگندین با استفاده از حلال‌های آلی برای دستیابی به لیگندین با ویژگی‌های مناسب برای تهیه محصولات با ارزش افزوده بسیار مورد توجه است. در این تحقیق، دو نوع لیگندین کرافت صنعتی سوزنی‌برگان با فرآیند جزء‌سازی به روش تک‌مرحله‌ای توسط استون به دو بخش محلول و نامحلول تفکیک شد. ویژگی‌های هر دو لیگندین اولیه و اجزاء محلول و نامحلول حاصل از آنها، به وسیله آزمون‌های کروماتوگرافی تراوش ژلی (GPC)، طیف‌سنجی مافوق قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی ^{31}P NMR و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مطالعه شد. نتایج نشان داد بخش‌های حاصل دارای وزن مولکولی، گروه‌های هیدروکسیل عاملی و دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت هستند. بخش محلول که دارای وزن مولکولی و بسپاشیدگی کمتری بود، گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک کمتر، هیدروکسیل فنولی بیشتر و دمای انتقال شیشه‌ای کمتر را نسبت به بخش نامحلول نشان داد. همچنین، مشخص شد که به وسیله استخراج تک‌مرحله‌ای با حلال، به راحتی می‌توان به اجزایی از لیگندین صنعتی با خصوصیات ویژه دست یافت که فهم همبستگی بین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها می‌تواند ابزاری مناسب برای شناسایی و معرفی لیگندین مناسب در کاربردهای بالقوه مختلف باشد.

واژگان کلیدی: لیگندین کرافت سوزنی‌برگان، جزء‌سازی، وزن مولکولی، طیف-سنجی ^{31}P NMR، دمای انتقال شیشه‌ای.

رضا ابراهیمی مجدر^۱
 علی قاسمیان^{۲*}
 حسین رسالتی^۳
 احمد رضا سرائیان^۴
 هایکو لنگه^۵
 کلودیا کرسستینی^۶

^۱ دانشجوی دکتری گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۲ دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۳ استاد گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

^۴ دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۵ استادیار دپارتمان علوم و فنون شیمی، دانشگاه رم توررگاتا، ۰۰۱۳۳، رم، ایتالیا

^۶ استاد دپارتمان علوم و فنون شیمی، دانشگاه رم توررگاتا، ۰۰۱۳۳، رم، ایتالیا

مسئول مکاتبات:

ali.ghasemian1960@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۱/۲۰

مقدمه

بعد از سلولز، لیگندین دومین بیوپلیمر طبیعی و همچنین فراوان‌ترین بیوپلیمر آروماتیک بر روی زمین

است. لیگندین به عنوان یک پلیمر آمورف با ساختار پلی-فنولیک و بسیار پیچیده مطرح است. متخصصان برآورد می‌کنند که تا سال ۲۰۲۲ میلادی، صنایع تولید اتانول

لیگنین به‌وسیله حلال‌های آلی^۱، بر این رویکرد استوار هستند. اولترافیلتراسیون با به‌کارگیری انواع غشاء با قدرت جداسازی مناسب، اجزایی از لیگنین با توزیع وزن مولکولی مشخص و دقیق را جدا می‌کند [۷،۶،۵]. این روش، مستقیماً بر روی مایع پخت خمیرکاغذ اعمال می‌شود و نیازی به تنظیم pH یا دما ندارد. با وجود این مزیت، احتمال تجمع ذرات در غشاء از یک سو و نیاز به تجهیزات گران‌قیمت از سوی دیگر، به‌کارگیری این روش را محدود کرده‌است. Dos Santos و همکاران (۲۰۱۴) با به‌کارگیری اسیدسولفوریک و اسید هیدروکلریک در مقادیر مختلف pH، ته‌نشینی لیگنین کرافت از مایع پخت را انجام دادند و به اجزاء لیگنین با خصوصیات مختلف دست یافتند [۸]. اما، عدم خلوص اجزاء به‌دست آمده و عدم تفکیک قطعات لیگنین بر اساس وزن مولکولی، همچنان برای این روش محدودیت ایجاد می‌کند. ته‌نشینی جزء به جزء لیگنین اولین بار توسط Cui و همکاران (۲۰۱۴) گزارش شد. آنها یک سیستم حلال دوگانه استون و هگزان، برای جزء جزء سازی لیگنین ابداع کردند و اجزای مختلفی از لیگنین با ویژگی‌های متمایز را گزارش کردند [۹]. Lange و همکاران (۲۰۱۶) با به‌کارگیری همان روش، موفق به جداسازی اجزاء مختلف لیگنین ارگانوسالو ساقه گندم شدند [۱۰]. Jääskeläinen و همکاران (۲۰۱۷) با استفاده از حلال‌های اتانول، استون، پروپیلن گلیکول منومیتیل‌اتر در ترکیب با آب موفق شدند اجزاء همگن و خالصی از لیگنین کرافت با خصوصیات ویژه را جدا نمایند [۱۱]. Sadeghifar و همکاران (۲۰۱۶) با ترکیب نسبت‌های مختلف استون در آب، اجزاء مختلفی از لیگنین ارگانوسالو با وزن مولکولی‌های متفاوت را گزارش کردند [۱۲]. در همین زمینه Wang و همکاران (۲۰۱۸) با به‌کارگیری متانول به‌عنوان حلال کمکی در ترکیب‌های استون-متانول و THF-متانول و همچنین هگزان به‌عنوان ضد حلال، موفق به جداسازی اجزایی از لیگنین با ویژگی‌های مطلوب و همچنین وزن مولکولی همگن و ساختارهای شیمیایی قابل تنظیم شدند [۱۳]. به‌هرحال، این پروتکل با وجود توانایی آن در ایجاد اجزاء مناسب، به‌دلیل مصرف بسیار زیاد حلال‌های مختلف در هر مرحله ته‌نشینی، نیاز به

لیگنوسولوزی، ۶۲ میلیون تن لیگنین به‌عنوان محصول جانبی تولید نمایند [۱]. علاوه بر این، صنایع خمیر و کاغذ سالانه بیش از ۵۰ میلیون تن لیگنین صنعتی تولید می‌کنند که عمدتاً سوزانده شده و تنها کمتر از ۲ درصد آن برای تولید محصولات مختلف به‌کار می‌رود [۲]. به‌جای مصرف به‌عنوان سوخت ارزان‌قیمت برای تولید الکتروسیته و گرما در واحدهای صنعتی، می‌توان از این حجم بزرگ و ارزان‌قیمت لیگنین صنعتی به‌عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات باارزش افزوده نظیر مواد شیمیایی کیفی (مثل مشتقات فنل)، ذرات ریزکره، فوم-های پلی‌اورتان،^۳ الیاف کربن،^۴ سیستم‌های دارورسانی،^۵ هیدروژل‌ها و آئروژل‌ها و غیره استفاده نمود.

علیرغم مزایای کاربرد لیگنین در تهیه محصولات با ارزش افزوده، یک محدودیت اساسی در این راه، ناهمگنی^۶ لیگنین است. این ناهمگنی طبیعی و ذاتی لیگنین طی فرآیند خمیرسازی، به‌دلیل وقوع واکنش‌های مختلف شیمیایی تشدید می‌شود [۳]. به‌عنوان مثال، در فرآیند خمیرسازی کرافت، در اثر گسست اتصالات آریل‌الکیل‌اتر نظیر β -O-4، مقدار قابل توجهی گروه‌های هیدروکسیل فنولی آزاد می‌شود. در اثر حمله آنیون‌های هیدروسولفید به واحدهای فنیل‌کوماران و دی‌فنیل‌اتان، ساختارهای پایدار استیلین ایجاد می‌شود. ساختارهای واسطه‌ای کینون متاید می‌توانند اتصالات کربن-کربن اضافی ایجاد کنند [۴،۳]. لذا دیده می‌شود که ناهمگنی طبیعی لیگنین کرافت، سبب محدودیت مصرف آن در محصولاتی که نیازمند کیفیت ثابت ماده اولیه است، می‌شود.

در سال‌های اخیر، روش جزء‌سازی^۷ لیگنین صنعتی به‌منظور کاهش ناهمگنی آن، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌است. روش‌های مختلفی همچون اولترافیلتراسیون^۸، ته‌نشینی گزینشی^۹ در مقادیر pH کاهش یافته، ته‌نشینی جزء به جزء^{۱۰} جزء‌سازی

¹ Fine chemical

² Microsphere

³ Polyurethane foams

⁴ Carbon fibers

⁵ Drug delivery systems

⁶ Heterogeneity

⁷ Fractionation

⁸ Ultrafiltration

⁹ Selective precipitation

¹⁰ Fractional precipitation

¹ Solvent fractionation

بازار عرضه می‌شود، که احتمالاً هرکدام ویژگی‌های خاص خود را دارا هستند. هدف از پژوهش حاضر، انجام فرآیند استخراج تک مرحله ای با استون بر روی لیگنین کرافت صنعتی سوزنی برگان تهیه شده از دو شرکت مختلف و متعاقباً ارزیابی و مقایسه اجزاء محلول و نامحلول حاصل از نظر خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و حرارتی و تعیین همبستگی بین آنها به منظور معرفی اجزاء مناسب برای کاربردهای با ارزش افزوده می باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

دو نوع لیگنین کرافت صنعتی سوزنی‌برگان که به-وسیله فرآیند لیگنوبوست قرآوری و خالص‌سازی شده-بودند از کمپانی Stora Enzo (سوئد) و FCBA (فرانسه) تهیه شد. نوع گونه سوزنی برگان شرکت استورا انزا شامل کاج و نوئل و شرکت FCBA شامل مخلوط گونه های سوزنی برگان بود. شکل ظاهری لیگنین ها به صورت پودر قهوه ای بود. استون خالص برای فرآیند جزء-جزء کردن با درجه آنالیتیکال^۴ با خلوص ۹۹/۸٪ از شرکت زیگما-آلد ریچ تهیه و به محض دریافت بدون خالص سازی مورد - استفاده قرار گرفت.

فرآیند جزء-جزء سازی لیگنین

برای جزء-جزء سازی لیگنین از دستگاه سوکسله استفاده شد. ۱۰ گرم لیگنین در دستگاه بارگذاری شد و عملیات استخراج به وسیله ۱۲۵ میلی لیتر استون، که درون فلاسک متصل به دستگاه در دمای حدود ۶۶°C (در حمام روغن) به مدت ۲۴ ساعت در حال حرارت دهی بود، انجام شد. جزء نامحلول لیگنین از دستگاه جمع آوری شد و جزء محلول لیگنین در تبخیرکننده دوار بازبایی گردید. هر دو جزء حاصل، در آون تحت خلاء در دمای ۴۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. با تقسیم وزن نمونه‌های هر جزء بر وزن لیگنین اولیه، بازده هر جزء محاسبه شد.

مخازن بزرگتر در هر مرحله، مشکلات زیست‌محیطی استفاده از حلال‌هایی همچون هگزان، هزینه‌های زیاد سانتریفوژ و فیلتر کردن حلال‌ها در حجم زیاد، با چالش جدی روبرو است.

جزء‌سازی لیگنین به وسیله حلال، فرآیندی است که تفکیک اجزاء مختلف یک پلیمر بر اساس حلالیت متفاوت آن اجزاء در یک حلال یا یک توالی از حلال‌ها را میسر می‌کند. Morek و همکاران (۱۹۸۶) با استفاده از توالی حلال‌های مختلف که براساس ترتیب افزایشی پارامترهای حلالیت Hildebrand انتخاب شده بودند، اجزایی از لیگنین کرافت سوزنی‌برگان و پهن‌برگان را جداسازی کردند [۱۴]. Thring و همکاران (۱۹۹۶) بر اساس افزایش قابلیت پیوند هیدروژنی حلال‌ها، از لیگنین کرافت آل سل^۱ پهن‌برگان، اجزاء مختلف به دست آوردند [۱۵]. Arshanita و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از دی کلرومتان، اتانول و ترکیب این دو، موفق به جداسازی اجزایی از لیگنین ساقه گندم با ویژگی آنتی‌اکسیدان شدند [۱۶]. Li و McDonald (۲۰۱۴) با استفاده از متانول از سه نوع لیگنین مختلف اجزایی با وزن مولکولی، ساختار شیمیایی و خصوصیات حرارتی مختلف جدا کردند [۱۷]. Saito و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که جزء-جزء سازی مکرر لیگنین کرافت سوزنی‌برگان با متانول، منجر به حذف اجزاء با وزن مولکولی کم از لیگنین می-شود [۱۸]. Duval و همکاران (۲۰۱۵) چهار حلال مختلف را در یک توالی، براساس پارامترهای حلالیت هانسن برای جزء-جزء سازی لیگنین کرافت صنعتی پیشنهاد کردند [۱۹]. Passoni و همکاران (۲۰۱۶) تأثیر سه حلال مختلف با ماهیت‌های شیمیایی متفاوت را بر روی لیگنین کرافت سوزنی‌برگان به منظور به دست آوردن اجزاء مختلف با خصوصیات مطلوب مطالعه کردند و روابط فیزیکی و شیمیایی بین آنها را مورد بررسی قرار دادند [۲۰].

روش استخراج تک‌مرحله‌ای، به دلیل سادگی، مصرف کمتر حلال، سهولت بکارگیری در مقیاس صنعتی و امکان ارتقاء آن به صورت استخراج پیوسته مورد توجه است. از طرفی در حال حاضر لیگنین کرافت به عنوان فراوان‌ترین لیگنین صنعتی در دسترس، توسط شرکت‌های مختلف به

³ LignoBoost

⁴ Analytical grade

¹ Alcell

² Hansan solubility parameters

کروماتوگرافی تراوش ژلی (GPC)

مقدار ۲ تا ۳ میلی‌گرم لیگنین در دی‌متیل سولفوکسید درجه HPLC (زیگما-آلدریج، Chromasolve) که دارای ۰/۱ درصد (وزنی-حجمی) کلرید لیتیم بود، حل شد. نمونه‌های حاصل ابتدا با فیلتر ۰/۴۵ μm ، فیلتر شده و سپس به دستگاه کروماتوگرافی تراوش ژلی Shimadzu تزریق شد. دستگاه مجهز به سه ستون به صورت سری یعنی 10000 \AA - Agilent PLgel 5 μm - 10000 \AA و 500 \AA و همچنین آشکارساز ضریب شکست (RID) و آشکارساز آرایه فتودیود (PDA) بود. فاز متحرک دی-متیل سولفوکسید درجه HPLC حاوی ۰/۱ درصد کلرید لیتیم بود که با سرعت جریان ۰/۷۵ میلی‌لیتر در دقیقه، زمان ۷۰ دقیقه در دمای 70°C ستون به کار گرفته شد. کالیبراسیون به وسیله استانداردهای سولفونات استایرن (با وزن مولکولی 10^6 g/mol *۲/۶ - ۰/۴۳ - سیگما آلدریج) و در محدوده پایین‌تر به وسیله لیگنین مدل مونومریک و دیمریک انجام شد. کروماتوگرام‌ها با استفاده از پاسخ آشکارساز در سیگنال UV $\lambda=280 \text{ nm}$ تهیه شدند و نهایتاً وزن مولکولی متوسط عددی (Mn)، وزن مولکولی متوسط وزنی (Mw) و شاخص بسپاشیدگی (PDI) برای لیگنین‌های اولیه و اجزای محلول و نامحلول هر لیگنین براساس جذب صورت گرفته در محدوده زمانی مشخص توسط نرم‌افزار محاسبه شد.

طیف سنجی مافوق قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف‌های FT-IR به وسیله دستگاه Perkin Elmer Spectrum-100 به دست آمدند. آماده‌سازی نمونه‌ها با روش تهیه قرص برمید پتاسیم انجام شد که طی آن پویش نمونه‌ها در شرایط ۳۲ اسکن در محدوده عدد موجی ۴۵۰ تا 4000 cm^{-1} با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} صورت گرفت.

طیف‌سنجی ^{31}P NMR^۸

برای آنالیز گروه‌های هیدروکسیل عاملی نمونه‌ها از طیف‌سنجی ^{31}P NMR براساس پروتکل Granata و همکاران (۱۹۹۵) و Jieng و همکاران (۱۹۹۵) استفاده شد [۲۲،۲۱]. مقدار ۴۰۰ میکرولیتر مخلوط حلال شامل ترکیب حجمی/حجمی ۱/۶:۱ از پریدین و کلروفورم دوتره به حدود ۳۰ میلی‌گرم از نمونه لیگنین که به صورت دقیق وزن شده بود، اضافه شد. در ادامه ۱۰۰ میکرولیتر از محلول استاندارد داخلی که شامل کلسترول^۹ با غلظت ۰/۱ مول بود، به مخلوط حلال نمونه که در بالا اشاره شد، اضافه گردید. سپس مقدار ۵۰ میلی‌گرم استونات استیل کرم^{۱۰} (III) و متعاقباً ۱۰۰ میکرولیتر ۲-کلرو-۵،۴،۴-تترامیل ۲،۳،۱-دی‌اکسافسفولان (CI-TMDP)^{۱۱} به عنوان واکنشگر برای فسفردار کردن نمونه لیگنین و انجام طیف‌سنجی NMR فسفر به کل مجموعه اضافه شد. این ترکیب به داخل لوله‌های NMR منتقل شد و طیف‌های مربوطه توسط دستگاه Bouker300MHz که با نرم‌افزار Top Spin کنترل می‌شد، با مقدار اسکن ۲۵۶ و در دمای 20°C ، به دست آمدند. پردازش داده‌های NMR توسط نرم‌افزار Mestronova انجام شد.

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^{۱۲}

به منظور تعیین دمای انتقال شیشه (T_g)^{۱۲} آزمون DSC نمونه‌ها توسط دستگاه Mettler Toledo DSC820 Calorimetry انجام شد. ۴-۲ میلی‌گرم از نمونه در ظرف آلومینیومی مخصوص $40 \mu\text{L}$ قرار داده شدند و توسط درپوشی که در وسط آن یک سوراخ ایجاد شده بود، بسته شدند. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع استفاده شد. نمونه‌ها در اتمسفر نیتروژن (با سرعت جریان ml/min ۵۰) در گستره دمایی ۲۵ تا 450°C درجه سانتیگراد و همچنین میزان حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{Min}$ پویش شدند.

⁸ Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance

⁹ Cholesterol

¹ Cr(III) acetyl acetate

¹ 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane

¹ Differential scanning calorimetry

¹ Glass transition temperature

¹ Gel permeation chromatography

² Refractive index detector

³ Photodiode array detector

⁴ Number average molecular weight

⁵ Weight average molecular weight

⁶ Polydispersity index

⁷ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

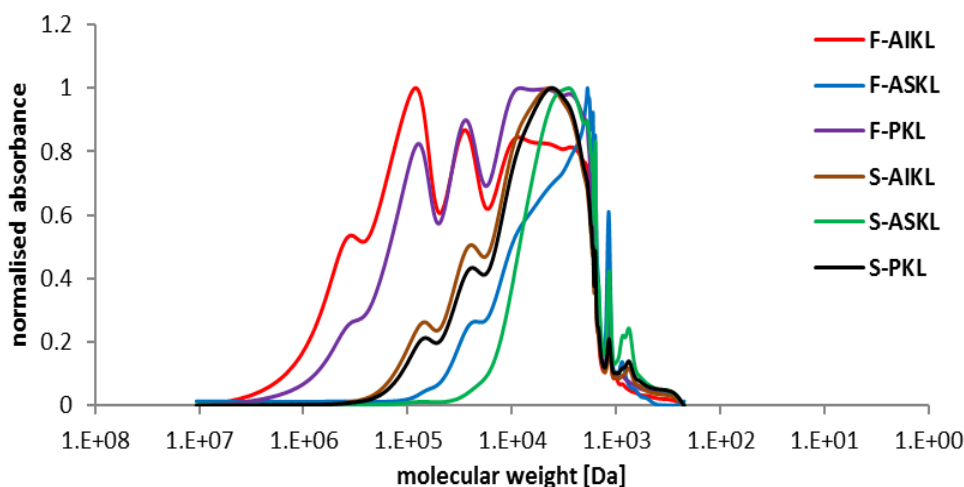
نتایج و بحث

فرآیند جزء جزء سازی لیگنین توسط حلال

دو نوع لیگنین کرافت سوزنی برگان صنعتی شرکت Stora Enso (S-PKL) و شرکت FCBA (F-PKL) به صورت جداگانه و به وسیله استون خالص و با روش استخراج تک مرحله ای، به دو جزء لیگنین کرافت محلول در استون (S-ASKL یا F-ASKL) و لیگنین کرافت نامحلول در استون (S-AIKL یا F-AIKL) جداسازی شدند. مقادیر بازده S-ASKL و S-AIKL به ترتیب ۱۲٪ و ۸۵٪ و برای F-ASKL و F-AIKL به ترتیب ۱۳٪ و ۸۷٪ به دست آمد. این اعداد نشان می دهند که حدود ۱۲ الی ۱۳ درصد از هر کدام از لیگنین های اولیه به صورت جزء محلول در استون درمی آید و مابقی به صورت نامحلول باقی می ماند.

آزمون GPC

در این مطالعه به جای سیستم THF از سیستم دی-متیل سولفوکسید که دارای مزایای فراوان است، استفاده شد [۲۳]. در سیستم THF به منظور افزایش انحلال پذیری نیاز به مشتق سازی لیگنین است که علاوه بر زمانبر بودن، امکان ایجاد تغییر در ساختار نمونه مورد بررسی نیز وجود دارد. حال آنکه سیستم DMSO به دلیل دارا بودن پارامتر انحلال پذیری و پارامتر پیوندیابی قویتر، پیوندهای هیدروژنی بیشتری با گروه های هیدروکسیل لیگنین تشکیل می دهد در نتیجه نیاز به مرحله مشتق سازی نمونه ها نیست بدین صورت زمان آنالیز به یکدهم کاهش یافته و احتمال تغییرات در ساختار لیگنین نیز به حداقل می رسد. نتایج حاصل از کروماتوگرافی تراوش ژلی لیگنین های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول به دست آمده از آنها در شکل ۱ و جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- کروماتوگرام توزیع وزن مولکولی لیگنین های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول

¹ Stora Enso-Parent Kraft Lignin

² FCBA-Parent Kraft Lignin

³ Stora Enso-Acetone Soluble Kraft Lignin

⁴ FCBA-Acetone Soluble Kraft Lignin

⁵ Stora Enso-Acetone Insoluble Kraft Lignin

⁶ FCBA-Acetone Insoluble Kraft Lignin

جدول ۱- نتایج GPC لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول

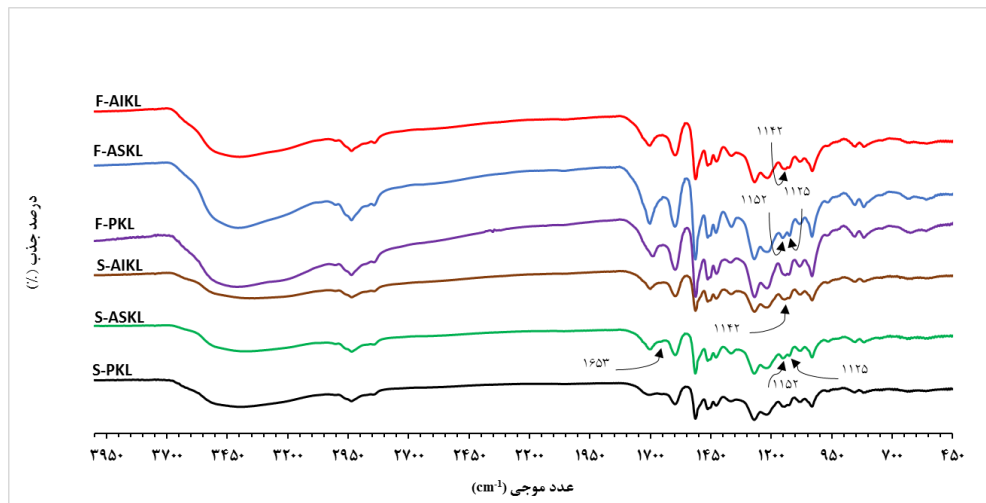
لیگنین	Mn [Da]	Mw [Da]	PDI [Mw/Mn]
S-PKL	۲۵۲۷	۷۵۶۸	۳
S-ASKL	۲۰۸۲	۴۱۶۲	۲
S-AIKL	۲۶۷۸	۸۳۲۲	۳/۱۱
F-PKL	۲۹۵۸	۲۷۴۷۷	۹/۲۹
F-ASKL	۲۲۳۲	۱۳۲۱۸	۵/۹
F-AIKL	۳۲۶۹	۵۱۵۰۷	۱۵/۷

مقایسه با F-PKL و F-AIKL نیز صادق است. این بدان معنی است که در اثر فرآیند جزء‌سازی هر دو لیگنین، اجزاء محلولی با وزن مولکولی و بسپاشیدگی کمتر نسبت به لیگنین اولیه به دست می‌آید. لذا به دلیل استخراج این جزء از لیگنین‌های اولیه، اجزاء نامحلول باقیمانده دارای وزن مولکولی و بسپاشیدگی بیشتر و توزیع وزن مولکولی پهن‌تر هستند.

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

شکل ۲ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول آنها را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از کروماتوگرام‌های GPC نشان می‌دهد که به‌طور کلی تفاوت چشمگیری در مقادیر متوسط وزنی وزن مولکولی (Mw) دو لیگنین اولیه وجود دارد حال آن‌که متوسط عددی وزن مولکولی آنها (Mn) تفاوت کمتری با هم دارند. در نتیجه این مسئله در شاخص بسپاشیدگی (PDI) آنها منعکس شده است. لذا می‌توان گفت به‌طور کلی لیگنین اولیه شرکت Stora Enso و اجزاء محلول و نامحلول آن دارای توزیع وزن مولکولی باریک‌تری نسبت به لیگنین شرکت FCBA هستند. همچنین در S-ASKL وزن مولکولی متوسط و شاخص بسپاشیدگی کمتر از S-PKL و S-AIKL است. این موضوع در مورد F-ASKL در



شکل ۲- طیف‌های FT-IR لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول آنها

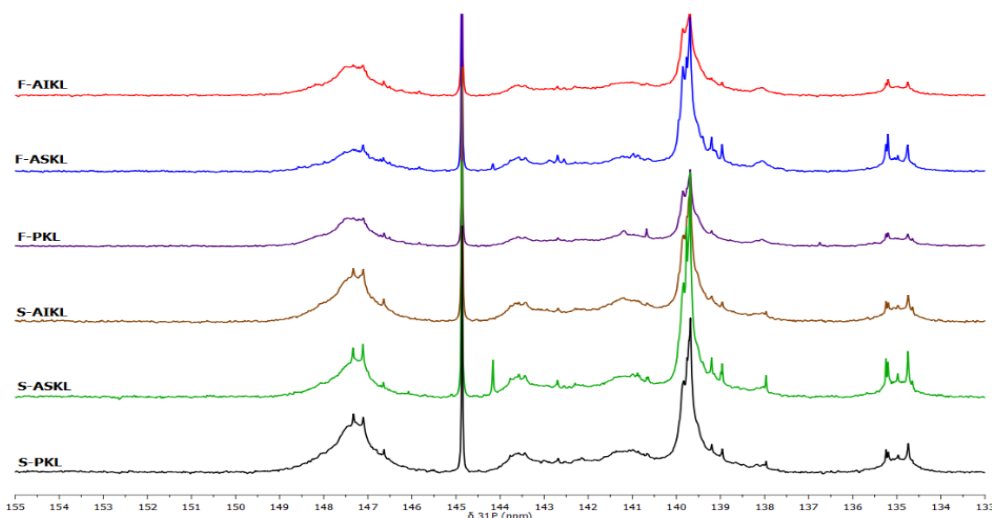
است. این موضوع در تحقیق Passoni و همکاران (۲۰۱۶) نیز گزارش شده است [۲۰]. دفرمه شدن C-O در الکل‌های اولیه و ثانویه به ترتیب در عددهای موجی 1032cm^{-1} و 1058cm^{-1} ، همچنین دفرمه شدن بیرون صفحه‌ای C-H در واحدهای G در عددهای موجی 820cm^{-1} و 855cm^{-1} در کلیه نمونه‌ها به وضوح قابل رویت است. به‌طور کلی می‌توان گفت به دلیل تشابه در طیف‌های لیگنین‌های اولیه و اجزای محلول و نامحلول متناظر آنها (به جز دو ناحیه که در بالا به تفصیل اشاره شد)، روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه اطلاعات بیشتری در رابطه با فرآیند جزء‌سازی لیگنین‌های صنعتی ارائه نمی‌دهد.

آنالیز گروه‌های عاملی با طیف‌سنجی ^{31}P NMR

در به‌کارگیری لیگنین به‌عنوان پیش‌ماده در کاربردهای با ارزش افزوده (نظیر الیاف کربن)، اطلاعات کمی درباره مقدار گروه‌های هیدروکسیل در لیگنین اولیه به‌همراه تأثیر فرآیند جزء‌سازی لیگنین در تغییر توزیع این گروه‌ها در اجزاء محلول و نامحلول متناظر، ضروری است. چون مقدار گروه‌های هیدروکسیل عاملی بر خصوصیات لیگنین نظیر میزان فعالیت لیگنین و حلالیت آن در مراحل بعدی تأثیر دارد [۳]. در این راستا طیف‌سنجی ^{31}P NMR بر روی لیگنین اولیه و اجزاء محلول و نامحلول انجام شد و نتایج در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است.

مقدار هر یک از گروه‌های عاملی را بر اساس سطح زیر پیک (integration) طیف NMR محاسبه شده است. محدوده پیک‌های هر کدام از گروه‌های عاملی به شرح ذیل می‌باشد: محدوده $149-146\text{ppm}$ برای گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک، محدوده $140/27-144/27\text{ppm}$ برای گروه‌های هیدروکسیل کندانس، محدوده $140/24-138/8\text{ppm}$ برای گروه‌های گواپایسیل، محدوده $144/27-137/4\text{ppm}$ برای گروه‌های هیدروکسیل پاراهیدروکسی، محدوده $135/5-134\text{ppm}$ برای گروه‌های هیدروکسیل اسیدی.

پیک جذب شده در عدد موجی 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک و فنولیک است، حال آن‌که ارتعاشات کششی C-H در پیک‌های 3003cm^{-1} ، 2936cm^{-1} و 2847cm^{-1} قابل رویت است. همه نمونه‌ها دارای پیک قوی در عدد موجی 1701cm^{-1} هستند که مربوط به گروه‌های $\text{C}=\text{O}$ غیر مزدوج است، البته در لیگنین کرافت اولیه F-PKL، این پیک به عدد موجی 1690cm^{-1} منتقل شده است. وجود پیک ضعیف در عدد موجی 1653cm^{-1} که به وجود ساختارهای انول اتری مربوط است در لیگنین S-PKL و S-AIKL و به‌خصوص در جزء محلول S-ASKL قابل رویت است، حال آن‌که این پیک در لیگنین اولیه F-PKL و اجزاء محلول و نامحلول متناظر آن دیده نمی‌شود. پیک قوی در عدد موجی 1591 و 1513cm^{-1} در تمامی نمونه‌ها، مربوط به ارتعاشات اسکلتی آروماتیک لیگنین است. پیک‌های جذب شده در عدد موجی 1464cm^{-1} و 1428cm^{-1} به ترتیب مربوط به دفرمه شدن C-H و ارتعاشات کششی حلقه آروماتیک هستند که در تمامی نمونه‌ها رویت می‌شود. ارتعاشات گروه‌های O-H فنولی به همراه ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک در عدد موجی 1368cm^{-1} و همچنین ارتعاشات خمشی O-H لیگنین در عدد موجی 1330cm^{-1} به وضوح در همه نمونه‌ها مشخص است. در ناحیه 1200cm^{-1} تا 1300cm^{-1} ، دو پیک شاخص 1268 و 1219cm^{-1} در همه نمونه‌ها دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-O، C-C و $\text{C}=\text{O}$ گواپایسیل (G) و ارتعاشات کششی C-O و $\text{C}=\text{O}$ واحدهای G است. وجود پیک ضعیف در عدد موجی 1152 در اجزاء محلول یعنی S-ASKL و F-ASKL به دلیل دفرمه شدن $\text{C}=\text{O}$ در گروه‌های استری مزدوج لیگنین‌های G، S و H قابل تشخیص است که در لیگنین‌های اولیه و اجزاء نامحلول متناظر دیده نمی‌شود. از طرف دیگر، در عدد موجی 1142cm^{-1} ، در لیگنین‌های اولیه و اجزاء نامحلول آنها پیک ظاهر شده است که به دلیل دفرمه شدن صفحه‌ای C-H آروماتیک در واحدهای G است. وجود پیک در عدد موجی 1125cm^{-1} در اجزاء محلول به دلیل دفرمه شدن صفحه‌ای C-H در واحدهای S



شکل ۳- طیف‌های ^{31}P NMR لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول

جدول ۲- مقادیر گروه‌های عاملی لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول

لیگنین	هیدروکسیل آلیفاتیک [mmol/g]	هیدروکسیل کندانس [mmol/g]	هیدروکسیل گوایاسیل [mmol/g]	هیدروکسیل پارا-اسیدی [mmol/g]	مجموع گروه‌های هیدروکسیل [mmol/g]	مجموع گروه‌های فنولی [mmol/g]	مجموع گروه‌های هیدروکسیل [mmol/g]
S-PKL	۲/۰۷	۱/۸۶	۲/۰۹	۰/۲۴	۴/۱۹	۶/۷۰	
S-ASKL	۱/۵۹	۲/۰۷	۲/۶۴	۰/۳۲	۵/۰۴	۷/۲۰	
S-AIKL	۱/۷۲	۱/۶۸	۱/۷۷	۰/۲۴	۳/۶۹	۵/۷۹	
F-PKL	۱/۹۵	۱/۵۸	۱/۸۷	۰/۲۸	۳/۷۴	۶/۰۷	
F-ASKL	۱/۱۰	۱/۵۴	۲/۴۰	۰/۲۸	۴/۲۲	۵/۸۰	
F-AIKL	۱/۷۰	۱/۴۷	۱/۸۴	۰/۲۷	۳/۵۹	۵/۶۴	

فنولی کندانس در بین F-PKL، F-ASKL و F-AIKL تفاوت فاحشی باهم ندارند. اما بین S-PKL و اجزاء محلول و نامحلول آن تفاوت وجود دارد و بیشترین مقدار گروه‌های هیدروکسیل کندانس به جزء محلول (S-ASKL) اختصاص دارد. بیشک مهم‌ترین اختلاف مربوط به مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولی گوایاسیل است که در اجزاء محلول (S-ASKL و F-ASKL) بیشترین مقدار از این گروه در مقایسه با اجزاء نامحلول و لیگنین‌های اولیه مربوطه مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است این مقدار در F-PKL و S-PKL تقریباً با هم برابرند اما در S-ASKL و F-ASKL بیشتر است. مقدار گروه‌های هیدروکسیل پارا-هیدروکسی در تمامی نمونه‌ها ناچیز بوده و اختلاف چندانی باهم ندارند. از آنجا که لیگنین‌های صنعتی به کار رفته در این پژوهش، لیگنین سوزنی‌برگان بود، لذا این

نتایج مندرج در شکل ۳ و جدول ۲ نشان می‌دهد که در هر دو لیگنین صنعتی، در اجزاء محلول (S-ASKL و F-ASKL)، مقدار هیدروکسیل آلیفاتیک، کمترین مقدار را در مقایسه با اجزاء نامحلول و لیگنین‌های اولیه مربوطه به خود اختصاص داده است. البته این مقدار، در S-ASKL بیشتر از F-ASKL است. مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی در هر دو لیگنین در اجزاء محلول (S-ASKL و F-ASKL) بیشتر از اجزاء نامحلول و لیگنین‌های اولیه مربوطه است.

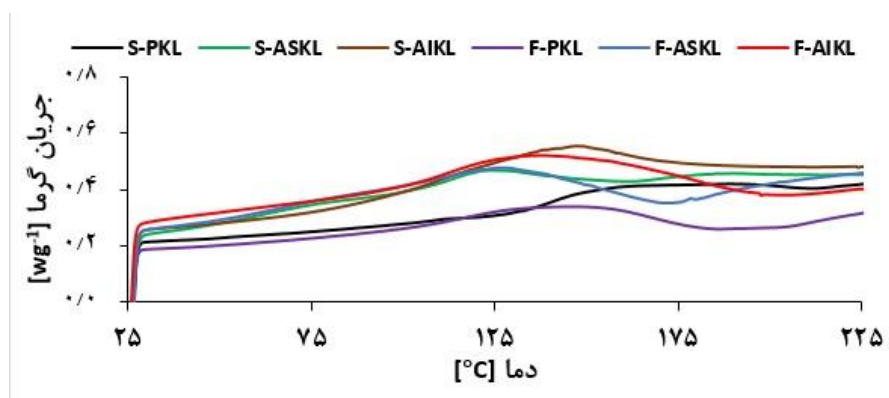
مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی در هر دو لیگنین در اجزاء محلول (S-ASKL و F-ASKL) بیشتر از اجزاء نامحلول و لیگنین‌های اولیه مربوطه است. کمترین مقدار مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی به اجزاء نامحلول اختصاص دارد، در حالی که مقدار گروه‌های هیدروکسیل

تشکیل گروه های هیدروکسیل فنولی جدید و حذف گروه های آلیفاتیک تسهیل می شود و در طی فرآیند جزء جزء کردن این اجزاء در استون حل می شوند. بر این اساس می توان گفت که اجزاء محلول در استون در اصل زنجیرهای پلیمری کوتاه لیگنین هستند زیرا به مقدار زیاد دارای گروه های انتهایی فنولی هستند و وزن مولکولی آنها پایین است. حال آنکه اجزاء نامحلول احتمالاً حاوی زنجیرهای پلیمری بلند لیگنین با پیوندهای بتا آریل اتر هستند.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) به عنوان یک ویژگی فیزیکی-شیمیایی، در کاربرد لیگنین در محصولات بارزش افزوده بسیار مهم است. دما نداشت آزمون DSC و مقادیر T_g در شکل ۴ و جدول ۳ قابل مشاهده است. دمای انتقال شیشه‌ای اجزاء نامحلول کمترین مقادیر ($S-:118^{\circ}C$ ASKL و $F-ASKL:144^{\circ}C$) و دمای انتقال شیشه‌ای اجزاء نامحلول بیشترین مقادیر ($S-AIKL:149^{\circ}C$ و $F-AIKL:171^{\circ}C$) را به خود اختصاص داده‌اند. این نتیجه با روند تغییرات مشاهده شده در نتایج آزمون‌های GPC و ^{31}P NMR مطابقت دارد.

مسئله منطقی به نظر می‌رسد. می‌توان گفت که توزیع گروه‌های هیدروکسیل فنولی در اجزاء نامحلول نزدیک‌تر به لیگنین‌های اولیه مربوطه است. در مورد مقدار گروه هیدروکسیل اسیدی هم بیشترین مقدار مربوط به اجزاء محلول (S-ASKL و F-ASKL) است. همچنین لازم به ذکر است بیشترین نسبت مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی به گروه‌های آلیفاتیک هم متعلق به اجزاء محلول (S-ASKL و F-ASKL) است که البته این نسبت در F-ASKL بیشتر از S-ASKL است. با توجه به نتایج طیف‌سنجی ^{31}P NMR و همچنین داده‌های حاصل از GPC می‌توان نتیجه گرفت که در اثر فرآیند جزء-جزء-سازی لیگنین‌های صنعتی با استون، اجزاء محلولی با وزن مولکولی و بسپاشیدگی کم جدا شدند که دارای کمترین مقدار گروه هیدروکسیل آلیفاتیک و بیشترین مقدار مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی (به‌خصوص گروه هیدروکسیل فنولی گواییاسیل) را به خود اختصاص داده‌اند. بر اساس نتایج به دست آمده و با در نظر گرفتن شیمی خمیرسازی می‌توان استدلال کرد که در طی فرآیند کرافت در اثر گسست اتصال بتا آریل اتر (بیشترین اتصال بین واحدی لیگنین) به اجزایی با وزن مولکولی پایین،



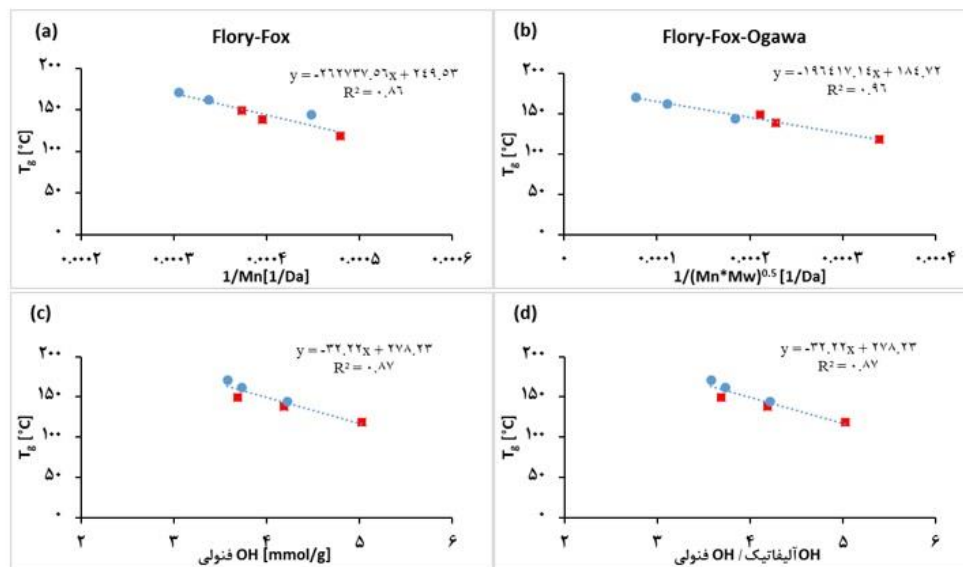
شکل ۴- دمانگاشت آزمون DSC لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول

جدول ۳- دمای انتقال شیشه لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول

لیگنین	دمای انتقال شیشه T_g ($^{\circ}C$)
S-PKL	۱۳۸
S-ASKL	۱۱۸
S-AIKL	۱۴۹
F-PKL	۱۶۲
F-ASKL	۱۴۴
F-AIKL	۱۷۱

همچنین T_g با نسبت گروه‌های فنولی به گروه‌های آلیفاتیک ارائه شده‌است.

در این راستا در شکل ۵ نمودار همبستگی T_g با وزن مولکولی و T_g با مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی و



شکل ۵- همبستگی T_g با وزن مولکولی بر اساس معادله Flory-Fox (a)، همبستگی T_g با وزن مولکولی بر اساس معادله Fox-Ogawa (b)، همبستگی T_g با مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی (c)، همبستگی T_g با نسبت مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی به گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک (d). نقاط قرمز: لیگنین شرکت Store Enso نقاط آبی: لیگنین شرکت FCBA

عنوان تقویت‌کننده در مواد مرکب به کار برد. لیگنینی که دارای وزن مولکولی کمتر و در عین حال گروه‌های هیدروکسیل فنولی بیشتر است می‌تواند در نرم‌کننده‌های زیستی و یا آنتی‌اکسیدان‌ها کاربرد داشته‌باشد. در رزین‌های فنل-فرماید، لیگنینی که دارای T_g کم و گروه‌های هیدروکسیل فنولی زیاد است، مطلوب است. در تهیه الیاف کربن از لیگنین، بسته به روش رسیدن، پیش‌ماده لیگنین می‌تواند وزن مولکولی کم یا زیاد و یا T_g کم یا زیاد داشته‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر فرآیند جزء‌سازی روی دو نوع لیگنین کرافت صنعتی سوزنی‌برگان به روش استخراج تک‌مرحله‌ای با استون مورد بررسی قرار گرفت و خصوصیات لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول آنها به منظور دستیابی به لیگنین مناسب برای کاربردهای مختلف با آزمون‌های GPC، FT-IR، ^{31}P NMR و DSC تعیین شدند. نتایج نشان داد که اجزاء محلول، وزن

معادله Flory-Fox به ارتباط بین T_g و وزن مولکولی متوسط عددی برای پلیمرهای بزرگ و کمتر بسپاشیده با توزیع وزن مولکولی باریک می‌پردازد، حال آن‌که معادله Flory-Fox-Ogawa برای پلیمرهای بسپاشیده معتبر است [۲۴، ۲۵]. لذا همبستگی T_g لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول مربوطه با وزن مولکولی بر اساس معادله Flory-Fox-Ogawa (با ضریب تعیین $R^2=0.9645$) در شکل ۵ (b) قابل توجه است. همچنین همبستگی T_g نمونه‌ها با مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی و نسبت مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی به گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک در شکل ۵ (c) و (d) به‌وضوح مشخص است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جزء‌سازی به‌وسیله حلال، لیگنین صنعتی را به اجزاء محلول و نامحلول تقسیم می‌کند که هر کدام دارای خصوصیات شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردی هستند و از این نظر می‌توانند به‌عنوان ماده اولیه مناسب در کاربردهای مختلف به کار گرفته شوند. مثلاً لیگنینی که دارای وزن مولکولی بیشتر و در عین حال گروه‌های هیدروکسیل فنولی و اسیدی کمتر است را می‌توان به-

هیدروکسیلی فنولی در لیگنین‌های اولیه و اجزاء محلول و نامحلول حاصل مشاهده شد. بنابراین با توجه به خصوصیات ویژه لیگنین‌های حاصل از فرآیند جزء-جزء-سازي به‌وسیله حلال، می‌توان آنها را در محصولات مختلف به‌کار گرفت.

مولکولی و شاخص بسپاشیدگی کم‌تر و توزیع وزن مولکولی باریک‌تر، گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک کم‌تر، مجموع گروه‌های هیدروکسیل فنولی بیشتر و نهایتاً T_g کم‌تر در مقایسه با اجزاء نامحلول و لیگنین اولیه دارند. وجود همبستگی بین T_g و وزن مولکولی براساس معادله Flory-Fox-Ogawa و همچنین بین T_g با مقدار گروه‌های

منابع

- [1] Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M. and Langan, P., 2014. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science*, 344(6185), p.1246843.
- [2] Gosselink, R.J.A., De Jong, E., Guran, B. and Abächerli, A., 2004. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*, 20(2): 121-129.
- [3] Crestini, C., Lange, H., Sette, M. and Argyropoulos, D.S., 2017. On the structure of softwood kraft lignin. *Green Chemistry*, 19: 4104–4121.
- [4] Jiang, J. and Argyropoulos, D. S., 1999. Isolation and characterization of residual lignin in kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (1): 25-29.
- [5] Sevastyanova, O., Helander, M., Chowdhury, S., Lange, H., Wedin, H., Zhang, L., Ek, M., Kadla, J.F., Crestini, C. and Lindström, M.E., 2014. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18).
- [6] Toledano, A., García, A., Mondragon, I. and Labidi, J., 2010. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 71(1): 38-43.
- [7] Brodin, I., Sjöholm, E. and Gellerstedt, G., 2009. Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration. *Holzforchung*, 63(3): 290-297.
- [8] Dos Santos, P.S., Erdocia, X., Gatto, D.A. and Labidi, J., 2014. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. *Industrial crops and products*, 55: 149-154.
- [9] Cui, C., Sun, R. and Argyropoulos, D.S., 2014. Fractional precipitation of softwood kraft lignin: isolation of narrow fractions common to a variety of lignins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(4): 959-968.
- [10] Lange, H., Schiffels, P., Sette, M., Sevastyanova, O. and Crestini, C., 2016. Fractional precipitation of wheat straw organosolv lignin: macroscopic properties and structural insights. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(10): 5136-5151.
- [11] Jääskeläinen, A.S., Litiä, T., Mikkelsen, A. and Tamminen, T., 2017. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. *Industrial crops and products*, 103: 51-58.
- [12] Sadeghifar, H., Wells, T., Le, R.K., Sadeghifar, F., Yuan, J.S. and Jonas Ragauskas, A., 2016. Fractionation of organosolv lignin using acetone: water and properties of the obtained fractions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1): 580-587.
- [13] Wang, Y.Y., Li, M., Wyman, C.E., Cai, C.M. and Ragauskas, A.J., 2018. Fast fractionation of technical lignins by organic cosolvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5): 6064-6072.
- [14] Mörck, R., Yoshida, H.; Kringstad, K. P. and Hatakeyama, H., 1986. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. I. Functional groups, carbon-13 NMR-spectra and molecular weight distributions. *Holzforchung*, 40 (Suppl.), 51-60.

- [15] Thring, R.W., Vanderlaan, M.N. and Griffin, S.L., 1996. Fractionation of Alcell® lignin by sequential solvent extraction. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 16 (2):139-154.
- [16] Arshanitsa, A., Ponomarenko, J., Dizhbite, T., Andersone, A., Gosselink, R.J., van der Putten, J., Lauberts, M. and Telysheva, G., 2013. Fractionation of technical lignins as a tool for improvement of their antioxidant properties. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 103: 78-85.
- [17] Li, H. and McDonald, A.G., 2014. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Industrial crops and products*, 62: 67-76.
- [18] Saito, T., Perkins, J.H., Vautard, F., Meyer, H.M., Messman, J.M., Tolnai, B. and Naskar, A.K., 2014. Methanol fractionation of softwood kraft lignin: Impact on the lignin properties. *ChemSusChem*, 7(1): 221-228.
- [19] Duval, A., Vilaplana, F., Crestini, C. and Lawoko, M., 2016. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. *Holzforschung*, 70(1): 11-20.
- [20] Passoni, V., Scarica, C., Levi, M., Turri, S. and Griffini, G., 2016. Fractionation of industrial softwood Kraft lignin: solvent selection as a tool for tailored material properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4): 2232-2242.
- [21] Granata, A. and Argyropoulos, D.S., 1995. 2-Chloro-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(6): 1538-1544.
- [22] Jiang, Z.H., Argyropoulos, D.S. and Granata, A., 1995. Correlation analysis of ³¹P NMR chemical shifts with substituent effects of phenols. *Magnetic resonance in chemistry*, 33(5): 375-382.
- [23] Sulaeva, I., Zinovyev, G., Plankeele, J.M., Summerskii, I., Rosenau, T. and Potthast, A., 2017. Fast Track to Molar-Mass Distributions of Technical Lignins. *ChemSusChem*, 10(3): 629-635.
- [24] Fox Jr, T.G. and Flory, P.J., 1950. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6): 581-591.
- [25] Ogawa, T., 1992. Effects of molecular weight on mechanical properties of polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 44(10):1869-1871.

Identification and evaluation of characteristics of fractions of industrial softwood kraft lignin separated by single step fractionation

Abstract

The inherent heterogeneity features of lignin when increased during kraft pulp process, restricts the technical lignin utilization in value added applications. Organic solvent fractionation of lignin is notable as an efficient way to obtain lignin fractions with well-defined characteristics. In the present study, two industrial kraft lignin were separated to the soluble and insoluble fractions by single step extraction process using acetone as organic solvent. The parent kraft lignin and the soluble and insoluble fractions thereof, characterized by using various techniques including GPC, FT-IR, ^{31}P NMR and DSC. The results showed different molecular weights, functional hydroxyl groups and also glass transition temperature (T_g) for the lignin fractions. The soluble fractions exhibited lower molecular weight and polydispersity, less aliphatic and more total phenolic hydroxyl groups and lower T_g than the insoluble fractions. The results indicated that solvent assisted single step extraction can easily provide access to the industrial lignin fractions with different properties. Understanding correlations between physical-chemical properties of lignin fractions can be used as a tool for selection of tailored lignin fractions for the potential of value added applications.

Keywords: softwood kraft lignin, fractionation, molecular weight, ^{31}P NMR, glass transition temperature.

R. Ebrahimi Majdar¹
A. Ghasemian^{2*}
H. Ressalati³
A.R. Saraeian⁴
H. Lange⁵
C. Crestini⁵

¹ Ph.D. student, Pulp and paper department, Faculty of wood and paper engineering, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

² Associate Prof., Pulp and paper department, Faculty of wood and paper engineering, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

³ Professor, Wood and paper science and technology, Faculty of wood and paper engineering, Sari university of agricultural sciences and natural resources, Sari, Iran

⁴ Associate Prof., Pulp and paper department, Faculty of wood and paper engineering, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

⁵ Assistant Prof., Department of chemical and technologies, University of Rome "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica, 00133 Rome, Italy

⁶ Professor, Department of chemical and technologies, University of Rome "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica, 00133 Rome, Italy

Corresponding author:
ali.ghasemian1960@yahoo.com

Received: 2018/12/19
Accepted: 2019/04/09