

На правах рукописи

Марченко Татьяна Анатольевна

**ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
МАКРОМОЛЕКУЛ
ЛИСТВЕННЫХ ЛИГНИНОВ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск – 2002

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

Научный руководитель: доктор химических наук,
Карманов А.П.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Афанасьев Н.И.

кандидат химических наук,
Иванов А.К.

Ведущая организация: Институт проблем химической
физики в Черноголовке РАН

Защита диссертации состоится 21 февраля 2002 года
в ____ часов на заседании диссертационного совета Д.212.008.02
в Архангельском государственном техническом университете по
адресу:

163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17.
Тел. (8-8182) 41-89-48.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Архангельского государственного технического университета.

Автореферат разослан 17 января 2002 г.

Отзывы на автореферат, заверенные подписями и печатью
учреждения, в двух экземплярах просим направлять по адресу:
163002, 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 работы. Лигнин является одним из важнейших компонентов древесного вещества и представляет собой потенциально ценное и возобновляемое сырье для химической промышленности. Однако использование лигнина весьма ограничено, что обусловлено в определенной степени недостаточной изученностью его химического строения и структуры, в том числе топологической. В химии лигнина наиболее широкое распространение получила концепция сетчатой структуры, поскольку в рамках этой модели облегчается интерпретация чрезвычайно сложных явлений и процессов, протекающих при технологической переработке древесины. Результаты последних исследований, касающихся в основном лигнинов хвойных пород древесины, показывают, что гидродинамическое поведение макромолекул лигнина отличается от поведения сетчатых полимеров. Следует отметить, что листовые лигнины являются менее изученными, чем хвойные, и задача о топологической структуре гваяцилсирингильных лигнинов остается нерешенной. В связи с этим изучение топологической структуры листовых лигнинов представляет собой актуальную проблему, при этом одним из перспективных подходов к углублению представлений о конфигурации макромолекул лигнина является исследование гидродинамических свойств растворов методами молекулярной гидродинамики, которые позволяют получить достоверные данные о конформациях и топологической структуре любых, в том числе природных полимеров.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН по темам: “Исследование структуры, физико-химических свойств и закономерностей образования макромолекул природного лигнина” № Г.Р. 01.960.010010, “Структурная организация, полимерные свойства и применение лигнина и других биополимеров растительного происхождения” № Г.Р. 01.2.00102726 в рамках проблемы 3.4. “Научные основы процессов полимеризации, структура и физико-химические свойства полимерных веществ и макромолекул синтетического и природного происхождения”.

Цель работы. Целью работы является исследование топологической структуры макромолекул лигнина листовых пород древесины.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– изучение гидродинамических свойств разбавленных растворов лигнина;

– оценка скейлинговых и конформационных характеристик лигнина на основании вискозиметрического и седиментационно-диффузионного анализа.

Научная новизна. Получены новые экспериментальные данные о гидродинамических свойствах и топологической структуре листовых лигнинов. Проведены систематические исследования конформационного состояния макромолекул березового и осинового лигнинов в разбавленных растворах и установлена взаимосвязь: гидродинамика – конформация – конфигурация макромолекул. Установлена эквивалентность размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения, и показана выполнимость фундаментального для полимерных систем принципа масштабной инвариантности (скейлинга). Определена фрактальная размерность образцов и установлена природа фрактальных свойств макромолекул листовых лигнинов. Впервые показано, что макромолекула листовых лигнинов имеет звездообразную структуру, гидродинамические и конформационные свойства которой определяются тетрафункциональным узлом ветвления и линейной топологией гибкоцепных полидисперсных ветвей.

Практическая ценность. Полученные данные по гидродинамическим характеристикам и топологической структуре листовых лигнинов могут быть использованы в научно-исследовательской практике при изучении полимерных свойств природных и технических лигнинов различного таксономического происхождения. Результаты исследования открывают новые подходы к пониманию теоретических основ структурной организации лигнина в разбавленных растворах.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на 5-ой Европейской конференции по лигноцеллюлозным материалам (Авейру, Португалия, 1998 г.), III-ем Всероссийском совещании «Лесохимия и органический синтез» (Сыктывкар, 1998 г.), Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 2000 г.) и на 11-ом Международном симпозиуме по химии древесины и целлюлозно-бумажному производству (Ницца, Франция, 2001 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей и 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 121 стр. машинописного текста, содержит 27 таблиц, 24 рисунка и состоит из

введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов и выводов. Список литературы содержит 103 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Топологическая структура макромолекул лигнина березы

Топологическая структура (конфигурация) макромолекул лигнина, как и любого другого полимера, характеризует связность различных линейных фрагментов макроструктуры. Характеристика топологической структуры разветвленных и сетчатых полимеров заключается, в определении молекулярной массы (ММ), типа разветвленности, числа и длины ветвей (сшивок). Методической основой современных подходов для установления топологии макромолекул является изучение гидродинамического поведения макромолекул в разбавленных растворах транспортными методами: седиментационно-диффузионным анализом и вискозиметрией с целью определения конформационных параметров, на основании которых затем делаются выводы о конфигурации макромолекул.

Исследования проведены с образцами лигнина, выделенными из древесины свежесрубленной березы (*Betula*) 17-летнего возраста. Диоксанлигнин (ДЛ-Б) получен путем обработки опилок смесью диоксан : вода = 9:1 в присутствии HCl (0,7%). Элементный состав: С – 60,0%, Н – 5,9%, О – 34,1%. Количество метоксильных групп (ОСН₃) равно 19,3%. $M_w = 14,9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2,22$, $M_z/M_w = 1,8$. Основными мономерными звеньями лигнина березы как типичного листового лигнина являются 3-метокси-4-гидрокси- и 3,5-диметокси-4-гидрокси-фенилпропановые единицы. Брутто-формула звена C₉H_{9,6}O_{3,1}(ОСН₃)_{1,56}. По данным спектроскопии ЯМР¹³C (Bruker AM-300, ДМСО-d₆), основными типами межмономерных связей являются β-О-4, β-5 и β-β. Лигнины механического размола (ЛМР-Б₁ и ЛМР-Б₂) выделяли по методу Бьеркмана из этого же образца древесины, что и ДЛ-Б. Фракционирование образцов лигнина проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель) – бензол (осадитель). Исследования гидродинамических свойств лигнинов в диметилформамиде (ДМФА) проводили методами капиллярной вискозиметрии, поступательной диффузии (метод максимальной ординаты и площади) и скоростной седиментации. ММ определяли методом Сведберга, который, как известно, относится к «абсолютным» методам, не требующим

привлечения каких-либо косвенных данных или модельных представлений, при этом используется комбинация двух гидродинамических характеристик макромолекулы – коэффициента диффузии D_0 и константы седиментации S_0 , входящих в уравнение Сведберга:

$$M_{SD} = S_0 RT / (1 - \bar{v}\rho_0) D_0,$$

где $1 - \bar{v}\rho_0$ – фактор плавучести системы «полимер – растворитель».

В табл.1 представлены значения ММ и основных гидродинамических параметров для исследованных систем: лигнин – ДМФА. Молекулярные массы фракций березового лигнина находятся в достаточно широком диапазоне значений и изменяются в пределах

Таблица 1

Гидродинамические и макромолекулярные характеристики фракций березового лигнина

№ фр.	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$S_0 \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$\Phi^{1/3} P^{-1} \times 10^{-4}$	K_c
ЛМР-Б ₁						
1	18,2	6,2	1,87	21,5	2,3	0,71
2	16,2	7,8	1,49	13,7	2,3	0,73
3	9,8	9,5	1,34	10,1	2,2	0,87
4	9,3	11,2	1,21	7,7	2,3	0,71
5	9,0	11,2	1,08	6,9	2,2	0,76
6	8,1	10,8	0,95	6,3	2,2	0,84
7	6,0	11,3	-	-	-	2,15
8	3,3	12,8	-	-	-	0,52
ЛМР-Б ₂						
1	25,4	3,9	3,3	68,9	1,9	0,23
2	25,0	4,2	3,11	56,0	1,9	0,15
3	19,0	5,0	2,73	43,7	1,9	0,86
4	11,1	8,5	2,30	15,2	2,1	0,60
5	7,9	11,4	1,38	8,9	2,0	0,64
6	6,1	13,3	1,06	7,2	1,8	1,01
7	3,5	22,2	-	2,7	-	2,64
8	3,2	23,4	-	2,5	-	3,10
9	2,2	33,5	-	1,2	-	1,36
ДЛ-Б						
1	22,1	4,6	2,98	45,6	2,0	0,32
2	12,2	7,0	2,57	23,4	2,0	0,82
3	9,9	9,3	2,29	12,3	2,2	0,91
4	8,2	10,2	1,40	11,2	1,9	0,74
5	6,4	12,8	1,22	7,3	1,9	1,02
6	5,6	13,4	1,01	7,2	1,8	1,00
7	4,9	15,0	0,87	5,9	1,7	1,21
8	4,7	15,1	0,79	6,0	1,7	0,94
9	4,4	16,8	-	4,7	-	1,13
10	4,3	17,7	-	4,1	-	1,09
11	4,1	19,0	-	3,5	-	1,2
12	3,6	22,9	-	2,3	-	1,3

*Для препаратов ЛМР-Б₂ и ДЛ-Б приведены значения M_{Dn} , которые определяются по уравнению: $M_{Dn} = A_0^3 (Df^2/\eta)^{-1}$, где $Df = \eta_0 D_0 / T$

от $6,3 \times 10^3$ до $21,5 \times 10^3$ для ЛМР-Б₁, от $1,2 \times 10^3$ до $68,9 \times 10^3$ для ЛМР-Б₂ и от $2,3 \times 10^3$ до $45,6 \times 10^3$ для ДЛ-Б. Характеристическая вязкость $[\eta]$ увеличивается с ростом ММ, что отражает увеличение гидродинамических радиусов и, соответственно, величины коэффициента вращательного трения макромолекул. Коэффициенты диффузии закономерно уменьшаются при увеличении ММ; минимальное значение D_0 равно $3,9 \times 10^{-7}$ см²/с для фракции с $M_{DS} = 68,9 \times 10^3$.

Конформационное состояние макромолекул полимера в растворе можно определить, сопоставляя такие параметры, как характеристическую вязкость $[\eta]$, коэффициенты диффузии D_0 и коэффициенты седиментации S_0 с молекулярной массой. На основании анализа экспериментальных данных установлены соотношения типа Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады (МКХС):

$$C_i = K_i M^{b_i},$$

где $C_i = [\eta]$ или D_0 , или S_0 ; M – молекулярная масса; K_i и b_i – параметры МКХС, связывающие гидродинамические характеристики макромолекул с их молекулярной массой (рис.1).

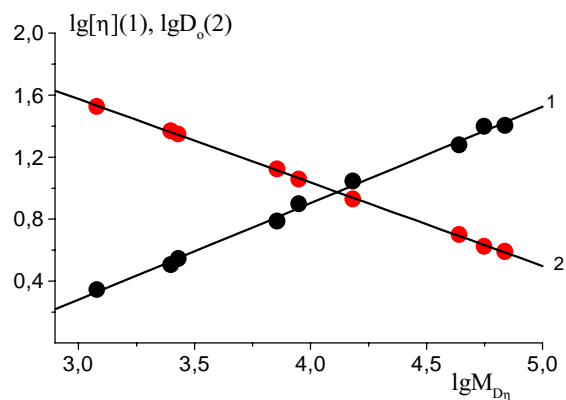


Рис. 1. Зависимости Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для образца лигнина механического размола березы ЛМР-Б₂.

1 – Зависимость $lg[\eta]$ от $lg M_{D\eta}$, 2 – зависимость $lg D_0$ от $lg M_{D\eta}$.

В табл. 2 приведены значения параметров МКХС, которые, по существу, являются скейлинговыми индексами и позволяют оценить конформацию макромолекул.

Как показывают расчеты, в пределах, ограниченных средне-квадратичными погрешностями Δb_i , для исследуемых образцов лигнина выполняются соотношения:

$$(1-b_S) = |b_D| = 1/3(b_\eta+1)$$

$$K_\eta^{1/3} K_D = A_0 T / \eta_0$$

$$K_\eta^{1/3} K_S = A_0 (1 - \bar{v} \rho_0) / \eta_0 R,$$

характеризующие эквивалентность размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения. Зависимости транспортных характеристик от молекулярных масс для исследуемых лигнинов носят линейный характер, и корреляционные соотношения, приведенные выше, выполняются, поэтому можно утверждать, что все макромолекулы лигнина, вне зависимости от размеров, топологически подобны, и, соответственно, соблюдается фундаментальный для полимеров принцип масштабной инвариантности (скейлинга).

Для исследуемых образцов лигнинов механического размола березы значения скейлинговых индексов равны: $b_\eta = 0,61-0,63$, $b_D = -0,50-(-0,57)$, для диоксанлигнина ДЛ-Б: $b_\eta = 0,57$, $b_D = -0,57$, что

Таблица 2

Параметры Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады лигнинов механического размола и диоксанлигнина березы

Характеристика	b_i	Δb_i	K_i
ЛМР-Б ₁			
$[\eta]-M_{S\eta}$	0,63	0,09	$3,50 \cdot 10^{-2}$
$[\eta]-M_{DS}$	0,69	0,04	$1,86 \cdot 10^{-2}$
$S_0-M_{S\eta}$	0,46	0,03	$1,95 \cdot 10^{-15}$
S_0-M_{DS}	0,50	0,05	$1,27 \cdot 10^{-15}$
D_0-M_{DS}	-0,50	0,05	$9,22 \cdot 10^{-5}$
ЛМР-Б ₂			
$[\eta]-M_{DS}$	0,61	0,03	$2,78 \cdot 10^{-2}$
$[\eta]-M_{D\eta}$	0,62	0,01	$2,55 \cdot 10^{-2}$
S_0-M_{DS}	0,47	0,03	$1,94 \cdot 10^{-15}$
D_0-M_{DS}	-0,53	0,03	$1,55 \cdot 10^{-4}$
$D_0-M_{D\eta}$	-0,54	0,01	$1,56 \cdot 10^{-4}$
ДЛ-Б			
$[\eta]-M_{DS}$	0,57	0,04	$4,0 \cdot 10^{-2}$
$[\eta]-M_{D\eta}$	0,66	0,05	$1,7 \cdot 10^{-2}$
S_0-M_{DS}	0,55	0,05	$8,5 \cdot 10^{-16}$
D_0-M_{DS}	-0,45	0,04	$6,5 \cdot 10^{-5}$
$D_0-M_{D\eta}$	-0,57	0,02	$2,1 \cdot 10^{-4}$

соответствует типичным значениям для линейных гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших условиях.

На основании анализа скейлинговых индексов можно сделать вывод о том, что макромолекулы березового лигнина в ДМФА в выбранных условиях, а именно в области выполнимости критериев разбавленности ($c[\eta] \leq 1$, $1,1 \leq \eta_{\text{отн.}} \leq 2,0$), принимают конформацию «набухший непротекаемый клубок», что указывает на принадлежность березового лигнина к универсальному классу полимеров с линейной топологией макроцепей и размерностью d_f , равной 1.

Вместе с тем, значения характеристических вязкостей фракций лигнинов механического размола березы и диоксанлигнина березы (табл.1) в диметилформамиде существенно ниже соответствующих значений $[\eta]$ для линейных гибкоцепных полимеров такой же молекулярной массы. При этом средние значения гидродинамических инвариантов Флори-Манделькерна для исследуемых березовых лигнинов ($\Phi^{1/3}P^{-1} = (1,7 \div 2,3) \times 10^6$) ниже теоретических значений для линейных гауссовых макромолекул ($\Phi^{1/3}P^{-1} = 2,7 \times 10^6$) и соответствуют гидродинамическим инвариантам для разветвленных полимеров. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что зависимость гидродинамического инварианта $\Phi^{1/3}P^{-1}$ от молекулярной массы (рис.2) аналогична зависимости для регулярно разветвленных полимеров, в частности лактодендримеров (ЛДМ), но отличается от характера

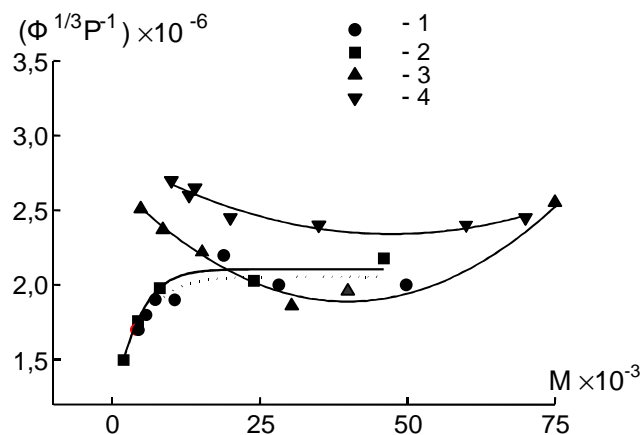


Рис. 2. Зависимости гидродинамического инварианта Флори-Манделькерна от молекулярной массы фракций полимеров.

1 – ДЛ-Б, 2 – регулярно разветвленный полимер (ЛДМ),
3 – ЛМР сосны, 4 – хаотически разветвленный полимер (ПФХ)

зависимостей для хаотически разветвленных полимеров, например, хвойных лигнинов или полифенилхиначсолина (ПФХ).

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что гидродинамическое поведение макромолекул лигнинов, выделенных из древесины березы, отличается от поведения как гибко-, так и жесткоцепных линейных полимеров, а также типичных хаотически разветвленных полимеров, хотя ряд критериев как первого, так и второго класса соблюдается. Возможность отнесения растворимых березовых лигнинов к другим классам разветвленных полимеров, таких как гребнеобразные и лестничные, также исключается, что подтверждается анализом скейлинговых индексов. Наиболее вероятным типом разветвленности является звездообразный. Это предположение следует из сравнительного анализа полученных экспериментальных и теоретических данных (табл.3).

Таблица 3

Скейлинговые индексы для макромолекул различной топологической структуры

Конфигурация	Фрактальная размерность, d_f	b_n	b_D	Конформация
Линейная цепь (θ -условия)	2,0	0,5	-0,5	Гауссовый клубок
Линейная цепь в хорошем растворителе	$\geq 5/3$ $< 2,0$	0,5-0,8	-0,5-(-0,6)	Набухший непротекаемый клубок
Хаотически разветвленная фрактальная структура (θ -условия)	2,5	0,2	-0,4	Компенсированный клубок
Хаотически разветвленная фрактальная структура в хорошем растворителе	$> 2,0$ $< 2,5$	0,2-0,5	-0,4-(-0,5)	Развернутый клубок
Звездообразная структура с линейными ветвями (модель СББС)*	$2,04 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,02$	$-0,5 \pm 0,02$	Гауссовый клубок
ЛМР-О (звездообразная структура в хорошем растворителе)	1,84	0,62	-0,54	Набухший непротекаемый клубок
ЛМР-Б ₂ (звездообразная структура в хорошем растворителе)	1,86	0,61	-0,53	Набухший непротекаемый клубок

* Модель СББС (случайных блужданий без самопересечений) лимитирует θ -условия.

Моделирование роста полидисперсных полимерных звезд с линейными ветвями в рамках модели случайных блужданий без самопересечений (Кузнецов С.П. и др., 1999) показало, что одноцентровые звездообразные три- и тетрафункциональные макромолекулы образуют непротекаемые гауссовы клубки с величиной параметров Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады b_i близкими к 0,5 и фрактальной размерностью d_f , примерно равной 2. Звездообразная структура в хорошем растворителе, в соответствии с логикой эффектов исключенного объема, должна характеризоваться величиной фрактальной размерности меньше 2, но больше 5/3. Полученные экспериментальные данные подтверждают обоснованность предположения о звездообразной структуре макромолекул березового лигнина.

2. Топологическая структура макромолекул лигнина осины

В данном разделе изложены результаты исследования гидродинамических свойств и топологической структуры другого представителя лигнинов гваяцилсирингильного типа – лигнина, выделенного из древесины свежесрубленной осины (*Populus tremula*) 13-летнего возраста.

В исследуемом интервале концентраций (1-5 %) зависимости $\eta_{уд}/w=f(w)$ имеют прямолинейный характер. Исследуемые фракции лигнинов осины по гидродинамическим свойствам существенно не отличаются от березовых лигнинов: характеризуются достаточно высокими (в сравнении с гваяцильными лигнинами) значениями характеристических вязкостей (до 34,3 см³/г) и имеют высокую диффузионную подвижность (3,0-24,7)×10⁻⁷см²/с (в сравнении с линейными макромолекулами).

Анализ экспериментальных зависимостей типа Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады (рис.3) позволил оценить значения скейлинговых индексов b_i и параметров K_i , значения которых приведены в табл.4.

Вискозиметрический показатель степени b_η в уравнении Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады – весьма чувствительный конформационный параметр, который часто используется для идентификации конфигурации макромолекулы. В нашем случае для фракций ДЛ-О в «хорошем» растворителе – диметилформамиде величина $b_\eta=0,50-0,59$, а для ЛМР-О $b_\eta=0,61-0,62$. Это свидетельствует о том, что макромолекулы лигнинов осины, также как лигнинов березы, по скейлинговым индексам относятся к линейной топологии и принимают в ДМФА конформацию набухшего непротекаемого клубка.

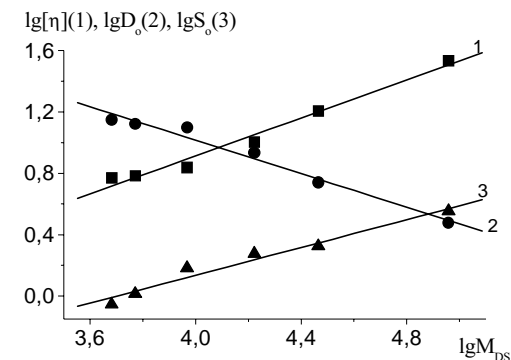


Рис. 3. Зависимости Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для ЛМР-О

- 1 - зависимость $lg[\eta]$ от $lg M_{DS}$
 2 - зависимость lgD_0 от $lg M_{DS}$
 3 - зависимость lgS_0 от $lg M_{DS}$

Таблица 4

Параметры Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады диоксанлигнина и лигнина механического размла осины

Характеристика	b_i	Δb_i	K_i
ДЛ-О			
$[\eta]-M_{D\eta}$	0,59	0,05	$2,9 \cdot 10^{-2}$
$D_0-M_{D\eta}$	-0,53	0,02	$1,6 \cdot 10^{-4}$
S_0-M_{DS}	0,63	0,05	$5,2 \cdot 10^{-16}$
ЛМР-О			
$[\eta]-M_{DS}$	0,62	0,04	$2,71 \cdot 10^{-2}$
D_0-M_{DS}	-0,55	0,04	$1,59 \cdot 10^{-4}$
S_0-M_{DS}	0,45	0,04	$2,09 \cdot 10^{-15}$

В то же время значения гидродинамических инвариантов Цветкова-Кленина A_0 и Флори-Манделькерна $\Phi^{1/3}P^{-1}$ характерны для разветвленных полимеров. Как правило, для линейных цепных молекул наблюдается практическое постоянство A_0 от ММ. При построении зависимости гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина A_0 от молекулярной массы (M_{SD}) (рис.4, кривая 1) наблюдается монотонное увеличение A_0 от $2,5 \times 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{-1/3} до $3,0 \times 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{-1/3} при росте M_{SD} от 7300 до 30800.

Аналогичная зависимость выявлена для березового диоксанлигнина и для регулярно разветвленного лактодендримера (рис.4, кривые 1 и 2). Анализ совокупности данных по закономерностям изменения инварианта Цветкова-Кленина, констант Хаггинса, скейлинговых

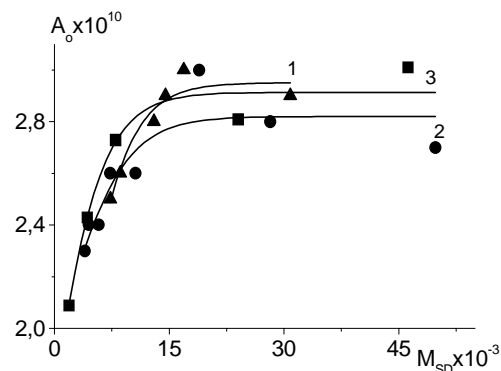


Рис. 4. Зависимости гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина (A_0) от молекулярной массы M_{sd} для образцов ДЛ-О (1), ДЛ-Б (2) и лактодендримеров (3)

индексов свидетельствует о двойственности гидродинамического поведения осинового лигнина: ряд данных указывает на наличие свойств, характерных для линейной топологии, а другие результаты свидетельствуют о наличии узлов разветвлений в макромолекуле. Очевидно, макромолекулы исследованных осиновых лигнинов, также как и березовых, имеют звездообразную топологическую структуру. Количественное определение степени разветвленности макромолекул с различной ММ позволяет оценить реалистичность предложенной гипотезы о звездообразной структуре лиственных лигнинов.

Разветвленность макромолекул лигнина

Наиболее важным параметром разветвленных макромолекул является g -фактор, пропорциональный отношению среднеквадратичных радиусов инерции R_u разветвленной, в том числе звездообразной макромолекулы, и ее линейного аналога или, что то же самое, отношению характеристических вязкостей:

$$g = [R_u^2]_p / [R_u^2]_l = [\eta]_p / [\eta]_l,$$

где $[\eta]_p$ – характеристическая вязкость экспериментальная; $[\eta]_l$ – характеристическая вязкость линейного аналога такой же молекулярной массы.

Были рассчитаны значения g -фактора для каждой из фракций исследованных полимеров. Оказалось, что величина этого параметра находится в пределах 0,6-0,7. Величина g -фактора, меньшая единицы, отражает тот факт, что топологическая структура макромолекул отлична от линейной и характеризуется наличием, по крайней мере, одного узла разветвления. Постоянство g -фактора для фракций с различной ММ с некоторой тенденцией к его увеличению с ростом ММ согласуется с ожидаемой закономерностью для моноцентровых звездообразных структур. Для хвойных лигнинов, как было показано ранее многими исследователями, наблюдается совершенно иная зависимость между g -фактором и ММ – его величина, как правило, закономерно изменяется от 0,9 до 0,4 при увеличении ММ фракций от минимальных до $(20-30) \times 10^3$. Главным параметром разветвленности звездообразных полимеров является функциональность узла ветвления (центра звезды) f . Определение f также связано с предварительным определением g -фактора. Величину $[\eta]_l$ вычисляли для каждой из фракций по уравнению:

$$[\eta]_l = K_\theta M^{0,5},$$

где K_θ – структурно-термодинамический параметр, определяемый экстраполяцией по Штокмайеру-Фиксману и Богданецки.

Для расчета функциональности узла ветвления f звездообразной макромолекулы лиственных лигнинов использовано соотношение:

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

Таблица 5

Значения структурных параметров K_θ , g -факторов разветвленности и функциональности f препаратов лиственных лигнинов

Образец	$K_\theta, 10^{-2} \text{см}^3/\text{г}$	g	f
ДЛ-Б	0,56	0,71	3,4
ЛМР-Б ₁	0,77	0,64	3,9
ЛМР-Б ₂	0,58	0,67	3,7
ДЛ-О	0,58	0,68	3,6
ЛМР-О	0,60	0,64	3,9

В результате установлено, что экспериментальная величина функциональности узла разветвления для исследуемых образцов характеризуется дробным числом между 3 и 4, в среднем 3,7 (табл.5). Это указывает на тетрафункциональность и полидисперсность по длинам ветвей звездообразной макромолекулы.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что макромолекулы лиственных лигнинов представляют собой звездообразные структуры, гидродинамическое поведение которых определяется линейной топологией ветвей, число которых равно четырем.

Фрактальные свойства лигнина

Практически все объекты биологического происхождения на том или ином структурном или масштабном уровнях обладают фрактальными свойствами. Основными критериями для отнесения полимеров к объектам фрактальной природы являются: соблюдение скейлинга типа $M \sim R^{D_f}$ и дробная величина показателя степени d_f .

Выполнимость обоих критериев следует из данных, приведенных на рис. 5.

Меньший наклон прямых 3 и 4 для лиственных лигнинов указывает на меньшую фрактальную размерность лиственных лигнинов в сравнении с хвойными лигнинами. В табл.6 приведены значения фрактальной размерности, рассчитанные по данным

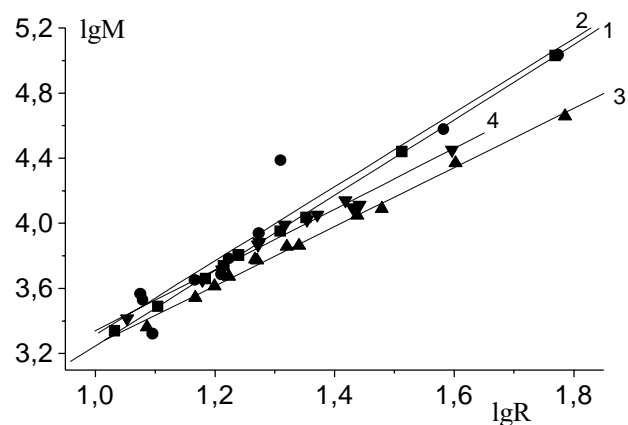


Рис. 5. Зависимости радиуса инерции макромолекул ДЛ сосны в диоксане (1), ДЛ сосны в ДМСО (2) и ДЛ-Б (3), ДЛ-О (4) от молекулярной массы

Таблица 6

Фрактальная размерность d_f лиственных лигнинов

Метод исследования	Универсальные соотношения	ЛМР-Б ₁	ЛМР-Б ₂	ДЛ-Б	ЛМР-О	ДЛ-О
Диффузия	$d_f = b_D^{-1}$	1,85	1,89	1,75	1,82	1,89
Вискозиметрия	$d_f = 3/(b_1 + 1)$	1,84	1,86	1,91	1,85	2,0
Седиментация	$d_f = 1/1 - b_5$	2,0	1,89	2,2	1,82	-
Среднее значение		1,90	1,88	1,95	1,84	1,94

вискозиметрии и диффузионно-седиментационного анализа. Поскольку фрактальная размерность характеризует плотность заполнения пространства, это означает, что березовый и осиновый лигнины имеют более рыхлые макромолекулярные клубки. Сравнительная оценка плотности упаковки макромолекул хвойных и лиственных лигнинов по величине степени глобулярности «Г» подтверждает этот вывод. Например, степень глобулярности ЛМР березы для фракции с $M = 23,2 \times 10^3$ составляет 5,8%, а для ДЛ сосны — 20,3% примерно при той же молекулярной массе. Разница в величинах «Г» наблюдается практически для всех фракций, причем, чем больше ММ, тем больше различия между хвойными и лиственными лигнинами.

Характерной особенностью лигнинных полимеров следует считать аномально высокие значения констант Хаггинса, причем в низкомолекулярной области значения K_x колеблются в интервале 1-3. При ММ больше 10000 значение K_x уменьшается до 1 и меньше. Для обычных линейных полимеров K_x в термодинамически хороших условиях не превышает 0,2-0,3. Установлено, что характер зависимостей значений K_x от ММ для лиственных лигнинов аналогичен хвойным лигнинам. В области низких ММ наблюдаются значительные колебания значений K_x от 0,2 до 3 для лиственных и от 0,5 до 5 и более для хвойных лигнинов. Следует отметить, что для регулярно разветвленного полимера (ЛДМ) также обнаружено хаотическое распределение значений K_x от ММ.

Установленные факты и обнаруженные закономерности свидетельствуют о том, что топологическая структура лиственных лигнинов отличается от структуры хвойных лигнинов и согласуется с гипотезой о звездообразной структуре их макромолекул, конформационные, скейлинговые и фрактальные свойства которых определяются тетрафункциональностью узла ветвления и линейной топологией полидисперсных ветвей.

Выводы:

1. Методами скоростной седиментации, диффузии и вискозиметрии установлены молекулярные массы и ключевые гидродинамические параметры малоизмененных образцов березового и осинового лигнинов. Исследованные полимеры характеризуются достаточно высокими значениями коэффициентов поступательной диффузии (до $33,5 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) при одновременно высоких значениях характеристической вязкости (до $25,4 \text{ см}^3/\text{г}$), что отличает их как от типичных природных лигнинов гваяцильного типа, так и синтетических полимеров с простой топологической структурой.

2. Показана выполнимость принципа масштабной инвариантности (скейлинга) макромолекул лигнина, что является фундаментальным свойством полимерных систем и указывает на топологическую однородность природных лигнинов.

3. Проведена оценка скейлинговых индексов Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады и установлено конформационное состояние макромолекул в растворах в области выполнимости критериев разбавленности ($c[\eta] \leq 1$, $1,1 \leq \eta_{\text{отн.}} \leq 2,0$). Макромолекулы лиственных лигнинов в диметилформамиде в выбранных условиях принимают конформацию «набухший непротекаемый клубок», что указывает на принадлежность березового и осинового лигнинов к универсальному классу полимеров с линейной топологией макроцепей.

4. Вычислены значения гидродинамических инвариантов Цветкова-Кленина, Флори-Манделькерна, коэффициентов Хаггинса, степени глобулярности. Установлено, что значения этих параметров согласуются с теоретическими и экспериментальными величинами этих параметров для регулярно разветвленных полимеров, тем самым показан дуализм гидродинамического поведения макромолекул лиственных лигнинов.

5. Проведена оценка параметров Штокмайера-Фиксмана, g -фактора и показано, что эффективная разветвленность не зависит от размера макромолекул.

6. Установлена выполнимость критериев фрактальности и показано, что фрактальная размерность макромолекул березового и осинового лигнинов определяется топологической размерностью (равной единице) и эффектами исключенного объема, приводящими к дробной размерности ($1 < d_f < 2$) полимерной системы: «лигнин – хороший растворитель».

7. Показано, что макромолекула лиственных лигнинов имеет звездообразную структуру, гидродинамические и конформационные свойства которой определяются тетрафункциональным узлом ветвления и линейной топологией полидисперсных ветвей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1 Карманов А.П., Марченко Т.А., Данилова Л.И., Ипатов Е.У. и др. Химическая структура лигнина и его биосинтетических аналогов // Тез. докл. III-го Всероссийского совещания “Лесохимия и органический синтез”. – Сыктывкар, 1998. – С. 176.

2. Беляев В.Ю., Карманов А.П., Марченко Т.А. Гидродинамические свойства лигнина осины // Тез. докл. III-го Всероссийского совещания “Лесохимия и органический синтез”. – Сыктывкар, 1998. – С. 201.

3. Karmanov A.P., Marchenco T.A., Kocheva L.S., Belyav V.Yu. Investigation of Topological Structure of Lignin // Fifth European Workshop in Lignocellulosics and Pulp // Proceedings. University of Aveiro, Portugal, 1998. – P. 149-152.

4. Karmanov A.P., Demin V.A., Kocheva L.S., Marchenco T.A. Investigation of Chemical Structure of Lignin and Dehydropolymers // Fifth European Workshop in Lignocellulosics and Pulp // Proceedings. University of Aveiro, Portugal, 1998. – P. 153-155.

5. Карманов А.П., Матвеев Д.В., Марченко Т.А., Кочева Л.С. Исследование биосинтеза и структуры лигнина // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 2. – Москва, 1998. – С. 328-329.

6. Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Данилова Л.И., Карманов А.П. Гидродинамические свойства и топологическая структура диоксанлигнина осины по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // Труды Коми научн. центра УрО Российской АН. – Сыктывкар, 1999, №162. – С. 71-79.

7. Карманов А.П., Марченко Т.А., Данилова Л.И., Кузнецов С.П., Кочева Л.С., Киселева А.А. Исследование строения и свойств основных компонентов травянистых растений // Труды Коми научн. центра УрО Российской АН. – Сыктывкар, 1999, № 162.- С. 85-90.

8. Карманов А.П., Марченко Т.А., Беляев В.Ю. Влияние температуры на термодинамические свойства растворов лигнина // Тез. докл. II-ой Республиканской научно-практической конференции. – Сыктывкар, 2000. – С.33.

9. Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Карманов А.П. Гидродинамические свойства и топологическая структура лигнина лиственных растений по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ». – Сыктывкар, 2000. – С.170.

10. Belyaev V.Yu., Marchenco T.A., Karmanov A.P. The star-like structure of lignin macromolecules // Sixth European Workshop in Lignocellulosics and Pulp. Proceedings, Bordo, France, 2000. – P. 60-63.

11. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Belyaev V.Yu., Marchenco T.A. Topological structure of lignin macromolecules // XI Intern. Symposium on wood and Pulping Chemistry. Nice. France, 2001, vol. 2, P. 7-10.

Ответственный за выпуск
Компьютерная верстка,
оригинал-макет

Марченко Т.А.

Алексеев И.Н.

Лицензия №0047 от 10.01.99

Формат бумаги 60x90/16

Тираж 100 экз.

Заказ № 2

Подписано в печать 10.01.2002

Издательство Коми Научного Центра

Уральского Отделения Российской Академии Наук

167982, Республика Коми,

г. Сыктывкар, ул. Первомайская д. 48