

УДК 541.64:539.2.547.992.3

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА БЕРЕЗЫ¹

© 2002 г. А. П. Карманов*, В. Ю. Беляев*, Т. А. Марченко*,
Л. С. Кочева*, Ю. Б. Монаков**

*Институт химии Коми научного центра Российской академии наук
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

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

Поступила в редакцию 20.02.2001 г.
Принята в печать 04.04.2001 г.

Проведено исследование гидродинамических свойств разбавленных растворов лигнина из березовой древесины. Установлены значения характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии и седиментации. Показана выполнимость принципа масштабной инвариантности (скейлинга) и вычислены значения гидродинамических инвариантов и параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка. Полученные данные свидетельствуют о том, что макромолекулы лигнина из березовой древесины имеют топологическую структуру типа “звезда” с линейными лучами.

Лигнин – природное высокомолекулярное соединение, образующееся в растениях в результате ферментативной свободнорадикальной полимеризации трех основных монолигнолов кониферилового, синапового и *n*-кумарового спиртов при участии ферментативной системы пероксидаза – пероксид водорода. Лигнин входит в состав многокомпонентной полимерной композиции – так называемой лигноуглеводной матрицы, не растворимой в известных органических растворителях. Единственно возможным подходом к экспериментальному исследованию топологической структуры лигнина является изучение растворимых фрагментов природного лигнина, образующихся в результате либо размоля древесины (лигнин механического размоля), либо сольволиза (например, диоксанлигнин). Детальное изучение лигнина как полимера было начато Goring [1], использовавшим традиционные методы полимерной физикохимии: вискозиметрию и скоростную седиментацию. Благодаря этим исследованиям в химии древесины до настоящего времени домини-

рует концепция о сетчатом строении лигнина *in situ*, согласно которой растворимые фрагменты (макромолекулы изолированных лигнинов) представляют собой микрогелевые частицы произвольной формы.

Существует также другая точка зрения [2], в соответствии с которой природный лигнин состоит из сравнительно небольших разветвленных макромолекул. В рамках этих представлений нерастворимость природного лигнина объясняется существованием валентных и водородных связей с полисахаридами, т.е., по сути, наличием лигноуглеводной и Н-сетки.

Новый этап в развитии представлений о топологии макромолекул лигнина связан с введением фрактальных представлений в физикохимию полимеров [3]. Анализ скейлинговых зависимостей типа свойство–размер и установление корреляционных размерностей макромолекул лигнина свидетельствует о том, что конформация растворимых фрагментов лигнина не отвечает концепции сетки. Как показало изучение хвойных лигнинов [4, 5], с точки зрения гидродинамического поведения макромолекула лигнина не отличается от хаотически разветвленного фрактального кластера, построенного при известных условиях по методу диффузионно лимитированной агрегации. Необ-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96402).

E-mail: apk.chemi@ksc.komisc.ru (Карманов Анатолий Петрович).

ходимо отметить, что топологическая структура лигнинов лиственных и травянистых растений практически не изучалась. В представленной работе изложены результаты исследования гидродинамических свойств и структуры лигнина, выделенного из древесины березы. Проведен анализ экспериментальных данных, который указывает, что гидродинамическое поведение макромолекул лиственного лигнина существенно отличается от поведения сетчатых и разветвленных полимеров в любой из возможных конформаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры

Диоксанлигнин (Б-ДЛ) выделяли из древесины березы путем обработки опилок смесью диоксана : вода = 9 : 1 в присутствии HCl (0.7%) [6]. Элементный состав: С 60.0 %, Н 5.88%, О 31.12%. $\text{OCH}_3 = 19.31\%$. $M_w = 14.9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.22$, $M_z/M_w = 1.8$. Основными мономерными звенями лигнина березы как типичного лиственного лигнина являются 3-метокси-4-окси- и 3,5-метокси-4-окси-фенилпропановые единицы. Брутто-формула звена $C_9H_{9.6}O_{3.1}(OCH_3)_{1.56}$. По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C ("Bruker AM-300" ДМСО-d₆), основными типами межмономерных связей являются β -O-4, β -5 и β - β . Лигнин молотой древесины (**Б-ЛМР**) выделяли по методу Бьеркмана из этого же образца древесины, что и Б-ДЛ. $M_w = 28.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 6.83$, $M_z/M_w = 1.81$. $\text{OCH}_3 = 16.16\%$.

Методы исследования

Фракционирование образцов проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель)-бензол (осадитель). Фракции выделяли методом лиофильной сушки. Коэффициент скоростной седиментации измеряли на ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полiamидной кювете с образованием искусственной границы при 48×10^3 об/мин. Концентрация растворов ($0.2 \times 10^{-2} < c < 0.3 \times 10^{-2}$) г/см³. Коэффициент седиментации S рассчитывали из построения $\Delta \ln x - f(\Delta t)$, где x – координата максимума седиментограммы. Величина S для исследуемых образцов не зависит от концентрации раствора c , поэтому ее считали совпадающей с величиной S_0 , соответствующей нулевой концентрации полимера. Коэффициенты диффузии D определяли с помощью ультрацентрифуги методом максимальная ордината-площадь. Опыты проводили при скорости вращения ротора 6×10^3 об/мин. Считали, что значения D соответствуют пределу $c = 0$

(т.е. $D = D_0$), поскольку величина D не зависит от c в указанных интервалах концентраций образцов. Вискозиметрические измерения проводили при 25°C в вискозиметрах Оствальда в интервале значений относительной вязкости $1.1 < \eta_{\text{отн}} < 2.5$ при времени истечения растворителя ДМФА 52.0 с. Точность регулирования температуры $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Растворитель ДМФА ($\rho_0^{25} = 0.94731$ г/см³; $\eta_0^{25} = 0.78 \times 10^{-3}$ Па с. ММ рассчитывали по формулам $M_{SD} = S_0 RT/D_0(1 - v\rho_0)$, $M_{D\eta} = A_0^3 ([D]^3[\eta])^{-1}$, где $(1 - v\rho_0)$ – фактор плавучести, $[D] = D_0 \eta_0/T$, A_0 – гидродинамический инвариант Цветкова–Кленина; $A_0 = ([D]M_{SD}[\eta])^{1/3}$. Фактор плавучести определяли пикнометрическим методом. Для системы Б-ДЛ-ДМФА $(1 - v\rho_0) = 0.3221$, а для системы Б-ЛМР-ДМФА $(1 - v\rho_0) = 0.3250$. Гидродинамический инвариант Флори–Манделькерна рассчитывали по уравнению

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, необходимым этапом при установлении топологии (конфигурации) макромолекул является выявление множества конформаций, которые может принимать макромолекула в различных растворителях в условиях предельного разбавления. Для простых в топологическом плане макромолекул задача о конформациях решается однозначно при наличии двух–трех независимых гидродинамических методов исследования. В случае сложных полимерных систем (к таким относятся, в частности, лигнин) использование только классических методов физикохимии полимеров может оказаться недостаточным. В настоящее время для характеристики структуры сложных биомакромолекул дополнительно используются подходы фрактальной математики и синергетики [7]. В любом случае первым шагом является оценка гидродинамических размеров и проверка выполнимости принципа самоподобия (скейлинга).

В табл. 1 приведены характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и скоростной седиментации S для фракций березового лигнина Б-ДЛ. Значения S_0 и D_0 позволили рассчитать M_{SD} по уравнению Сvedberga, а также гидродинамический инвариант Флори–Манделькерна $\Phi^{1/3} P^{-1}$. Как видно, величина $\Phi^{1/3} P^{-1}$ изменяется при переходе от фракции к фракции, причем можно говорить о явной тенденции к уменьшению инварианта с уменьшением M_{SD} .

Таблица 1. Гидродинамические характеристики фракций Б-ДЛ в ДМФА

Фракция, №	$[\eta]$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$S_0 \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$\Phi^{1/3} P^{-1} \times 10^6$
1	22.1	4.6	2.98	49.8	45.6	2.0
2	12.2	7.0	2.57	28.2	23.4	2.0
3	9.9	9.3	2.29	18.9	12.3	2.2
4	8.2	10.2	1.4	10.6	11.2	1.9
5	6.4	12.8	1.22	7.3	7.3	1.9
6	5.6	13.4	1.01	5.8	7.2	1.8
7	4.9	15.0	0.87	4.5	5.9	1.7
8	4.7	15.1	0.79	4.0	6.0	1.7
9	4.4	16.8	—	—	4.7	—
10	4.3	17.7	—	—	4.1	—
11	4.1	19.0	—	—	3.5	—
12	3.6	22.9	—	—	2.3	—
13*	8.0	10.0	—	—	12.3	—

* Нефракционированный образец.

Тем не менее принцип масштабной инвариантности для исследуемого полимера соблюдается, о чем свидетельствуют графики зависимостей Марка–Куна–Хаувинка (рис. 1 и 2).

Для линейных макромолекул в конформации непротекаемого гауссова клубка теоретическое значение инварианта Флори–Манделькерна равно 2.7×10^6 . Для разветвленных полимеров ин-

вариант $\Phi^{1/3} P^{-1}$ заметно ниже. Кроме того, очень часто наблюдаются определенные, в зависимости от молекулярной массы и типа разветвленности, изменения величины $\Phi^{1/3} P^{-1}$. Для поликонденсационного статистически разветвленного полифенилхинаксолина ($\gamma = 0.04$) величина $\Phi^{1/3} P^{-1}$ уменьшается от 2.7×10^6 до 2.3×10^6 при увеличении ММ (рис. 3, кривая 4) [8]. Аналогичная зависи-

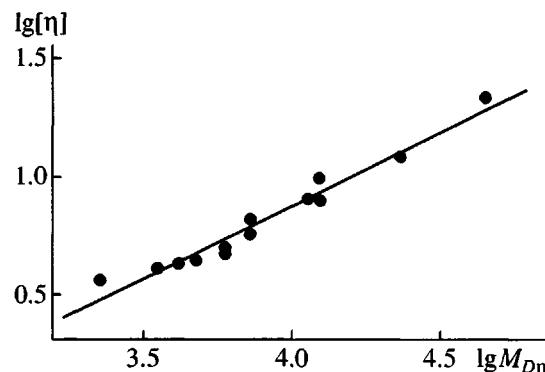


Рис. 1. Зависимость $lg[\eta]$ от $lg M_{D\eta}$ для фракций лигнина Б-ДЛ в ДМФА.

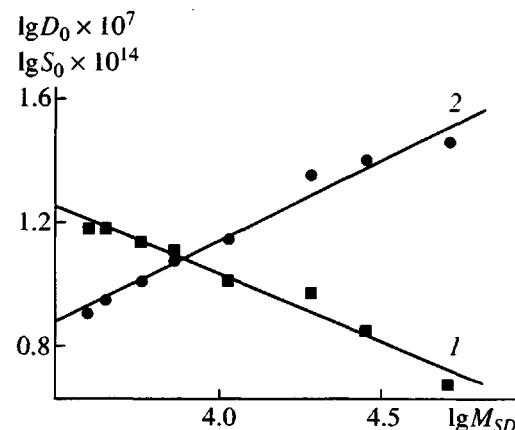


Рис. 2. Зависимости $lg D_0$ (1) и $lg S_0$ (2) от $lg M_{SD}$ для фракций лигнина Б-ДЛ в ДМФА.

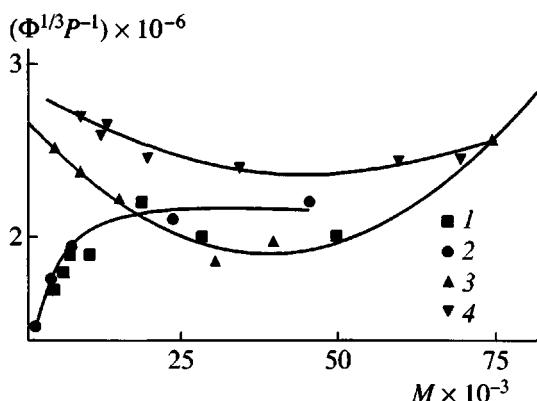


Рис. 3. Зависимость гидродинамического инварианта Флори-Манделькерна от ММ фракций полимеров: 1 – Б-ДЛ, 2 – лактодендримеры [9], 3 – лигнин механического размола сосны [4], 4 – полифенилхинооксалины [8].

мость характерна для соснового лигнина Бьеркмана (рис. 3, кривая 3), который является хаотически разветвленным полимером. В случае регулярно разветвленных макромолекул (лактодендримеры [9]) монотонно увеличивается гидродинамический инвариант A_0 ($A_0 \equiv k\Phi^{1/3}P^{-1}$). Для исследуемого образца Б-ДЛ, как и для дендримеров, происходит постепенный рост $\Phi^{1/3}P^{-1}$ от 1.7×10^6 до 2.2×10^6 . Анализ совокупности данных по закономерностям изменения параметра Флори-Манделькерна приводит к предположению о том, что Б-ДЛ является разветвленным полимером, причем, очевидно, разветвленность носит некий регулярный характер.

Гидродинамические характеристики фракций Б-ДЛ проанализированы (рис. 1, рис. 2) в рамках уравнения $C_i = k_i M^{b_i}$, где $C_i = S_0$, $[\eta]$ или D_0 . Соответствующие значения скейлинговых индексов b_i представлены в табл. 2. Там же приведены величины b_i для другого образца березового лигнина, который был выделен методом механического размола Бьеркмана. Указанный метод считается

Таблица 2. Скейлинговые показатели для образцов лигнина из березовой древесины

Зависимость	b_i	Δb_i	b_i	Δb_i
	Б-ДЛ		Б-ЛМР	
$[\eta]-M_{SD}$	0.57	0.04	0.61	0.03
D_0-M_{SD}	-0.45	0.04	-0.53	0.03
S_0-M_{SD}	0.55	0.05	0.47	0.03

одним из наиболее мягких методов выделения лигнина из растительной ткани. При его использовании, по-видимому, не происходит сколько-нибудь серьезного видоизменения структуры макромолекул, так как растительная ткань не подвергается воздействию агрессивных реагентов и повышенной температуры. Как видно из полученных данных, при весьма низких значениях характеристической вязкости исследуемые полимеры имеют достаточно высокие значения b_η , характерные скорее для линейных полимеров ($b_\eta = 0.57-0.61$), чем для разветвленных. Согласно теоретическим представлениям, для сильно разветвленных макромолекул в θ -растворителе скейлинговый параметр $b_\eta = 0.25$. Действительно, хвойные лигнини, относимые нами к хаотически разветвленным полимерам, отличаются низкими величинами вискозиметрического параметра b_η , который изменяется в интервале 0.15–0.28. На примере диоксанлигнина из древесины сосны было показано, что величина b_η для растворов в ДМФА практически совпадает с теоретическим значением b_η в θ -условиях – 0.24.

В отличие от этого лиственний лигнин из древесины осины (*Populus tremula*) характеризуется значением $b_\eta = 0.55 \pm 0.05$, причем для него показана инвариантность размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения [10].

Для исследуемого в данной работе образца лигнина Б-ДЛ значения скейлинговых показателей b_η , b_S и b_D (табл. 2) являются типичными для линейных гибкоцепных полимеров. Кроме того, эти значения подчиняются известному соотношению $(b_\eta + 1)/3 = 1 - b_S = |b_D|$, выведенному для макромолекул с линейной структурой. Отсюда должен следовать вывод о линейной топологии макромолекул лигнина березовой древесины. Однако целый ряд экспериментальных результатов не вписывается в концепцию о линейной структуре макромолекул исследуемых лигнинов. Во-первых, это приведенные выше результаты определения гидродинамических инвариантов. Для фракций линейных полимеров каких-либо систематических изменений инварианта A_0 с молекулярной массой фракций, как правило, не наблюдается [11]. Для лиственных лигнинов определенная зависимость A_0 от M существует [10]. Например, для осинового диоксанлигнина A_0 закономерно возрастает от 2.5×10^{10} до 3.0×10^{10} эрг/град моль^{1/3} при росте M_{SD} от 7.3×10^3 до 30.8×10^3 . Аналогичная зависимость, как показано выше (рис. 3), существует и для исследуемого образца. Во-вторых, характеристическая вязкость образцов березового лигнина заметно ниже

вязкости типичных линейных гибкоцепных полимеров соответствующей молекулярной массы. В-третьих, для образцов лиственных лигнинов отсутствует концентрационная зависимость коэффициентов седиментации.

Поскольку ряд данных указывает на наличие свойств, характерных для линейной топологии, а другие результаты свидетельствуют о разветвленности полимера, мы предположили, что макромолекулы лигнина бересы имеют звездообразную структуру. Как известно, существуют три-, тетра- и полифункциональные звездообразные макромолекулы. Теоретические исследования гидродинамических свойств звездообразных молекул в термодинамически хороших условиях проведены в работе [12]. Показано [12, 13], что характерным свойством полимерных звезд является относительно низкая характеристическая вязкость. В частности, отношение характеристических вязостей звездообразной и линейной молекул $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} = 0.85$ для звезд с числом лучей $f = 3$ и $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} = 0.73$ при $f = 4$. Представляет интерес оценка указанного выше соотношения для исследуемых образцов лигнина. Так как линейный аналог природных лигнинов неизвестен, мы попытались найти $[\eta]_{\text{лин}}$ методом, который часто используется для оценки числа узлов ветвлений в топологически сложных макромолекулах. Согласно этому методу, вязкость линейного аналога $[\eta]_{\text{лин}}$ вычисляется по уравнению $[\eta]_{\text{лин}} = K_0 M^{0.5}$, где K_0 – параметр, определяемый чаще всего экспоненциальной вискозиметрических данных по Штокмайеру–Фиксману, хотя могут быть использованы и другие аналогичные уравнения. На рис. 4 представлены экспериментальные данные для Б-ДЛ в координатах уравнения Штокмайера–Фиксмана, из которых следует, что $K_0 = 0.61 \times 10^{-3}$ дл/г. Для образца Б-ЛМР $K_0 = 0.63 \times 10^{-3}$ дл/г. Практически такое же значение $K_0 = 0.59 \times 10^{-3}$ дл/г было найдено для системы диоксанлигнин осины–ДМФА [9]. Следует отметить, что и для хвойных лигнинов также наблюдается определенное постоянство значений K_0 , хотя, естественно, для этого класса лигнинов K_0 имеет другое значение ($1.2 \pm 0.1 \times 10^{-3}$ дл/г) [4].

Используя найденное значение K_0 , молекулярную массу линейных аналогов для каждой из фракций образца Б-ДЛ определяли по уравнению $[\eta]_{\text{лин}} = 0.61 \times 10^{-3} M^{0.57}$. Как показали вычисления, отношение $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ колеблется от фракции к фракции в пределах 0.76–0.66. В соответствии с результатами работы [12], эти значения отвечают полимерной звезде с числом лучей $f = 4$. С другой стороны, можно приблизительно оценить адекватность полученного значения f по теорети-

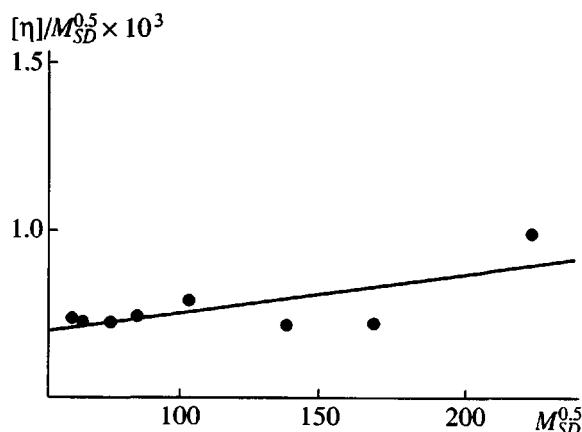


Рис. 4. Зависимость Штокмайера–Фиксмана для образца Б-ДЛ в ДМФА.

ческому соотношению, предложенному Zimm и Stockmayer [14] для монодисперсных полимерных звезд

$$[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} = [(3f - 2)/f^2]^{0.58}$$

Подставляя $f = 4$, находим $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}} = 0.76$. Эта оценка, в принципе, согласуется с результатами данной работы, тем более, что указанное соотношение выведено для θ -условий.

В работе [15] нами было проведено моделирование роста полидисперсных полимерных звезд в рамках модели случайных блужданий без самопереесечений. Как следовало из результатов компьютерного моделирования, одноцентровые звездообразные три- и тетрафункциональные макромолекулы образуют непротекаемые гассовые клубки с величиной параметров Марка–Куна–Хаувинка $b_i \sim 0.5$. Мы считаем, что результаты моделирования и данные гидродинамических экспериментов (табл. 2) не противоречат друг другу.

Таким образом, проведенные исследования гидродинамических свойств и топологической структуры лигнина из бересовой древесины свидетельствуют о том, что макромолекулы бересового лигнина представляют собой компактные звездообразные структуры, гидродинамическое поведение которых определяется линейной топологией ветвей, число которых предположительно равно четырем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goring D.A.J. // Pure Appl. Chem. 1962. V. 5. № 1/2. P. 233.
2. Евстигнеев Э.И., Майорова Е.Д., Платонов А.Ю. // Химия древесины. 1990. № 6. С. 41.

3. Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А., Озоль-Кал-нин В.Г. // Химия древесины. 1989. № 1. С. 3.
4. Карманов А.П., Беляев В.Ю. // Изв. вузов. Лесн. журн. 1999. № 6. С. 85.
5. Карманов А. П., Монаков Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 7. С. 1200.
6. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. // Can. J. Chem. 1959. V. 37. № 2. P. 1241.
7. Новиков В.У., Козлов Г.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 378.
8. Коршак В.В., Павлова С.А., Тимофеева Г.И., Кро-ян С.А., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Раубах Х., Шульц Г., Гнаук Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1868.
9. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
10. Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Данилова Л.И., Кар-манов А.П. // Тр. Коми научного центра. 1999. № 162. С. 71.
11. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успе-хи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
12. Douglas J.F., Roovers J., Freed K.F. // Makromole-cules. 1990. V. 23. № 18. P. 4168.
13. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
14. Zimm B.N., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
15. Карманов А.П., Кузнецов С.П. // Тр. Коми научно-го центра. 1999. № 162. С. 80.

Topological Structure of Birch Natural Lignin

A. P. Karmanov*, V. Yu. Belyaev*, T. A. Marchenko*, L. S. Kocheva*, and Yu. B. Monakov**

*Institute of Chemistry, Komi Research Center, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
Pervomaiskaya ul. 48, Syktyvkar, 167982 Russia

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

Abstract—The hydrodynamic properties of the dilute solutions of lignin isolated from birch wood were studied. The intrinsic viscosity and the coefficients of translational diffusion and sedimentation of these solutions were determined. It was shown that the scale invariant principle (scaling) is applicable to the case studied, and the hydrodynamic invariants and the parameters of the Kuhn–Mark–Houwink equation were calculated. The data obtained provide evidence that the macromolecules of lignin isolated from the birch wood are characterized by the topological structure of a star with linear arms.