

УДК 541.64:547.458.84

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИГНИНА

© 1996 г. А. П. Карманов*, Ю. Б. Монаков**

* Отдел химии Коми научного центра Российской академии наук
167610 Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24

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

Поступила в редакцию 01.09.95 г.

Рассмотрены экспериментальные данные о гидродинамических свойствах разбавленных растворов природных и биосинтетических лигнинов. Результаты исследований, проведенных методами вискозиметрии, поступательной диффузии и седиментации, свидетельствуют о сложной топологической структуре макромолекул лигнина. Обсуждены достоинства и ограничения использования теоретических подходов к описанию топологии макроцепей лигнина. Рассмотрена взаимосвязь гидродинамических и фрактальных характеристик полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

За длительный период эволюции в результате самоорганизации и естественного отбора природой создана чрезвычайно сложная многокомпонентная полимерная композиция – древесина. Структурная организация одного из компонентов древесины лигнина определяет эффективность выполнения основных его функций в древесине: механической (работа на сжатие и изгиб), химической (лигнин как антиоксидант) и биологической (защита от патогенных микроорганизмов) [1, 2]. По существующим представлениям [3] биосинтез лигнина относится к классу дегидрогенизационной свободнорадикальной полимеризации монолигнолов при участии ферментативной системы пероксидаза–пероксид водорода.

Основными монолигнолами являются конифериловый, синаповый и н-кумаровый спирты. Не исключается также участие в биосинтезе коричных альдегидов и кислот, предшествующих в биогенетической последовательности монолигнолам. Рассматриваемые в настоящем обзоре результаты исследований касаются в большей степени топологических аспектов структурной организации лигнина.

Лигнин синтезируется растениями из мономерных молекул, функциональность которых колеблется от 2 до 4; таким образом, теоретически возможно образование как разветвленных цепей, так и при достижении гель-точки сетчатой структуры. Полимерные цепи лигнина в системе растительной ткани находятся в тесном окружении макромолекул нецеллюлозных полисахаридов, образуя с последними аморфную лигноуглеводную матрицу. Следует отметить крайнюю ограниченность экспериментальных методов исследования макромолекул со сложной топологией в много-

компонентной твердотельной композиции, поэтому имеющиеся данные получены в основном с использованием теоретических методов, разработанных в полимерной химии.

В связи с отсутствием эффективных экспериментальных методов изучения лигнина *in situ* общим подходом являются систематические исследования растворимых образцов, выделяемых тем или иным способом из древесины. Структурные исследования полимерных цепей лигнина совпадают в идеологическом плане с исследованиями синтетических полимеров, хотя особенности лигнина несколько ограничивают выбор экспериментальных методов.

Начало работ по детальному исследованию структуры макромолекул лигнина было положено Горингом [4–6], который использовал традиционные полимерные методы – седиментацию, поступательную диффузию и вискозиметрию. И в настоящее время гидродинамические исследования являются одним из основных источников информации о структуре макромолекул лигнина. Следует, однако, отметить, что указанные методы не дают исчерпывающих ответов на поставленные вопросы. Более того, есть основания предполагать, что традиционные подходы могут оказаться недостаточно эффективными для однозначной характеристики макромолекулярной структуры этого биополимера. Количественная оценка параметров топологической структуры на основе экспериментальных данных о гидродинамических свойствах приводят зачастую к противоречивым результатам. Одна из причин – естественное отсутствие линейного аналога лигнина. Вообще говоря, проблема адекватного описания структуры макромолекул со сложной топологией актуальна не только для химии лигнина. При отсутствии надежных сведений о при-

роде и закономерностях распределения узлов ветвлений в цепи количественная оценка структуры существенно зависит от неизбежных предположений, вложенных в теоретические модели.

В настоящее время началось активное проникновение фрактальных представлений в физико-химию полимеров, что было подготовлено плодотворными идеями де Женна [7]. Установлено, что случайные блуждания без самопересечений, воспроизводящие статистику полимеров с исключенным объемом, обладают фрактальной структурой. В последние годы при исследовании лигнина и его биосинтетических аналогов были достигнуты определенные успехи, которые стали результатом совместного использования традиционных полимерных методов и новых подходов, связанных с применением фрактальной концепции и компьютерных экспериментов. Полученные результаты дают ключ к лучшему пониманию структуры макромолекул и позволяют наметить перспективные направления дальнейших исследований структурной организации лигнина.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ

В соответствии с гипотезой, предложенной Эриньшем с сотр. [8, 9], пространственная структура аморфной лигноуглеводной матрицы древесины представляет собой суперпозицию трех сеток: сетки водородных связей (Н-сетка); в их образовании участвуют оба компонента – лигнин и углеводы; сетки лигноуглеводных валентных связей (ЛУ-сетка) и сетки лигнина.

Концепция сетчатой структуры нативного лигнина получила широкое распространение, поскольку в рамках этой модели облегчается интерпретация чрезвычайно сложных явлений, происходящих при технологических процессах переработки древесины. Наиболее сильным аргументом в пользу модели сетки считается нерастворимость природного лигнина в любых “нейтральных” растворителях без предварительной химической или механической деструкции [3, 10]. Второй аргумент связан с фактом широкой полидисперсности выделенных из растительной ткани лигнинов, поскольку именно такого распределения следовало ожидать [5] при фрагментации сетки. По мнению авторов работы [8], эта точка зрения подтверждается физико-химическими свойствами растворов лигнина и весьма высоким содержанием трифункциональных мономерных звеньев в полимерных цепях лигнина. Действительно, характерными свойствами сетчатых полимеров являются нерастворимость в любых растворителях, отсутствие текучего состояния, наличие трех- или тетрафункциональных звеньев. Вместе с тем проявление указанных свойств не может являться однозначным призна-

ком сетчатого полимера, поскольку некоторые несетчатые полимеры также могут обладать такими свойствами [11, 12].

Поэтому вполне логично, что существует и другая точка зрения, согласно которой лигнин *in situ* находится в виде сравнительно небольших разветвленных макромолекул. В рамках этой концепции нерастворимость природного лигнина объясняют наличием валентных и(или) водородных связей с полисахаридами. В принципе возможны и другие варианты ответов на этот вопрос. Авторы работы [13], например, считают, что процессу растворения (делигнификации) должна предшествовать стадия функционализации макромолекул лигнина, ММР которого сформировано и задано по окончании биосинтеза в клеточной стенке. Рассмотрим результаты работ, касающихся проблемы топологической структуры природного лигнина.

Одним из подходов к решению задач, связанных с образованием сетчатой топологии, являются статистические методы, в частности методы теории ветвящихся процессов, которые считаются [12] наиболее совершенной формой применения статистических методов. В работе [14] проведено определение параметров, характеризующих гелеобразование для лигнина. Известные модели макромолекулы лигнина были представлены в виде графа-дерева, где фенилпропановые звенья являются вершинами, а соединяющие их межмомерные связи – ребрами графа.

На основе теории ветвящихся процессов проверено условие гелеобразования и вычислена средняя молекулярная масса золь-фракции. Расчеты показали, что все теоретические модели лигнина (за исключением модели лигносульфонатов ели) удовлетворяют выполнению критического условия гелеобразования Флори, которое на языке теории ветвящихся процессов определяется в виде неравенства

$$(\partial F_1 / \partial x)_{x=1} \geq 1,$$

где x – переменная, F_1 – производящая функция вероятностей числа “потомков” мономера в первом поколении. Расчетная ММ золь-фракций (1.3×10^3 – 13.8×10^3) дает некоторые основания рассматривать лигнин Браунса (низкомолекулярный лигнин, извлекаемый из древесины путем экстракции этанолом без применения катализаторов и нагревания) как золь-фракцию геля природного лигнина. Дальнейшее развитие концепции о сетчатом строении лигнина привело к детализации представлений о структуре сетки. Используя аппарат производящих функций вероятностей, авторы работы [15] провели расчет статистических характеристик сетки лигнина: среднюю длину цепи между любыми двумя разветвлениями, количество активных цепей в гель-фракции, длину активной цепи. К сожалению, ре-

альные возможности для оценки адекватности величин указанных параметров (за исключением первого) в настоящее время довольно ограничены. Расстояние между двумя разветвлениями в цепи можно оценить по гидродинамическим данным, приведенным в следующем разделе обзора. Напомним, что применение теории ветвящихся процессов предусматривает выполнимость достаточно сильных допущений: о независимости реакционной способности (принцип Флори) и запрете на внутримолекулярную циклизацию.

Согласно работе [9], лигнинный полимер – это сплошная система микрогелевого типа, т.е. негомогенная сетка. Факторами, обусловливающими различную плотность сетки, являются образование лигнина из мономеров, имеющих функциональные группы с различной реакционной способностью [1, 3] и полимеризация в среде углеводов, которые термодинамически несовместимы с образующимся лигнином [16]. В качестве подтверждения негомогенности структуры лигнина приводятся результаты анализа подвижности нитроксильной метки [17]. Спектры ЯМР широкой линии выделенных препаратов лигнина характеризуются наличием широкой и узкой компоненты [18], что предложено интерпретировать [17] как результат разной степени сшивки, ведущей к различной подвижности цепей. Теоретический анализ образования и строения лигнина на основе закономерностей, общих для сетчатых полимеров, приводит к выводу, что формирование статистически однородной полимерной сетки в различных слоях клеточной стенки маловероятно [19]. Можно назвать несколько факторов, вызывающих неоднородность топологической структуры лигнина.

1. Неоднородность по молекулярной структуре [20, 21]. Можно предположить, что гетерогенность топологической структуры генетически предопределется микроструктурой цепей.

2. Увеличение вероятности циклизации с ростом молекулярной массы макромолекулы [22]. Этот фактор следует из общих соображений о возможности внутримолекулярного взаимодействия концевых функциональных групп в процессе роста ветвящегося дерева [12].

3. Микрогелеобразование. В соответствии с моделью Бобалека [23], процесс образования сетчатого полимера может протекать через стадию микрогеля. Данные об образовании надмолекулярных частиц при синтезе полимерных моделей лигнина *in vitro* подтверждают предположение о микрогелевом характере процесса лигнификации [24].

Из указанных факторов лишь последний может быть обусловлен сетчатой структурой, тогда как два первых не связаны непосредственно с то-

пологической природой образующегося полимера.

В работе [25] выведено кинетическое уравнение полимеризации при допущении, что реакция идет за счет постепенного присоединения мономера единственного типа. Для описания процесса образования макросетки был использован критерий гелеобразования, предложенный для механизма свободнорадикальной полимеризации насыщенных соединений

$$dN/dt = dN/dM = 0,$$

где N – число растущих полимерных цепей.

В рамках этих представлений на начальной стадии инициирование полимеризации приводит к накоплению числа растущих цепей и увеличению зависимости числа цепей от времени. Процесс сшивания, напротив, способствует уменьшению числа цепей, в результате величина dN/dt падает до нулевого их значения в конце процесса. Такой подход позволяет учсть нестационарность полимеризации. Однако этот вариант имеет несколько удаленное отношение к образованию лигнина, поскольку принципы роста полилигнолов [3] заметно отличаются от классического механизма свободнорадикальной полимеризации.

Информацию о структуре сетки можно получить не только при исследовании процессов роста, но и при изучении обратного процесса – деструкции. Именно такой подход использован впервые в работе [26], где рассматривали закономерности фрагментации и растворения лигнина при щелочных варках как процесс, обратный гелеобразованию по Флори–Штокмайеру. Однако совпадение экспериментальных и теоретических данных оказалось недостаточно хорошим, несмотря на введение допущения о существовании в древесине двух типов гелей, локализованных в различных морфологических элементах клеточной стенки. Более удовлетворительные результаты получены при анализе результатов сульфитной делигнификации, которая по мнению Яна с соавторами [27, 28] состоит из стадии деструкции геля с образованием золя, обратной конденсации золя и постгидролиза связей с образованием низкомолекулярных ω -лигнинов.

Исследования Болкера с сотр. [29] также основаны на статистических методах описания процессов. Согласно теоретическим представлениям, при определенной глубине превращения мерой вероятности реализации любого распределения молекул по степени полимеризации является полное число способов Ω , которыми можно все N мономерных звеньев разделить между молекулами при данном распределении. ММР полимера определяет число Ω . Для нахождения его необходимо перечислить все равновероятные способы, которыми можно образовать молекулярное дерево с

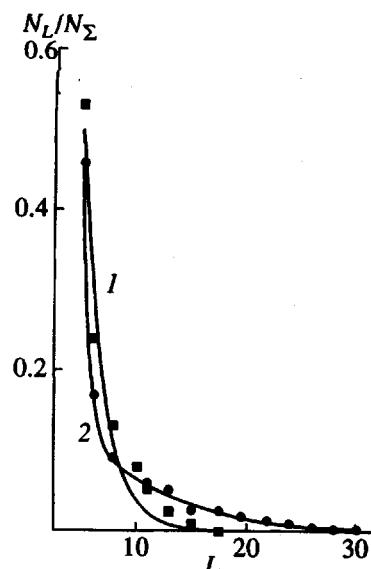


Рис. 1. Распределение циклов по длине L . N_L – количество циклов длиной L , N_Σ – общее количество циклов. 1 – все звенья трехфункциональные. 2 – 5% звеньев трехфункциональные и 95% – двухфункциональные [36].

данным числом узлов. Эта задача Болкером была решена, однако лишь для частного случая, когда в сшитой системе протекает только одна реакция разрыва поперечных сшивок, образованных бензилэфирной связью.

Завершая рассмотрение исследований, в которых использован статистический подход к анализу структуры и поведения лигнина, следует отметить, что во всех случаях априори предполагалось выполнимость основной предпосылки – наиболее вероятного распределения всех элементов структуры, что возможно при равновесном характере процессов. Однако не исключено, что полимеризация лигнина, протекающая в открытой нестационарной биосистеме – клеточной стенке [1, 30], представляет собой существенно необратимый процесс, приводящий к образованию диссипативных структур. Принципиальная возможность образования диссипативных структур при биосинтезе *in vitro* показана в работе [31]. Недавно обнаруженные фрактальные свойства лигнина [17, 32] и его биосинтетических аналогов [33] также свидетельствуют о существенной роли фактора неравновесности в процессах биосинтеза лигнина.

Одним из перспективных методов исследования топологической структуры лигнина является компьютерное моделирование, которое имеет ряд преимуществ в сравнении со статистическими методами; в частности, нет необходимости введения предположений о характере распределения элементов системы, появляется возможность по-

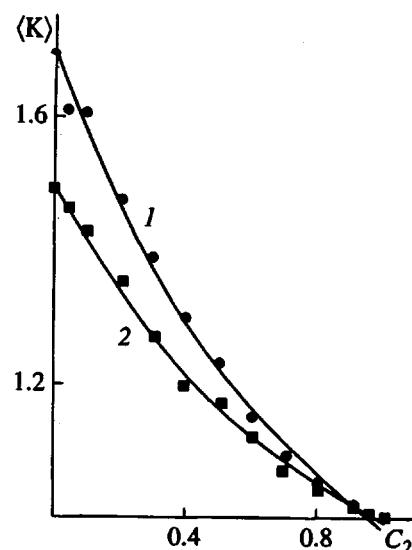


Рис. 2. Зависимость степени конденсации циклов $\langle K \rangle$ – от доли двухфункциональных элементарных звеньев C_2 при следующих условиях: 1 – не учтены стерические препятствия, 2 – учтены стерические препятствия, а также запрещено образование четырехчленных циклов [35].

лучения информации о внутримолекулярных циклах.

В работах Озоль-Калнина с сотр. [34–36] моделировали (один из вариантов метода Монте-Карло) постепенный рост макромолекул лигнина, состоящих из 50 двух- и трехфункциональных мономерных единиц. Результаты моделирования, проведенные на кубической решетке, свидетельствуют, о том, что структура сшитой макромолекулы представляет собой иерархическую систему циклов. Полученные данные о длине циклов и их количестве показывают, что обычно преобладают циклы наименьшей длины. Из стереохимических соображений минимальный цикл в лигнинах состоит из четырех фенилпропановых звеньев. Кривая распределения циклов по размерам (рис. 1) представляет собой быстро убывающую функцию.

Важной характеристикой является связность циклов, которая охарактеризована степенью их конденсации [35]. Если степень конденсации циклов равна единице, то это означает, что циклы графа полностью отделены друг от друга. Как показали результаты исследований, во всех случаях степень конденсации довольно высока (рис. 2), т.е. мономерное звено цикла одновременно включается в несколько циклов.

Для понимания топологии полимерных цепей лигнина представляет интерес изучение компьютерных фрактальных кластеров. При анализе скейлинговых свойств фракталов, выращенных по предложенной в работе [37] модели роста раз-

ветвленных кластеров, была показана роль длины свободного пробега частиц, вероятности присоединения частиц при касании и геометрии пространства на строение, в частности степень внутримолекулярной циклизации, фрактальной макромолекулы [38] (рис. 3).

Выводы, сделанные при анализе машинных экспериментов, получили в определенной степени экспериментальное подтверждение при изучении свойств древесного вещества различного происхождения [39]. Вместе с тем проведенные исследования продемонстрировали недостатки модельных компьютерных экспериментов, связанные со сложностью получения обобщений и невозможностью исследования достаточно больших полимерных систем.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В зависимости от способа получения растворимые лигнинные полимеры можно разделить на три основные группы [40]: малоизмененные лигнин – лигнин молотой древесины (ЛМД), диоксанлигнин (ДЛ); технические лигнин – сульфатный лигнин, лигносульфонат; биосинтетические лигнин – bulk-дегидрополимер (bulk-ДГП), end-wise-ДГП.

Существующие представления о структуре макромолекул лигнина основаны главным образом на исследованиях первой группы полимеров. Естественно, лигнин подразделяются также по происхождению. Наиболее изучены лигнин из хвойных пород деревьев. Большое значение для понимания закономерностей формирования структуры лигнина имеют исследования биосинтетических лигнинов – дегидрополимеров, синтезируемых *in vitro* в условиях, моделирующих природный биосинтез [41].

Работы [42, 43] были одними из первых, в которых изучали гидродинамические свойства разбавленных растворов лигнина. Ее авторы исследовали промышленные лигносульфонаты в водных растворах NaCl и, исходя из измерений характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициентов поступательной диффузии D , предположили, что при высокой ионной силе раствора макромолекулы лигнина находятся в конформации непротекаемого гауссова клубка. Основанием для такого вывода служили значения степенных показателей $b_\eta = 0.47$ и $b_D = 0.56$ (табл. 1) в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^{b_\eta}$$

$$D = K_D M^{b_D}$$

Однако в работах, выполненных Горингом с сотр. [5, 44], были получены существенно более низкие значения параметров ($b_\eta = 0.32$, $b_D = 0.33$). Детальные исследования лигносульфонатов, а также других видов лигнина, привели Горинга к

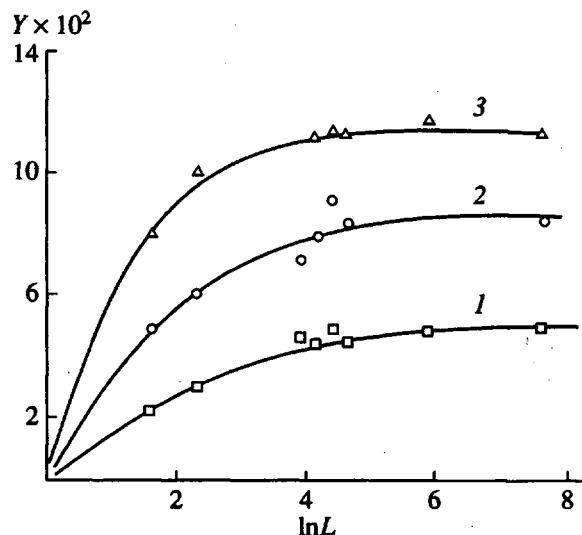


Рис. 3. Зависимость степени внутримолекулярной циклизации Y от длины свободного пробега частиц L при вероятности присоединения $P = 1$ (1), 0.5 (2) и 0.25 (3).

созданию модели макромолекулы лигнина как микрогелевой частицы [5, 26]. Согласно этой модели, макромолекулы растворимых лигнинов представляют собой фрагменты сетчатой структуры лигнина *in situ*. Кусочки микрогеля, имеющие любую, в том числе неправильную форму, обладают гидродинамическими свойствами слегка набухших сферических частиц, что является причиной низкой вязкости и пониженных в сравнении с моделью непротекаемого Гауссова клубка значений b_η и b_D . Следует отметить, что лигносульфонаты – довольно специфический класс лигниновых полимеров, относящийся к полиэлектролитам. Наличие в полимерной цепи функциональных групп типа карбоксиль и сульфогрупп, а также проявление ионных взаимодействий – причина аномальных гидродинамических свойств лигносульфонатов. Достаточно указать, что расчеты гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина в соответствии с уравнением

$$A_0 = \eta_0 D_0 (M_w [\eta])^{1/3} / T$$

по данным работы Горинга [44], приводят к совершенно нетипичным для полимеров значениям: $A_0 = (5.2 \pm 1.2) \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3}. По этой причине использование лигносульфонатов для анализа топологической структуры природного лигнина имеет определенные ограничения.

Более подходящим для структурных исследований является щелочной лигнин, получаемый при обработке древесины водными растворами гидроксида натрия как правило в присутствии сульфида натрия (сульфатный лигнин). Получаемый полимер не является полиэлектролитом и имеет достаточно высокую молекулярную массу.

Таблица 1. Параметры уравнения Марка–Куна–Хаувиника образцов лигнина

Вид лигнина и его происхождение	Растворитель	b_η	b_D	b_S	Литература
Малоизмененные лигнины					
ЛМД ель	Пиридин-	0.12	0.39	0.61	[47]
ЛМД сосна	ДМСО	0.25	0.41	0.60	[48]
ДЛ ель	Пиридин	0.15	0.36	—	[50]
ДЛ ель	Пиридин	0.10	0.40	—	[5]
ДЛ сосна	Диоксан	0.28	0.35	0.65	[49]
ДЛ сосна	То же	0.18	0.39	—	[38]
ДЛ сосна	»	0.27	0.43	—	[38]
ДЛ сосна	»	0.11	0.37	—	[52]
ДЛ ель	Диоксан-этанол	0.20	—	—	[52]
ДЛ ель	Диоксан	0.25	—	0.56	[54]
ДЛ сосна	ДМСО	0.18	0.40	—	[66]
ДЛ ель	Диоксан-этанол	0.23	—	—	[56]
Метаноллигнин хлопчатника	Диоксан-гексан	0.33	—	—	[56]
Метаноллигнин хлопчатника	2-Метокси-этанол	0.39	—	—	[56]
Биосинтетические лигнины					
Bulk-ДГП	Диоксан-вода	0.13	0.35	0.41	[66]
Bulk-ДГП	То же	0.25	0.46	—	[33]
End-wise-ДГП	»	0.78	0.58	0.45	[66]
Технические лигнины					
Щелочной лигнин ели	Диоксан	0.12	—	—	[3]
То же	ДМСО	0.15	—	—	[46]
Щелочной лигнин хлопчатника	Диоксан	0.29	—	—	[56]
Щелочной лигнин ели	0.1 M буфер	0.32	—	0.52	[4]
Лингосульфонат ели	0.1 M NaCl	0.32	0.33	—	[44]
Лингосульфонат пихты	0.5 M NaCl	—	0.56	—	[43]
То же	2 M NaCl	0.47	—	—	[42]

Макромолекулы сульфатного лигнина в ДМСО представляют собой, по данным работ [45, 46], компактные частицы с вязкостью $[\eta]$ от 7.4 ($M_w = 1.3 \times 10^3$) до 13.3 см³/г ($M_w = 38.7 \times 10^3$), а зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ характеризуется наклоном $b_\eta = 0.15$.

Гидродинамические свойства лигнина молотой древесины ели в пиридине исследованы в работе [47]. Молекулярные массы фракций, полученных методом препаративной гель-хроматографии на сепадексах, были измерены двумя методами – седиментационным (по Арчибальду) и с применением диффузионных и вискозиметрических данных ($M_{D\eta}$). Зависимости $[\eta]$, D и S от M_w в логарифмическом масштабе аппроксимируются прямыми (рис. 4) с параметрами Марка–Куна–Хаувиника $b_\eta = 0.115$, $b_D = 0.39$, $b_S = 0.61$. В соответствии с результатами исследований концентрационная зависимость коэффициентов диффузии от-

сутствует, полизлектролитные эффекты не обнаружены. По мнению авторов работы гидродинамическое поведение лигнина соответствует конформации типа жесткой сферы Эйнштейна. Очевидно, это не вполне адекватный вывод, поскольку экспериментальные значения b_η и b_D достаточно далеки от значений, характерных для жестких глобуллярных частиц. Отметим также величину гидродинамического инварианта A_0 , которая составила, по данным этой работы, в среднем 2.95×10^{-10} эрг/град моль^{1/3}.

Сходные экспериментальные результаты получены при изучении лигнина молотой древесины сосны [38]. Следует, пожалуй, отметить более высокое, чем в предыдущей работе, значение экспоненты b_η (табл. 1). В этом случае исследуемые фракции занимали достаточно широкий молекулярно-массовый интервал, что в принципе способствует более надежному определению гидро-

динамических параметров. Среднее значение A_0 по данным седиментации (метод Сведберга) и вискозиметрии составляло 3.1×10^{-10} эрг/град моль $^{1/3}$. Полученные данные свидетельствуют о наличии взаимной корреляции значений $[\eta]$, D и S , характерной для полимергомологов, причем речь идет не только об элементарном teste типа $b_D = (b_\eta + 1)/3 = 1 - b_S$, но и о более глубоких зависимостях, включающих величины K_S , K_D , K_η и b_D , b_η , b_S [48]. Для полимеров типа лигнина, имеющих явно нелинейную топологию цепей, обоснование и определение явления полимергомологичности может представлять собой довольно сложную проблему. На данном уровне познания лигнина можно лишь предполагать, что, поскольку гидродинамические характеристики укладываются на единые зависимости в построениях Марка–Куна–Хаувинка, тип структурной организации лигнина в процессе роста макромолекул не изменяется и соблюдается фундаментальный для полимеров принцип масштабной инвариантности.

Относительно большое количество работ [49–55] посвящено исследованию диоксанлигнинов – препаратов, получаемых в условиях мягкого ацидоза растительного материала в смеси диоксан–вода–HCl. Заслуживают внимания работы французских исследователей Пла с сотр. [51–54], поскольку в них начато исследование закономерностей влияния термодинамического качества растворителей на конформационные характеристики лигнина, что может дать достаточно важную информацию о структуре макромолекул. Пла и Робертом предложен ряд θ -систем типа растворитель–осадитель: диоксан–гексан (100 : 10.5), ТГФ–гексан (100 : 6.8), ТГФ–вода (100 : 41.3 по объему) при 295.8 К. Как показали исследования, конформация и гидродинамические размеры макромолекул мало изменяются при замене θ -растворителя на диоксан – наиболее часто используемый в химии лигнина растворитель (табл. 1). Аналогичный вывод можно сделать по данным [38, 55], где проведена оценка θ -температуры для системы диоксанлигин–диоксан и показано, что для $T = 298$ К коэффициент набухания Флори α не превышает величины 1.05. Впрочем, при невысоких молекулярных массах, характерных для лигнинов, объемные эффекты, связанные с термодинамическим качеством, не могут быть значительными. Так или иначе использование диоксана в качестве растворителя при детальных исследованиях структуры макромолекул лигнина, по-видимому, оправдано, поскольку гидродинамические измерения проводятся в условиях, близких к θ -условиям¹.

¹ Для полимеров со сложной топологической структурой само определение θ -точки не является однозначным и требует специальных пояснений.

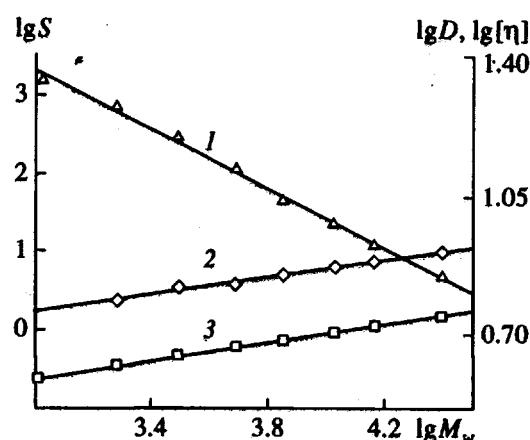


Рис. 4. Зависимость $\lg[\eta]$ (1), $\lg S$ (2) и $\lg D$ (3) от $\lg M_w$ фракций лигнина молотой древесины. Растворитель пиридин [47].

Как было установлено в работах [44, 47], характерной особенностью лигнинов можно считать отсутствие концентрационных зависимостей коэффициентов поступательной диффузии и коэффициентов седиментации в пределах концентраций, используемых при аналитических определениях.

Это отмечено и в более ранних работах [4, 5]. Диоксанлигнины характеризуются, как и все другие лигниновые полимеры, за исключением лигносульфонатов, весьма малыми значениями характеристической вязкости и экспоненциальных коэффициентов уравнений Марка–Куна–Хаувинка, причем b_η всегда меньше b_D . Нижним пределом b_η следует считать величину 0.1, верхним – 0.3. Как показывают данные по поступательной диффузии, величина экспоненты для большинства исследованных полимеров располагается в достаточно узком диапазоне значений $b_D = 0.38 \pm 0.05$, т.е. можно утверждать, что характеристики поступательного трения макромолекулы мало зависят от происхождения лигнина и от природы растворителя.

Гидродинамические данные для лиственных и травянистых лигнинов практически отсутствуют. Можно отметить лишь работу [56], в которой исследованы свойства органосольвентного лигнина, выделенного обработкой хлопчатника *Rorillus trichocarpa* водно–метанольным раствором хлористого водорода. Хлопковый лигнин характеризовался более высокими, чем лигнин хвойных, значениями $[\eta]$ и b_η , однако зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ является криволинейной.

Значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина для хвойных диоксанлигнинов не превышают как правило величины 3×10^{-10} эрг/град моль $^{1/3}$. По данным работы [49]

величина A_0 изменялась для отдельных фракций в пределах $(2.4-2.9) \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3}. Характерной особенностью лигнинных полимеров следует считать аномальные значения констант Хаггинса k' . В низкомолекулярной области значения k' изменяются в пределах от 1 до 3–5 единиц [48, 38]. При $M > 1 \times 10^4$ величина k' стабилизируется на уровне значений 1–1.5.

Итак, анализ гидродинамических свойств малоизмененных лигнинов показывает, что их поведение в разбавленных растворах отличается от поведения линейных как гибко-, так и жесткоцепных полимеров, в любой из известных конформаций. По-видимому, макромолекулы растворимых лигнинов представляют собой хаотически разветвленные цепи. Согласно теоретическим представлениям, наличие разветвлений в цепи приводит к уменьшению гидродинамических размеров, т.е. уменьшению $[\eta]$, увеличению диффузионной подвижности по сравнению с линейным аналогом. Теоретическое значение b_{η} в θ -растворителе – 0.25. Разветвленность полимера уменьшает величину гидродинамического инварианта A_0 на 15–20% по сравнению со “стандартным” значением 3.2×10^{-10} эрг/град моль^{1/3} и приводит к аномальным значениям констант Хаггинса.

Как уже отмечено, существует альтернативное мнение, согласно которому макромолекулы лигнина являются микрогелевыми частицами, образующимися при фрагментации сетки природного лигнина. В работе [57] проведен анализ гидродинамических характеристик лигнина. С точки зрения сетчатой концепции вычислены значения g -фактора разветвления и коэффициентов объемного набухания q . Плотность разветвленности лигнинов ρ сравнивали с теоретической плотностью разветвленности, рассчитанной на основе существующих формул молекулярной структуры лигнина. Было показано, что значения, вычисленные по структурным схемам Фрейденберга [3], хорошо согласуются с экспериментальными значениями плотности разветвленности. Однако, поскольку структурная схема Фрейденберга, да и ее более поздние модификации, не отвечают топологии сетчатых полимеров, вывод авторов [57] о сшитой структуре макромолекул лигнина представляется достаточно спорным. Заметим, что для идентификации разветвленности или сплости макромолекул вычисления только плотности разветвленности и коэффициента набухания явно недостаточно, учитывая отсутствие однозначной взаимосвязи между измеряемыми гидродинамическими параметрами, топологией и конформациями макромолекул.

Важную роль в углублении представлений о химическом строении лигнина играют, как уже отмечено, исследования биосинтетических ли-

гинов, синтезируемых *in vitro* в системе монолигнол-пероксидаза – пероксид водорода. В качестве мономерных предшественников лигнина в модельных биосинтезах (хвойный вариант) использовали конифериловый спирт [3], феруловую кислоту [24, 58], изоэвгенол [59]. Наиболее известными являются два основных метода синтеза (соответственно два типа дегидрополимеров), которые отличаются способом подачи мономерного субстрата в зону реакции: “метод постепенного добавления” (end-wise-полимеризация) и метод “однократной подачи” мономера (bulk-полимеризация), хотя в последнее время были предложены новые процедуры биосинтеза *in vitro*, моделирующие не только химизм, но и динамику процесса [31, 60]. В зависимости от условий биосинтеза и выбора субстрата можно получить ДГП с различным ММР, хотя в большинстве вариантов синтезов преобладают продукты олигомерного характера [61, 62]. Использование в качестве мономера феруловой кислоты позволяет синтезировать достаточно высокомолекулярные ($M_w = 3 \times 10^4$ [63]) биосинтетические лиггины.

В работах [64, 65] было проведено изучение bulk-полимера на основе феруловой кислоты. Прямолинейные зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ и $\lg D$ от $\lg M$ позволили установить коэффициенты Марка-Куна-Хаувинка (табл. 1). Как оказалось, гидродинамическое поведение bulk-ДГП очень напоминает в этом плане диоксанлиггин. Этого нельзя сказать о дегидрополимере, полученным end-wise-способом [66, 67]. При одинаковой ММ фракции end-wise-ДГП имеют более высокую $[\eta]$ и сравнительно низкие значения коэффициента седиментации. Было установлено, что показатели степени в соотношениях Марка-Куна-Хаувинка для D и $[\eta]$ превышают 0.5 ($b_{\eta} = 0.78$, $b_D = 0.58$). Ранее Сарканеном [3] была предложена гипотеза о том, что топологическая структура лигнинов может зависеть от режима поступления мономерных феноксильных радикалов в зону лигнификации. При медленном, постепенном поступлении мономера (end-wise-режим) более вероятно образование линейных или слаборазветвленных цепей, при интенсивном потоке субстрата следует ожидать образования хаотически разветвленных макромолекул, что обуславливается высокой начальной концентрацией феноксильных радикалов.

В работах [66, 67] проведен анализ гидродинамических свойств двух типов полимерных моделей лигнина, синтезированных в одинаковых условиях, но при разных способах подачи мономера. Оказалось, что в соответствии с теоретическими предпосылками дегидрополимер, полученный end-wise-полимеризацией, представляет собой линейный полимер. Второй вариант синтеза (bulk-полимеризация) приводит, по мнению авто-

ров, к образованию хаотически разветвленного полимера. Следует отметить, что обоснованность этого отнесения подтверждается анализом результатов работы Цветкова с сотр. [68], в которой изучали свойства полимера с аналогичными характеристиками.

В физикохимии полимеров степень разветвленности принято характеризовать g -фактором, величина которого определяется отношением среднего квадрата радиуса инерции разветвленной цепи $\langle R^2 \rangle_p$ и линейной цепи при одной и той же молекулярной массе $\langle R^2 \rangle_l$

$$g = \langle R^2 \rangle_p / \langle R^2 \rangle_l$$

Аналогичный подход использован и в химии лигнина, начиная с работ Горинга [4]. Поскольку речь идет о природном полимере, когда линейный аналог естественным образом отсутствует, для нахождения гидродинамических размеров применяется подход, апробированный для лигниновых полимеров различного происхождения, в рамках которого $[\eta]$ "линейного аналога лигнина" было предложено определять по уравнению $[\eta]_l = K_\theta M^{1/2}$, где K_θ – параметр, характеризующий невозмущенные размеры. Величину K_θ находили экстраполяционным методом по уравнению Штокмайера–Фиксмана–Бурхарда [51–55], либо комбинацией ряда аналогичных уравнений [49].

По-видимому, наиболее надежное значение параметра $K_\theta = 0.118 \text{ см}^3/\text{г}$ для диоксанлигнина получено Пла с соавт. [52–54], поскольку они свои измерения выполняли в θ -условиях. Однако в других работах был получен фактически тот же результат: $0.120 \text{ см}^3/\text{г}$ для пары диоксанлигнин–диоксан [55]; $0.113 \text{ см}^3/\text{г}$ – диоксанлигнин – ДМСО [49], $0.119 \text{ см}^3/\text{г}$ – лигнин молотой древесин – ДМСО [49]; $0.125 \text{ см}^3/\text{г}$ – щелочной лигнин – 0.1 М буфер [4]; $0.110 \text{ см}^3/\text{г}$ – лигнин молотой древесины–пиридин [47]; $0.119 \text{ см}^3/\text{г}$ – щелочной лигнин хлопчатника– θ -растворитель [56]; $0.118 \text{ см}^3/\text{г}$ – метанол–лигнин хлопчатника– θ -растворитель [56]. Независимость параметра K_θ от происхождения и истории лигнина – весьма примечательный факт. Очевидно, это означает, что топологическая структура макромолекул лигнина характеризуется, во-первых, достаточно высокой однородностью, во-вторых, устойчивостью к воздействию реагентов.

Построение зависимостей g -фактора от молекулярной массы образцов лигнина молотой древесины, щелочных лигнинов показало [14], что при $M > 6 \times 10^3$ кривая зависимости выходит на плато. Это связывали либо с существующим распределением звеньев по функциональности [62], либо с особенностями топологической структуры макромолекул [38]. Аналогичная зависимость обнаружена при исследовании диоксанлигнинов со-

сны [49, 69]. Таким образом, при достижении некоторого значения ММ рост числа боковых ветвей не приводит к существенному уменьшению фактора разветвленности. По-видимому, такая ситуация возможна в тех случаях, когда в процессе полимеризации длины ветвей различны и убывают при увеличении номера поколения ветви. В работе Когана, Гандельсмана, Будтова [70] предложена модель роста хаотически разветвленных макромолекул, которая дает такую же, как для лигнинов, зависимость g -фактора от ММ. Следует отметить, что с точки зрения исходных предпосылок модель Когана–Гандельсмана–Будтова соответствует современным представлениям о закономерностях лигнификации растительной ткани в большей степени, чем другие известные модели роста макромолекул, в частности модель Зимма–Килба. Расчеты в рамках теории Зимма–Килба, справедливой для монодисперсных статистически разветвленных цепей, показывают, что каждое второе–пятое фенилпропановое звено должно быть узлом разветвления. В этом как раз заключается одно из противоречий между результатами численных расчетов по модели и самой моделью, в основе которой лежит условие о выполнимости гауссовой статистики как для ветвей, так и для субцепей.

В работе [49] проведена сравнительная оценка плотности разветвленности диоксанлигнина по модели Зимма–Килба и Когана–Гандельсмана–Будтова. Взаимосвязь между фактором разветвленности g , параметром a , количественно характеризующим закон изменения длин ветвей в зависимости от номера поколения j и числом узлов разветвлений n выражается уравнением

$$g_n = a - 1/a + (a - 1)^2 / [a^2(a^n - 1)]^{-1} \times \\ \times \left\{ n + \sum_{j=1}^n 1/(a^j - 1) \right\}$$

Как видно из рис. 5, плотность разветвленности ($\rho = n/M_w$) фракций диоксанлигнина с увеличением ММ уменьшается и в среднем в 2 раза ниже, чем значение ρ , определяемое по теории Зимма–Килба. Плотность разветвленности ρ для хвойных лигнинов, вычисленная в рамках модели Зимма–Килба для полифункционального ветвления, составляет 0.3 – 0.4 [51–54], причем наблюдается тенденция к увеличению разветвленности с ростом ММ. В работах [56, 71] авторы пришли к выводу, что гидродинамические данные указывают на тетрафункциональность узлов ветвления макромолекул лигнина.

При анализе экспериментальных данных о гидродинамических свойствах различных лигнинов и сопоставлении их с фрактальными теориями была выдвинута гипотеза [72–74] о надмолеку-

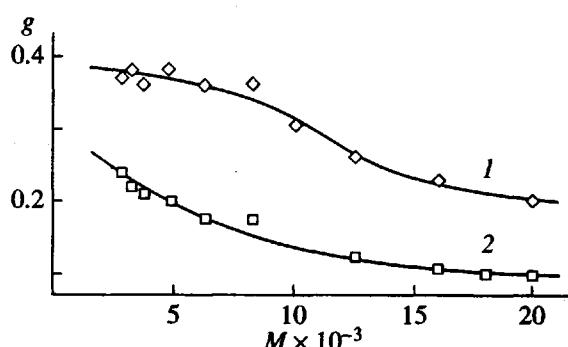


Рис. 5. Зависимость плотности разветвленности g от ММ фракций диоксанлигнина: 1 – по модели Зимма–Килба, 2 – по модели Когана–Гандельсмана–Будтова [69].

лярной структуре лигнинов *in situ* как сетке из сшитых между собой фрактальных кластеров. В рамках гипотезы биосинтез лигнина протекает по механизму кинетически неравновесной диффузионно-лимитированной агрегации типа частица–кластер (модель Виттена–Сандера) [75]. Значение фрактальной размерности d_f лигнина молотой древесины и диоксанлигнина составляет в среднем величину 2.5 [38, 76], что подтверждает обоснованность отнесения лигнинов к фрактальным кластерам. Величины d_f лигнинных полимеров в работах [17, 38, 76] определяли из гидродинамических данных по соотношениям

$$d_f = 3(b_\eta + 1)^{-1} = (1 - b_s)^{-1} = b_D^{-1}$$

По версии авторов [17], в разных областях клеточных оболочек возможен кроссовер моделей, описывающих структуру лигнина (переход от одного механизма роста макромолекул к другому). В частности, не исключается кинетическая модель необратимого роста компактных кластеров Идена с единичной плотностью (d_f равна размер-

Таблица 2. Скейлинговые характеристики биосинтетических лигнинов и теоретических моделей

Параметр	Значения параметров				
	Эксперимент [77]		Теория*		
	bulk-ДГП	end-wise-ДГП	СББС	DLA-P-Cl	DLA-Cl-Cl
d_f	2.62 ± 0.27	1.66 ± 0.16	1.69	2.44	1.78
b_η	0.13 ± 0.02	0.78 ± 0.02	0.78	0.23	0.68
v_F^*	0.38	0.60	0.78	0.23	0.68

* Компьютерные модели: "случайные блуждания без само-пересечений" (СББС), "диффузионно-лимитированной агрегации типа частица–кластер" (DLA-P-Cl) и кластер–кластерной агрегации (DLA-Cl-Cl).

** Критический показатель теории Флори.

ности пространства роста) [62]. В работе [77] гидродинамические данные использованы для оценки фрактальной размерности биосинтетических лигнинов (табл. 2). Показано, что d_f разветвленных дегидрополимеров может быть вычислена по соотношению

$$g_\eta \sim 1/K_0 [M^{3/d_f - 1.5}]$$

Сравнение фрактальных размерностей лигнинов и дегидрополимеров показывает, что bulk-ДГП как биосинтетический аналог адекватно моделирует топологическую структуру и полимерные свойства природных растворимых лигнинов.

При исследовании природного лигнина в клеточных оболочках древесины (денситометрический анализ микрофотографий), было показано [38], что лигнифицированная вторичная клеточная стенка характеризуется наличием фрактальной структуры. Это позволило предположить, что природный биосинтез лигнина происходит, с точки зрения динамики, в режиме странного аттрактора. По определению, данному Рюэлем и Такенсом [78], странные аттракторы состоят из таких решений систем дифференциальных уравнений, которые не заполняют плотно фазовое пространство, а образуют сложную лакунарную структуру с фрактальными свойствами. В работе [60] при изучении динамики биосинтеза лигнина *in vitro* обнаружены несколько типов аттракторов, в том числе странный аттрактор. В продолжении этих исследований была показана фрактальная природа динамических процессов ферментативной дегидрополимеризации феруловой кислоты и установлены некоторые параметры хаотического странного аттрактора в двумерном псевдофазовом пространстве [79]. В частности, фрактальная размерность самоподобия оказалась равной 1.43, информационная размерность 1.61. Исследования [76] динамики полимеризации монолигнолов показывают, что природа фрактальных свойств лигнина, по-видимому, выходит за рамки представлений, вложенных в диффузионные модели роста самоподобных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение традиционных полимерных методов исследования к анализу топологической структуры лигнинных полимеров позволило надежно определить ряд важных параметров этой структуры.

В первую очередь следует назвать определение гидродинамических характеристик макромолекул: характеристической вязкости, коэффициентов диффузии, седиментации, коэффициентов в уравнениях типа Марка–Куна–Хаувинка, гидродинамических инвариантов. Анализ гидродинамических свойств лигнинов показал, что их пове-

дение в разбавленных растворах коренным образом отличается от поведения линейных как гибко-, так и жесткоцепных полимеров в любой из известных конформаций. Большую популярность завоевала гипотеза о микрогелевой-структуре макромолекул, согласно которой последние представляют собой фрагменты сетки природного лигнина, образующиеся в процессе выделения лигнина из древесины. Вместе с тем не исключается вариант, что макромолекулы лигнина являются хаотически разветвленными цепными структурами. Таким образом, вопрос о топологической структуре лигнина в рамках традиционных подходов к исследованию полимеров остается пока открытым.

Важным шагом для углубления представлений о структуре лигнина следует считать обнаружение фрактальных свойств. Макромолекула лигнина, как оказалось, представляет собой фрактальный кластер с дробной размерностью. Фрактальная размерность d_f , по данным гидродинамических измерений, характеризует топологический уровень структурной организации. Следует признать, что оценка d_f — лишь первый этап исследования лигнина как фрактального объекта. На самом деле потребуется нахождения спектра фрактальных размерностей, которые будут являться инвариантными мерами тех или иных топологических характеристик. Понятие фрактала, как известно, тесно связано с понятиями детерминированного хаоса и странного аттрактора. Обнаружение хаотической динамики дегидрополимеризации мономерных предшественников лигнина в динамическом режиме странного аттрактора позволяет приступить к поиску новых способов и параметров для описания структуры лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dean J.F., Eriksson K.E.* // Holzforschung. 1992. B. 46. № 2. S. 135.
2. *Гравитис Я.А., Кокоревич А.Г., Озоль-Калнин В.Г.* // Химия древесины. 1986. № 1. С. 107.
3. Лиггнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. Сарканена К., Людвига К. М.: Лесная промст., 1975.
4. *Gupta P.R., Goring D.A.* // Can. J. Chem. 1960. V. 38. № 2. P. 270.
5. *Goring D.A.* // Pure Appl. Chem. 1962. V. 5. № 1/2. P. 233.
6. *Rezanowich A., Yean W.Q., Goring D.A.* // Svensk Papperstidn. 1967. V. 66. P. 141.
7. Де Женн П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. С. 86.
8. *Erins P., Cinite V., Jakobsons M., Gravitis J.* // Appl. Polym. Symp. 1976. № 28. P. 1171.
9. Эриньши П.П. // Химия древесины. 1977. № 1. С. 8.
10. *Maurer A., Fengel D.* // Holzforschung. 1992. B. 46. № 5. S. 419.
11. *Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Д.* Полимеры. М.: Наука, 1990. С. 396.
12. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколонян Н.С.* Сетчатые полимеры (синтез, структура и свойства). М.: Наука, 1979.
13. *Евстигнеев Э.И., Майорова Е.Д., Платонов А.Ю.* // Химия древесины. 1990. № 6. С. 41.
14. *Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г.* // Химия древесины. 1977. № 3. С. 24.
15. *Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г.* // Тез. докл. II конф. "Исследования в области химии древесины". Рига: Зинатне, 1978. С. 56.
16. *Скребец Т.Э., Боголиццина К.Г., Гурьев А.Ю.* // Химия древесины. 1992. № 4/5. С. 3.
17. *Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А., Кокоревич В.Г.* // Химия древесины. 1989. № 1. С. 3.
18. *Hatakeyama H., Nakano J.* // TAPPI. 1970. V. 53. № 3. P. 472.
19. *Gravitis J., Erins P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 37. P. 421.
20. *Scalbert A., Monties B.* // Holzforschung. 1986. B. 40. № 2. S. 119.
21. *Lapierre C., Monties B.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 6. S. 333.
22. *Карманов А.П., Давыдов В.Д., Богомолов Б.Д.* // Химия древесины. 1982. № 2. С. 3.
23. *Bobalek E.G., Moore E.K., Levy S.S., Lee C.C.* // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 2. P. 625.
24. *Андерсонс Б.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Рига: Ин-т химии древесины, 1987.
25. *Озоль-Калнин В.Г., Гравитис Я.Ф., Эриньши П.П.* // Химия древесины. 1978. № 3. С. 57.
26. *Szabo A., Goring D.A.* // TAPPI. 1968. V. 51. P. 440.
27. *Yan J.F.* // Science. 1982. V. 215. P. 1390.
28. *Yan J.F., Pla F., Kondo R., Dolk M., McCarty J.L.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2177.
29. *Bolker H.J., Brenner H.S.* // Science. 1970. V. 170. P. 173.
30. *Higuchi T.* // Wood Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 23.
31. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Химия древесины. 1994. № 1. С. 62.
32. *Гравитис Я.А.* // Химия древесины. 1986. № 5. С. 108.
33. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Химия древесины. 1994. № 2. С. 34.
34. *Озоль-Калнин В.Г., Гравитис Я.А., Вейде Ф.Г., Кокоревич А.Г.* // Химия древесины. 1984. № 1. С. 108.
35. *Озоль-Калнин В.Г., Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А.* // Химия древесины. 1986. № 1. С. 106.
36. *Озоль-Калнин В.Г., Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 964.
37. *Карманов А.П., Ракин В.И., Кузнецова С.П., Монаков Ю.Б.* // Тез. докл. I совещ. "Лесохимия и органический синтез". Сыктывкар, 1994. С. 75.
38. *Карманов А.П.* Дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Ин-т орган. химии, 1995.
39. *Эриньши П.П., Кульквица И.Ф.* // Химия древесины. 1990. № 6. С. 61.

40. *Fengel D., Wegener G.* Wood: Chemistry. Ultrastructure, Reaction. Berlin: Walter de Gruter, 1983.
41. *Guan S., Mlynar J., Sarkkanen S.* // VIII Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem. Helsinki, 1995. V. 2. P. 35.
42. *Gardon J.L., Mason S.G.* // Can. J. Chem. 1955. V. 33. P. 1477.
43. *Gardon J.I., Mason S.G.* // Can. J. Chem. 1955. V. 33. P. 1491.
44. *Иин У., Резанович А., Горинг Д.* // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. М., 1969. С. 158.
45. *Богомолов Б.Д., Соколов О.М., Бабикова Н.Д., Кочергина Г.Г., Антонова Е.В.* // Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С. 107.
46. *Соколов О.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. Рига: Ин-т химии древесины, 1988.
47. *Алексеев А.Д., Резников В.М., Богомолов Б.Д., Соколов О.М.* // Химия древесины. 1971. № 7. С. 31.
48. *Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Беляев В.Ю., Сюткин В.Н.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 316.
49. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т7 37. № 2. С. 266.
50. *Rezanowich A., Yean W., Goring D.* // Svensk. Papperstidn. 1963. V. 66. P. 141.
51. *Pla F., Robert A.* // Cell. Chem. Technol. 1974. V. 8. № 1. P. 3.
52. *Pla F., Robert A.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 1. P. 37.
53. *Pla F., Froment P., Mouttet B., Robert A.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 2. S. 127.
54. *Pla F., Robert A.* // Holzforschung. 1984. B. 38. № 4. S. 213.
55. *Карманов А.П., Давыдов В.Д., Богомолов Б.Д.* // Химия древесины. 1981. № 4. С. 50.
56. *Pla F., Yan J.F.* // Holzforschung. 1991. B. 45. № 2. S. 121.
57. *Гравитис Я.А., Столдоре И.А.* // Химия древесины. 1977. № 2. С. 10.
58. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б.* // Химия древесины. 1991. № 6. С. 73.
59. *Elviya H.* // Holzforschung. 1989. B. 43. № 1. S. 61.
60. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Тез. докл. I совещ. "Лесохимия и органический синтез". Сыктывкар, 1994. С. 56.
61. *Faix O.* // Holzforschung. 1986. B. 40. № 5. P. 273.
62. *Гравитис Я.А.* Дис. ... д-ра хим. наук. Рига: Ин-т химии древесины, 1989.
63. *Гравитис Я.А., Андерсон Б.А., Якобсон М.К., Думиня И.К., Эриньш П.П.* // Химия древесины. 1984. № 5. С. 99.
64. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б.* // Химия древесины. 1992. № 3. С. 25.
65. *Карманов А.П., Сюткин В.Н.* // Тр. Сыктывкарского гос. ун-та. 1993. Вып. 1. С. 79.
66. *Монаков Ю.Б., Беляев В.Ю., Москвичева Т.В., Карманов А.П.* // Докл. РАН. 1993. Т. 333. № 2. С. 200.
67. *Karmanov A.P., Belyaev V.Yu., Monakov Yu.B.* // VIII Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem. Helsinki, 1995. V. 2. P. 95.
68. *Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скороходов С., Зуев В.В., Центель Р., Поташ Х.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
69. *Карманов А.П., Демин В.А., Давыдов В.Д.* // Химия древесины. 1990. № 3. С. 114.
70. *Коган С.И., Гандельман М.И., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 418.
71. *Pla F., Dolk M., Yan F., McCarthy J.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1471.
72. *Озоль-Калнин В.Г., Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А.* // Химия древесины. 1986. № 5. С. 108.
73. *Озоль-Калнин В.Г., Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А.* // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1987. С. 19.
74. *Озоль-Калнин В.Г., Гравитис Я.А., Кокоревич В.Г.* Фрактальная модель сетки лигнина *in vivo*. Препринт. Рига, 1988.
75. *Witten T.A., Sander L.M.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. № 19. P. 1400.
76. *Karmanov A.P., Rakin V.I., Kusnetzov S.P., Monakov Yu.B.* // VIII Intern. Sympos. on Wood and Pulping Chem. Helsinki, 1995. V. 2. P. 41.
77. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 328.
78. *Рюэль Д., Такенс Ф.* // Странные атTRACTоры. М.: Мир, 1981. С. 117.
79. *Карманов А.П., Кузнецов С.П., Монаков Ю.Б.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 2. С. 193.

The Structure of Lignin Macromolecules

A. P. Karmanov* and Yu. B. Monakov**

*Department of Chemistry, Komi Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Kommunisticheskaya 24, Syktyvkar, 167610 Russia

**Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

Abstract—Experimental data on hydrodynamic properties of natural and biosynthetic lignins in dilute solutions are reviewed. The results of viscometric, translational diffusion, and sedimentation studies evidence that the macromolecules of lignin are characterized by a complex topological structure. Benefits and limitations of the theoretical approaches used to describe the topology of lignin macrochains are discussed. The relationship between hydrodynamic characteristic and fractal properties of lignin is considered.