

УДК 541.64:539.2:547.992.3

## ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЛИГНИНА<sup>1</sup>

© 1999 г. А. П. Карманов\*, Ю. В. Монаков\*\*

\*Институт химии, Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук  
167610 Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

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

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

Принята в печать 04.12.98 г.

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства лигнина из древесины сосны *Pinus silvestris*. Гидродинамическое поведение лигнинных полимеров отличается от поведения сетчатых и линейных как гибко-, так и жесткоцепных полимеров в любой из известных конформаций и соответствует хаотически разветвленным макромолекулам с характерными свойствами фрактальных объектов. Гидродинамические данные использованы для оценки фрактальной размерности полимеров. Установлено, что эта величина составляет  $2.48 \pm 0.14$ . Проведена компьютерная имитация роста фрактальных кластеров и установлены их скейлинговые характеристики. Показано, что способ выделения лигнина из растительной ткани не оказывает существенного влияния на конфигурацию полимерных цепей лигнина.

Макромолекулы природного лигнина образуются при хаотической рекомбинации феноксильных радикалов – мономерных, димерных, тримерных и т.д., возникающих на различных стадиях биосинтеза полимера. По этой причине при биосинтезе лигнина образуется смесь макроцепочек с различным набором разных фрагментов (димерных структур типа  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\alpha$ -O-4, 5-5 и т.д.). Есть основания полагать [1], что лигнин относится к биополимерам с нерегулярной, строго не зафиксированной, в определенном смысле случайной первичной структурой. Возможно, дальнейший прогресс в области химии лигнина может быть связан с более глубоким пониманием явлений фрактальности, хаоса, нелинейной самоорганизации.

В настоящее время происходит активное проникновение фрактальных представлений в физикохимию полимеров. Установлено [2], что случайные блуждания без самопересечений, воспроизводящие статистику полимеров с исключенным объемом, обладают фрактальной структурой. Ранее было показано [3, 4], что bulk-полимеризация монолигнолов приводит к образованию фрактальной конфигурации полимерных цепей так назы-

ваемых дегидрополимеров. Не исключено, что совместное использование традиционных полимерных методов и новых подходов, связанных с применением фрактальной концепции, синергетики и компьютерных экспериментов, даст ключ к лучшему пониманию структуры макромолекул лигнина.

Цель настоящей работы – оценка фрактальных характеристик образцов природного лигнина по данным исследования гидродинамических свойств разбавленных растворов и сопоставление топологической структуры лигнинов и компьютерных фракталов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксанлигнин (Л-1, Л-2, Л-4, Л-5) выделяли из древесины сосны путем обработки опилок смесью диоксан : вода = 9 : 1 в присутствии HCl по методу Пеппера. Лигнин молотой древесины (Л-3) выделяли по методу Бьеркмана из того же образца древесины, что и диоксанлигнин. Брутто-формула мономерного звена: Л-1 –  $C_9H_{8.4}O_{2.76}(OCH_3)_{0.95}$ ; образца Л-3 –  $C_9H_{8.89}O_{3.01}(OCH_3)_{0.98}$ ; Л-5 –  $C_9H_{7.41}O_{2.80}(OCH_3)_{0.91}$ .

Коэффициенты диффузии определяли с помощью диффузометра Цветкова из зависимостей

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32087).

дисперсии диффузионной границы, образуемой в стеклянной кювете при 25°C. В качестве растворителей использовали ДМСО и диоксан. Полученные значения принимали за экстраполированные к нулевой концентрации, поскольку концентрационная зависимость коэффициента диффузии  $D$  отсутствует [5]. По площади под интерференционной кривой рассчитывали инкремент показателя преломления системы полимер–растворитель.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли при 25°C в вискозиметрах типа Уббелоде в интервале значений  $1.1 < \eta_{\text{отн}} < 2.5$ ; время истечения растворителя 75.0 с (ДМСО) и 131.2 с (диоксан); точность регулирования температуры  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ .

Коэффициенты скоростной седиментации  $S$  измеряли на ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы при 48 000 об/мин. Концентрация растворов  $0.001 < c < 0.002 \text{ г/см}^3$ . Коэффициенты седиментации рассчитывали из построения  $\ln x = f(\Delta t)$ , где  $x$  – координата максимума седиментограммы,  $t$  – время, с. Концентрационная зависимость коэффициента  $S$  для лигниновых полимеров в диоксане и ДМСО отсутствует [5].

ММ определяли по формулам

$$M_{SD} = S_0 RT / D_0 (1 - v\rho_0) \quad \text{и}$$

$$M_{D\eta} = A_0^3 / ([D_0]^3 [\eta])$$

( $A_0$  – гидродинамический инвариант Цветкова–Кленина).

Фракционирование лигнинов проводили методом осаждения в системе диоксан (растворитель)–бензол (осадитель).

Гидродинамический радиус  $R_H$  рассчитывали по уравнению

$$R_H = kT / 6\pi D_0 \eta_0$$

Значения  $g$ -фактора разветвленности вычисляли из отношения экспериментально измеренной вязкости  $[\eta]_p$  к величине  $[\eta]_n = K_\theta M^{0.5}$ , где  $K_\theta$  – параметр Штокмайера–Фиксмана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [6], характерными свойствами фрактальных объектов является масштабная инвариантность (самоподобие), скейлинговый вид зависимости средней плотности частиц в кластере от его размера, дробная размерность. Экспериментальная диагностика фрактального агрегата

может быть осуществлена различными способами. Одним из самых распространенных способов экспериментального исследования фрактальной природы реальных кластеров является анализ электронно-микроскопических изображений, который позволяет проверить выполнимость фрактальных зависимостей по уравнению

$$C(r) = N^{-2} \sum_{i=1}^{i=\infty} \sum_{j=1}^{j=\infty} \theta(r - |x_i - x_j|),$$

где  $C(r)$  – интегральная корреляционная функция,  $\theta$  – функция Хевисайда.

Этот метод использован нами при исследовании надмолекулярной структуры лигнина [7]. Для получения информации о макромолекулах лигнина на топологическом уровне структурной организации следует провести изучение скейлинговых зависимостей гидродинамических параметров лигнина. Были определены коэффициенты поступательной диффузии, седиментации и характеристическая вязкость фракционированных образцов лигнина механического размоля и диоксанлигнинов в диоксане и ДМСО. Молекулярные массы фракций составляют 1000–100 000 для образцов Л-1, Л-2, Л-4, Л-5 и 500–64 000 для образца Л-3. Величины характеристической вязкости находятся в интервале 3–11 см<sup>3</sup>/г. Ранее было показано [3], что в указанных растворителях при выбранных значениях концентрации растворов макромолекулы лигнина не образуют ассоциатов. Значения гидродинамического инварианта Флори–Манделькерна  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  оказались равным  $2.3 \times 10^{-6}$  для лигнина механического размоля (Л-3) и  $2.1 \times 10^{-6}$  для диоксанлигнинов, т.е. заметно ниже, чем для линейных полимеров ( $2.7 \times 10^{-6}$ ).

Изучение гидродинамических свойств фракционированных лигнинов в разбавленных растворах позволяет проверить выполнимость основных критериев фрактальности. Принцип масштабной инвариантности является, как известно, фундаментальным для полимерных систем. Тем не менее для полимеров с малоизученной топологической структурой требуется экспериментальные данные для установления тех или иных универсальных закономерностей, поскольку реальные условия синтеза, особенно для систем с высоким уровнем неравновесности, могут существенно различаться на разных стадиях процесса; это приведет к изменению топологии макромолекулы. Полученные нами данные показывают, что макромолекулы лигнинов характеризуются рядом специфических свойств, отличающих их от гибкоцепных гауссовых макромолекул. Однако

**Таблица 1.** Параметры Марка–Куна–Хаувинка образцов лигнина

Полимер	Растворитель	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Л-1	Диоксан	0.18	0.39	—
Л-2	»	0.27	0.43	—
Л-3	ДМСО	0.25	0.43	0.57
Л-4	Диоксан	0.11	0.37	—
Л-5	ДМСО	0.18	0.40	—
Л-5	Диоксан	0.24	0.43	0.65

есть основания утверждать, что принцип масштабной инвариантности для образцов лигнина соблюдается. Это следует из того, что зависимости  $\lg[\eta]$ ,  $\lg S_0$ ,  $\lg D_0$  от  $\lg M$  носят линейный характер. Таким образом, указанные зависимости аппроксимируются соотношениями типа Марка–Куна–Хаувинка

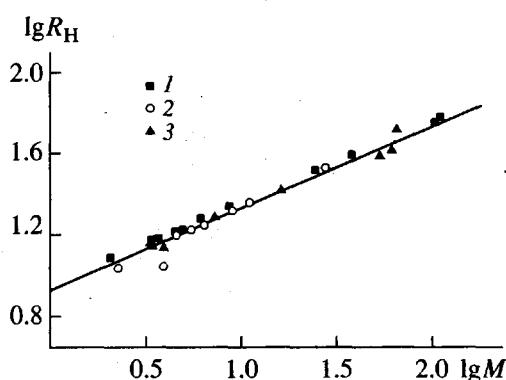
$$\eta = K_\eta M^a, \quad D = K_D M^b, \quad S = K_S M^c$$

Соответствующие значения параметров приведены в табл. 1.

Фрактальная структура вещества проявляется в закономерностях распределения массы в пространстве. Молекулярная масса  $M$  фрактальной макромолекулы размера  $R$  зависит от размера как [8]

$$M = m_0(R/a_0)^d, \quad (1)$$

где  $a_0$ ,  $m_0$  – размер и молекулярная масса мономерной единицы,  $d$  – фрактальная размерность.



**Рис. 1.** Зависимость  $\lg R_H$  от  $\lg M$  для образцов лигнина. 1 – Л-3 (ДМСО), 2 – Л-5 (ДМСО), 3 – Л-5 (диоксан).

В связи с этим размерность макромолекул можно определить, построив зависимость  $\lg M = f(\lg R_H)$  по экспериментальным данным для каждой фракции образцов лигнина (рис. 1). Прямая на этом рисунке проведена по данным, полученным при исследовании образца Л-5.

По величине угла наклона зависимости для каждого из образцов вычислены значения размерности  $d$ , которые приведены в табл. 2.

Степенные показатели  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соотношений типа Марка–Куна–Хаувинка можно пересчитать, как показано в работе [9], на фрактальную размерность  $d$ . Соответствующие этим показателям значения  $d$  также даны в табл. 2. Результаты проведенных гидродинамических исследований свидетельствуют о разветвленности макромолекул лигнина, поэтому фрактальная размерность  $d$  может быть рассчитана также по величине  $g$ -фактора разветвленности (рис. 2), согласно соотношению [9]

$$g_\eta \sim 1/K_\theta M^{3/d-1.5}$$

Как видно, фрактальная размерность лигнина механического размола составляет в среднем 2.44, причем наибольшее отклонение от среднего дает последний метод расчета по  $g$ -фактору разветвленности. Фрактальная размерность диоксанлигнинов –  $2.48 \pm 0.14$ , т.е. способ выделения лигнина из растительной ткани существенно не влияет на конфигурацию полимерных цепей лигнина.

Таким образом, можно констатировать, что основные критерии фрактальности, а именно принцип масштабной инвариантности и дробная размерность, на топологическом уровне структурной организации лигнина выполняются. Численное значение  $d$  характеризует закономерности роста фрактального кластера, позволяя тем самым определить тип фрактального кластера и конкретный механизм – модель агрегации (полимеризации) монолигнолов.

В последние годы было предложено и исследовано достаточно много различных моделей роста фрактальных кластеров. Математические модели сборки фрактальных кластеров позволяют устанавливать характерные особенности кластеров, проверять влияние тех или иных факторов на количественные параметры фракталов. Нами установлено, что наиболее близкой моделью так называемой bulk-полимеризации монолигнолов с точки зрения критических фрактальных параметров является модель Виттена–Сандера [10] – модель диффузионно-лимитированной агрегации (DLA). Она

**Таблица 2.** Фрактальная размерность  $d$  образцов лигнина, рассчитанная по данным диффузии, вязкости и седиментации

Полимер	$d \sim 3/(a+1)$	$d \sim (1-c)^{-1}$	$d \sim b^{-1}$	$M \sim (R_H)^d$	$g_\eta \sim M^{3/d-1.5}$	Среднее
Л-1	2.54	...	2.56	2.49	2.55	2.54
Л-2	2.36	...	2.32	2.33	2.23	2.31
Л-3	2.40	2.32	2.32	2.44	2.74	2.44
Л-4	2.70	...	2.70	2.69	2.38	2.62
Л-5 (ДМСО)	2.54	...	2.50	2.51	2.45	2.50
Л-5 (диоксан)	2.42	2.86	2.86	2.30	2.31	2.44

отвечает определенным физическим условиям образования фрактального кластера, который собирается добавлением к нему отдельных частиц, причем присоединение частицы к растущему кластеру происходит с единичной вероятностью.

Для реализации возможности моделирования различных вариантов полимеризации была предложена [11] модифицированная модель роста макромолекул (агрегатов). В отличие от модели Виттена–Сандера в нее введен параметр  $P$ , численно характеризующий вероятность присоединения при столкновении броуновской частицы и кластера. Параметр  $P$  определяет, какой процесс доминирует в необратимом образовании связей: диффузия или химическая реакция. Вероятность присоединения является переменным параметром, который дает возможность теоретически различать эти два случая. Другим отличием от классической модели Виттена–Сандера является введение алгоритма нерешеточного броуновского движения частиц, что позволяет, по-видимому, ограничить при экспериментах нежелательное влияние топологии (структурь) решетки.

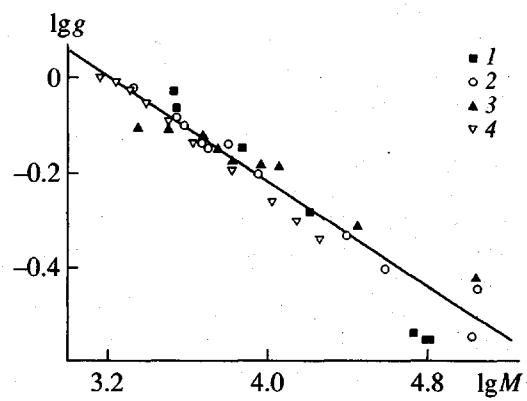
Правила, использованные нами при численном моделировании роста кластеров, сводятся к следующему. С периметра квадратной или кубической решетки запускается случайно возникшая частица, которая совершает случайное блуждание до тех пор, пока не попадет в узел решетки, соседний с “зародышем” кластера. На каждом шаге блуждания случайным образом выбирается направление вектора движения и длина шага в пределах от единицы до  $L$ . Величину  $L$  варьировали в пределах 1–2000 постоянных решетки (узлов). Частица присоединяется к кластеру с вероятностью  $P$ , после чего запускается новая частица. Если частица не присоединяется к кластеру, то она отскакивает от кластера и продолжает совершать случайные блуждания до следующей

встречи с кластером;  $P$  меняется от 1 до 0.1. Размер кластер  $(10\text{--}30) \times 10^3$  мономерных единиц. Беспрепятственный рост во все стороны (зародыш кластера в центре) приводит к образованию характерной ветвистой структуры, причем плотность кластера  $\rho$  убывает от центра к периферии как

$$\rho = \rho_0 (R/a_0)^{d-D}, \quad (2)$$

где  $D$  – размерность пространства, в котором растет кластер,  $\rho_0$  – плотность составляющих кластер частиц.

Фрактальные кластеры имеют нерегулярную структуру, но с дальними корреляциями в расположении частиц. Чисто случайное размещение частиц при  $R \gg a_0$  и плотности (выражение (2)) не могло бы дать связного агрегата. Если, как было отмечено выше, параметру  $P$  придать смысл некоторого аналога химической реакционной способности, то можно утверждать, что ее уменьшение дает



**Рис. 2.** Зависимость  $g$ -фактора от ММ образцов лигнина. 1 – Л-3, 2 – Л-5 (ДМСО), 3 – Л-5 (диоксан), 4 – Л-1.

**Таблица 3.** Фрактальная размерность  $d$  и параметры Марка–Куна–Хаувинка для компьютерных трехмерных кластеров ( $L = 100$  узлов)

Фрактальный кластер	$P^*$	$d$	$a$	$b$	$c$
Ф-1	1	2.58	0.17	0.39	0.61
Ф-2	0.75	2.62	0.14	0.38	0.62
Ф-3	0.5	2.40	0.26	0.42	0.58
Ф-4	0.2	2.54	0.18	0.40	0.60

\* Вероятность присоединения мономерной частицы к кластеру.

возможность мономерной молекуле глубже проникнуть в глубь кластера к центру инерции макромолекулы. В табл. 3 приведены значения фрактальных размерностей  $d$  ряда трехмерных кластеров, выращенных по предложенной модели.

Исходя из величин  $d$ , можно предсказать скейлинговые параметры Марка–Куна–Хаувинка, т.е. гидродинамическое поведение кластеров. Параметры Марка–Куна–Хаувинка рассчитаны по формулам, приведенным в табл. 1. Сравнение величин этих параметров для компьютерных кластеров и реальных макромолекул лигнина с очевидностью свидетельствует о том, что топологическая структура изучаемых объектов в принципе одинакова. Это означает, что макромолекулы растворимых лигнинов имеют хаотически разветвленную структуру цепей. Напомним [12], что в химии дре-весины в настоящее время доминирует концепция о сетчатом строении лигнина, согласно которой макромолекулы растворимых лигнинов представляют собой микрогелевые частицы – фрагменты сетки природного лигнина. Наиболее вероятные значения скейлинговых параметров микрогелевой частицы, как однородно связанной (статистически) пространственно-сшитой структуры, следующие:  $a = 0$ ,  $b = 0.33$ ,  $c = 0.67$ ,  $d = 3$ . Очевидно, указанные значения не согласуются с экспериментальными данными для лигнина.

Следует отметить, что анализ гидродинамических данных лигнинов в рамках концепции Когана–Гандельсмана–Будтова позволил ранее [5] прийти к выводу о том, что макромолекула лигнина является сильно сжатой хаотически разветвленной структурой, плотность сегментов и длина ветвей которой уменьшаются от центра инерции к периферии. Последнее утверждение согласуется с примененной нами моделью роста разветвленных кластеров, характерным свойством кото-

рых является закономерное уменьшение с ростом радиуса плотности распределения структурных элементов.

Таким образом, совместное использование традиционных полимерных методов и новых подходов, связанных с применением теории о фракталах и компьютерного моделирования, позволило получить новые данные об особенностях топологической структуры природных лигнинов. Из данных, приведенных в настоящей работе, следует, что гидродинамическое поведение лигниновых полимеров отличается от поведения сетчатых и линейных как гибко-, так и жесткоцепных полимеров в любой из известных конформаций и соответствует хаотически разветвленным макромолекулам с характерными свойствами фрактальных объектов. Фрактальная размерность лигнина на топологическом уровне структурной организации составляет величину  $2.48 \pm 0.14$ . Компьютерная имитация роста полимерных агрегатов и их скейлинговые характеристики указывают на реалистичность гипотезы о фрактальной конфигурации полимерных цепей лигнина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. Сарканена К.В., Людвига К.Х. М.: Лесная пром-сть, 1975.
- Пелити Л. // Фракталы в физике / Под ред. Пьетронеро Л., Тозати Э. М.: Мир, 1988. С. 106.
- Karmanov A.P., Belyaev V.Yu., Monakov Yu.B. // VIII Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. Helsinki, 1995. V. 2. P. 95.
- Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 328.
- Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 266.
- Смирнов В.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
- Karmanov A.P., Kuznetsov S.P., Matveev D.V. // 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. University of Aveiro, Portugal, 1998.
- Олемской А.И., Флат А.Я. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1.
- Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1631.
- Witten T.A., Sander L.M. // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. P. 5686.
- Карманов А.П., Кузнецов С.П. // Тр. Коми науч. центра УрО РАН. 1997. № 156. С. 63.
- Dean J.F., Eriksson K.E. // Holzforschung. 1992. В. 46. № 2. С. 135.

**Fractal Structure of Lignin****A. P. Karmanov\* and Yu. B. Monakov\*\***

\* *Institute of Chemistry, Komi Research Center, Ural Division, Russian Academy of Sciences,  
Pervomaiskaya ul. 48, Syktyvkar, 167610 Russia*

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

**Abstract**—The hydrodynamic properties of lignin isolated from the wood of pine *Pinus sylvestris* were studied by velocity sedimentation, translational diffusion, and viscometry. The hydrodynamic behavior of lignin polymers differs from that of network and linear (both flexible- and rigid-chain) polymers in any conformation and corresponds to randomly branched macromolecules whose properties are typical of fractal objects. Hydrodynamic data were used to access the fractal dimensionality of polymers, which was found to be  $2.48 \pm 0.14$ . Computer simulation of the growth of fractal clusters was carried out, and their scaling characteristics were determined. It was shown that the method of extracting lignin from a plant cell exerts an insignificant effect on the configuration of lignin polymer chains.