

Полина Ирина Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИГНИНА
МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

г. Архангельск 2008

Введение

Актуальность. Исследования структурной организации растительных биополимеров создают научную основу технологических процессов химической переработки древесины и ее компонентов. В настоящее время промышленное использование лигнинов ограничено техническими лигнинами гваяцильного типа, на основе которых выпускают энтеросорбенты и онкопротекторные препараты. В то же время лигнины других типов практически не используются. Исследования, проведенные Фрейденбергом и его последователями, показали изменчивость и многовариантность химической структуры природных лигнинов, особенности которой зависят от многих факторов. В связи с этим успешное решение задачи о комплексном и рациональном использовании различных видов растительного сырья может быть обеспечено лишь на базе глубокого познания природных лигнинов различного ботанического происхождения на различных уровнях структурной организации. Одной из нерешенных проблем химии лигнина остается проблема топологии полимерных цепей макромолекул лигнина. Актуальными задачами в этом плане являются установление гидродинамических свойств и фрактальных параметров, а также скейлинговых индексов изолированных лигнинов, выделенных из различных пород древесины. Изучение структурных особенностей листовенных лигнинов и их физико-химических свойств является фундаментом для решения прикладных задач, направленных на рациональное и комплексное использование растительного сырья.

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 и «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» (Перечень приоритетных направлений фундаментальных исследований. Постановление Президиума РАН №7 от 13.01.98).

Целью работы является исследование химической и топологической структуры макромолекул диоксанлигнина древесины рябины (ДЛР) *Sorbus aucuparia*.

В соответствии с целью работы были выдвинуты следующие задачи:

- изучить особенности химической структуры лигнина;
- исследовать гидродинамические и конформационные свойства макромолекул в разбавленных растворах лигнина
- определить фрактальные и топологические параметры полимерных цепей лигнина
- исследовать поведение макромолекул лигнина в растворе при изменении состава и температуры растворителя.

Научная новизна. Получены новые экспериментальные данные о макромолекулярных свойствах лигнинов гваяцилсирингильного типа на примере лигнина древесины рябины *Sorbus aucuparia*. На основании изучения узких фракций лигнина определены гидродинамические характеристики – коэффициенты поступательной диффузии, скоростной седиментации и характеристической вязкости макромолекул ДЛР в диметилформамиде (ДМФА), а также параметры молекулярно-массового распределения лигнина. Показана молекулярная дисперсность полимерной системы и установлена идентичность гидродинамического поведения в седиментационных и вискозиметрических экспериментах. Установлена взаимосвязь между молекулярными массами фракций и гидродинамическими параметрами, указывающая на выполнимость принципа скейлинга. Определены скейлинговые индексы Марка-Куна-Хаувинка и рассчитаны фрактальные параметры макромолекул ДЛР. Показано, что макромолекулы ДЛР в ДМФА находятся в конформации непротекаемого клубка. На основании сопоставления гидродинамических, скейлинговых и фрактальных характеристик фракций ДЛР сделан вывод, что лигнин *Sorbus aucuparia* относится к классу звездообразных полимеров. Выявлены температурно-концентрационные эффекты гидродинамического поведения фракций лигнина и установлено, что повышение температуры в интервале от 25 до 70°C приводит к снижению гидродинамических радиусов макромолекул ДЛР. Исследовано влияние добавок низкомолекулярной соли LiCl на вискозиметрические свойства фракций ДЛР, и обнаружен эффект значительного разбухания макромолекул ДЛР в системе ДЛР – ДМФА – LiCl.

Практическая значимость. Результаты исследований по гидродинамическим характеристикам и топологической структуре макромолекул ДЛР могут быть использованы в научно-исследовательской практике для изучения полимерных свойств природных лигнинов различного таксономического происхождения. Результаты о топологической структуре лигнинов лиственных пород, а также накопление информации по этому вопросу позволит в дальнейшем дополнить доказательную базу концепцию о топологической поливариантности природных лигнинов. Представленные в работе данные могут найти применение в работах технологического направления с целью рационального использования биополимеров растительного сырья.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования макромолекулярных свойств ДЛР методами молекулярной гидродинамики.
- Результаты анализа фрактальных свойств ДЛР.
- Экспериментальные данные о влиянии состава и температуры на поведение системы ДЛР – ДМФА.

Апробация работы. Материалы исследований обсуждались на конкурсе лучших научно-исследовательских и прикладных разработок, выполненных в Институте химии Коми НЦ УрО РАН в 2001 году, в номинации “фундаментальные работы” по направлению “органическая химия” (г. Сыктывкар), на межрегиональной молодежной научной конференции “Севергеоэкотех-2002” (г. Ухта, 2002 г.), на 12-ой Коми Республиканской научной конференции студентов и аспирантов (г. Сыктывкар, 2002 г.), на научно-практической конференции «Февральские чтения» (Сыктывкар, 2007 г.), на 2-ой международной конференции «Физикохимия лигнина» (г. Архангельск, 2007 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц, 31 рисунок и состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов и выводов. Список литературы содержит 106 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре изложены современные представления о химической структуре природных лигнинов, выделенных из хвойных, лиственных и травянистых растений. Приведены литературные данные об элементном и функциональном составе малоизмененных лигнинов. Проанализированы результаты исследования лигнинов методами вискозиметрии, скоростной седиментации и поступательной диффузии. Показано, что методы молекулярной гидродинамики позволяют установить конформацию макромолекул лигнинов в растворах и топологическую структуру полимерных цепей. Отмечено, что наибольшее число ранее проведенных работ посвящено изучению лигнинов гваяцильного типа, выделенных их древесины хвойных пород. На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи исследования.

В методической части диссертационной работы приведены характеристики древесного сырья, использованного для выделения образцов лигнина. Описана методика выделения лигнинов диоксановым методом и способ фракционирования препаратов. Приводится подробное описание гидродинамических методов исследования, использованных в работе, а также методов спектрального анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исследование химической структуры лигнинов

В соответствии с целью работы основным объектом исследования является диоксанлигнин, полученный из древесины рябины обыкновенной *Sorbus aucuparia* (ДЛР). Для повышения достоверности выводов нами был исследован также другой препарат лиственного лигнина, который был выделен из ореховой древесины *Junglas regia* (ДЛО).

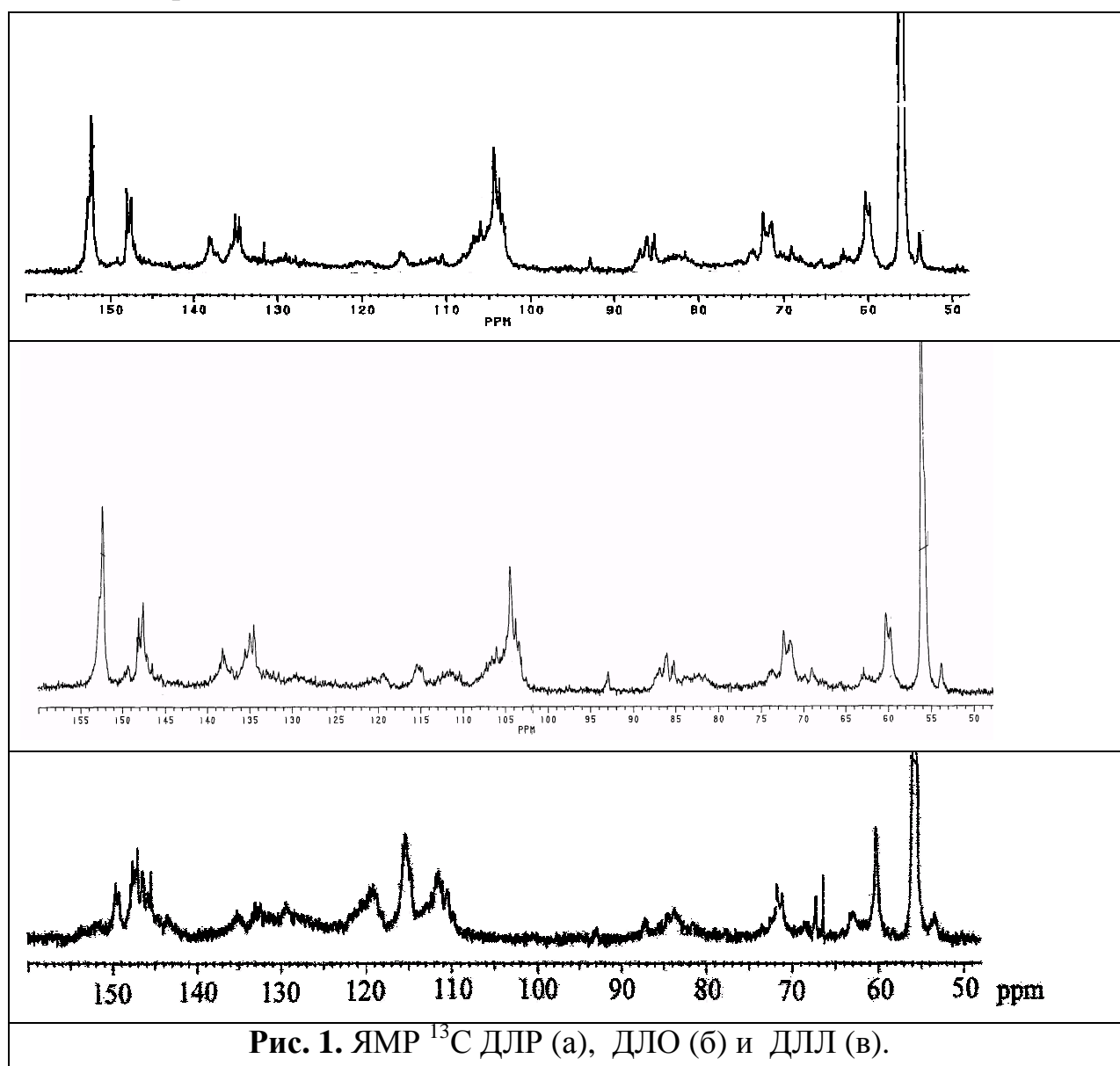
Как показали определения элементного состава и содержания основных функциональных групп, лиственные лигнины ДЛР и ДЛО по химической структуре отличаются незначительно. Установлено, что исследуемые лигнины характеризуются существенно более высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп, в первую очередь метоксильных OCH_3 , (табл. 1) и более низким содержанием углерода, чем хвойные лигнины.

Характеристика химической структуры лигнинов, % масс.

Образец	Углерод	Водород	Кислород	OCH ₃	COOH
ДЛО	57,6	5,6	36,8	21,9	4,1
ДЛР	57,7	5,9	36,4	21,2	3,3
ДЛЛ*	63,3	6,4	30,3	15,5	1,5

* ДЛЛ – диоксанлигнин древесины лиственницы *Larix sibirica* (Кузьмин, 2004 г.)

Спектры ЯМР ¹³C подтверждают наличие существенных различий по химической структуре препаратов лиственных ДЛР, ДЛО и хвойного лигнинов (рис. 1).



Во-первых, характерной особенностью ЯМР ^{13}C спектров лиственных лигнинов ДЛР и ДЛО является наличие резонансного сигнала с двумя вершинами в области 59-61 м.д., характерного для углерода метоксильных групп в гваяцильных и сирингильных структурах. Во-вторых, в области сигналов ароматических атомов углерода: 103-107 м.д. для ДЛР находятся пики, соответствующие резонансным сигналам третичных атомов ароматического кольца (С-2 и С-6) с метоксильными группами в орто-положении. Для ДЛЛ в данной области сигналы отсутствуют. В-третьих, в области 142-160 м.д. находятся резонансные сигналы ароматических атомов, связанных с атомами кислорода, в том числе с метоксильными группами. Хвойный лигнин ДЛЛ интенсивные сигналы в области 150-160 м.д. не имеет. Наличие этих особенностей свидетельствует, что хвойный лигнин и лиственные лигнины (ДЛР и ДЛО) относятся к лигнинам различных классов.

Как показывает оценка мономерного состава полимерных цепей, лигнин ДЛР характеризуется наличием всех трех типов структурных единиц – гваяцильных, сирингильных и *n*-кумаровых, причем содержание G- и S-структур практически одинаково и достигает в сумме почти 90 единиц из 100. В отличие от ДЛР и ДЛО лигнины хвойных пород имеют более однородную структуру, с преобладанием гваяцильных единиц.

На основании данных ИК-спектроскопии, в рамках хемотаксономической классификации Кавамура-Хигуши, показано, что ДЛР и ДЛО относятся к лигнинам класса L, а ДЛЛ к лигнину класса N. В первом случае об этом свидетельствует выполнимость следующих спектральных критериев: $A_{1500} < A_{1460}$; $A_{1270} < A_{1123}$; $A_{1130} > A_{1030}$; A_{1130} – max; наличие пиков при 924 и 1320 cm^{-1} ; во втором случае: $A_{1500} > A_{1460}$; $A_{1270} > A_{1123}$; $A_{1130} > A_{1030}$; A_{1270} – max; отсутствие пиков при 924 и 1320 cm^{-1} .

2. Гидродинамические свойства и топологическая структура макромолекул лигнина

Фракционирование лигнина ДЛР проводили методом дробного осаждения в системе диоксан–бензол. Каждую из фракций, а также нефракционированный образец исследовали с помощью методов молекулярной гидродинамики. Растворитель – ДМФА. Измерения выполняли при 298 К. Коэффициенты скоростной седиментации *S* были измерены на ультрацентрифуге MOM-3180 в двухсекторной полиамидной

кювете с образованием искусственной границы при 48000 об/мин (рис. 2). Определения проводились при концентрации растворов– 3×10^{-3} г/см³. Влияние концентрации на значение коэффициента седиментации не учитывали, поскольку критерий Дебая $s[\eta] \ll 1$.

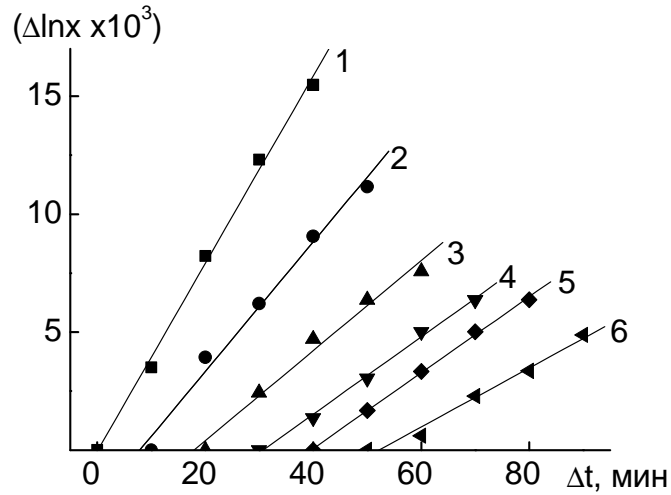


Рис. 2. Зависимость $\Delta \ln x$ (x – координата максимума границы) от времени седиментации для фракций ДЛР.

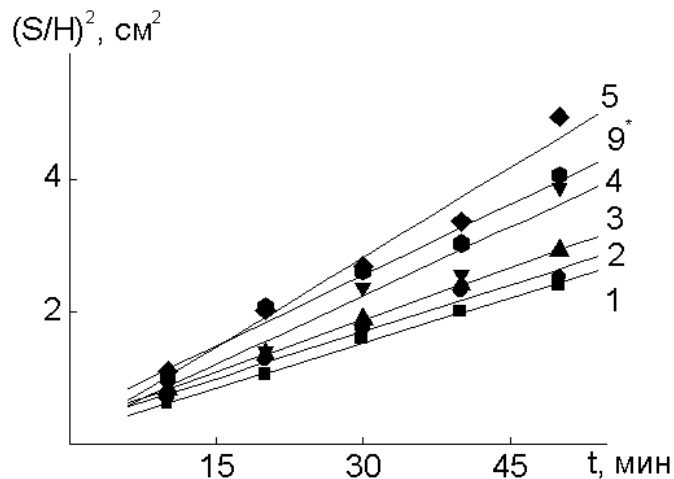


Рис. 3. Временная зависимость дисперсии $(S/H)^2$ для ряда фракций ДЛР.

Коэффициенты диффузии D определяли классическим методом максимальной ординаты и площади с использованием аналитической ультрацентрифуги при 5000 об/мин. (Рис.2).

Вязкости растворов измеряли стандартным методом в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 43,4 сек при 298К. Концентрацию растворов изменяли в интервале от 0,02 до 0,07 г/см³, что обеспечивает соблюдение неравенств $c[\eta] \ll 1$ и $\eta_{отн} > 1,1$. Расчет $[\eta]$ проводили стандартным методом по уравнению Хаггинса с учетом поправки на плотность растворов: $[\eta] = [\eta]_{изм.} / \rho_0$.

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 независимо определяемых гидродинамических характеристик макромолекулы – коэффициента диффузии D и константы седиментации S , входящих в уравнение Сведберга:

В табл. 2 представлены значения ММ и основных гидродинамических параметров для исследованных систем: лигнин –ДМФА. Молекулярные массы $M_{D\eta}$ фракций ДЛР изменяются в пределах от $2,5 \times 10^3$ до $20,4 \times 10^3$. По результатам фракционирования (массовые доли W_i и $M_{D\eta}$ фракций) рассчитывали ММ разного усреднения и параметры полидисперсности, которые составили следующие величины: $M_w = 11,4 \times 10^3$, $M_n = 8,1 \times 10^3$, $M_z = 13,8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1,4$, $M_z/M_w = 1,2$ для ДЛР.

Установлено, что характеристическая вязкость $[\eta]$ увеличивается с ростом ММ, что отражает возрастание гидродинамических радиусов и, соответственно, величины коэффициента вращательного трения макромолекул. В тоже время величины $[\eta]$ всех фракций лигнина ДЛР сравнительно невелики. В частности, при $M_{SD} = 21,2 \times 10^3$ (фракция 1) значение $[\eta]$ составляет 12,9 см³/г, а вязкость исходного нефракционированного образца ДЛР составляет 7,8 см³/г при $M_w = 11,4 \times 10^3$. Хвойные лигнины, в отличие от лиственных, характеризуются весьма высокой плотностью макромолекулярного клубка, превышающей аналогичные характеристики для типичных линейных макромолекул, а также исследуемого лигнина ДЛР. Об этом свидетельствуют расчеты так называемой степени глобулярности, оцениваемой как отношение объема гипотетической глобулы с данной ММ и плотностью $1/\bar{v}$ к объему макромолекулярного клубка с гидродинамическим радиусом r_H ,

рассчитанным по уравнению Стокса-Эйнштейна. По нашим данным степень глобулярности препарата ДЛР равна 18%, тогда как для хвойных лигнинов достигает 40 % и более. По Горингу макромолекулы лигнинов моделируются жесткими сферами Эйнштейна. В данном случае эта концепция не применима, что подтверждается расчетом коэффициентов набухания q , найденных по соотношению $q=0.4[\eta] / \bar{v}$. Согласно расчетам, значения q для высокомолекулярных фракций ДЛР достигает 7–11. Лигнины древесины хвойных пород при прочих равных характеризуются существенно меньшими значениями коэффициента набухания $q = 3-4$, что подтверждает факт сравнительно высокой плотности макромолекулярных клубков хвойных лигнинов.

Таблица 2

Гидродинамические параметры ДЛР

№	$[\eta]$, см ³ /г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$S \cdot 10^7$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·К ⁻¹ ·моль ^{-1/3}
1	12.9	7.5	2.11	21.2	20.4	2.8
2	11.4	8.6	1.78	15.6	15.3	2.7
3	10.1	9.4	1.66	13.3	13.2	2.7
4	8.0	10.9	1.49	10.3	10.7	2.7
5	7.6	11.7	1.39	8.9	9.1	2.7
6	6.8	12.3	-	-	8.8	-
7	5.6	13.7	-	-	7.7	-
8	4.7	16.0	-	-	5.8	-
9	3.5	23.3	-	-	2.5	-
н.ф.*	7.8	12.1	-	-	7.9	-

н.ф.* – нефракционированный образец.

Коэффициенты диффузии закономерно уменьшаются при увеличении ММ; минимальное значение D равно $7,5 \times 10^{-7}$ см²/с для фракции с $M_{DS}=21,2 \times 10^3$, максимальное значение составляет $23,2 \times 10^{-7}$ см²/с. В

сравнении с линейными полимерами диффузионная подвижность макромолекул лигнина ДЛР достаточно высока, что позволяет высказать предположение о наличии узлов разветвлений в макромолекулах. Совокупность таких параметров, как характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации S с молекулярной массой фракций, позволяет оценить конформационное состояние и топологическую структуру макромолекул полимера.

Зависимость между этими параметрами выражается соотношениями типа Марка-Куна-Хаувинка (МКХ), которые устанавливают взаимосвязь между гидродинамическими характеристиками и молекулярной массой.

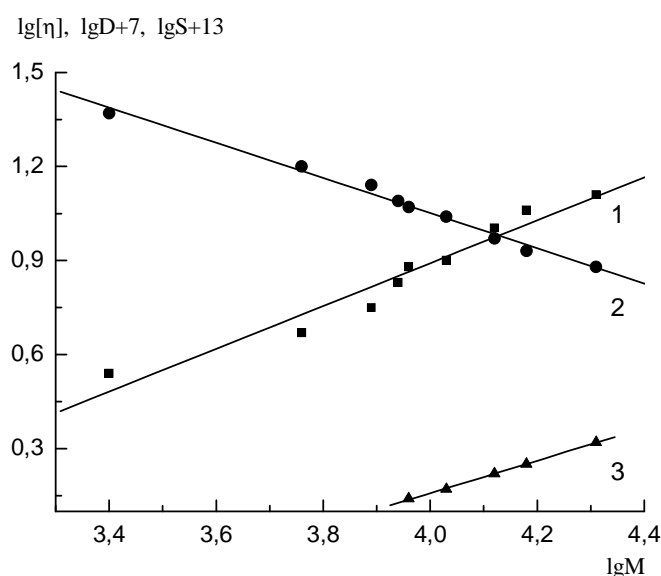


Рис. 4. Зависимость $\lg D$ (1) и $\lg[\eta]$ (2) от $\lg M_{D\eta}$ и $\lg S$ от $\lg M_{SD}$ (3) для системы ДЛР-ДМФА.

Логарифмические зависимости аппроксимируются прямыми линиями (коэффициент корреляции - 0.98). Это показывает, что фракции ДЛР являются топологически подобными, следовательно, существует возможность для оценки скейлинговых параметров Марка-Куна-Хаувинка. Вискозиметрический параметр a , вычисленный по короткой зависимости (фр.1–фр.5), составляет величину 0.65 ± 0.06 и по данным соотношения $[\eta] - M_{D\eta}$ 0.68 ± 0.06 . Значения диффузионного параметра b равны соответственно -0.52 ± 0.02 и -0.56 ± 0.02 , что согласуется с результатами вискозиметрических и седиментационных измерений.

Таблица 3

Скейлинговые индексы для макромолекул ДЛР в ДМФА и для стандартной конформации набухшего непротекаемого клубка

Характеристика	b _i			Δb
	a	b	c	
[η]-M _{SD}	0.65	-	-	0.06
D ₀ - M _{SD}	-	-0.52	-	0.02
S ₀ - M _{SD}	-	-	0.48	0.01
Набухший непротекаемый клубок	0.5÷0.8	0.5÷0.6	0.4÷0.5	

При анализе скейлинговых индексов установлена практическая выполнимость соотношения $(1-c) = |b_D| = 1/3(a+1)$, указывающая на корректность проведенных расчетов и соответствие гидродинамических размеров, оцениваемых по эффектам вращательного и поступательного трения. Значения параметров М-К-Х для ДЛР отвечают линейным полимерам в конформации набухшего непротекаемого клубка. Кроме того, последовательность этих индексов по численным значениям $a > |b| > c$ отражает типичную для линейных полимеров закономерность по чувствительности к изменению ММ соответствующих гидродинамических параметров.

Согласно теории растворов линейных полимеров, величина гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина не зависит в определенном интервале от термодинамического качества растворителя и молекулярной массы. Разветвленность полимера уменьшает данный показатель в среднем на 15-20 % по сравнению с показателями для типичных линейных гибко- и жесткоцепных полимеров. Для препарата ДЛР установлено, что величина гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина практически не изменяется при переходе от фракции к фракции (рис. 5), что подтверждает топологическую однородность полимера.

Величины A_0 , равная 2.7×10^{-10} эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}, существенно ниже значений, найденных для линейных макромолекул, и попадает в область, характерную для хаотически разветвленных макромолекул лигнинов хвойной древесины ($2.3-2.9 \times 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}).

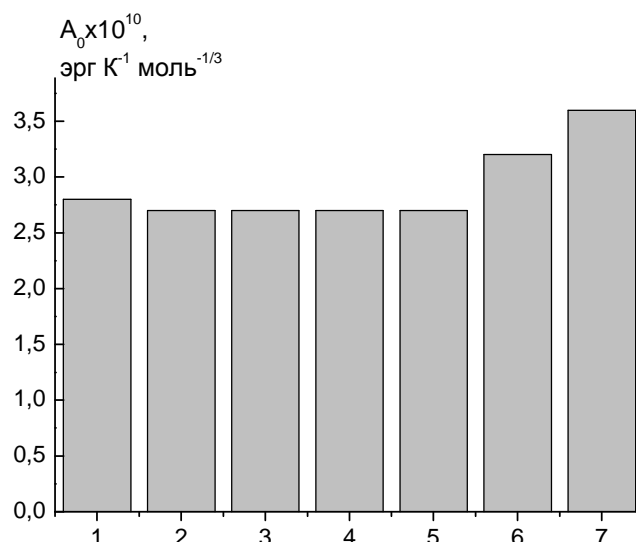


Рис. 5. Зависимость инварианта A_0 от номера фракции ДЛР (№1-№5) и типа полимера (№6 – гибкоцепной линейный полимер, №7 – жесткоцепной линейный полимер).

Характерной особенностью полимерных систем лигнин-растворитель считается изменчивость значений коэффициентов Хаггинса k_x вне зависимости от природы лигнина, метода выделения и выбора растворителя. Для системы ДЛР-ДМФА диапазон изменений коэффициентов Хаггинса составляет 0.80–1.23, причем наблюдается тенденция к уменьшению значений k_x с увеличением молекулярной массы фракции (рис. 6)

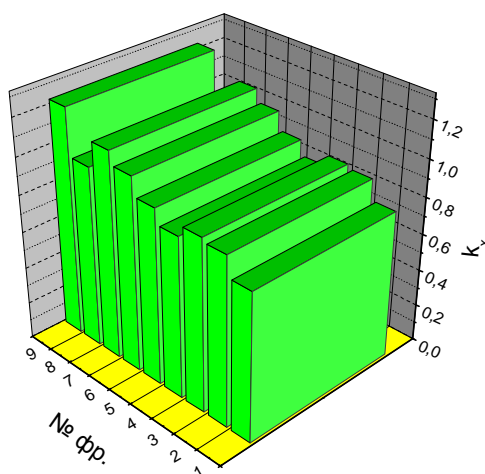


Рис.6. Значения коэффициентов Хаггинса для фракций ДЛР.

Анализ всей совокупности экспериментальных данных приводит к выводу о звездообразной структуре цепей, обоснованность которой подтверждается значениями гидродинамических и скейлинговых параметров.

С топологической точки зрения звездообразная структура не является фракталом, тем не менее при взаимодействии с растворителем такая макромолекула может превратиться в фрактальный объект. Для исследуемой системы ДЛР-ДМФА установлено, что макромолекулярные клубки лигнина действительно представляют собой самоподобные объекты фрактального типа, а размерность самоподобия d_f можно определить по углу наклона зависимости $\lg M = f(\lg R_H)$ (рис. 7). Значение фрактальной размерности, вычисленное таким способом, составило для ДЛР 1.8. Известны и другие способы определения фрактальной размерности d_f . Принципиально важным представляются результаты определения фрактальной размерности отдельных фракций лигнинов по методу, предложенному Козловым с сотр., который опирается на значения коэффициентов Хаггинса. Вычислено, что значения фрактальной размерности всех фракции практически одинаковы 1.8 ± 0.1 (рис.8) и совпадают с величиной d_f , определенной по скейлинговым индексам М-К-Х. Этот результат, в том числе, подтверждает надежность оценок коэффициентов Хаггинса.

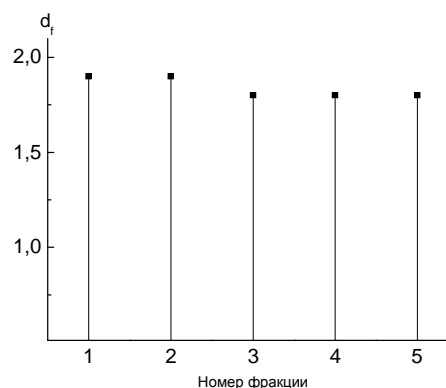
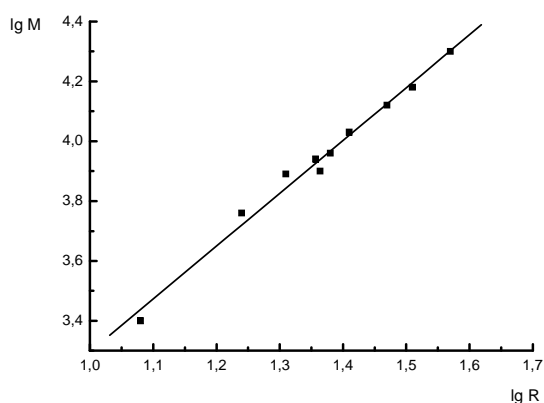


Рис. 7. Взаимосвязь между гидродинамическим радиусом R и молекулярной массой фракций образца ДЛР, определенные по уравнению ДЛР.

Рис. 8. Значения фрактальной размерности фракций №1 – №5, определенные по уравнению Козлова-Темираева-Созаева

4. Влияние температуры на вязкость раствора ДЛР в ДМФА

Исследование физико-химических свойств растворов полимеров при различных температурах позволяет получить данные об изменениях размеров макромолекул и возможных конформационных переходах. В данной работе проведены вискозиметрические измерения для системы ДЛР-ДМФА и ДЛО-ДМФА. Температура раствора варьировалась в интервале от 25 до 85 °С. Характеристическую вязкость рассчитывали экстраполяцией к нулевой концентрации приведенной вязкости $\eta_{уд.}/C$ в интервале концентраций 2 % – 7,5% (рис. 9, 10).

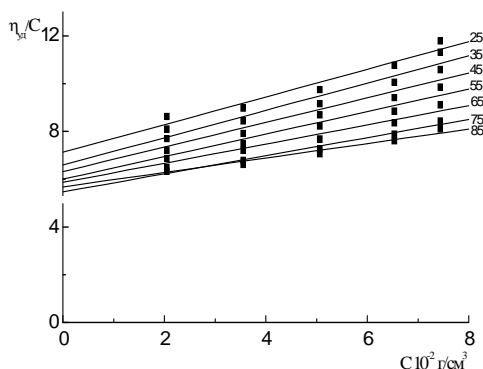


Рис. 9. Зависимость характеристической вязкости от концентрации для ДЛО.

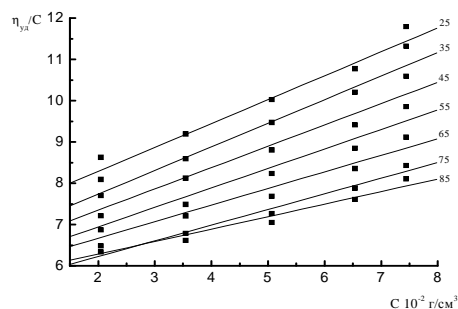


Рис. 10. Зависимость характеристической вязкости от температуры для ДЛР.

Значения характеристической вязкости уменьшаются с ростом температуры (табл. 4), что свидетельствует об уменьшении гидродинамических размеров макромолекул лигнинов. Как показали расчеты в исследованных системах лигнины имеет отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости $d\ln[\eta]/dT$, составляющий в среднем величину $-10.1 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \times \text{К}$ (ДЛО-ДМФА) и $-5.0 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \times \text{К}$ (ДЛР-ДМФА). Для хвойного лигнина (*Pinus*) динамика температурной зависимости $[\eta]$ заметно слабее и не превышает $-3.3 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \times \text{К}$.

Характеристическая вязкость образцов ДЛО и ДЛР

Характеристическая вязкость $[\eta] \pm 0.02$, $\text{см}^3/\text{г}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$							
	25	35	45	55	65	75	85	90
ДЛО $\Delta=0,010$	6.22	6.06	5.82	5.60	5.33	4.97	5.06	-
ДЛР $\Delta=0,005$	7.13	6.59	6.31	5.99	5.86	5.46	5.68	5.14

В области концентраций от 0.1% до 1% для системы ДЛР-ДМФА наблюдаются следующие закономерности: во-первых, с уменьшением концентрации происходит не снижение, а рост приведенной вязкости при всех наблюдаемых температурах, во-вторых, с ростом температуры число вязкости $\eta_{\text{уд.}}/c$ снижается, причем чем ниже концентрация, тем больше по абсолютной величине температурный градиент вязкости. Для другого препарата лигнина наблюдаются еще более сложные температурно-концентрационные зависимости приведенной вязкости (рис. 12).

Наиболее вероятная причина повышения вязкости в области низких концентраций раствора (менее 1%) служит явление полиэлектролитного разбухания макромолекулы. Температурные зависимости характеристической вязкости (область 2-8%) определяются балансом эффектов объемных взаимодействий, связанных с изменением термодинамического качества растворителя, а также равновесной гибкости полимерных цепей. В весьма разбавленных растворах к указанным факторам добавляются эффекты электростатических взаимодействий.

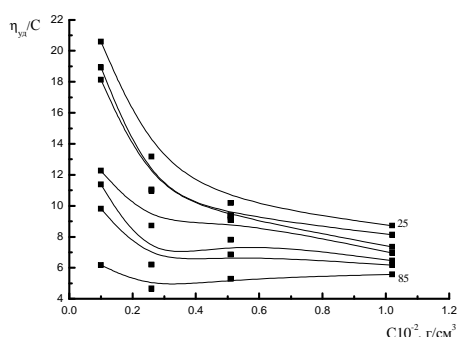


Рис. 11. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ДЛР.

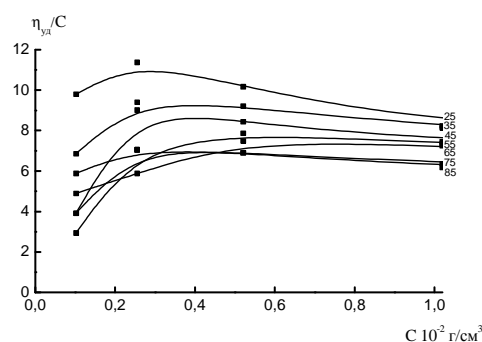


Рис. 12. Зависимость приведенной вязкости от температуры для ДЛР.

Введение низкомолекулярных солей в растворы полимеров с ионогенными группами проводят с целью как подавления возможных электростатических взаимодействий, так и изучения конформационных изменений при варьировании внешних параметров.

Введение в систему низкомолекулярной соли, используемое обычно в химии полимеров для подавления полиэлектролитного эффекта, в случае с ДЛР имеет противоположные результаты. Гидродинамические размеры макромолекул резко возрастают, что является результатом проявления полиэлектролитного эффекта (рис. 8)

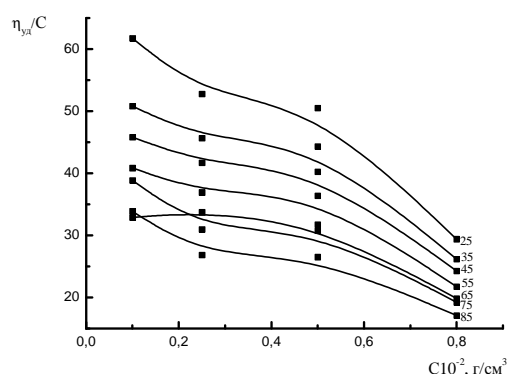


Рис. 8. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ДЛР в присутствии LiCl.

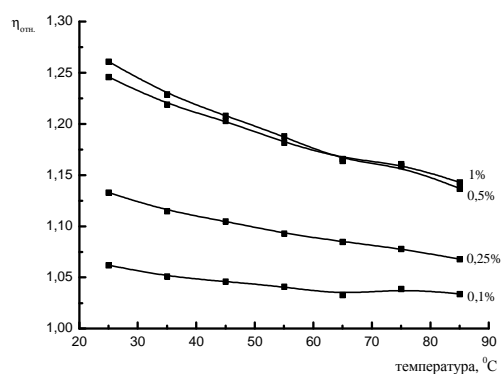


Рис. 9. Зависимость относительной вязкости от температуры для ДЛР в системе ДМФА - LiCl.

При этом зависимость относительной вязкости от температуры демонстрирует отсутствие в системе ДЛР - ДМФА - LiCl конформационных изменений, что свидетельствует об улучшении термодинамического качества растворителя, следствием чего и является усиление полиэлектролитного эффекта.

ВЫВОДЫ:

1. Методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, элементного и химического анализа показаны особенности химического строения диоксанлигнина рябины (*Sorbus aucuparia*). Доказано, что ДЛР относится к композиционно неоднородным биополимерам, состоящим из мономерных единиц гваяцильного (46%), сиригильного (44%) и *n*-кумарового типа (10%). В рамках классификации Кавамуре-Хигуши ДЛР относится к L- типу.
2. Реализован классический подход к исследованию макромолекулярных свойств молекулярно-дисперсной системы ДЛР-ДМФА, включающий независимую оценку коэффициентов поступательной диффузии ($7,5-23,3 \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$), скоростной седиментации (1.39–2.11) и характеристической вязкости ($3.5-12.9 \text{ см}^3/\text{г}$) для фракций, выделенных методом последовательного осаждения в системе диоксан-бензол. По результатам фракционирования (массовые доли W_i и $M_{D\eta}$ фракций) рассчитаны ММ разного усреднения и параметры полидисперсности, которые составили следующие величины: $M_w=11.4 \times 10^3$, $M_n=8.1 \times 10^3$, $M_z=13.8 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.4$, $M_z/M_w=1.2$ для ДЛР.
3. Показано, что фракции ДЛР являются топологически подобными и определены скейлинговых параметры Марка-Куна-Хаувинка: $a=0.67$, $v=0.52$ и $c=0.48$. Доказано, что макромолекулы ДЛР в ДМФА принимают форму набухшего непротекаемого клубка, с параметрами, характерными для линейных топологии цепей.
4. Определены параметры глобулярности, набухания, гидродинамического инварианта Цветкова-Кленина, фрактальных размерностей d_f и d_s и доказано, что цепная структура макромолекул характеризуется наличием узлов разветвлений.
5. Выявлены температурно-концентрационные эффекты гидродинамического поведения фракций лигнина ДЛР и ДЛО и установлено, что в интервале от 25 до 70°C лигнины имеют отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости $d \ln[\eta]/dT$, составляющий в среднем величину $-10.1 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \times \text{К}$ (ДЛО-ДМФА) и $-5.0 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \times \text{К}$ (ДЛР–ДМФА). В области концентраций от 0.1% до 1% для ДЛР наблюдается увеличение гидродинамических размеров макромолекул, обусловленное электростатическими взаимодействиями.
6. Установлено, что введение в систему ДЛР-ДМФА низкомолекулярной соли LiCl усиливает полиэлектролитный эффект.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Шамшина, И. Н.** Вязкость и температурное поведение макромолекул гваяцилсирингильных лигнинов в диметилформамиде [Текст] : Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез : тр. Коми науч. центра УрО РАН (№ 167) / И. Н. Шамшина, А. П. Карманов. – Сыктывкар, 2002. – С. 117-120. – ISBN 5-89606-118-8.

2. **Шамшина, И. Н.** Гидродинамические и конформационные свойства лигнинов рябины (*Sorbus aucuparia*) и грецкого ореха (*Juglans regia*) [Текст] : тез. докл. II всерос. конф. «Химия и технология растительных веществ» / И. Н. Шамшина, В. Ю. Беляев, А. П. Карманов. – Казань, 2002. – С. 160.

3. **Шамшина, И. Н.** Вязкость и температурное поведение макромолекул гваяцилсирингильных лигнинов в диметилформамиде [Текст] : тез. докл. межрегион. молодежн. научн. конф. «СЕВЕРГЕОЭКОТЕХ-2002» / И. Н. Шамшина, А. П. Карманов. – Ухта, 2002. – С.

4. **Шамшина, И. Н.** Исследование гидродинамических свойств лигнина рябины (*Sorbus aucuparia*) [Текст] : тез. докл. XII Коми республ. научн. конф. студентов и аспирантов / И. Н. Шамшина, А. П. Карманов. – Сыктывкар, 2002. – С. 50.

5. **Карманов, А. П.** Топологическая структура природных лигнинов. III. Гидродинамические свойства лигнина древесины рябины (*Sorbus aucuparia*) [Текст] : Химия и технология растительных веществ : тр. Коми науч. центра УрО Российской АН (№ 171) / А. П. Карманов, В. Ю. Беляев, И. Н. Шамшина, Л. И. Данилова. – Сыктывкар, 2003. – С. 48-54. – ISBN 5-89606-118-8.

6. **Карманов, А. П.** Исследование гидродинамических и конформационных свойств лигнинов из древесных растений *Sorbus aucuparia* и *Robinia pseudoacacia* [Текст] / А. П. Карманов, Д. В. Кузьмин, И. Н. Шамшина, В. Ю. Беляев, Л. С. Кочева, Д. В. Матвеев, Ю. Б. Монаков // Высокомол. соед., Сер. А, 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 997-1004. – ISSN 0507-5483.

7. **Полина, И.Н.** Исследование топологической структуры диоксанлигнина рябины [Научное электронное издание] : сб. матер. научно-практич. конф. «Февральские чтения» / И. Н. Полина, А. П. Карманов. – Сыктывкар, 2007. – ISBN 5-9239-0063-7.

8. **Полина, И. Н.** Гидродинамические характеристики и конформация макромолекул лигнина древесины рябины обыкновенной *Sorbus aucuparia* [Текст] : матер. II междунар. конф. «Физикохимия лигнина» / И. Н. Полина, А. П. Карманов. – Архангельск, 2007. – С. 40-43. – ISBN 5-261-00335-X.