



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 634.0.813:547.992.3

**А.П. Карманов, К.Г. Боголицын, Л.С. Кочева,
Д.В. Кузьмин, В.Ю. Беляев**

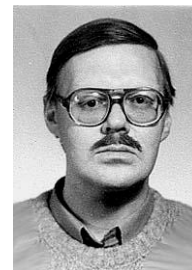
Карманов Анатолий Петрович родился в 1948 г., окончил в 1971 г. Куйбышевский политехнический институт, доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 180 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, самоорганизации и фракталов, нелинейной динамики.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, академик МАНЭБ и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 250 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



Беляев Валерий Юрьевич родился в 1963 г., окончил в 1985 г. Сыктывкарский государственный университет, кандидат химических наук, ст. научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 50 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, целлюлозы, лигноуглеводного комплекса.



ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИГНИНОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ И АКАЦИИ*

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства растворов лигнина сосны (*Pinus silvestris*) и белой акации (*Robinia pseudoacacia*); определены параметры зависимостей типа Марка–Куна–Хаувинка и величины гидродинамических инвариантов; установлена взаимосвязь гидродинамических и конформационных свойств образцов лигнина.

Ключевые слова: физико-химические свойства лигнинов, сосна, акация, вторичная ксилема.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96402).

Одним из ключевых факторов, определяющих строение и свойства лигнина, является его филогенетическая предыстория как биологического объекта. Установлено, что лигнины эволюционно продвинутых покрытосеменных растений имеют более сложную химическую структуру, чем лигнины относительно более примитивных голосеменных [8, 14]. Топологическая структура макромолекул и физико-химические свойства лигнинов изучены еще недостаточно глубоко. Многие исследователи полагают, что природные лигнины имеют сетчатое строение вне зависимости от их ботанического происхождения. Однако в ряде работ [6, 7, 16] показано, что лигнины голосеменных и покрытосеменных растений отличаются как по химическому строению, так и по топологической структуре макромолекул. В связи с этим представляет интерес сравнительное изучение физико-химических свойств и структуры лигнинов различных растений, в том числе и цветковых, которые играют важную роль в жизни человека. Так, М.Ф. Борисенков показал [4] влияние природного лигнина травянистых растений на механизм гепато-энтеральной циркуляции половых гормонов у млекопитающих. По мнению Х. Адлеркройца [13] лигнин способствует профилактике онкологических заболеваний репродуктивных органов человека, связанных с нарушением в организме баланса стероидных гормонов, в частности эстрогенов и эстрадиолов.

В данной работе представлены результаты исследования лигнинов, выделенных из древесных растений – сосны обыкновенной и робинии псевдоакалии. Робиния (белая акация) может служить прекрасным сырьем для целлюлозно-бумажной промышленности [17]. Это связано с высоким содержанием целлюлозы в древесине (более 50 % от массы вторичной ксилемы) при низком содержании лигнина (21 ... 24 %) и достаточно большой длиной волокна. Общая площадь плантаций белой акации, отличающейся высокой скоростью прироста биомассы, достигает в настоящее время более 3 млн га. Цель данной работы – исследовать физико-химические свойства разбавленных растворов лигнинов указанных биополимеров для установления топологической структуры их макромолекул.

Объекты исследования – лигнины вторичной ксилемы (стволовая часть) сосны обыкновенной *Pinus silvestris* (Архангельская область) и белой акации *Robinia pseudoacacia* (Краснодарский край). Лигнин сосны выделяли методом механического размола по Бьеркману (ЛБС), лигнин акации – диоксановым методом путем обработки предварительно измельченной и обесмоленной древесины смесью диоксан–вода в присутствии хлористого водорода при температуре кипения раствора (ДЛА). Аналитическая характеристика образцов получена с использованием стандартных методов. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа (Hewlett Packard) и определения метоксильных групп.

Фракционирование лигнинов проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель) – бензол (осадитель). Для исследования гидродинамических свойств лигнина были использованы методы скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии. Раствори-

Таблица 1

Характеристика препаратов лигнина

| Препарат | Углерод | Водород | Метоксильные группы |
|----------|---------|---------|---------------------|
| | % | | |
| ЛБС | 62,2 | 5,9 | 13,2 |
| ДЛА | 59,1 | 6,6 | 19,5 |

тель – диметилформаид (ДМФА), плотность $\rho_0^{25} = 0,9473 \text{ г/см}^3$, вязкость $\eta_0^{25} = 0,78 \cdot 10^{-2} \text{ П}$. Концентрация полимера при измерениях отвечала критерию разбавленности Дебая $c[\eta] < 1$.

Коэффициенты скоростной седиментации S измеряли на аналитической ультрацентрифуге MOM-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы (при $48 \cdot 10^3 \text{ об/мин}$) по скорости смещения максимума ординаты седиментограммы:

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

где x – координата максимума седиментограммы;

$\omega = 2\pi n$ – частота вращения ротора центрифуги.

Концентрация растворов примерно $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$. Концентрационной зависимостью коэффициента S пренебрегали, поскольку, как показали предшествующие измерения на других лигнинных полимерах, указанная зависимость практически отсутствует. На рис. 1 представлена зависимость $\Delta \ln x$ от продолжительности седиментации t для некоторых фракций ДЛА в ДМФА.

Коэффициенты диффузии D определяли также с помощью аналитической ультрацентрифуги MOM-3180

($5 \cdot 10^3 \text{ об/мин}$) при использовании полиамидной кюветы наплаивающего типа, рабочие полости которой имеют секториальную форму. Концентрация растворов около $3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$. Диффузионные кривые имеют симметричную форму, что позволило рассчитать значения коэффициентов D из построений на рис. 2 по формуле $D = \Delta(S/H)^2 / (4\pi F^2 \Delta t)$ [2] (где S и H соответственно площадь и максимальная ордината контура диффузионной кривой, F – масштабный множитель).

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 52 с. Температура измерения 298 К.

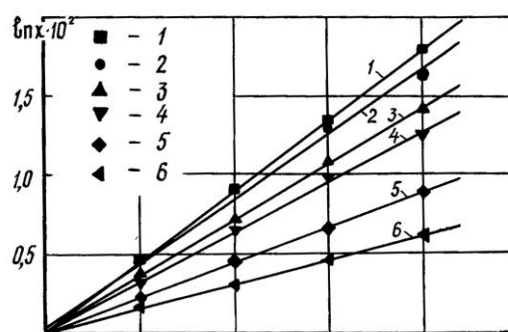
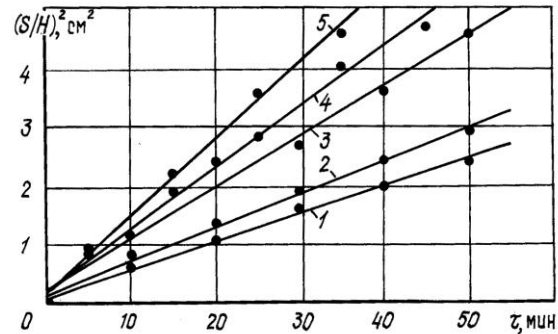


Рис. 1. Зависимость $\Delta \ln x$ (координата максимума границы седиментации) от времени седиментации фракций образца ЛА в ДМФА (номер прямой соответствует номеру фракции в табл. 2)

Рис. 2. Временная зависимость $(S/H)^2$ для некоторых фракций образца ДЛА: 1 – фракция 1; 2 – фракция 3; 3 – фракция 6; 4 – фракция 7; 5 – фракция 8



Характеристическую вязкость $[\eta]$ фракций полимера определяли линейной экстраполяцией зависимостей приведенной вязкости $[\eta]_{уд}/c$ к бесконечному разбавлению, выполненной в соответствии с известным уравнением Хаггинса и учетом поправки на плотность растворов.

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

$$M_{SD} = S_0 RT / (1 - \bar{v}_0) D_0,$$

где $(1 - \bar{v}_0)$ – фактор плавучести Архимеда системы полимер – растворитель, для образца ЛБС имеем $(1 - \bar{v}_0) = 0,3146$, для образца ДЛА – 0,3494.

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

$$M_{D\eta} = A_0^3 ([D]^3 [\eta]),$$

где A_0 – гидродинамический инвариант, определенный по результатам исследований высокомолекулярных фракций методом седиментационно-диффузионного анализа, $A_0 = \eta_0 D_0 (M_{SD} [\eta])^{1/3} / T$;

$$D = \eta_0 D_0 / T.$$

Существенное влияние полиэлектролитных эффектов на результаты измерений маловероятно, о чем свидетельствуют следующие факты: симметричность диффузионных кривых, уменьшение приведенной вязкости $[\eta]_{уд}/c$ с уменьшением концентрации раствора, возрастание (а не убывание!) приведенной вязкости при добавлении в раствор низкомолекулярной соли (LiCl).

В табл. 2 представлены гидродинамические характеристики фракций ЛБС и ДЛА соответственно. Величины характеристической вязкости $[\eta]$ всех фракций образцов сравнительно малы. Приблизительно такой же характеристической вязкостью обладают синтетические хаотически разветвленные полимеры и регулярно разветвленные полимеры из класса дендримеров [11]. Макромолекулы указанных полимеров характеризуются весьма высокой плотностью макромолекулярного клубка, в несколько раз превышающей аналогичный показатель для типичных линейных макромолекул. В то же время концепция непроницаемых жестких сфер для образцов ЛБС и

Таблица 2

Гидродинамические свойства образцов лигнина

| Порядковый номер фракции | $[\eta]$, см ³ /г | $D \cdot 10^7$, см ² /с | $S \cdot 10^{13}$, с | $M_{SD} \cdot 10^{-3}$ | $MD_{D\eta} \cdot 10^{-3}$ | $A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·К ⁻¹ ·моль ^{-1/3} | k_x | q |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|---|-------|------|
| Лигнин сосны обыкновенной (ЛБС) | | | | | | | | |
| 1 | 7,6 | 11,1 | 2,06 | 14,6 | 14,6 | 3,0 | 0,81 | 4,2 |
| 2 | 7,2 | 12,9 | 1,64 | 10,0 | 9,8 | 3,0 | 1,23 | 4,0 |
| 3 | 6,7 | 14,3 | 1,41 | 7,8 | 7,7 | 3,0 | 1,33 | 3,7 |
| 4 | 6,0 | 16,2 | 1,09 | 5,3 | 5,9 | 2,9 | 1,23 | 3,3 |
| 5 | 5,6 | 18,6 | 0,97 | 4,1 | 4,2 | 3,0 | 1,07 | 3,1 |
| 6 | 5,1 | 22,2 | 0,85 | 3,0 | 2,7 | 3,1 | 1,22 | 2,8 |
| 7 | 4,5 | 24,6 | – | – | 2,3 | – | 1,47 | 2,5 |
| 8 | 4,1 | 26,1 | – | – | 2,1 | – | 1,71 | 2,3 |
| 9 | 3,7 | 28,9 | – | – | 1,7 | – | 1,87 | 2,1 |
| 10* | 6,2 | 14,7 | – | – | 7,7 | – | 1,43 | 3,4 |
| Лигнин белой акации (ДЛА) | | | | | | | | |
| 1 | 17,9 | 6,0 | 2,94 | 31,1 | 22,2 | 2,8 | 0,67 | 11,1 |
| 2 | 13,3 | 6,2 | 2,71 | 27,7 | 27,1 | 2,5 | 1,09 | 8,2 |
| 3 | 9,6 | 6,9 | 2,34 | 21,5 | 27,3 | 2,3 | 0,90 | 6,0 |
| 4 | 7,1 | 9,1 | 2,09 | 14,6 | 16,1 | 2,4 | 1,09 | 4,4 |
| 5 | 6,2 | 11,9 | 1,47 | 7,8 | 8,2 | 2,5 | 0,87 | 3,8 |
| 6 | 4,8 | 10,7 | – | – | 14,6 | – | 1,67 | 3,0 |
| 7 | 4,3 | 13,2 | – | – | 8,7 | – | 1,71 | 2,7 |
| 8 | 3,5 | 17,4 | – | – | 4,7 | – | 1,58 | 2,2 |
| 9* | 8,2 | 9,4 | – | – | 12,8 | – | 1,09 | 5,1 |

* Нефракционированный образец

ДЛА не применима. Отличие от модели жестких сфер проявляется, в частности, в том, что $[\eta]_{\text{эксп}}$ существенно превышает величину, рассчитанную по уравнению Эйнштейна $[\eta] = 2,5 \cdot \bar{v}$. В табл. 2 представлены значения коэффициентов набухания q , рассчитанные по соотношению $q = 0,4\rho[\eta]$. Согласно расчетам, для высокомолекулярных фракций ДЛА коэффициент $q = 7 - 11$. Хвойный лигнин при прочих равных показателях характеризуется несколько меньшими значениями коэффициента набухания (2 – 4). Таким образом, характеристическая вязкость изучаемых полимеров в несколько раз превышает вязкость непроницаемых сферических частиц, поэтому модель Эйнштейна в данном случае неприменима.

Проанализируем более детально гидродинамические характеристики полимерной системы ЛБС–ДМФА (табл. 2). Для первой фракции характеристическая вязкость составляет 7,6 см³/г, для последней – 3,7 см³/г. Коэффициенты поступательной диффузии D изменяются в обратном порядке: минимальное значение $11,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с установлено для фракции 1, максимальные значения $(26,1 \dots 28,9) \cdot 10^{-7}$ см²/с определены для фракций 8 и 9. Малые значения $[\eta]$, в 3-4 раза меньшие, чем для обычных гибкоцепных полимеров, указывают, как было отмечено выше, на относительно высокую плотность и компактность макромолекул лигнина. Погрешность определе-

ния коэффициентов седиментации S для олигомерных фракций существенно выше, чем для высокомолекулярных, поэтому седиментационные измерения были проведены не для всех фракций. Как видно из табл. 2, S закономерно возрастает при увеличении гидродинамических размеров макромолекул от 0,85 св для фракции 6 до 2,06 св для фракции 1. Значения молекулярной массы M_{SD} , рассчитанные по формуле Сведберга, варьируются в интервале 3 000 ... 14 600.

Известно, что конкретные числовые значения гидродинамических параметров имеют второстепенное значение с точки зрения решения задачи о выявлении конформационного состояния макромолекул в разбавленных растворах. Конформация макромолекул полимера в растворе идентифицируется путем установления корреляционных соотношений между $[\eta]$, коэффициентами диффузии D , седиментации S и молекулярной массой. Зависимость между этими величинами выражается степенными соотношениями типа Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = K_{\eta}M^a; \quad S = K_S M^c; \quad D = K_D M^b.$$

Для установления конформации макромолекул необходимо, чтобы полученные фракции полимера попадали в так называемую область скейлинга (масштабная инвариантность). Прямолинейность зависимостей $\lg[\eta], \lg D_0, \lg S_0$ от $\lg M$ (рис. 3, а) для препарата ЛБС свидетельствует о соблюдении принципа масштабной инвариантности в диапазоне измеренных молекулярных масс, что позволило вычислить скейлинговые параметры (табл. 3), а также значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина A_0 . Оказалось, что для препарата ЛБС значение A_0 заметно ниже, чем для типичных линейных полимеров. Отличительной особенностью гваяцильных лигнинов [10], в том числе и препарата ЛБС, является сравнительно низкая величина коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка a и b . В данном случае, т.е. для системы ЛБС–ДМФА, в среднем $a = 0,26 \pm 0,01$. Это показывает, что скейлинговый индекс a практически соответствует теоре

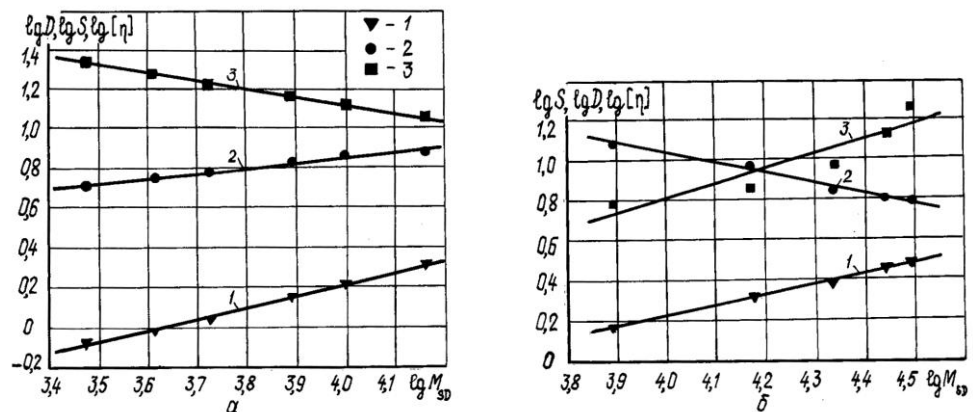


Рис. 3. Зависимости Марка–Куна–Хаувинка для систем ЛБС – ДМФА (а) и ДЛА – ДМФА (б): 1 – $\lg S - \lg M_{SD}$; 2 – $\lg[\eta] - \lg M_{SD}$; 3 – $\lg D - \lg M_{SD}$

Таблица 3

Параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для различных образцов

| Препарат | Вид обработки | Растворитель | a | b | c | K_{η} | K_D | K_S |
|------------------|---------------|--------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Лигнин акация | ДЛА | ДМФА | $0,72 \pm 0,07$ | $-0,52 \pm 0,03$ | $0,48 \pm 0,02$ | $0,83 \cdot 10^{-4}$ | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | $1,97 \cdot 10^{-15}$ |
| Лигнин сосны | ЛБС | ДМФА | $0,26 \pm 0,01$ | $-0,43 \pm 0,02$ | $0,57 \pm 0,03$ | $64,20 \cdot 10^{-4}$ | $0,66 \cdot 10^{-4}$ | $0,84 \cdot 10^{-15}$ |
| » | ЛМР | ДМСО | $0,25 \pm 0,02$ | $-0,43 \pm 0,01$ | $0,57 \pm 0,01$ | $7,00 \cdot 10^{-4}$ | $0,27 \cdot 10^{-4}$ | $0,21 \cdot 10^{-15}$ |
| Лигнин березы | ДЛ | ДМФА | $0,57 \pm 0,04$ | $-0,45 \pm 0,04$ | $0,55 \pm 0,05$ | $4,00 \cdot 10^{-4}$ | $0,65 \cdot 10^{-4}$ | $0,85 \cdot 10^{-15}$ |

Примечание. ДЛ – диоксанлигнины, ЛМР – лигнины молотой древесины.

тическому значению этого параметра для хаотически разветвленных полимеров, хотя ДМФА не является Θ -растворителем для хвойных лигнинов. Ранее уже отмечалось [12] совпадение значений a в хорошем и Θ -растворителе для некоторых типов разветвленных полимеров. Поэтому полученное значение вискозиметрического показателя Марка–Куна–Хаувинка вполне согласуется с предположением о возможности отнесения лигнинов хвойных пород к типу хаотически разветвленных полимеров.

На рис. 3, б представлены зависимости $\lg[\eta]$, $\lg S$ и $\lg D$ от $\lg M_{SD}$ для препарата ДЛА, которые также носят прямолинейный характер. Стандартные ошибки определения скейлинговых индексов (a , b , c) для исследованных препаратов лигнина невелики, что свидетельствует о корректности линейной аппроксимации результатов в координатах уравнения Марка–Куна–Хаувинка и указывает на соблюдение принципа масштабной инвариантности, т. е. фракции полимеров ДЛА составляют полимергомологический ряд.

Сравнение скейлинговых индексов показывает, что конформационные характеристики лигнинов ЛБС и ДЛА существенно различны. Для препарата ДЛА установлено: $a = 0,72$, $b = -0,52$, $c = 0,48$. Т.А. Марченко [9] для лигнина из осины и березы определила аналогичные скейлинговые индексы: $a = 0,57 \dots 0,62$, $b = -0,45 \dots -0,55$, $c = 0,47 \dots 0,55$; для хвойных лигнинов ранее получены [5] следующие значения параметров Марка–Куна–Хаувинка: $a = 0,25 \pm 0,1$, $b = -0,38 \pm 0,05$, $c = 0,6 \pm 0,05$. Таким образом, по конформационным характеристикам гваяцилсирингильные лигнины, синтезируемые покрытосеменными растениями, существенно отличаются от лигнинов гваяцильного типа хвойных растений.

Для изучаемого в данной работе лигнина ДЛА значения скейлинговых показателей a , b и c являются типичными для линейных гибкоцепных полимеров. Как известно [1], в зависимости от термодинамического качества растворителя, числа мономерных звеньев и размера сегмента Куна линейные макромолекулы могут принимать несколько различных конформаций. Чаще всего в разбавленных растворах реализуются такие конформации, как статистически свернутый (гауссов) клубок, набухший непротекаемый

клубок, компактная глобула и протекаемый клубок. Последняя конформация характерна для полимеров с повышенной жесткостью макромолекулярной цепи. По мнению Д. Горинга [15], фрагменты сетчатой структуры полимеров в разбавленном растворе могут находиться в конформации типа набухшая глобула со скейлинговыми параметрами $a = 0 \dots 0,15$, $b = -0,33 \dots -0,38$, $c = 0,67 \dots 0,62$. Классы разветвленных полимеров (хаотические, звездообразные, дендримерные и др.) также образуют непротекаемые клубки, однако статистика распределения мономерных звеньев для этих структур отличается от гауссовой, поскольку макромолекулы указанных типов образуют более компактные клубки, чем простые линейные полимеры. В данном случае значения показателей степени a в вискозиметрическом соотношении Марка–Куна–Хаувинка отвечают линейным макромолекулам в конформации набухшего непротекаемого клубка. Значения параметров, характеризующих явления поступательного трения макромолекул, соответствуют конформации гауссового клубка, т.е. гидродинамическое поведение макромолекул ДЛА аналогично поведению линейных макромолекул в разбавленных растворах. Однако преждевременно делать вывод о том, что лигнин, выделенный из вторичной ксилемы белой акации, относится к обычным линейным полимерам.

Во-первых, следует отметить аномально низкую (для линейной структуры) характеристическую вязкость. Обычно линейные гибкоцепные полимеры имеют вязкость в несколько раз больше, а жесткоцепные на порядок выше, чем наблюдаемые в данной работе.

Во-вторых, следует обратить внимание на значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина A_0 , которое существенно отличается от значений для типичных линейных полимеров. Параметр A_0 представляет собой квинтэссенцию гидродинамических свойств высокомолекулярных соединений. Для синтетических гибкоцепных и умеренно жесткоцепных полимеров обычно $A_0 = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹. Жесткоцепные полимеры характеризуются средним значением $A_0 = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹. Для лигнинных полимеров, в отличие от типичных синтетических, инвариант A_0 является изменчивым параметром и зависит от ботанического происхождения. По данным [16] наименьшее значение A_0 имеют лигнины листовых пород древесины ($\leq 2,7 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}), затем идут хвойные лигнины ($(2,9 \dots 3,0) \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}), далее – травянистые ($3,2 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}). Как видно из табл. 1 и 2, для препарата ЛБС инвариант Цветкова–Кленина равен $3,0 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}, для ДЛА – $2,5 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}.

Таким образом, физико-химические свойства препарата ДЛА (см. табл. 2, 3) указывают на то, что топология его макромолекул не отвечает ни структуре сетчатого микрогеля, ни линейной структуре, ни хаотически разветвленной. По нашему мнению, в данном случае присутствуют основные признаки звездообразных структур, которые выявляются при анализе теоретических и экспериментальных данных по гидродинамическим и кон-

формационным свойствам полимеров со звездной топологией. Это подтверждается сравнением наших и ранее проведенных работ [7, 13, 17], в которых были исследованы гидродинамические свойства лигнинов, выделенных из древесины березы (*Betula verrucosa*) и осины (*Populus tremula*). Этот лигнин характеризовался следующими уравнениями Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = 2,78 \cdot 10^{-4} M^{0,61}; S = 1,94 \cdot 10^{-15} M^{0,47}; D = 1,55 \cdot 10^{-4} M^{0,53}.$$

По мнению авторов [7, 9], макромолекулы березового лигнина представляют собой тетрафункциональные звезды, гидродинамические и конформационные свойства которых определяются линейной топологией ветвей и наличием единого центра – узла разветвления. Вопрос о природе центра звезды остается пока открытым, хотя наиболее вероятно, что таким центром может быть фенилпропановая единица (ФПЕ), при этом ветви могут отходить как от алифатической части ФПЕ (C_{α} и C_{β} -атомы), так и от ароматического кольца ($C1$, $C4$ и $C5$).

Таким образом, при исследовании физико-химических свойств разбавленных растворов лигнина из древесины сосны обыкновенной и белой акации определены значения молекулярных масс, характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии, седиментации, констант Хаггинса, показана выполнимость принципа масштабной инвариантности и вычислены значения гидродинамических параметров Цветкова–Кленина и Марка–Куна–Хаувинка. Полученные результаты свидетельствуют о том, что лигнин древесины сосны относится к хаотически разветвленным полимерам. Показана возможность отнесения лигнина акации к универсальному классу звездообразных высокомолекулярных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. Мерность различных состояний линейной макромолекулы // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 290, № 2. – С. 369–372.
2. Бектуров Е.А. и др. Практическое руководство по исследованию полимеров. Метод ультрацентрифугирования / Е.А. Бектуров, Ш.Ш. Шаяхметов, В.В. Роганов и др. – Алма-Ата, 1983. – 250 с.
3. Беляев В.Ю. и др. Гидродинамические свойства и топологическая структура диоксанлигнина осины по данным седиментационно-диффузионного анализа / В.Ю. Беляев, Т.А. Марченко, Л.И. Данилова, А.П. Карманов // Тр. Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 1999. – № 162. – С. 85–90.
4. Вайкшнорайте М.А. и др. Адсорбция половых стероидных гормонов на компонентах химуса рубца овец / М.А. Вайкшнорайте, А.М. Канева, А.П. Карманов, М.Ф. Борисенков // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты: Сб. тр. – Москва, 2002. – № 6. – С. 176–180.
5. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Лигнин. Структурная организация и фракционные свойства // Успехи химии. – 2003. – № 9. – С. 180–185.
6. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Структура макромолекул лигнина // Высокомолекул. соединения. – 1996. – Т. 38(Б), № 9. – С. 1631–1642.

7. Карманов А.П. и др. Топологическая структура природного лигнина березы / А.П.Карманов, В.Ю. Беляев, Т.А. Марченко и др. // Высокомолекул. соединения. – 2002. – Т. 44 (А), № 2. – С. 233–238.
8. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. Сарканена, К. Людвиг. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 340 с.
9. Марченко Т.А. Топологическая структура макромолекул лиственных лигнинов: Дис. ... канд. хим. наук. – Архангельск, 2002. – 28 с.
10. Павлов Г.М. и др. Молекулярные характеристики фракций лигнина молотой древесины / Г.М. Павлов, Н.А. Михайлова, В.Ю. Беляев, В.Н. Сюткин // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 2. – С. 316–320.
11. Павлов Г.М. и др. Поступательное и вращательное трение молекул лактодендримеров в растворах / Г.М. Павлов, Е.В. Корнеева, С.А. Непогодьева и др. // Высокомолекул. соединения. – 1998. – Т. 40 (А), № 12. – С. 2056–2064.
12. Твердохлебова И.И. Основные гидродинамические характеристики полимеров со звездной и гребнеобразной структурой макромолекул // Успехи химии. – 1977. – Т. 46. – Вып. 7. – С. 1279–1301.
13. Adlercreutz H. Western diet and Western diseases. Some hormonal and biochemical mechanisms and associations // Scand. J. Clin. Invest. – 1990. – Vol. 50. – P. 3–23.
14. Fengel D., Wegener G. Wood: Chemistry. Ultrastructure, Reaction. – Berlin: Walter de Gruyter, 1983. – 320 с.
15. Goring D.A.I. The physical chemistry of lignin // Pure Appl. Chem. – 1962. – Vol. 5, 1/2. – P. 233–253.
16. Karmanov A.P. et al. Topological structure of lignin macromolecules / A.P. Karmanov, L.S. Kocheva, V.Yu. Belyaev, T.A. Marchenco // XI Intern. Symposium on Wood and Pulping Chemistry: Proc. Nice, France, 2001. – Vol. 2. – P. 7–10.
17. Kopitovic S., Klasnja B. Study of some young wood properties of several black locust clones // Drev. Vysk. – 2000. – Vol. 45, N 2. – P. 15–24.

Институт химии Коми научного центра
Уральского отделения РАН

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 11.07.03

*A.P. Karmanov, K.G. Bogolitsyn, L.S. Kocheva,
D.V. Kuzmin, V.Yu. Belyaev*

Analysis of Physical-and-chemical Properties of Pine and Acacia Lignins

Hydrodynamic properties of *Pinus Silvestris* and *Robinia Pseudoacacia* lignin solutions have been investigated by methods of velocity sedimentation, translational diffusion and viscosimetry. Parameters of Mark-Kuhn-Houwink dependencies and hydrodynamic invariants have been determined. The relationship between hydrodynamic and conformational lignin properties is set.
