

АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Кузьмин Дмитрий Вячеславович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ
И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНА
ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И АКАЦИИ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск – 2004

Работа выполнена в лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми научного центра УрО РАН

Научные руководители: доктор химических наук,
Карманов А.П.
кандидат химических наук,
Кочева Л.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Афанасьев Н.И.
кандидат технических наук,
Попов В.М.

...

...

...

...

Ведущая организация: Институт химии и химической
технологии СО РАН, г. Красноярск

Защита диссертации состоится « » _____ 2004 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д.212.008.02 в Архангельском Государственном Техническом Университете по адресу:
163007, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17.
Тел. (8-8182) 21-89-48

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Архангельского Государственного Технического Университета.

Автореферат разослан « » _____ 2004 г.

Отзывы на автореферат, заверенные подписями и печатью учреждения, в двух экземплярах просим направлять по адресу: 163007, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, АГТУ, диссертационный совет Д.212.008.02.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Скребец Т.Э.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Лигнины относятся к классу высокомолекулярных органических природных соединений растительного происхождения. В отличие от многих других биополимеров, включая целлюлозу, лигнины характеризуются изменчивостью и поливариабельностью структурной организации макромолекул. Один из ключевых факторов, определяющих строение лигнина как объекта биологической природы, – это его филогенетическая предыстория. Результаты многолетних исследований свидетельствуют о том, что химическая структура макромолекул хвойных, лиственных и травянистых растений различна. Следует отметить, что многие аспекты структурной организации лигнинов различного ботанического происхождения остаются малоисследованными. Одной из актуальных проблем является установление конформации и конфигурации полимерных цепей лигнинов. Решение этой фундаментальной проблемы имеет большое значение для разработки современной концепции о топологической структуре природных лигнинов различных классов.

Актуальность исследований этого природного полимера также определяется значительной ролью, которую играет лигнин в технологических процессах химической переработки древесины с целью получения целлюлозы, бумаги и картона. Технология получения целлюлозосодержащих материалов из того или иного растительного сырья определяется и зависит в первую очередь от химической структуры и полимерных свойств входящего в его состав лигнина. В последние годы в технологию химической переработки древесины вовлекаются новые виды растительного сырья, включая древесину лиственных деревьев, выращиваемых на плантациях. Все это диктует необходимость более глубокого изучения лигнинов различного ботанического происхождения на химическом и топологическом уровнях структурной организации.

Одним из перспективных видов растительного сырья для целлюлозно-бумажной промышленности является древесина акации (робинии). Это обусловлено высоким содержанием целлюлозы (более 50%), быстрым приростом биомассы и устойчивостью акации к неблагоприятным экзогенным факторам. Следует отметить, что общая площадь плантаций акации в настоящее время достигла 3 млн. га. Лиственница относится к наиболее распространенным хвойным породам России. Широкому использованию древесины лиственницы в процессах химической переработки препятствует сравнительно низкий, среди хвойных пород, уровень изученности лигнина. В связи с этим исследования лигнинов лиственницы и акации актуальны как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН на 2001-2005 г.г. по теме: «Структурная организация, полимерные свойства и применение лигнина и

других биополимеров растительного происхождения» № Г.Р.01.2.00102726, в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Научные основы процессов полимеризации, структура и физико-химические свойства полимерных веществ и макромолекул синтетического и природного происхождения».

Цель и задачи исследования. Целью работы является получение новых знаний о химической и топологической структуре макромолекул лигнинов, выделенных из хвойной и лиственной древесины.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установление особенностей химического строения лигнинов лиственницы и акации;
- изучение транспортных свойств макромолекул в разбавленных растворах методами молекулярной гидродинамики;
- оценка молекулярных масс и определение конформационных и скейлинговых характеристик лигнинов.

Научная новизна. Впервые проведено сравнительное исследование химической и топологической структуры лигнинов, выделенных из древесины акации *Robinia pseudoacacia* и лиственницы *Larix sibirica*. Установлены особенности химического строения макромолекул, и выполнено отнесение исследуемых лигнинов к различным хемотаксономическим типам. Получены новые экспериментальные данные о полимолекулярном составе и гидродинамических свойствах хвойных и лиственных лигнинов. Предложена интерпретация гидродинамических и скейлинговых свойств разбавленных растворов лигнинов различного ботанического происхождения. Сопоставлением экспериментальных и теоретических данных впервые показано, что лигнин лиственницы относится к классу хаотически разветвленных полимеров, а лигнин акации – к классу звездообразных полимеров.

Практическая ценность работы. Полученные данные по химической и топологической структуре лигнинов могут быть использованы в научно-прикладных исследованиях, связанных с совершенствованием технологий химической переработки растительного сырья различного ботанического происхождения. Результаты исследования найдут применение при разработке теоретических основ структурной организации природных лигнинов.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на XII-й Коми Республиканской научной конференции студентов и аспирантов (Сыктывкар, 2002 г.), II-ой Всероссийской конференции. «Химия и технология растительных веществ» (Казань, 2002 г.) и XVII-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 3 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на стр. машинописного текста, содержит таблиц рисунков и состоит из введения, обзора, методической части, обсуждения результатов и выводов. Список литературы содержит 110 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование химической структуры лигнинов

В работе проведены сравнительные исследования лигнинов древесины (стволовая часть) акации *Robinia pseudoacacia* и лиственницы *Larix sibirica*. Препараты лигнинов выделяли диоксановым методом путем обработки растительного материала смесью диоксан–вода в присутствии хлористого водорода.

Как показали исследования, образцы лигнина акации (ЛА) и лигнина лиственницы (ЛЛ) отличаются по элементному составу (табл. 1) и содержанию функциональных групп.

Таблица 1

Характеристика химической структуры лигнинов

Вид	Ботаническое название	Обозначения	С, %	Н, %	ОСН ₃ , %	СООН, %	С ₉ -формула мономерного звена
Акация	<i>Robinia pseudoacacia</i>	ЛА	60,0	5,9	20,3	2,7	C ₉ H _{7,08} O _{2,67} (ОСН ₃) _{1,36}
Лиственница	<i>Larix sibirica</i>	ЛЛ	57,3	5,6	15,5	1,5	C ₉ H _{8,60} O _{3,83} (ОСН ₃) _{1,05}

Следует отметить существенные различия препаратов лигнина по содержанию метоксильных групп, что находится в согласии с филогенетическими исследованиями природных лигнинов. По данным ЯМР ¹³С-спектроскопии высокого разрешения (рис. 1) в мономерных звеньях ЛЛ встречается только один тип метоксильных групп – ароматическая ОСН₃-группа в орто-положении к фенольной группе, которая дает резонансный сигнал с химическим сдвигом (ХС) 5,6 м.д. В отличие от этого, в углеродном спектре образца ЛА обнаруживаются два резонансных сигнала ОСН₃-групп – 55,6 и 55,9 м.д. Сигнал с ХС 55,9 м.д. обусловлен наличием атомов углерода метоксильных групп сирингильного кольца. Атомы С-3 и С-5, связанные с ОСН₃-группами, дают характеристичные сигналы с ХС 152,2 и 152,5 м.д. (образец ЛА). В спектре хвойного лигнина указанные пики отсутствуют. Незамещенные атомы углерода С-2 и С-6 в сирингильных единицах ЛА идентифицируются по интенсивному сигналу 104,5 м.д., тогда как для лигнина ЛЛ сигналы С-2, С-6 имеют различные значения ХС (атом С-6 дает сигнал при 119,2 м.д., С-2 –111,5 м.д. соответственно), а сигнал с ХС 104,5 м.д. отсутствует.

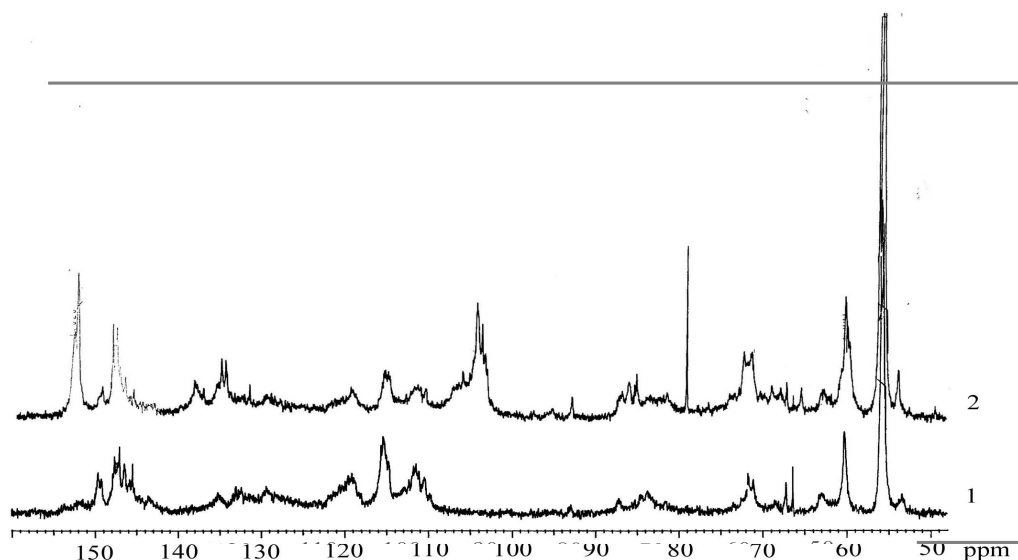


Рис.1. Спектры ЯМР ^{13}C для образцов ЛЛ (1) и ЛА (2). Растворитель – ДМСО- d_6 .

Следует отметить также наличие значительного числа углеродных атомов С-5 (ХС 115,6 м.д.) в неконденсированных единицах хвойного лигнина ЛЛ. Согласно сложившимся представлениям о химической структуре лигнинов, определенная доля мономерных звеньев в макромолекуле соединена связями β -5 и β - β (фенилкумаран и пинорезинол). С $_{\beta}$ -атомы указанных структур дают резонансные сигналы с химическими сдвигами 53,4 и 53,8 м.д. соответственно. Атомы углерода карбоксильных групп имеют резонансные сигналы в слабом поле в области значений ХС 170–175 м.д. Наличие сигнала в районе 170,5 м.д. свидетельствует об алифатическом характере СООН-групп. В диапазоне от 10 до 40 м.д. углеродных спектров обоих препаратов имеются несколько резонансных сигналов, указывающих на наличие алифатических первичных (СН₃) и вторичных атомов углерода (СН₂), причем макромолекулы ЛА характеризуются бóльшим разнообразием типов углеродных атомов.

Выбор определенных условий при съемке ЯМР-спектров (спектрометр Bruker AM-300, длительность импульса – 2 мкс, релаксационная задержка – 6 с, релаксант – трис-ацетилацетонат хрома, 20000 проходов) позволил получить количественные данные о структуре исследуемых образцов лигнина. Расчеты по спектрам производили по методикам, предложенным Л.В.Каницкой с сотр. В табл. 2 приведены результаты оценки количества ряда структурных фрагментов в расчете на бензольное кольцо (БК).

Таблица 2

Распределение структурных фрагментов для образцов ЛА и ЛЛ по данным ЯМР ^{13}C -спектроскопии (в единицах атомов/БК)

Химический сдвиг, м.д.	n_x		Отнесение	
	ЛА	ЛЛ	Структурные фрагменты	Основные атомы С
160–142	1,66	1,72	$\text{C}_{\text{аром.}}-\text{O}$	C-3/C-5, S; C-3, G; C-4, G
140–125	1,44	1,33	$\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}$ (четв.)	C-1, C-5 G, C-1, C-6 S,
117–125	0,57	1,13	$\text{C}_{\text{аром.}}-\text{H}$ (трет.)	C-5, G; C-6, G
102–117	2,45	1,94	$\text{C}_{\text{аром.}}-\text{H}$ (трет. в орто-положении с $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{O}$)	C-2/C-6 S; C-5, G; C-2, G;
61-58	0,47	0,76	$\beta\text{-O-4}$	C_γ
54–52	0,20	0,15	$\beta\text{-5, } \beta\text{-}\beta\text{-структура}$	C_β

В первую очередь следует отметить различия в количестве $\beta\text{-O-4}$ -связей ($n_{\Sigma 61-58}$). Количество простых эфирных связей этого типа значительно больше в макромолекулах ЛА, чем в образце хвойного лигнина ЛЛ, о чем свидетельствует число C_γ -атомов в $\beta\text{-O-4}$ структурах (0,47 и 0,76 ат./БК). Как показал анализ углеродных спектров (рис. 1, табл. 2), суммарное количество фенилкумарановых и пинорезиновых структур в образцах ЛА и ЛЛ примерно одинаково (0,2 и 0,15 атомов C_β /БК), однако их соотношение в образцах различно. В макромолекулах ЛА преобладают структуры пинорезинольного типа (сигнал C_β -атомов с ХС 53,8 м.д.), а в хвойном препарате – фенилкумаранового типа (ХС 53,4 м.д.). Количество четвертичных ароматических атомов углерода, связанных с атомом углерода соседней мономерной единицы, характеризует, как известно, степень конденсированности лигнина. Число атомов углерода такого типа определяли по интегральной интенсивности спектра в диапазоне 140-125 м.д. Судя по значению $n_{\Sigma 140-125}$, степень конденсированности ЛА несколько выше, чем лигнина ЛЛ за счет возможного присутствия в макромолекулах структур со связями C-2 – С или C-6 – С. Установлено, что лигнин акации характеризуется более сложной структурой алифатической части мономерного звена макромолекулы. Различия в химическом строении двух

исследуемых образцов заключаются не только в количественном содержании основных типов межмономерных связей: β -O-4, β -5, β - β , C_{ар}-C – связей, но и в композиционном составе макромолекул, то есть соотношении трех типов мономерных звеньев (G:S:H).

Количество сингильных структур (этерифицированных) определили по соотношению:

$$S = (n_{\Sigma 151-160} / 2) \times 100.$$

Общее количество сингильных структур для ЛА, включая единицы со свободным фенольным гидроксилем, по нашим расчетам составляет 38 ед./100 БК. Число гваяцильных единиц определяли по формуле:

$$G = n_{\text{OCH}_3} - 2S.$$

Как показали расчеты, число G-звеньев в макромолекулах ЛА равно 60 ед./100 БК. Соответственно, количество звеньев H-типа (по разности) составляет 2 ед./100 БК. К сигналам, характерным для H-единиц, относятся пики с величиной ХС 131,5 м.д. (C-2/C-6), 163,2 м.д. (C-4), обнаруженные в спектре ЛА.

Лигнин ЛЛ характеризуется предельно простым композиционным составом. Достаточно заметные резонансные сигналы, относящиеся к *n*-оксифенилпропановым структурам (H-единицам), в спектре ЛЛ не обнаружены. Слабые сигналы в диапазоне 151-160 м.д. обусловлены не сингильными структурами, как в случае листовых лигнинов, а C-4 атомами в гваяцильных кольцах с сопряженной карбонильной группой (α -C=O). Количество таких атомов в ЛЛ составило 0,2 ат./БК. Аналитические данные о количестве метоксильных групп в лигнине ЛЛ ($n_{\text{OCH}_3} = 1,05 \pm 0,05$), в принципе, не противоречат нашему выводу о том, что макромолекулы ЛЛ построены целиком из единиц гваяцильного типа. По данным Калабина Г.А. с сотр., звенья S- и H-типа в лигнине листовницы (ЛМР) также не обнаружены.

Существенные различия в химической структуре макромолекул ЛЛ и ЛА, выявленные методами химического анализа и ЯМР ¹³C-спектроскопии, подтверждаются анализом колебательных спектров. С помощью ИК-фурье спектроскопии установлено (уточнено) положение основных полос поглощения исследуемых препаратов и их относительная интенсивность (табл. 3). В рамках хемотаксономической классификации Кавамура-Хигуши лигнин акации ЛА следует отнести к лигнину типа L (подтип L_S). Об этом свидетельствует выполнимость следующих спектральных критериев: $A_{1505} < A_{1460}$; $A_{1275} < A_{1230}$, $A_{1130} > A_{1030}$; A_{1130} –max, наличие пиков 915 и 1325 см⁻¹.

Лигнин листовницы ЛЛ относится к типу N (подтип N_S). Для лигнинов, относящихся к данному хемотаксономическому типу, характерны следующие спектральные критерии: $A_{1505} > A_{1460}$, $A_{1275} > A_{1230}$, A_{1275} –max, наличие пиков 855 и 815 см⁻¹, отсутствие полос поглощения при 915 и 1325 см⁻¹.

Таблица 3

Характеристика ЛА и ЛЛ по данным ИК-спектроскопии

Область спектра, см ⁻¹	Отнесение*	ЛА		ЛЛ	
		λ**, см ⁻¹	А, %	λ**, см ⁻¹	А, %
1700-1750	ВК С=О	1726	15	1725	11
1595-1610	СК бензольного кольца	1600/1593	47	1608/1595	40
1505-1520	СК бензольного кольца	1510/1507	58	1516/1509	97
1460-1470	ДК С-Н в СН ₃ и СН ₂	1466/1459	64	1468/1458	41
1420-1430	СК бензольного кольца	1426/1421	47	1428/1421	43
1325-1335	СК S-кольца.	1332/1327	47	-	-
1265-1270	СК G-кольца кольца.	1274/1267	46	1274/1268	100
1220-1230	СК G и S кольца	1226/1221	63	1222/1220	66
1125-1135	ДК С-Н S-кольца (плоскостные)	1126/1132	100	1132/1133	61
1030-1035	ДК С-Н бензольного кольца и ДК С-О в первичных спиртах	1036/1032	50	1034/1031	67
915-925	ДК С-Н в S-кольце (внеплоскостные)	924/917	7	-	-
850-860	ДК С-Н в G-и S-кольце	842/831	8	860/855	12
800-830	ДК С-Н в G кольце (внеплоскостные)	-	-	820/816	13

* СК – скелетные, ДК – деформационные, ВК – валентные колебания.

** В числителе значения волновых чисел по данным рутинной ИК-спектроскопии (SPECORD M-80), в знаменателе – ИК-фурье спектроскопии (NICOLET AVATAR 360 FT-IR).

2. Исследование полимерных свойств и топологической структуры ЛИГНИНОВ

Фракционирование лигнинов проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель)–бензол (осадитель). Для исследования полимерных свойств лигнина были использованы транспортные методы: скоростная седиментация, поступательная диффузия и капиллярная вискозиметрия.

Вискозиметрические исследования лигнинов

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Оствальда с временем истечения ДМФА 52,0 с. Измерения выполняли при 298К. Характеристическую вязкость $[\eta]$ фракций полимера определяли линейной экстраполяцией зависимостей приведенной вязкости η_{sp}/w к бесконечному разбавлению, выполненной в соответствии с известным уравнением Хаггинса $[\eta]_{уд.}/w = [\eta]^2 k_x w$ с учетом поправки на плотность растворов. На рис. 2 представлены результаты вискозиметрических измерений для фракций ЛА и ЛЛ.

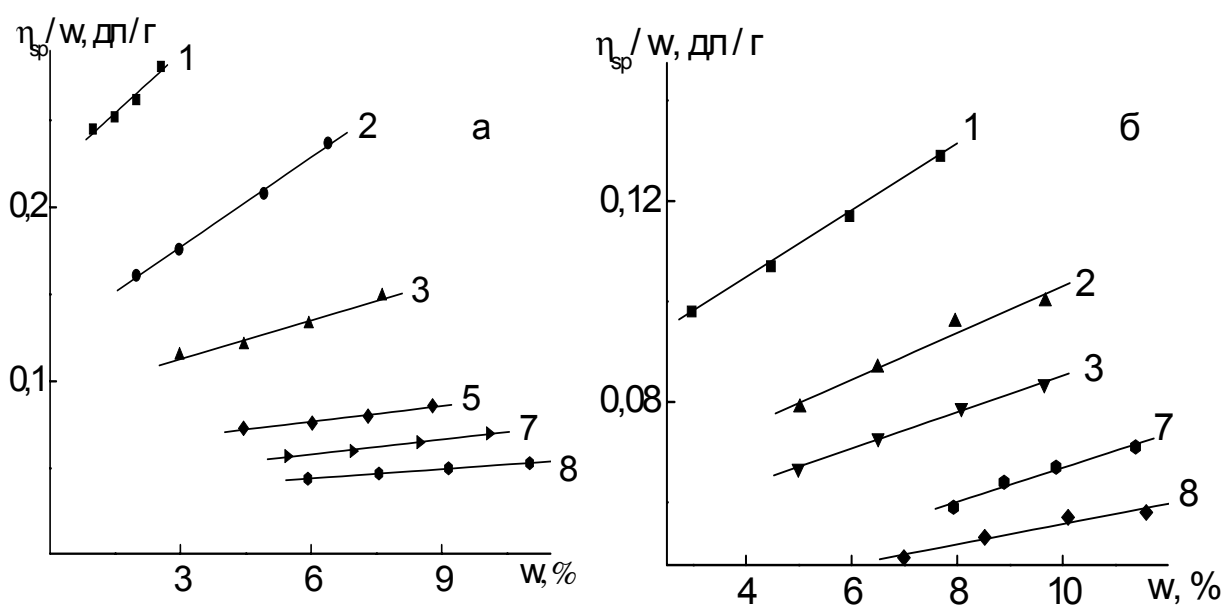


Рис. 2. Зависимости приведенной вязкости η_{sp}/w от весовой концентрации w для растворов фракций ЛЛ (а) и ЛА (б) в ДМФА. Цифрами обозначены номера фракций.

Исследование поступательной диффузии макромолекул

Метод поступательной диффузии, как известно, является независимым методом по отношению к вискозиметрии. Диффузия молекул в растворах является процессом, связанным с тепловым движением растворенного вещества, и служит прямым методом оценки коэффициентов поступательного трения молекул, на основе которых современные теории гидродинамики позволяют установить как конформации макромолекул, так и их размеры.

Поступательную диффузию исследовали классическим методом образования границы между раствором полимера и растворителем, в данном случае ДМФА. Концентрация растворов $\sim 3 \times 10^{-3}$ г/см³. Коэффициенты диффузии D определяли с помощью аналитической ультрацентрифуги МОМ-3180 при использовании полиамидной кюветы наслаивающего типа. Частота вращения ротора – 5×10^3 об./мин. Значения D рассчитывали из построений $(S/H)^2 = f(t)$ по формуле $D = (\Delta(S/H)^2 / 4\pi F^2 \Delta t)$, где S и H – соответственно площадь и максимальная ордината контура диффузионной кривой, F – масштабный множитель. На рис. 3 показаны зависимости S/H (3а) и $\Delta \ln x$ (3б) от времени t для фракций образцов ЛА и ЛЛ.

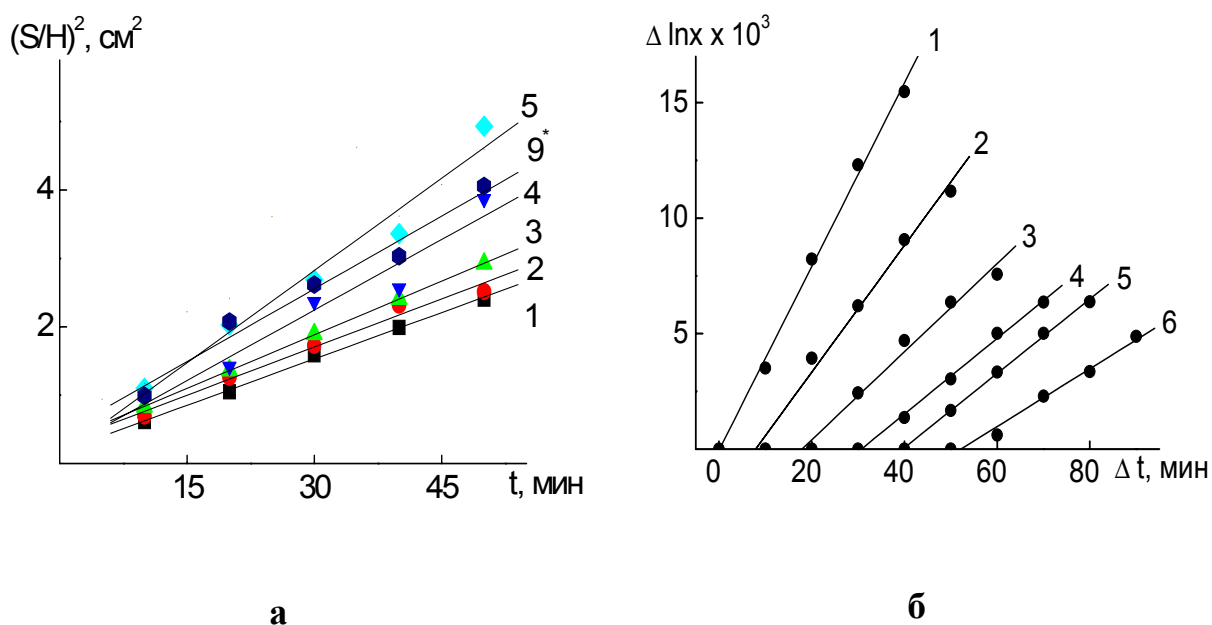


Рис. 3. Временная зависимость $(S/H)^2$ для некоторых фракций образца лигнина ЛА (а) и зависимость $\Delta \ln x$ от времени седиментации фракций ЛЛ (б). Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 5 и 6.

Исследование лигнинов методом скоростной седиментации

Коэффициенты скоростной седиментации S измеряли на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы при 48×10^3 об./мин по скорости смещения максимума ординаты седиментограммы:

$$S = (\Delta \ln x / \Delta t) \omega^{-2},$$

где ω - угловая скорость вращения ротора центрифуги, x - координата максимума седиментограммы, Δt - время седиментации. Концентрация растворов $\sim (1,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ г/см³. Критерий разбавленности Дебая для исследованных образцов меньше 0,025, поэтому зависимость S от концентрации раствора пренебрежимо мала и в расчетах не учитывалась. На рис. 3б представлена зависимость $\Delta \ln x$ от времени седиментации для фракций препарата ЛЛ в ДМФА.

Молекулярные массы

Для вычислений M_{SD} использовали экспериментальные данные, найденные непосредственно для каждой из анализируемых фракции лигнина:

$$M_{SD} = S_o RT / (1 - \bar{\nu} \rho_o) D_o,$$

где $(1 - \bar{\nu} \rho_o)$ - фактор плавучести Архимеда системы "полимер-растворитель". Фактор плавучести определяли пикнометрическим методом (табл. 4.).

При определении ММ низкомолекулярных фракций, в отличие от высокомолекулярных, вместо соотношения Сведберга использовали уравнение:

$$M_{D\eta} = A_o^3 ([D]^3 [\eta]),$$

где $[D] = \eta_o D_o / T$; A_o - гидродинамический инвариант, определенный по результатам исследований высокомолекулярных фракций методом седиментационно-диффузионного анализа: $A_o = \eta_o D_o (M_{SD} [\eta])^{1/3} / T$.

По результатам фракционирования (W_i) и $M_{D\eta}$ были рассчитаны молекулярные массы разного усреднения и параметры полидисперсности, которые представлены в табл. 4.

Таблица 4
Макромолекулярная характеристика образцов лигнина ЛА и ЛЛ

Лигнин	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	Параметр полидисперсности M_w / M_n	Фактор Архимеда $(1 - \bar{\nu} \rho_o)$
ЛА	15,3	9,9	20,4	1,6	0,3912
ЛЛ	7,5	5,9	8,8	1,3	0,3883

Скейлинговые и конформационные свойства лигнина акации ЛА

Значения характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии и скоростной седиментации представляют собой матрицу базовых данных (табл. 5), на основе которых рассчитываются все основные конформационные и скейлинговые параметры макромолекул исследуемых биополимеров – лигнинов. Конформация макромолекул в растворе идентифицируется путем установления корреляционных соотношений между $[\eta]$, коэффициентами диффузии D , седиментации S и молекулярной массой M , выражаемых степенными уравнениями типа Марка-Куна-Хаувинка (МКХ):

$$[\eta]=K_{\eta}M^{b_{\eta}} \quad S=K_S M^{b_S}, \quad D=K_D M^{b_D},$$

где b_{η}, b_D, b_S – скейлинговые индексы МКХ;

K_{η}, K_S, K_D – коэффициенты.

Таблица 5

Гидродинамические свойства диоксанлигнина акации ЛА в ДМФА

№	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$S \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$A_{\theta} \times 10^{10}$ эрг·град ⁻¹ ·моль ^{-1/3}	k_x
1	17,9	6,0	2,94	31,1	22,2	2,8	0,67
2	13,3	6,2	2,71	27,7	27,1	2,5	1,09
3	9,6	6,9	2,34	21,5	27,3	2,3	0,91
4	7,1	9,1	2,09	14,6	16,1	2,4	1,09
5	6,2	11,9	1,47	7,8	8,2	2,5	0,87
6	4,8	10,7	-	-	14,6	-	1,67
7	4,3	13,2	-	-	8,7	-	1,71
8	3,5	17,4	-	-	4,7	-	1,58
9*	8,2	9,4	-	-	12,8	-	1,09

* Нефракционированный образец ЛА

Логарифмические зависимости $[\eta]$, S , D (рис. 4) от молекулярной массы M аппроксимированы прямыми линиями с коэффициентом корреляции не менее $R=0,95$. Одним из наиболее чувствительных параметров, характеризующих форму макромолекулярного клубка, является вискозиметрический индекс МКХ b_{η} . По литературным данным, для хвойных лигнинов величина этого параметра варьирует в пределах от 0,1 до 0,3, для травянистых – от 0,7 до 0,8. В настоящей работе установлено, что скейлинговые индексы b_{η} для системы ЛА–ДМФА равны 0,72–0,74.

Диффузионный параметр МКХ для лигнина ЛА превышает «критическое» значение $|b_D| > 0,5$. Соответственно, седиментационный индекс $b_S < 0,5$. Таким образом, скейлинговые параметры для системы ЛА–ДМФА отвечают конформационному состоянию непротекаемого клубка в термодинамически хорошем растворителе. В рамках классических представлений о транспортных свойствах полимеров в растворах, значения скейлинговых параметров МКХ однозначно указывают на линейную топологическую структуру макромолекул ЛА.

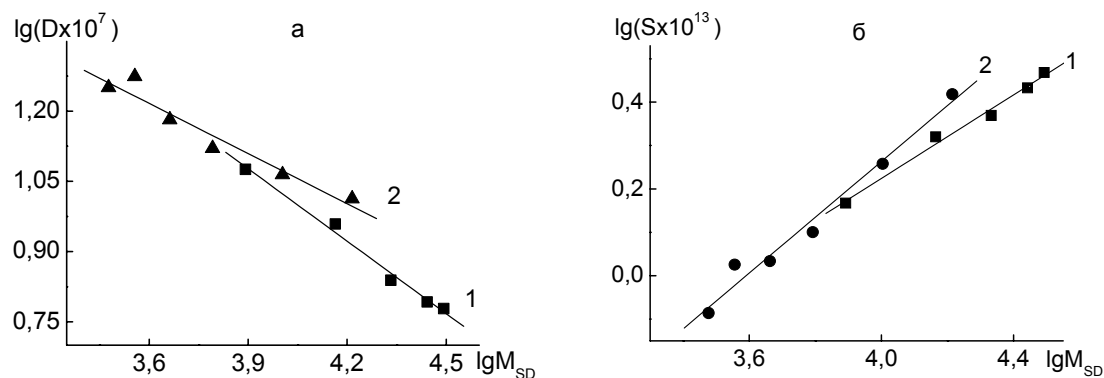


Рис. 4. Зависимости $\lg D$ от $\lg M_{SD}$ (а) и $\lg S$ от $\lg M_{SD}$ для ЛА (1) и ЛЛ (2).

В зависимости от термодинамического качества растворителя, числа мономерных звеньев и размера сегмента Куна линейные макромолекулы могут принимать несколько различных конформаций. Чаще всего в разбавленных растворах реализуются такие конформации, как статистически свернутый (гауссов) клубок, набухший непротекаемый клубок, компактная глобула и протекаемый клубок. Последняя конформация характерна для полимеров с повышенной жесткостью макромолекулярной цепи. По мнению Горинга, фрагменты сетчатой структуры полимеров в разбавленном растворе могут находиться в конформации типа набухшая глобула со скейлинговыми параметрами $b_\eta = 0-0,15$, $b_D = -0,33 \div -0,38$, $b_S = 0,67-0,62$. Классы разветвленных полимеров (хаотические, звездообразные и другие) также образуют непротекаемые клубки, однако статистика распределения мономерных звеньев для этих структур отличается от гауссовой, поскольку макромолекулы указанных типов образуют более компактные клубки, чем простые линейные полимеры.

Для препаратов ЛА значения параметров, характеризующих явления поступательного трения макромолекул, соответствуют конформации набухшего гауссового клубка, т.е. гидродинамическое поведение макромолекул аналогично поведению линейных макромолекул в разбавленных растворах. С другой стороны, необходимо отметить следующие характерные особенности исследуемых препаратов:

– аномально низкая (для линейной структуры) характеристическая вязкость. Обычно линейные гибкоцепные полимеры имеют вязкость в несколько раз больше, а жесткоцепные на порядок и выше, чем наблюдаемые в данной работе;

– значения гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина A_0 существенно отличается от типичных для линейных полимеров величин. Для синтетических гибкоцепных и умеренно жесткоцепных полимеров A_0 обычно составляет величину $(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ эрг \times К $^{-1}$ моль $^{-1/3}$. Жесткоцепные полимеры характеризуются средним значением инварианта Цветкова-Кленина $A_0 = (3,7 \pm 0,4) \times 10^{-10}$ эрг \times К $^{-1}$ моль $^{-1/3}$. Как видно из табл. 5, инвариант Цветкова-Кленина равен $2,5 \times 10^{-10}$ эрг \times К $^{-1}$ моль $^{-1/3}$. Пониженные значения гидродинамического инварианта – типичное свойство разветвленных полимеров;

– необычно высокие значения и сильная вариабельность коэффициентов Хаггинса k_x (1,9–0,7). Аналогичные значения k_x обнаружены для регулярно разветвленных полимеров – лактодендримеров ($\sim 1,6 \pm 0,8$); для полимеров линейного строения, как правило, значения коэффициентов Хаггинса не превышают значений порядка 0,5.

Таким образом, комплекс физико-химических свойств, обнаруженный для лигнина ЛА, указывает на то, что топология его макромолекул не отвечает ни структуре сетчатого микрогеля, ни линейной структуре, ни хаотически разветвленной. При этом обнаружены свойства, характерные для линейной топологии; другие результаты свидетельствуют о разветвленности данного полимера. Особенности гидродинамического поведения лигнина позволяют сделать вывод о звездообразной топологической структуре макромолекул ЛА, поскольку в данном случае присутствует ряд признаков звездообразной топологии – это скейлинговые индексы Марка-Куна-Хаувинка типичные для линейных полимеров, и компактность макромолекул, связанная с наличием узла разветвления.

Следующей задачей по характеристике топологической структуры макромолекул лигнина ЛА являлась оценка функциональности узла разветвления f . При расчетах величины f использовали известную методику, включающую определение невозмущенных размеров макромолекулы, g -фактора разветвленности и применение соотношения, которое связывает g -фактор с функциональностью узла звездообразной макромолекулы:

$$g = (3f - 2) / f^2.$$

Как показали расчеты, усредненная по всем фракциям ЛА величина эффективной функциональности составила 3,8, то есть на каждую макромолекулу в среднем приходится 3,8 полимерных луча. Принимая во внимание неизбежную полидисперсность ветвей, которая реально должна сопровождаться уменьшением величины эффективной разветвленности, следует полагать, что центр звездообразной структуры макромолекулы ЛА является тетрафункциональным.

Скейлинговые и конформационные свойства лигнина лиственницы ЛЛ

В табл. 6 представлены гидродинамические характеристики фракций ЛЛ в ДМФА. Величины характеристической вязкости $[\eta]$ всех фракций этого препарата еще ниже, чем для образца ЛА. Так, для фракции 8 характеристическая вязкость составляет всего $3,7 \text{ см}^3/\text{г}$, а максимальное значение не превышает $8,3 \text{ см}^3/\text{г}$ (фракция 1). Коэффициенты поступательной диффузии изменяются в обратном порядке, т.е. минимальное значение $10,3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ установлено для фракции 1, максимальные значения $20,1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ определено для фракций 8.

Таблица 6

Гидродинамические свойства диоксанлигнина ЛЛ в ДМФА

№	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	$S \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-5}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, $\text{эрг} \times \text{град}^{-1} \times \text{моль}^{-1/3}$	k_x
1	8,3	10,3	2,62	16,4	10,9	3,0	1,09
2	6,0	11,6	1,81	10,1	10,6	2,6	1,46
3	5,3	13,2	1,26	6,2	8,1	2,4	1,38
4	5,6	15,2	1,08	4,6	5,0	2,5	0,84
5	5,4	18,8	1,06	3,6	2,8	2,9	0,90
6	4,2	17,8	0,82	3,0	4,2	2,3	1,92
7	3,5	18,6	-	-	4,4	-	3,11
8	3,7	20,1	-	-	3,3	-	1,41
9*	8,2	14,0	-	-	4,4	-	1,09

*Нефракционированный образец ЛЛ

Величина коэффициентов седиментации закономерно повышается при увеличении гидродинамических размеров макромолекул от $0,82 \times 10^{13} \text{ с}$ для фракции 6 до $2,62 \times 10^{13} \text{ с}$ (фракция 1). Значения молекулярной массы M_{SD} , рассчитанные по формуле Сведберга, варьируют в интервале 3000 – 16400. Очевидно, макромолекулы ЛЛ характеризуются весьма высокой плотностью макромолекулярного клубка, в несколько раз превышающей аналогичные характеристики как для типичных линейных макромолекул, так и для препарата ЛА.

Прямолинейность зависимостей $\lg[\eta]$, $\lg D_0$, $\lg S_0$ от $\lg M$ для препарата ЛЛ (рис. 4) свидетельствует о соблюдении принципа масштабной инвариантности в диапазоне измеренных молекулярных масс, что позволило вычислить скейлинговые параметры (рис. 5, табл. 7), а также значения гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина A_0 . Стандартные ошибки определения скейлинговых индексов для исследованного препарата лигнина

невелики, что свидетельствует о корректности линейной аппроксимации результатов в координатах уравнения МКХ и указывает на соблюдение принципа масштабной инвариантности, то есть фракции ЛЛ составляют полимергомологический ряд. Установлено, что для препарата ЛЛ значение A_0 составляет 2,6, т.е. также заметно ниже, чем для линейных полимеров. Отличительной особенностью гваяцильных лигнинов, в том числе и препарата ЛЛ, является низкие величины коэффициентов b_η и b_D .

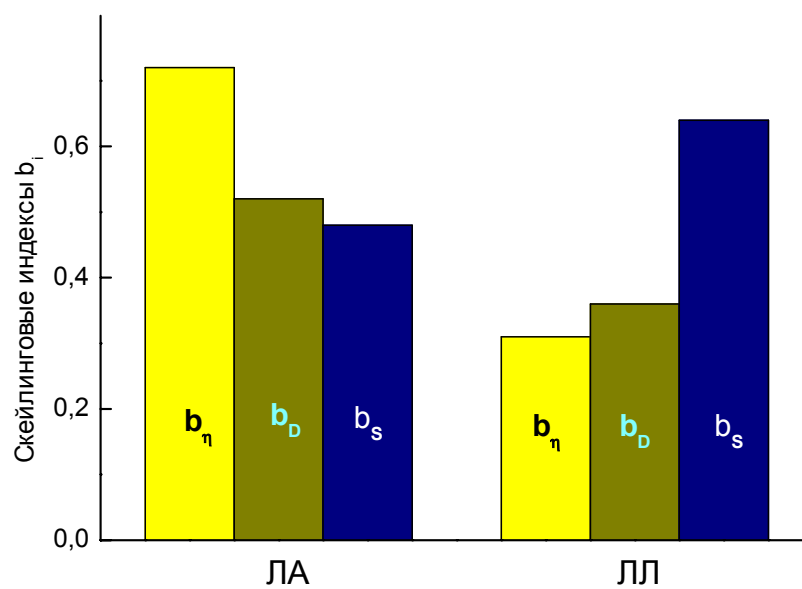


Рис. 5. Скейлинговые индексы Марка-Куна-Хаувинка b_η и b_D и b_S для систем ЛА-ДМФА и ЛЛ-ДМФА.

Показано, что величина b_η равна 0,30-0,31 (табл. 7), что практически соответствует теоретическому значению этого параметра для хаотически разветвленных полимеров. Следует отметить выполнимость соотношения $(1-b_S) = b_D = 1/3(b_\eta + 1)$. Фрактальная размерность, вычисленная по результатам вискозиметрического и седиментационно-диффузионного анализа, приведена в табл. 7. Согласно полученным данным, величины d_f для препарата ЛЛ практически совпадает со значениями, найденными при исследовании лигнинов других хвойных древесных растений, в частности, сосны и ели. Таким образом, анализ экспериментальных результатов дает основания полагать, что макромолекулы лигнина, выделенного из древесины лиственницы, относятся к классу хаотически разветвленных полимеров.

Таблица 7

Гидродинамические и конформационные параметры образца ЛЛ

Метод– ММ	b_i			Δb_i	K_i			d_f
	b_η	b_S	$-b_D$		K_η	K_S	K_D	
[η]-M _{SD}	0,31	-	-	0,07	$3,95 \times 10^{-3}$	-	-	2,29
[η]-M _{Dη}	0,30	-	-	0,2	$3,94 \times 10^{-3}$	-	-	2,31
S ₀ -M _{SD}	-	0,64	-	0,05	-	$4,83 \times 10^{-16}$	-	2,78
S ₀ -M _{Sη}	-	0,62	-	0,06	-	$6,17 \times 10^{-16}$	-	2,63
D ₀ -M _{SD}	-	-	0,36	0,04	-	-	$3,12 \times 10^{-5}$	2,78
D ₀ -M _{Dη}	-	-	0,43	0,07	-	-	$6,32 \times 10^{-5}$	2,33

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования химического строения лигнинов, выделенных из древесных растений различного ботанического происхождения – акации *Robinia pseudoacacia* и лиственницы *Larix sibirica*. Методами химического анализа установлен функциональный и элементный состав лигнинов и вычислены полуэмпирические C₉-формулы мономерного звена. Выявлены особенности химического строения и выполнено отнесение исследуемых лигнинов к различным хемотаксономическим типам. Показано, что в рамках классификации Кавамура-Хигуши лигнин акации ЛА следует отнести к лигнину типа L (подтип L_S); лигнин лиственницы ЛЛ относится к типу N (подтип N_S).
2. Установлен композиционный состав макромолекул лигнинов. Соотношение мономерных единиц типа S:G:H составляет для лигнина акации 38 : 60 : 2. Лигнин лиственницы относится к классу композиционно однородных полимеров и состоит из мономерных единиц гваяцильного типа.
3. Лигнины акации и лиственницы различаются, как было показано методом ЯМР ¹³C, по количественному содержанию основных типов межмономерных связей: β -O-4, β -5, β - β , а также C_{ар}-C связей. Установлено, что лигнин акации характеризуется более сложной структурой алифатической части мономерного звена макромолекулы.
4. Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии найдены транспортные параметры, характеризующих

вращательное и поступательное трение макромолекул диоксанлигнина лиственницы в разбавленных растворах диметилформамида. Установлены функции молекулярно-массового распределения и молекулярные массы. Показано, что величина M_w составляет $7,5 \times 10^3$, а M_{SD} – варьирует в интервале от 3×10^3 до $16,4 \times 10^3$. Определены величины гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина $A_0 (2,3-3,0) \times 10^{-10}$ эрг \times К $^{-1}$ \times моль $^{-1/3}$, что соответствует гидродинамическим инвариантам для разветвленных макромолекул. Скейлинговые коэффициенты МКХ свидетельствуют о том, что лигнин лиственницы характеризуется хаотической разветвленностью макроцепей с внутренней упорядоченностью фрактального типа.

5. Впервые экспериментально определены значения характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии, скоростной седиментации и установлены молекулярные массы диоксанлигнина акации. Установлены скейлинговые и конформационные параметры лигнина. Особенности гидродинамического поведения лигнинов указывают на звездообразный характер топологической структуры макромолекул этих полимеров.
6. Проведена количественная оценка конфигурационных параметров макромолекул лигнинов – фактора разветвленности и функциональности узла разветвления в рамках модели полидисперсных звезд в хорошем растворителе. Показано, что макромолекулы лигнина акации характеризуются тетрафункциональностью узла ветвления и линейной топологией лучей.
7. Впервые проведено параллельное исследование лигнинов, представляющих две различные хемотаксономические группы – гваяцильную и гваяцилсирингильную, и выявлены коренные отличия по химической и топологической структуре макромолекул; тем самым подтвержден постулат о том, что сложность объектов биологической природы определяется его филогенезом – чем выше степень эволюционного развития, тем сложнее структура.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 1) Кузьмин Д.В., Попова М.Ф., Броварова О.В., Карманов А.П., Кочева Л.С. Мхи и лишайники как сырье для получения сорбционных материалов // Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез. – Сыктывкар, 2002. – С. 39-44. (Труды Коми научного центра УрО Российской АН, № 167).
- 2) Кузьмин Д.В. Гидродинамические свойства и топологическая структура диоксанлигнина акации белой по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // Тез. докл. XII-й Коми Республиканской научной конференции студентов и аспирантов. – Сыктывкар, 2002, С. 45.
- 3) Кузьмин Д. В., Беляев В. Ю., Карманов А. П. Исследование топологической структуры макромолекул лигнина робинии (*Robinia pseudoacacia*) // Тез. докл. II-й Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ». - Казань, 2002. – С. 162.
- 4) Карманов А.П., Кузьмин Д.В., Беляев В.Ю. Топологическая структура природных лигнинов. IV. Гидродинамические свойства лигнина яблони (*Malus domestica* Borkh.) // Химия и технология растительных веществ. – Сыктывкар, 2003. – С. 55-64. (Труды Коми научного центра УрО Российской АН, № 171).
- 5) Кузьмин Д.В., Беляев В.Ю., Кочева Л.С., Карманов А. П. Топологическая структура природных лигнинов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 4. – Казань, 2003. – С. 258.
- 6) Карманов А.П., Боголицын К.Г., Кочева Л.С., Кузьмин Д.В., Беляев В.Ю. Исследование физико-химических свойств лигнинов из древесины сосны и акации // Лесной журнал, 2003. - № 5. - С. 93-102.