ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 2, с. 306–314

УДК 541.64:539.2

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИОКСАНЛИГНИНА ЕЛИ

© 2008 г. Н. И. Афанасьев, А. В. Фесенко, А. П. Вишнякова, А. Н. Чайников

Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук
163061 Архангельск, Набережная Северной Двины, 23

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.
Принята в печать 29.08.2007 г.

Шестиступенчатой экстракцией диоксаном еловых опилок выделены образцы диоксанлигнина ели, определены их макромолекулярные характеристики, исследованы гидродинамические свойства полученных фракций. Дана характеристика конформационных свойств и топологической структуры диоксанлигнина. Обоснована гетерогенность диоксанлигнина ели, выделенного на последовательных стадиях органосольвентной делигнификации, подтверждаемая непостоянством гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина и отклонением от прямолинейности логарифмической зависимости коэффициента диффузии от ММ. Предполагается, что макромолекулы диоксанлигнина при $M_w < 2 \times 10^4$ существуют в виде разветвленных полимеров, а при $M_w > 2 \times 10^4$ образуется сшитая структура.

Современные представления о топологической структуре и конформации макромолекул полимеров основываются на изучении гидродинамического поведения этих соединений в растворах.

Лигнин – биополимер с нерегулярной химической структурой, с широким набором различных первичных микроструктурных элементов, входящий в состав почти всех высших наземных растений. Учитывая то, что выделение лигнина невозможно провести без нарушения химической структуры его макромолекул in situ, необходим тщательный выбор методов выделения лигнина из древесины для дальнейших исследований. Известно, что предложенные в 60–70-х годах методы выделения диоксанлигнина, лигнина молотой древесины и других позволяют получить препараты, малоизмененные с химической точки зрения. Применение указанных методов оправдано при изучении химического и функционального состава. Однако при исследовании макромолекулярных свойств лигнина основным недостатком существующих приемов является низкая степень выделения лигнина из древесины. На наш взгляд, изучение гидродинамических свойств, конформаций и топологической структуры лигнинов следует проводить на образцах лигнина, выделенных из древесины с выходом не менее 70%. В связи с этим цель настоящей работы – исследование макромолекулярных свойств лигнинов, выделенных на последовательных стадиях делигнификации в системе диоксан–вода.

E-mail: lignin@arh.ru (Афанасьев Николай Иванович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения диоксанлигнина ели (ДЛ) применяли метод последовательных экстракций [1]. Шестиступенчатую варку еловых опилок, предварительно проэкстрагированных серным эфиром, проводили в смеси диоксан–вода (9 : 1) в присутствии соляной кислоты (0.7%). Содержание метоксильных групп ДЛ определяли по методике [2]. Выделенные образцы ДЛ охарактеризованы по ММР методом ГПХ на стеклянной колонке диаметром 0.01 м и высотой слоя геля 0.4 м. Гель – сефадекс G-75, элюент ДМСО [3]. Величину M_w образцов ДЛ определяли методом неустановившегося равновесия на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180, используя оптику Филпота–Свенссона [3]. Вязкость препаратов диоксанлигнина измеряли в вискозиметре Оствальда: диаметр капилляра 0.56 мм, температура 25 ± ± 0.05°C, интервал значений относительной вязкости $\eta_{отн}$ = 1.1–2.5. Характеристическую вязкость и константы Хаггинса находили из уравнения Хаггинса $\eta_{уд/c} = [\eta] + k_X[\eta]^2 c$.

Коэффициенты трансляционной диффузии и гидродинамические размеры молекул образцов диоксанлигнина ели определяли методом лазерной корреляционной спектроскопии на установке, созданной в Петербургском институте ядерной физики. В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер мощностью 50 мВт [4]. Основной вклад в спектр квазиупругого рассеяния света в растворах полимеров вносит трансляционное движение молекул, поэтому коэффициент трансляционной диффузии измеряли непосредственно по диффузному расширению спектра. Спектр флуктуаций фототока $I(\omega)$ для монодисперсных рассеивающих частиц представляет собой кривую Лоренца

$$I(\omega) = A\Gamma/(\Gamma^2 + \omega^2),$$

где A – амплитуда, $\Gamma = D_т\mathbf{q}^2$ – полуширина спектра, $D_т$ – коэффициент трансляционной диффузии, $\mathbf{q}$ – волновой вектор ($\mathbf{q} = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$).

Измеряя полуширину спектра Г, можно вычислить $D_т$, а используя формулу Эйнштейна–Стокса, – гидродинамический радиус макромолекул

$$R_h = kT/6\pi\eta D_т$$

Здесь k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость раствора. Для определения ММ и гидродинамических характеристик в качестве растворителя использовали диоксан.

Фракционирование выделенных органосольвентной делигнификацией препаратов ДЛ-1–ДЛ-5 осуществляли методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель)–бензол (осадитель). Получили по семь–восемь фракций каждого препарата. Седиментационный и диффузионный анализ фракционированных образцов проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180. Коэффициент диффузии определяли при скорости вращения ротора 4000 об/мин в двухсекторной кювете, позволяющей получить искусственную границу раствор–растворитель. Математическая обработка градиентных кривых проводилась по методу моментов [5]. По экспериментально найденным значениям коэффициентов диффузии по уравнению Эйнштейна–Стокса рассчитывали значения гидродинамического радиуса R_h и радиуса инерции $R_g = R_h/1.27$ [6] макромолекул фракций ДЛ, а также значения

Рис. 1. Гель-хроматограммы образцов ДЛ-1–ДЛ-6 (*1–6* соответственно), выделенных на последовательных стадиях органосольвентной делигнификациии. $\lambda = 280$ нм.

гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина $A_0 = = D\eta_0([\eta]M)^{1/3}/T$ [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лигнин синтезируется растениями из трех основных структурных единиц. Это гваяцилпропановые, сирингилпропановые и *n*-кумаровые мономерные звенья. Данный биополимер по своей структуре отличается как от синтетических, так и от известных природных полимеров. Это вызвано многовариантностью связей между мономерными звеньями, а также его биологическим происхождением. Функциональность структурных единиц лигнина колеблется от двух до четырех. Таким образом, теоретически возможно образование и разветвленных цепей, и полимеров сетчатой структуры. Следует подчеркнуть, что средняя ММ препаратов ДЛ, которым уделяется большое внимание в литературе [8], как правило, не превышает 2×10^4.

Шестиступенчатой экстракцией еловых опилок диоксаном нами выделено 67% лигнина от содержащегося в древесине ели. Условия выделения препаратов диоксанлигнина приведены в табл. 1.

Анализ полимолекулярного состава извлеченных из древесины препаратов лигнина методом ГПХ показал, что образцы имеют полидисперсный характер ММР (рис. 1). В составе ДЛ содержатся макромолекулы, не разделяющиеся на данной марке геля – сефадекс G-75, пределы фракционирования которого лежат в интервале M = (1–

Таблица 1. Условия получения образцов диоксанлигнина ели, содержание метоксильных групп, макромолекулярные характеристики полимеров

Образец	Обработка, мин	Растворенный лигнин*, %	$-CH_3$, %	$M_w \times 10^{-4}$	[η], см³/г	k_X	$D \times 10^7$, см²/с	A_2, см³ моль/г²	R_g, нм	R_h, нм	α	R_θ, нм
ДЛ-1	60	10.8/10.8	14.2	1.0	5.7	0.96	6.7	0	2.1	2.7	1.00	2.1
ДЛ-2	90	13.5/24.3	14.7	2.0	6.6	0.48	5.4	0	2.7	3.4	1.00	2.7
ДЛ-3	120	9.7/34.0	14.6	3.3	7.2	0.32	4.2	1.3×10^{-6}	3.4	4.3	1.01	3.4
ДЛ-4	210	21.0/55.0	14.7	5.3	7.9	0.13	3.8	5.8×10^{-6}	3.8	4.8	1.02	3.6
ДЛ-5	300	10.2/65.2	14.7	7.1	8.5	0.11	3.6	8.0×10^{-6}	3.9	5.0	1.03	3.6
ДЛ-6	420	1.8/67.0	13.7	8.0	8.7	0.13	3.5	8.8×10^{-6}	4.0	5.1	1.04	3.7

* В числителе – растворенный из древесного остатка лигнин на данной стадии, в знаменателе – всего с начала делигнификации.

40) × 10³ [9]. Это высокомолекулярные фрагменты, коэффициент распределения K_d которых меньше нуля, и низкомолекулярные, величина K_d которых больше единицы.

Для изучения макромолекулярных и гидродинамических свойств были использованы классические физико-химические методы исследования высокомолекулярных соединений. Применение растворителя диоксана оправдано тем, что объемные эффекты, связанные с термодинамическим качеством, незначительны (α = 1.05), следовательно, гидродинамические измерения проводились в условиях, близких к θ-условиям [10]. Седиментационный анализ препаратов ДЛ включал исследование скоростной и концентрационной зависимостей "кажущихся" молекулярных масс $M_{каж}$, полученных методом неустановившегося равновесия. При определении молекулярной массы ДЛ установлено, что зависимость $M_{каж}$ от скорости вращения ротора n имеет экспоненциальный характер. Это, очевидно, вызвано полидисперсностью исследуемых образцов. Сложный характер скоростных зависимостей объясняется еще и тем, что в слабом центробежном поле для лигнинов не соблюдается основное условие метода Арчибальда: S/D = const. В результате седиментационного анализа было установлено, что отношение S/D не изменяется в течение эксперимента только при n, превышающих 20000 об/мин. В интервале n = 20000–55000 об/мин зависимость $M_{каж} = f(n)$ с достаточной достоверностью описывается полиномом первой степени. Концентрационную зависимость $M_{каж}$ для препаратов ДЛ, выделенных на последовательных стадиях делигнификации, изучали в диапазоне концентрации лигнина в растворе 0.0025–0.007 г/см³. Учитывая отсутствие зависимости ММ лигнина от его концентрации в растворе, экстраполяцию $M_{каж}$ проводили только по скоростной зависимости и, таким образом, получали истинные значения M_w препаратов ДЛ (табл. 1).

Эксперименты по определению коэффициентов диффузии D и гидродинамических радиусов R_h методом лазерной корреляционной спектроскопии показали, что для образцов ДЛ первых двух стадий диоксановой делигнификации отсутствует концентрационная зависимость указанных параметров, однако начиная с третьей стадии эта зависимость становится очевидной. Найденные на основе данных по светорассеянию значения второго вириального коэффициента A_2 показывают, что термодинамическое качество диоксана по отношению к диоксанлигнину, выделенному на последующих стадиях делигнификации, несколько улучшается. О том же свидетельствует и факт уменьшения вискозиметрической константы Хаггинса k_X (табл. 1). Вместе с тем параметр набухания α, не превышающий значение 1.05, позволяет судить о незначительном влиянии растворителя на размеры макромолекул диоксанлигнина. Тем не менее, факт различия термодинамического качества диоксана по отношению к данным образцам ДЛ зафиксирован, что дает основание сделать предположение о неоднородности химического строения исследуемых препаратов лигнина.

Обнаруженный характер изменения макромолекулярных характеристик препаратов ДЛ, выделенных на разных стадиях делигнификации, может быть следствием совокупного влияния целого ряда различных факторов. Это, во-первых, строение лигнина в древесине: увеличение ММ и

гидродинамического размера макромолекулярных образований, переходящих в раствор по мере протекания делигнификации, может происходить или вследствие статистического характера деструкции сетки лигнина [11], или вследствие существования лигнина в древесине в виде высокомолекулярной и низкомолекулярной составляющих. Во-вторых, изменение системы пор в древесине в процессе делигнификации [12]: при деструкции древесной матрицы повышается пористость древесины и, как следствие, увеличиваются критические размеры фрагментов лигнина, способных диффундировать из клеточной стенки в раствор. В-третьих, изменение термодинамического качества делигнифицирующего реагента по отношению к лигнину: низкомолекулярные фрагменты растворяются легче, чем высокомолекулярные, что и приводит к переходу последних в раствор на более поздних стадиях.

Из табл. 1 видно, что изменение всех полученных экспериментально параметров ДЛ, выделенного на последовательных стадиях делигнификации, происходит неравномерно. После удаления из древесного остатка 55% лигнина интенсивность изменения гидродинамического радиуса уменьшается. Это обусловлено тем, что в процессе делигнификации, вследствие увеличения разветвленности макромолекул, переходящих в раствор, повышается их компактность. Снижение величины отношения квадрата радиуса инерции к ММ (рис. 2) подтверждает рост макромолекулярной разветвленности лигнина, извлеченного из древесины последовательной делигнификацией [7]. Из рис. 2 видно, что наиболее однородными по структуре являются макромолекулы лигнина, переходящие в раствор в средней стадии процесса делигнификации.

О конформации и топологической структуре макромолекул полимера можно судить, изучив гидродинамические свойства его фракций разной ММ. Применяя метод дробного осаждения, препараты ДЛ-1–ДЛ-5 были расфракционированы. Получено по семь–восемь образцов каждого препарата, причем первые (наиболее высокомолекулярные фракции) были не растворимы в диоксане. Гель-хроматографический анализ показал, что метод дробного осаждения дает возможность получить фракции диоксанлигнина, различающиеся по ММ, но не позволяет получить гомогенные образцы. Объяснить это можно разветвленностью макромолекул диоксанлигнина. Фракционирование идет одновременно как по ММ, так и по степени разветвленности [7].

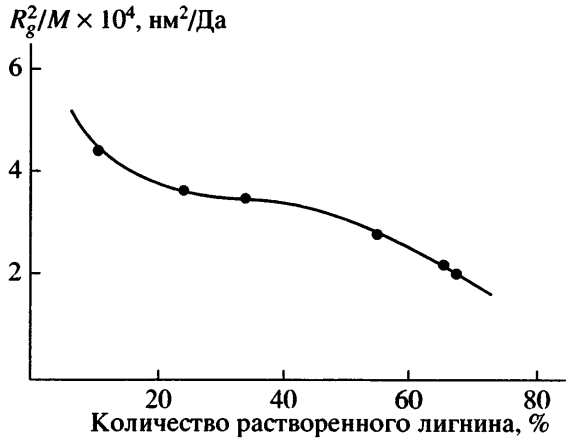

Рис. 2. Изменение отношения квадрата радиуса инерции к ММ диоксанлигнина от количества растворенного лигнина.

Седиментационный анализ полученных фракций проводили аналогично седиментационному анализу препаратов ДЛ-1–ДЛ-6. Исследовали концентрационную и скоростную зависимости ММ. За истинную ММ принимали значение при $n \longrightarrow 0$. Диффузионный анализ фракций, полученных дробным осаждением из препаратов ДЛ-1–ДЛ-5, осуществляли на ультрацентрифуге МОМ-3180. Исследовали зависимость коэффициента диффузии от концентрации лигнина в пределах 0.005–0.01 г/см^3. Для фракций диоксанлигнина ели концентрационная зависимость существует, и она наиболее существенна для низкомолекулярных фракций. Истинное значение коэффициента диффузии D_0 находили экстраполяцией к нулевой концентрации. Используя полученные экспериментально M_w, характеристическую вязкость и коэффициенты поступательной диффузии, рассчитали гидродинамический радиус R_h и радиус инерции R_g макромолекул лигнина, а также величину гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина A_0. Макромолекулярные и гидродинамические характеристики фракций диоксанлигнина приведены в табл. 2.

Одним из вопросов, возникающих при анализе макромолекулярных и гидродинамических свойств полимера, является вопрос о соблюдении принципа масштабной инвариантности для фракций данного полимера. Обоснованием полимер-

Таблица 2. Гидродинамические и макромолекулярные характеристики фракций ДЛ в диоксане

Образец	Фракция, №	$M_w \times 10^{-3}$	[η], см^3/г	k_X	$D_0 \times 10^7$, см^2/с	R_h, нм	R_g, нм	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/град моль$^{1/3}$
ДЛ-1	2	23.0	7.6	0.23	5.2	3.2	2.5	2.80
	3	8.5	6.4	0.27	6.9	2.4	1.9	2.52
	4	5.5	6.0	0.27	7.9	2.1	1.6	2.41
	5	3.5	5.8	0.14	8.6	1.9	1.5	2.27
	6	2.5	5.6	0.24	9.2	1.8	1.4	2.20
	7	2.0	5.2	0.23	10.0	1.6	1.3	2.03
ДЛ-2	2	31.5	7.7	0.60	3.4	4.8	3.8	2.05
	3	22.5	7.4	0.29	5.4	3.0	2.4	2.85
	4	14.0	7.1	0.27	6.4	2.6	2.0	2.85
	5	9.0	6.5	0.29	6.8	2.4	1.9	2.54
	6	6.5	6.1	0.2	7.4	2.2	1.7	2.42
	7	2.0	5.6	0.11	9.8	1.7	1.3	2.14
ДЛ-3	2	48.0	8.3	0.81	2.6	6.3	5.0	1.84
	3	27.5	7.7	0.68	4.1	4.0	3.2	2.34
	4	16.0	7.5	0.34	5.4	3.0	2.4	2.56
	5	8.5	7.4	0.29	6.9	2.4	1.9	2.64
	6	6.5	7.0	0.23	7.4	2.2	1.8	2.54
	7	4.5	6.8	0.14	8.1	2.0	1.6	2.45
	8	2.0	5.3	0.21	9.8	1.7	1.3	2.04
ДЛ-4	2	81.0	8.7	1.11	2.0	8.2	6.4	1.71
	3	47.0	8.4	0.43	2.9	5.7	4.5	2.04
	4	24.0	8.2	0.42	5.2	3.2	2.5	2.91
	5	12.5	7.2	0.38	6.3	2.6	2.1	2.69
	6	11.0	7.0	0.32	6.4	2.6	2.0	2.65
	7	7.0	6.8	0.28	7.3	2.2	1.8	2.52
	8	2.0	5.6	0.30	10.4	1.6	1.2	2.23
ДЛ-5	3	53.5	8.6	1.38	2.7	6.1	4.8	2.01
	4	22.0	8.1	1.06	5.4	3.0	2.4	2.93
	5	19.5	7.9	0.84	6.0	2.7	2.2	3.10
	6	11.5	7.0	0.73	6.4	2.6	2.0	2.67
	7	2.5	5.6	0.74	10.0	1.6	1.3	2.24

гомологичности в первую очередь является тот факт, что зависимости характеристической вязкости и коэффициента диффузии от ММ в логарифмических координатах аппроксимируются уравнением прямой. На рис. 3 представлены такие зависимости, а в табл. 3 – параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для препаратов диоксанлигнина ели, выделенных последовательной делигнификацией. Анализируя табл. 3, можно сделать следующий вывод: не для всех препаратов диоксанлигнина соблюдается корреляционное соотношение между скейлинговыми характеристиками уравнения Марка–Куна–Хаувинка $-b = (a + 1)/3$, характеризующее эквивалентность размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения. Подтверждением этого служит явный перелом зависимости, представленной на рис. 3б. Равенство $-b = (a + 1)/3$ выполняется тогда, когда гидродинамический инвариант Цветкова–Кленина A_0 сохраняет постоянное значение в рассматриваемом ряду полимергомологов [7]. В нашем случае зависимость A_0 от молекулярной массы ДЛ с изменением последней возрастает, приближаясь к значению, соот-

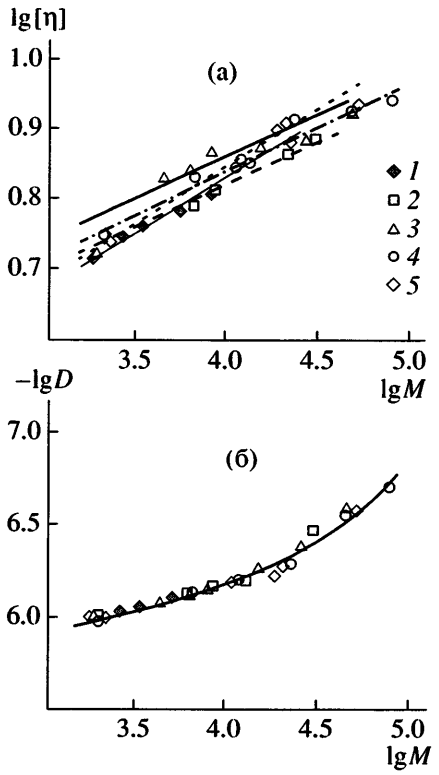

Рис. 3. Логарифмические зависимости характеристической вязкости (а) и коэффициента диффузии (б) от ММ образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (*1–5* соответственно).

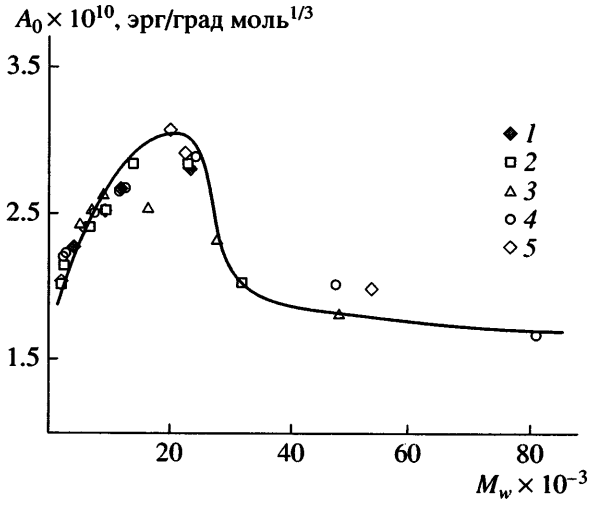

Рис. 4. Зависимость гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина от ММ образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (*1–5* соответственно).

ветствующему широкому классу цепных полимеров $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/град моль$^{1/3}$, и, проходя через максимум при $M_w = 2 \times 10^4$, снижается (рис. 4). Это дает нам право утверждать, что не все макромолекулы диоксанлигнина ели топологически подобны.

По гидродинамическому поведению макромолекулы диоксанлигнина ели в диоксане представляют собой плотные глобулы. Это подтверждают величины экспоненты в уравнении Марка–Куна–Хаувинка ($0.12 < a < 0.15$), связывающем характеристическую вязкость и ММ фракций ДЛ. Используя зависимость произведения $[\eta]M$ от M в логарифмических координатах [13], можно охарактеризовать по ее наклону тип полимерной системы. При больших ММ тангенс угла наклона зависимостей изменяется от 1.0 до 2.4 при переходе от дендримеров и глобулярных белков к гребнеобразным, затем к гибкоцепным и, наконец, к экстражестким макромолекулам. В нашем случае применительно к диоксанлигнину ели эта зависимость (рис. 5) имеет вид $\lg[\eta]M = 1.14 \lg M + 0.29$ при достоверности аппроксимации, равной 1.0. Данный факт свидетельствует о том, что по гидродинамическому поведению макромолекулы диоксанлигнина ели подобны макромолекулам дендримеров и глобулярных белков. Характеристическая вязкость полимеров, макромолекулы которых имеют строение разветвленного дендримера, практически не зависит от ММ [14]. Наиболее чувствительной к изменению ММ дендример-

Таблица 3. Параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для образцов диоксанлигнина ели

Образец	$[\eta] = K_\eta M^a$			$D = K_D M^b$			$(a + 1)/3$
	a	K_η	R^2	b	K_D	R^2	
ДЛ-1	0.142	1.794	0.988	−0.256	0.678	0.999	0.381
ДЛ-2	0.123	2.138	0.971	−0.361	1.653	0.892	0.374
ДЛ-3	0.120	2.345	0.848	−0.393	2.028	0.942	0.373
ДЛ-4	0.122	2.282	0.962	−0.420	2.749	0.919	0.374
ДЛ-5	0.150	1.743	0.969	−0.390	2.282	0.887	0.383

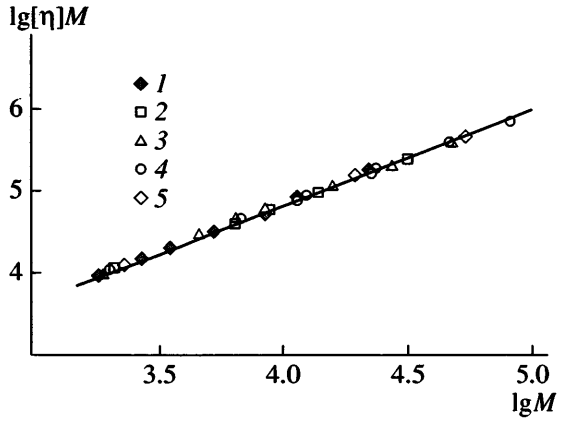

Рис. 5. Зависимость величины $[\eta]M$ от M в логарифмических координатах образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (*1–5* соответственно).

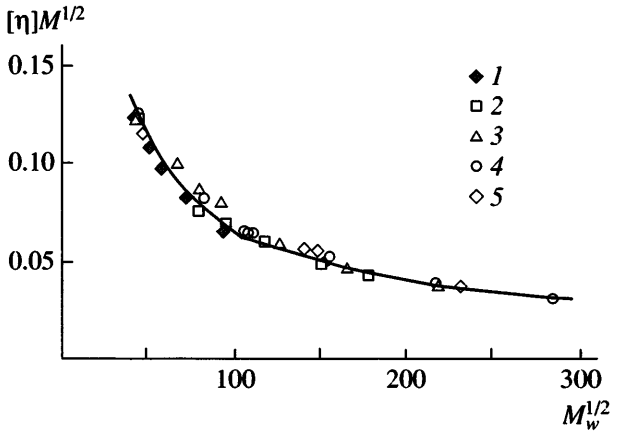

Рис. 6. Зависимость Штокмайера–Фиксмана образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (*1–5* соответственно).

ных систем является величина, определяемая поступательным трением молекул. Принимая во внимание сказанное выше, а также непостоянство величины гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина, можно объяснить отклонение зависимости коэффициента диффузии от ММ в логарифмических координатах от линейности. Данная зависимость с большей достоверностью описывается уравнением второго порядка [15], которая для ДЛ-1–ДЛ-4 равна 1.0, а для ДЛ-5 – 0.979. Это является убедительным доказательством гетерогенности диоксанлигнина ели, выделенного при органосольвентной делигнификации.

Топологическую структуру фракций ДЛ оценивали, определяя фактор разветвленности G, который равен отношению характеристической вязкости полимера к характеристической вязкости линейного аналога с такой же ММ [6, 7]. Из-за отсутствия в природе линейного аналога лигнина для определения фактора разветвленности использовали методику, примененную в работе [16]. Характеристическую вязкость линейного аналога рассчитывали из уравнения $[\eta]_л = K_\theta M^{1/2}$. Значение K_θ находили путем экстраполяции зависимости Штокмайера–Фиксмана $([\eta]/M^{1/2}) = f(M^{1/2})$ к нулевому значению ММ. Как видно из рис. 6, в нашем случае в области низких ММ имеет место положительное отклонение зависимости Штокмайера–Фиксмана, обусловленное влиянием эффекта исключенного объема. Некоторыми исследователями отклонение данной зависимости для лигнина в диоксане не было замечено [17–20]. По мнению Горинга [21], топология макромолекул лигнина с $M < 6 \times 10^3$ приближается к линейной, и для них может наблюдаться гауссово разбухание под влиянием эффекта исключенного объема. Pla [22] утверждает, что это явление может происходить в области $M < 3 \times 10^3$. Принимая во внимание гипотезу Пла, проводя экстраполяцию зависимости Штокмайера–Фиксмана в области $M > 3 \times 10^3$, мы получили K_θ для препаратов диоксанлигнина, выделенных на последовательных стадиях органосольвентной делигнификации (табл. 4). Определенные для диоксанлигнина ели значения K_θ не расходятся с литературными данными для лигнинов [23]. Полученные значения были применены для расчета фактора разветвленности макромолекул разных фракций диоксанлигнина. В табл. 4 приведены значения фактора раз-

Таблица 4. Значения структурного параметра K_θ и фактора разветвленности для фракций диоксанлигнина ели

Фракция, №	Фактор разветвленности ДЛ при K_θ, см^3/г				
	0.108	0.101	0.111	0.101	0.088
	ДЛ-1	ДЛ-2	ДЛ-3	ДЛ-4	ДЛ-5
2	0.46	0.43	0.32	0.34	–
3	0.64	0.49	0.42	0.37	0.44
4	0.76	0.60	0.53	0.63	0.62
5	0.91	0.68	0.72	0.64	0.64
6	1.00	0.75	0.78	0.65	0.74
7	1.00	1.00	0.90	0.82	1.00
8	–	–	1.00	1.00	–

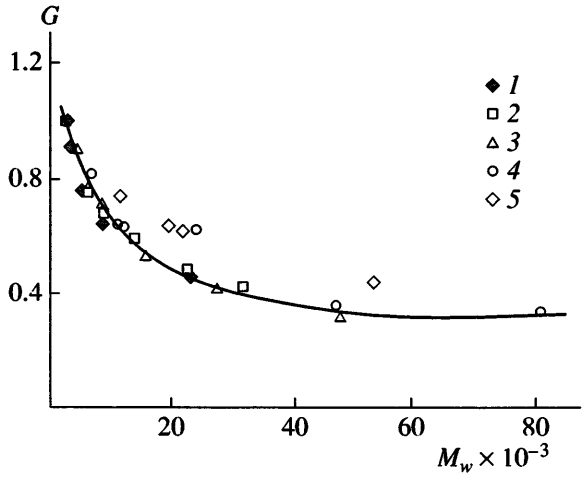

Рис. 7. Зависимость фактора разветвленности от ММ образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (*1–5* соответственно).

ветвленности, а на рис. 7 представлена зависимость данного параметра от ММ диоксанлигнина.

G-фактор является количественной характеристикой степени разветвленности полимера. С увеличением разветвленности диоксанлигнина ели *G*-фактор уменьшается, стремясь к некоторому постоянному значению, и выходит на плато при значении *G*, равном 0.4. Такой же характер зависимости $G = f(M)$ обнаружен в работах [17, 24]. При достижении определенного значения ММ дальнейший рост макромолекулы лигнина и соответственно увеличение числа боковых ветвей не приводит к заметному уменьшению фактора разветвленности. Это объясняется, согласно теории Когана–Гандельсмана–Будтова [25], тем, что с повышением ММ уменьшается длина ветвей, вырастающих в разные моменты времени. Теория Когана–Гандельсмана–Будтова вполне удовлетворительно описывает топологическую структуру разветвленных полимеров. В рамках этой теории находит подтверждение реалистичность полученных значений степени разветвленности для образцов лигнина хвойных пород [23].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлен полидисперсный характер природного биополимера лигнина. Показано, что с углублением делигнификации из древесного остатка в раствор переходят макромолекулярные фрагменты лигнина с более высокой ММ. Корреляция между ММ, гидродинамическим радиусом и коэффициентом диффузии сохраняется для всех исследуемых фракций. Для образцов с $M > 2 \times 10^4$ гидродинамический радиус пропорционален ММ, при $M < 5 \times 10^3$ гидродинамический радиус макромолекул является величиной постоянной и составляет 1.6 нм.

Экспериментально доказана гетерогенность диоксанлигнина ели, выделенного на последовательных стадиях органосольвентной делигнификации. Предполагается, что макромолекулы диоксанлигнина имеют конформацию разветвленного полимера в области $M_w < 2 \times 10^4$ и сшитую полимерную структуру при $M_w > 2 \times 10^4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rezanowich A., Yean W.O., Goring D.A.* // Svensk. Papperstidn. 1963. V. 66. № 5. P. 141.
2. *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987.
3. *Соколов О.М.* Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Л.: Лесотехническая академия, 1978.
4. *Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А.* Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев: Наукова думка, 1987.
5. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
6. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
7. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. *Карманов А.П.* Дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Ин-т органической химии, 1995.
9. *Детерман Г.* Гель-хроматография. М.: Мир, 1970.
10. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1631.
11. *Szabo A., Goring D.A.I.* // TAPPI. 1968. V. 51. № 10. P. 440.
12. *Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н.* Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
13. *Павлов Г.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1872.

14. *Павлов Г.М., Errington N., Harding S.E., Корнеева Е.В., Roy R.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 231.

15. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

16. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Химия древесины. 1994. № 2. С. 34.

17. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 266.

18. *Pla F., Robert A.* // Holzforschung. 1984. V. 38. № 1. P. 37.

19. *Pla F., Fromer P., Mouttet B., Robert A.* // Holzforschung. 1984. V. 38. № 3. P. 127.

20. *Pla F., Robert A.* // Holzforschung. 1984. V. 38. № 4. P. 213.

21. *Goring D.A.I.* // Pure Appl. Chem. 1962. V. 5. № 1–2. P. 233.

22. *Pla F., Robert A.* // Cell. Chem. Technol. 1974. V. 8. № 1. P. 11.

23. *Карманов А.П.* Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.

24. *Гравитис Я.А., Столдере И.А.* // Химия древесины. 1977. № 2. С. 10.

25. *Коган С.И., Гандельсман М.И., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 418.

Macromolecular Properties and Topological Structure of Spruce Dioxane Lignin

N. I. Afanas'ev, A. V. Fesenko, A. P. Vishnyakova, and A. N. Chainikov

Institute of Ecology of the North, Ural Division, Russian Academy of Sciences, nab. Severnoi Dviny 23, Archangelsk, 163061 Russia

e-mail: lignin@arh.ru

Abstract—Samples of spruce dioxane lignin were isolated by means of six-stage extraction from spruce sawdust, their macromolecular characteristics were determined, and the hydrodynamic properties of the fractions were studied. The conformational properties and the topological structure of dioxane lignin were characterized. The heterogeneity of spruce dioxane lignin isolated in the successive steps of organosolv delignification was established, a property that is confirmed by the variability of the Tsvetkov–Klenin hydrodynamic invariant and a departure from linearity of the logarithmic dependence of the diffusion coefficient on the molecular mass. It was assumed that dioxane lignin macromolecules exist as branched polymers at $M_w > 2 \times 10^4$ and a network structure is formed at $M_w > 2 \times 10^4$.