

УДК 541.64

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ЛИГНИНА

© 1995 г. А. П. Карманов\*, В. Ю. Беляев\*, Ю. Б. Монаков\*\*

\*Коми научный центр Российской академии наук  
167010 Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 26

\*\*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 11.04.94 г.

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства разветвленных растворов лигнина. Определены параметры зависимостей типа Марка–Куна–Хаувинка и величины гидродинамического инварианта  $\Phi^{1/3}P^{-1}$ . Показано, что лигнин является хаотически разветвленным полимером. Вычислены значения  $g$ -фактора ветвления фракций. Проведен анализ теоретической зависимости  $g$ -фактора от числа ветвей по модели роста хаотически разветвленных макромолекул Когана–Гандельсмана–Будтова. Предложен способ экспериментального определения параметра модели, характеризующего закономерность изменения длин ветвлений на основе гидродинамических данных. Проведена оценка степени разветвленности лигнина по различным теориям.

В настоящее время не существует единого мнения относительно топологической структуры природного лигнина, синтезируемого в природе из мономерных фенилпропановых элементов, функциональность которых колеблется от двух до четырех. Теоретически возможно образование разветвленных цепей или (при достижении гель-точки) сетчатой структуры. Однако более вероятно, что процесс полимеризации останавливается задолго до точки гелеобразования, поскольку лигнификация растительной клетки протекает в условиях весьма низкой концентрации мономерных радикалов в углеводном геле. Кроме того, обнаружен механизм регулирования скорости роста и структуры молекул лигнина [1, 2], в котором важная роль отводится аскорбатам, ингибирующим процессы сшивания макроцепей лигнина в клеточной стенке [1, 3].

При извлечении лигнина из растительной ткани так называемыми "мягкими" методами [4] удается избежать конверсии функциональных групп и образования трехмерных фрагментов. В этом случае, как считают авторы работы [5], согласно данным гидродинамических исследований, лигнин следует отнести к разветвленным полимерам. Для количественной оценки разветвленности лигнина была использована ранее [5 - 7] модель Зимма–Килба, справедливая, как известно, для монодисперсных статистически разветвленных цепей [8]. Следует признать, однако, что эта

модель не соответствует современным представлениям о биосинтезе и строении лигнина.

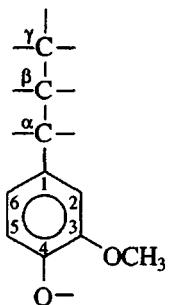
Процесс лигнификации клеточных стенок растений характеризуется значительной протяженностью во времени, что обусловлено постепенным медленным поступлением мономерных феноксильных радикалов в зону реакции [4]. Рост макромолекулы лигнина на начальной и последующих стадиях биосинтеза происходит, очевидно, в несколько различных условиях, что обусловлено изменениями физико–химических параметров среды как вследствие собственно лигнификации, так и из-за превращений других компонентов растительной ткани. Не исключено, что существует некая закономерность изменения длин ветвей по мере роста макромолекулы. В работе [9] предложена модель образования и роста хаотически разветвленных макромолекул, которую с точки зрения идеи и исходных предпосылок следует считать наиболее близкой к реальному процессу образования макромолекул лигнина.

В настоящей работе показаны особенности гидродинамического поведения макромолекул лигнина, предложен подход к определению длин ветвлений в терминах теории Когана–Гандельсмана–Будтова [9, 10] из экспериментальных данных и дана количественная оценка разветвленности лигнина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Полимеры

Диоксанлигнин (ДЛА) выделяли из древесины сосны путем обработки опилок смесью диоксан : вода = 9 : 1 в присутствии HCl (0.7%) [11]. Элементный состав: С 63.2%, Н 5.4%, О 31.4%. Основным мономерным звеном ДЛА как типичного хвойного лигнина является 3-метокси-4-окси-фенилпропановая единица. Брутто-формула звена  $C_9H_{7.41}O_{2.80}(OCH_3)_{0.91}$ . По данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  ("Bruker AM-300", ДМСО- $d_6$ ), основными типами межмономерных связей являются  $\beta = 0 - 4$  (хим. сдвиг  $C_\beta$ -атома 87.3 м. д.),  $\beta - \beta$  (54.0 м. д.),  $\beta - 5$  (53.5 м. д.).  $M_w = 13.5 \times 10^3$ , параметр полидисперсности Шульца 2.1, инкремент показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  фракций в диоксане  $0.16 \pm 0.02$ . Лигнин молотой древесины (ЛМД) выделяли по методу Бьеркмана [12] из того же образца древесины, что и ДЛА. Элементный состав: С 61.3%, Н 6.0%, О 32.7%. Брутто формула звена:  $C_9H_{8.89}O_{3.01}(OCH_3)_{0.98}$ . Хим. сдвиг  $C_\beta(\beta - 0 - 4)$  87.5 м. д.,  $C_\beta(\beta - \beta)$  53.9 м. д.,  $C_\beta(\beta - 5)$  53.5 м. д.



## Методы исследования

Фракционирование образцов проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель)-бензол (осадитель). Фракции выделяли методом лиофильной сушки. Коэффициент скоростной седиментации измеряли на ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полiamидной кювете с образованием искусственной границы при  $48 \times 10^3$  об/мин. Концентрация растворов  $(0.1 < c < 0.2) \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Коэффициенты седиментации рассчитывали из построения  $\Delta \ln x - f(\Delta t)$ , где  $x$  – координата максимума седиментограммы (рис. 1). Концентрационная зависимость коэффициента  $S$  для ДЛА в диоксане и ЛМД в ДМСО отсутствует, поэтому полученные при конечных значениях концентрации  $c$  величины  $S$  совпадали с величинами при  $c \rightarrow 0$ . Коэффициенты диффузии определяли с помощью диффузометра Цветкова из зависимостей дисперсии диффузионной границы, образуемой в стеклянной кювете при 25°C при концентрации раствора  $(0.1 < c < 0.2) \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> (рис. 2). Полученные значения  $D$  принимали за экстраполированные к

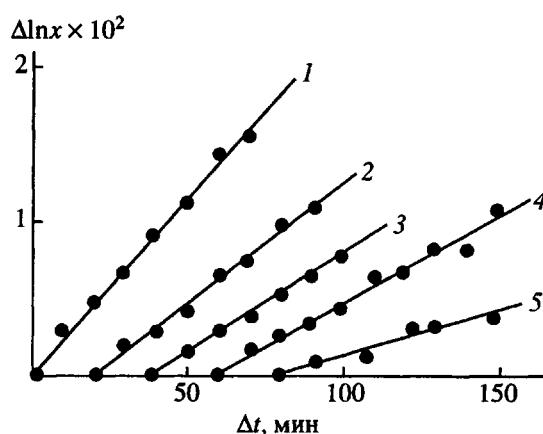


Рис. 1. Зависимость  $\Delta \ln x$  от  $\Delta t$  для фракций диоксанлигнина 2(1), 3(2), 4(3), 5(4) и 6(5) в диоксане.  $c \times 10^2 = 0.100(1); 0.159(2); 0.150(3, 4)$  и  $0.151$  г/см<sup>3</sup> (5).

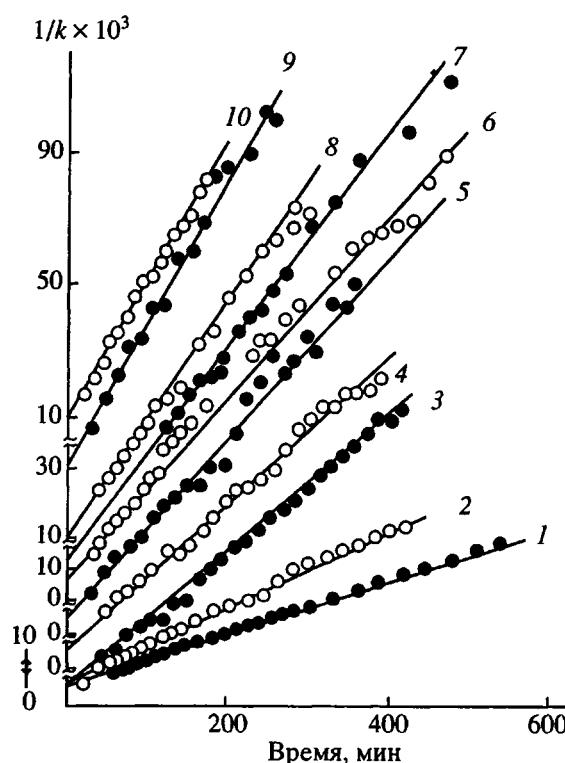


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы ( $1/k = 2\sigma^2$ ) от времени для фракций диоксанлигнина в диоксане. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1.

нулевой концентрации  $D_0$ , поскольку концентрационная зависимость в пределах указанных концентраций образцов отсутствует. Вискозиметрические измерения (рис. 3) проводили при 25°C в вискозиметрах Уббелоде в интервале значений  $\eta_{отн}$   $1.1 < \eta_{отн} < 2.5$  при времени истечения растворителей 75.0 (ДМСО) и 131.2 с (диоксан). Точность регулирования температуры  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ .

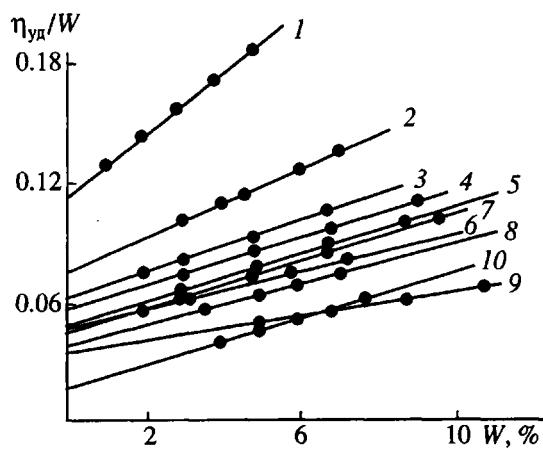


Рис. 3. Зависимость  $\eta_{\text{уд}}/W$  от  $W$  для фракций ДЛА в диоксане. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1.

Растворители ДМСО ( $\rho_0^{25} = 1.09912 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_0^{25} = 2.04 \times 10^{-2} \Pi$ ), диоксан ( $\rho_0^{25} = 1.03196 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_0^{25} = 1.19 \times 10^{-2} \Pi$ ). ММ рассчитывали по формулам  $M_{SD} = S_0 RT / D_0 (1 - \bar{v} \rho_0)$ ,  $M_{D\eta} = k \Phi^{1/3} P^{-1} ([D]^3 [\eta])^{-1}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $(1 - \bar{v} \rho_0)$  – фактор плавучести,  $[D] = D_0 \eta_0 / T$ ,  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  – гидродинамический инвариант Флори–Манделькерна.

Фактор плавучести определяли пикнометрическим методом. Для системы ДЛА–диоксан ( $1 - \bar{v} \rho_0 = 0.264$ , для ЛМД–ДМСО ( $1 - \bar{v} \rho_0 = 0.205$ ). Гидродинамический инвариант рассчитывали по уравнению

$$\Phi^{1/3} P^{-1} = \eta_0 [\eta]^{1/3} S_0 N_A M_{SD}^{-2/3} (1 - \bar{v} \rho_0)^{-1}.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены гидродинамические характеристики фракций ДЛА  $S_0$ ,  $[\eta]$ ,  $D_0$ , которые были проанализированы с помощью ме-

тода наименьших квадратов по уравнениям Марка–Куна–Хаувинка ( $c_i = K_i M^{b_i}$ , где  $c_i = [\eta]$ , или  $D_0$ , или  $S_0$ ). Соответствующие значения параметров  $K_i$  и  $b_i$  приведены в табл. 2. Полимер характеризуется сравнительно низкими значениями  $[\eta]$  и  $b_\eta$  ( $b_\eta = 0.24 - 0.28$ ). Как известно, величина  $b_\eta$  в значительной степени определяется особенностями топологической структуры полимера и природой растворителя. Для разветвленных макромолекул теоретическое значение  $b_\eta = 0.25$  ( $\theta$ -растворитель) или несколько больше в зависимости от термодинамического качества растворителя [13]. Разумно предположить, что ДЛА – разветвленный полимер. Сведения о влиянии качества растворителей на гидро- и термодинамические свойства лигнинов практически отсутствуют; в данном случае следует иметь в виду, что коэффициент набухания Флори  $\alpha$  близок к единице ( $<1.05$ ) [14]. Другой образец лигнина (ЛМД) по гидродинамическому поведению аналогичен ДЛА ( $b_\eta = 0.25 - 0.28$ ;  $b_D = -0.43$ ,  $b_S = 0.57$ ). Анализ значений параметров  $K_i$  и  $b_i$  по известным соотношениям свидетельствует об эквивалентности размеров макромолекул ДЛА (это справедливо и по отношению к ЛМД) в явлениях поступательного и вращательного трения. В зависимости от предыстории, происхождения и способа извлечения лигнинов из растительной ткани, гидродинамические свойства макромолекул могут различаться, иногда значительно, однако детальное обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной работы.

Как известно [8], для линейных гауссовых макромолекул теоретическая величина параметра Флори–Манделькерна  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  составляет  $2.7 \times 10^6$ . Фракции ДЛА характеризуются пониженным (в среднем на 22%) значением  $\Phi^{1/3} P^{-1}$ , что подтверждает обоснованность отнесения этого образца лигнина к разветвленным полимерам. Для количественной характеристики разветвленности полимеров по гидродинамическим данным применяется обычно соотношение  $g_\eta = [\eta]_p / [\eta]_l$ .

Таблица 1. Гидродинамические характеристики фракций ДЛА в диоксане

Фракция, N	$[\eta] \times 10^2$ , дл/г	$D_0 \times 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$S_0 \times 10^{13}$ , с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_D \times 10^{-3}$	$(\Phi^{1/3} P^{-1}) \times 10^6$
1	11.0	3.1	–	–	108.1	–
2	7.3	5.6	1.5	25.0	27.6	2.1
3	6.1	8.1	1.0	11.6	10.9	2.2
4	5.6	8.9	0.9	9.5	9.0	2.3
5	4.8	10.5	0.75	6.7	6.4	2.2
6	4.7	11.1	0.4	3.4	5.5	1.8
7	4.6	11.9	0.55	4.3	4.6	2.1
8	3.9	14.3	–	–	3.1	–
9	3.3	16.9	–	–	2.2	–
10	1.9	16.8	–	–	3.9	–
Нефракционированный образец	5.1	8.9	–	–	14.0	–

Поскольку речь идет о природном полимере, когда линейный аналог естественным образом отсутствует<sup>1</sup>, для нахождения  $[\eta]_l$  может быть использован подход [15], апробированный для лигниновых полимеров различного происхождения. В рамках этого подхода характеристическую вязкость линейного аналога лигнина  $[\eta]_l$  было предложено определять по уравнению  $[\eta]_l = K_\theta M^{1/2}$ , где  $K_\theta$  – параметр, характеризующий невозмущенные размеры и определяемый экстраполяцией вискозиметрических данных при  $M = 0$ .

На рис. 4 представлены экспериментальные данные для ДЛА в диоксане и ДМСО в координатах уравнений Штокмайера–Фиксмана–Бурхарда, Богданецки и Флори–Фокса–Шеффгена. Как известно, различные уравнения приводят к хотя и близким, но не совпадающим величинам параметров, поэтому в данной работе величины  $K_\theta$ , указанные в табл. 3, представляют собой среднегарифмические значения  $K_\theta$ , по которым рассчитывали  $g_\eta$ -фактор. Для системы ДЛА–ДМСО, строго говоря, линейность зависимостей при  $M \rightarrow 0$  нарушается. В соответствии с логикой применяемых уравнений положительные отклонения связаны с относительным увеличением размеров молекул. Для олигомерных фракций подобные явления наблюдаются нередко. Наиболее вероятной их причиной, по мнению авторов работы [16], может быть взаимодействие концевых функциональных групп с молекулами растворителя. Необходимо отметить, что лигнин характеризуется определенным постоянством значений  $K_\theta$  для различных пар лигнин–растворитель: ДЛА(ель)–диоксан  $1.17 \times 10^{-3}$  дл/г [17], ЛМД(ель)–пиридин  $1.1 \times 10^{-3}$  дл/г [18], ДЛА(сосна)–(ДМСО–Н<sub>2</sub>O)  $0.94 \times 10^{-3}$  и  $1.20 \times 10^{-3}$  дл/г [7]. Следуя работе [19], принимаем  $g_\eta = g^\varepsilon$ , где  $g$  – геометрический фактор разветвленности, а  $\varepsilon = 1$ , что дает возможность сопоставления экспериментальных данных разных авторов и анализа их с точки зрения различных теорий разветвленных полимеров.

На рис. 5 представлены зависимости  $g$ -фактора от ММ образцов. Характер полученных зависимостей позволяет утверждать, что при достижении некоторого значения ММ дальнейший рост макромолекулы и соответственно рост числа боковых ветвей не приводит к заметному уменьшению фактора разветвленности. Согласно теории Когана–Гандельсмана–Будтова, такая ситуация возможна в тех случаях, когда в процессе полимеризации длины ветвей, вырастающие в

<sup>1</sup> Методом end-wise-полимеризации *in vitro* нами синтезирована полимерная модель лигнина, гидродинамические свойства которой свидетельствуют о линейности макромолекул  $b_\eta = 0.8 - 1.0$ ;  $b_D = -0.58$ ;  $b_S = 0.45$ ;  $\Phi^{1/3} P^{-1} = 2.7 \times 10^6$ . Однако по молекулярному строению цепи биосинтетический и природный лигнин заметно отличаются.

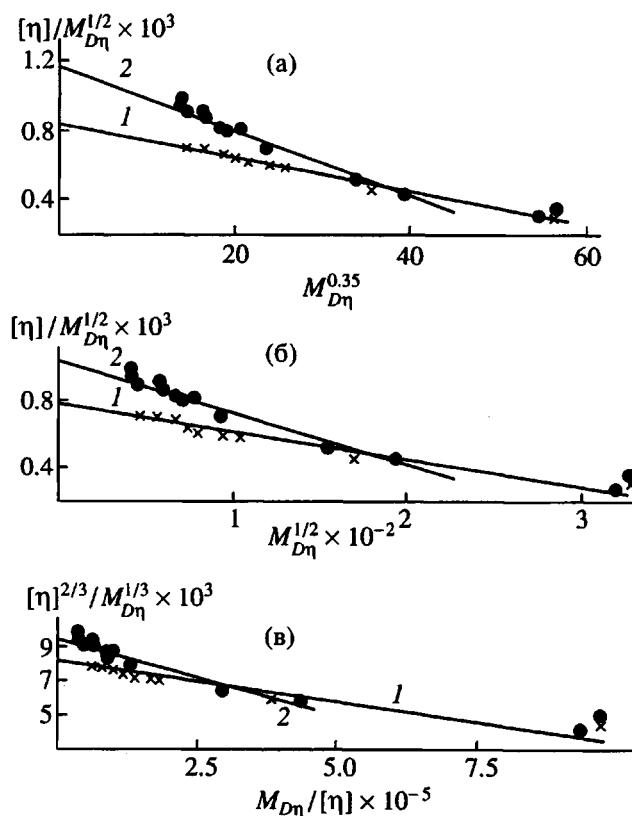


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]/M_{D\eta}^{1/2}$  от  $M_{D\eta}^{0.35}$  (а),  $[\eta]/M_{D\eta}^{1/2}$  от  $M_{D\eta}^{1/2}$  (б),  $[\eta]^{2/3}/M_{D\eta}^{1/3}$  от  $M_{D\eta}/[\eta]$  (в) для образца ДЛА в диоксане (1) и в ДМСО (2).

разные моменты времени, неодинаковы, точнее убывают по ходу реакции. Ключевым параметром модели Когана–Гандельсмана–Будтова

Таблица 2. Параметры уравнений типа Марка–Куна–Хаувинка для ДЛА в диоксане

Характеристика	$b_i \pm \Delta b_i$	$K_i$
$[\eta] - M_{SD}$	$0.24 \pm 0.03$	$6.5 \times 10^{-3}$
$[\eta] - M_{D\eta}$	$0.28 \pm 0.01$	$4.2 \times 10^{-3}$
$D_0 - M_{D\eta}$	$-0.43 \pm 0.01$	$4.4 \times 10^{-5}$
$S_0 - M_{SD}$	$0.65 \pm 0.06$	$2.2 \times 10^{-16}$
$D_0 - M_{SD}$	$-0.35 \pm 0.04$	$2.2 \times 10^{-5}$

Таблица 3. Значение структурных параметров  $K_\theta$  и  $a$  препаратов лигнина

Лигнин	Растворитель	$K_\theta \times 10^3$ , дл/г	$a$
ДЛА	Диоксан	0.90	0.77
	ДМСО	1.13	0.83
ЛМД	θ-растворитель [20]	1.18	0.73
	ДМСО	1.19	0.85

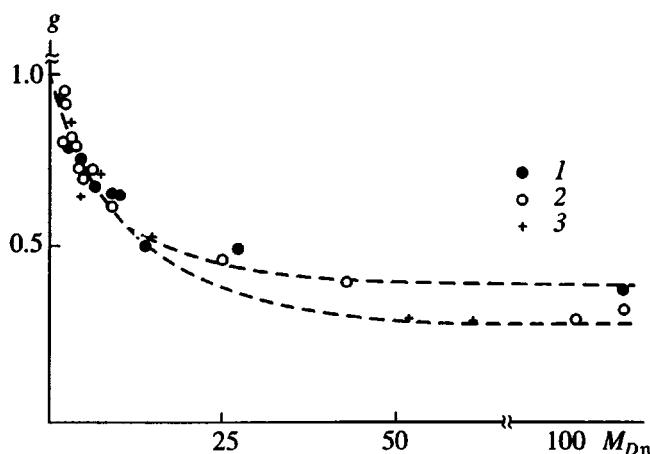


Рис. 5. Зависимость  $g$ -фактора от ММ для образцов ДЛА (1, 2) и ЛМД (3). Растворитель диоксан (1) и ДМСО (2, 3).

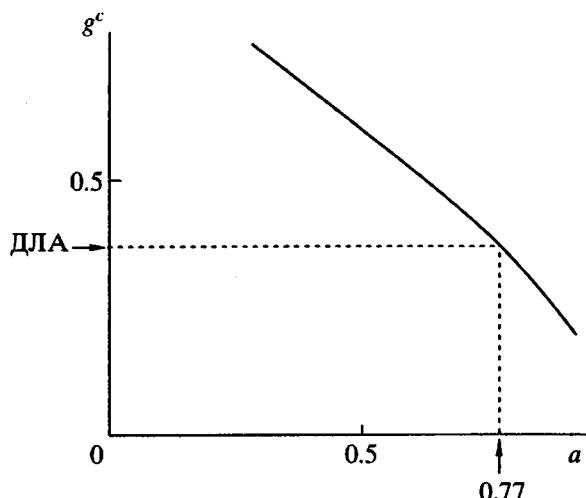


Рис. 6. Теоретическая зависимость предельного значения фактора разветвленности  $g^c$  от параметра  $a$  модели Когана–Гандельсмана–Будтова. Нахождение  $a$  для образца ДЛА.

(уравнение (15) в работе [9]) является параметр  $a$ , количественно характеризующий закономерность изменения длины ветвей в зависимости от порядкового номера ветви. Следует отметить, что использование модели Когана–Гандельсмана–Будтова для исследования разветвленности реальных полимеров затруднено в связи с отсутствием метода экспериментального определения этого параметра. Нами предлагается достаточно простой вариант определения значения параметра  $a$  и, следовательно, количества ветвей в хаотически разветвленной макромолекуле из данных гидродинамического эксперимента.

Среднеквадратичный радиус инерции хаотически разветвленной макромолекулы в  $\theta$ -условиях

определяется, согласно модели Когана–Гандельсмана–Будтова [9], следующим уравнением:

$$[\langle \bar{R}^2 \rangle_n]^{1/2} = 1/6 \sum_{j=1}^n l_j C_j,$$

где  $l_j$  – длина  $j$ -ветви;  $C_j = l_j/L_j$ ,  $L_j$  – длина макромолекулы с учетом длины боковых ветвей.

Если длина ветвей изменяется в соответствии с выражением

$$l_j = a^j l_0,$$

то

$$C_j = a^j(a-1)/(a^j-1).$$

Для нахождения  $g$ -фактора макромолекулы необходимо соотнести среднеквадратичный радиус инерции разветвленной цепи и линейного аналога при одной и той же ММ [10].

Среднеквадратичный радиус инерции разветвленной макромолекулы определяется выражением

$$[\langle \bar{R}^2 \rangle_n]^{1/2} = l_0(a-1)/6 \left[ \sum_{j=1}^n a^{2j} / (a^j - 1) \right].$$

Для линейной макромолекулы  $C_j = \text{const} = a$ . Поэтому

$$[\langle \bar{R}^2 \rangle_n]^{1/2} = al_0/6 [(a^{n+1} - a) / (a - 1)].$$

Таким образом, окончательно получаем

$$\bar{g}_n = (a-1)/a + (a-1)^2/[a^2(a^n-1)] \times \times \{n + \sum_{j=1}^n 1/(a^j-1)\}. \quad (1)$$

Расчеты по соотношению (1) показывают, что с увеличением числа ветвей  $j$  при  $a = \text{const}$  ( $0 < a < 1$ )  $g$ -фактор стремится к некоторому постоянному значению (обозначим  $g^c$ )<sup>2</sup>. Чем меньше при прочих равных параметрах  $a$ , тем выше величина  $g^c$  и при меньших значениях  $j$  функция  $g = f(j)$  выходит на плато. Зависимости между параметрами  $a$  и  $g^c$  показана на рис. 6. Таким образом, определение параметров разветвленности макромолекул реального полимера, если их рост происходит в соответствии с закономерностями теории Когана–Гандельсмана–Будтова, включает: изучение зависимости  $g$ -фактора фракций от ММ, установление значения  $g^c$  и нахождение численного значения параметра  $a$  соотношения (1) по зависимости  $g^c = f(a)$ .

Значение параметра  $a$  зависит от выбора растворителя (табл. 3), хотя физический смысл этого

<sup>2</sup> Следует иметь в виду существование функции распределения по размерам при заданной ММ макромолекулы, что означает и существование функции распределения по  $g$ -фактору при заданных  $a$  и  $j$ .

явления не вполне ясен, учитывая сложный характер зависимостей между эффектами исключенного объема и степенью разветвленности. В табл. 4 представлены результаты определения числа узлов ветвления и плотность разветвленности  $\rho = n/M$  образца ДЛА (растворитель диоксан) в рамках моделей Когана–Гандельсмана–Будтова и Зимма–Килба. Как уже отмечалось, для оценки разветвленности лигнинов применялась в основном теория Зимма–Килба. Полученные при этом данные показывают, что каждое пятое–второе звено макроцепи [6, 7, 21] должно быть узлом разветвления. В этом заключается противоречие между результатами численных расчетов по модели и самой моделью, поскольку в основе ее лежит условие о выполнимости гауссовой статистики для ветвей и субцепей.

Теория Когана–Гандельсмана–Будтова, как следует из данных табл. 4, дает существенно более низкие значения параметров разветвленности: в пересчете на степень полимеризации плотность разветвленности равна в среднем по фракциям 0.06. Возникает вопрос, насколько реалистично это значение и насколько адекватно модель Когана–Гандельсмана–Будтова описывает топологию относительно слаборазветвленных цепей? Мы попытались проанализировать с позиций этой модели данные работы [22] о гидродинамических свойствах слаборазветвленных полифенилхинаксолинов с заданной плотностью узлов (0.0067 - 0.04), условия синтеза которых (рост макромолекулы лимитируется диффузионными процессами, изменение физико–химических условий в ходе реакции) в первом приближении можно считать соответствующими указанной модели.

На рис. 7 представлена экспериментальная зависимость (точки)  $g$ -фактора от числа узлов  $n$  для фракций полифенилхинаксолина со степенью разветвления 0.04 в плохом растворителе (*N*-метилпирролидон). Предлагаемым способом нашли  $a = 0.73$  ( $g^c = 0.41$ ) и построили теоретическую зависимость  $g$ -фактора от числа ветвей  $n$ . Совпадение экспериментальных точек и теоретической кривой достаточно удовлетворительное. Некоторое несоответствие для низкомолекулярных фракций можно объяснить как термодинамическим качеством растворителя, так и тем, что функция распределения по величине  $g$ -фактора при малых  $j$  должна быть особенно широкой [10]. Следует подчеркнуть, что теории статистически разветвленных цепей [23, 24], как отмечают авторы работы [22], не позволяют даже качественно оценить характер разветвленности полифенилхинаксолинов с малыми степенями разветвлений.

Таблица 4. Число ветвей и плотность разветвленности ДЛА (диоксан) в соответствии с моделями Когана–Гандельсмана–Будтова и Зимма–Килба\*

$M \times 10^{-3}$	$n$	$\rho \times 10^3$	$n$	$\rho \times 10^3$
	модель Когана–Гандельсмана–Будтова		модель Зимма–Килба	
108.1	—	—	35.0	0.32
27.6	7.5	0.27	16.0	0.58
10.9	4.0	0.36	7.0	0.64
9.0	3.0	0.33	7.0	0.78
6.4	2.5	0.39	6.0	0.93
5.5	2.0	0.36	5.0	0.91
4.6	2.0	0.43	4.0	0.87
3.1	2.0	0.64	4.0	0.97
2.2	1.5	0.68	3.0	1.40
$\bar{\rho} = 0.36 \times 10^{-3}$		$\bar{\rho} = 0.78 \times 10^{-3}$		

\* Для расчета среднего значения  $\rho$  использованы значения  $\rho$ , заключенные в рамки. Для ЛМД (ДМСО) и ДЛА (ДМСО)  $\rho$  составили соответственно 0.34 и  $0.35 \times 10^{-3}$  (модель Когана–Гандельсмана–Будтова).

Таким образом, анализ параметров разветвленности полифенилхинаксолинов в рамках теории Когана–Гандельсмана–Будтова подтверждает, хотя и косвенно, реалистичность полученных

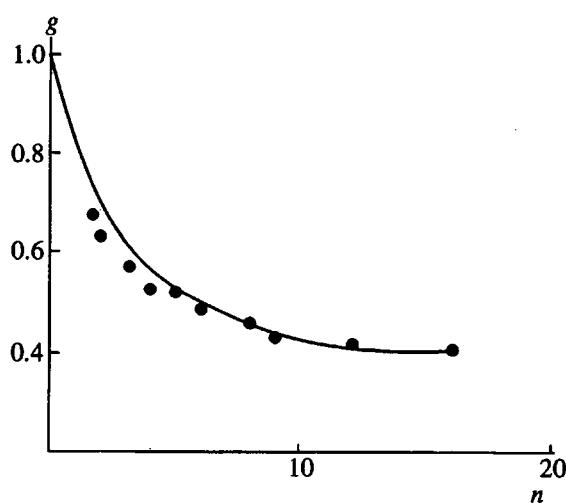


Рис. 7. Теоретическая и экспериментальная зависимость фактора разветвленности  $g$  от числа узлов разветвлений для полифенилхинаксолина. Точки – экспериментальные данные работы [22], линия – расчет по теории Когана–Гандельсмана–Будтова.

значений степени разветвленности исследованных образцов лигнина. Полученные нами данные о сравнительно низкой разветвленности лигнинов согласуются с гипотезой [4] о топологической структуре end-wise-лигнинов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dean J.E.D., Eriksson K.E.L.* // Holzforschung. 1992. B. 46. № 2. S. 135.
2. *Castillo F.J., Greppin H.* // Physiol. Plant. 1986. V. 68. P. 201.
3. *Loewus F.A., Loewus M.W.* // CRC Crit. Rev. Plant. Sci. 1987. V. 5. P. 101.
4. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. Сарканена К.В., Людвига К.Х. М.: Лесная пром-сть, 1975.
5. *Pla F., Robert A.* // Cell. Chem. Technol. 1974. V. 8. № 1. P. 11.
6. *Гравитис Я.А., Столдоре И.А.* // Химия древесины. 1977. № 2. С. 10.
7. *Карманов А.П., Давыдов В.Д., Богомолов Б.Д.* // Химия древесины. 1981. № 4. С. 50.
8. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
9. *Коган С.И., Гандельсман М.И., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 418.
10. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. Санкт-Петербург: Наука, 1992.
11. *Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E.* // Can. J. Chem. 1959. V. 37. № 2. P. 1241.
12. *Bjorkman A.* // Svensk Papperstidn. 1956. V. 59. P. 477.
13. *Flory P.* // Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell, Univ. Press, 1953.
14. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Давыдов В.Д., Демин В.А.* // Химия древесины. 1991. № 1. С. 69.
15. *Gupta P.R., Goring D.A.J.* // Can. J. Chgem. 1960. V. 38. № 2. P. 270.
16. *Шаболдин В.П., Червин В.Г., Крашенинников А.И., Демишиев В.Н.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 1. С. 160.
17. *Pla F., Froment P., Mouttet B., Robert A.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 3. S. 127.
18. Алексеев А.Д., Резников В.М., Богомолов Б.Д., Соколов О.М. // Химия древесины. 1971. № 7. С. 31.
19. Домарева Н.М., Коган С.И., Тумаркин Н.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 384.
20. *Pla F., Robert A.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 4. S. 213.
21. *Pla F., Robert A.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 1. S. 37.
22. Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Тимофеева Г.И., Кроян С.А., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Рабах X., Шульц Г., Гнаук Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1868.
23. *Zimm B.H., Kilb R.W.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. № 1. P. 19.
24. *Kurata M., Fukatsu M.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 9. P. 2941.

## Hydrodynamic Properties and Branching of Lignin Macromolecules

A. P. Karmanov\*, V. Yu. Belyaev\*, and Yu. B. Monakov\*\*

\*Komi Research Center, Russian Academy of Sciences, ul. Kommunisticheskaya 26, Syktyvkar, 167010 Russia

\*\*Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

**Abstract** – Velocity sedimentation, translational diffusion, and viscometry were used to examine hydrodynamic properties of dilute lignin solutions. Parameters of the Mark–Kuhn–Houwink equations and the hydrodynamic invariant  $\Phi^{1/3}P^{-1}$  were determined. Lignin was demonstrated to be a randomly branched polymer. The *g*-factor, characterizing branching, was calculated for different fractions. The plot of the *g*-factor as a function of the number of branches was calculated according to the Kogan–Gandel'sman–Budtov theory of the growth of randomly branched macromolecules. A method for experimental determination of the parameter describing the variation of the length of branches on the basis of hydrodynamic data was suggested. The degree of branching of lignin was assessed within the frameworks of different theories.