ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 6, с. 997–1004



УДК 541.64:532.5:539.199:547.458.84

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИГНИНОВ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ Sorbus aucuparia И Robinia pseudoacacia[1]

© 2004 г. А. П. Карманов*, Д. В. Кузьмин*, И. Н. Шамшина*, В. Ю. Беляев*, Л. С. Кочева*, Д. В. Матвеев*, 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 03.07.2003 г.
Принята в печать 26.01.2004 г.

Исследованы гидродинамические свойства разбавленных растворов лигнина из древесины рябины обыкновенной Sorbus aucuparia и робинии лжеакации Robinia pseudoacacia. Установлены значения ММ, характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии, седиментации, констант Хаггинса. Показана выполнимость принципа масштабной инвариантности и вычислены значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина и параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка.

Лигнин – один из наиболее распространенных биополимеров растительного происхождения. Характерной особенностью лигнина как высокомолекулярного соединения является поливариантность его химической структуры, что обусловлено многообразием мономерных предшественников и отсутствием генетического контроля процесса биосинтеза лигнина на стадии полимеризации монолигнолов. В отличие от целлюлоз, структура которых совершенно одинакова для всех растений на Земле, идентичных лигнинов в природе не существует. Согласно работе [1], в настоящее время различают три основных класса лигнинов – гваяцильные, гваяцилсирингильные и лигнины травянистых растений. Одним из ключевых факторов, определяющих строение и свойства лигнина, является его филогенетическая предыстория как объекта биологической природы. Установлено, что лигнины эволюционно подвинутых покрытосеменных древесных растений имеют более сложную химическую структуру, чем лигнины относительно более примитивных голосеменных растений [2]. Топологическая структура макромолекул лигнинов изучена еще недостаточно глубоко. Многие исследователи полагают, что природные лигнины имеют сетчатое строение вне зависимости от их ботанического происхождения. Однако в ряде работ [3–5] было показано, что лигнины голосеменных и покрытосеменных растений отличаются не только по химической, но и по топологической структуре макромолекул. Эти результаты позволяют говорить о постановке проблемы топотаксономической (по аналогии с хемотаксономической) классификации природных лигнинов. Особый интерес представляют лигнины цветковых растений, играющих важную роль в жизни человека. Так, в работе [6] показано влияние природного лигнина на механизм гепато-энтеральной циркуляции половых гормонов у млекопитающих. По мнению ряда исследователей [7], лигнин способствует профилактике онкологических заболеваний репродуктивных органов человека, связанных с нарушением в организме баланса некоторых стероидных гормонов, в частности эстрогенов.

В данной работе представлены результаты исследования лигнинов, выделенных из древесины лиственных пород: рябины обыкновенной и робинии лжеакации – типичных представителей класса двудольных растений. Основная задача со-

[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).

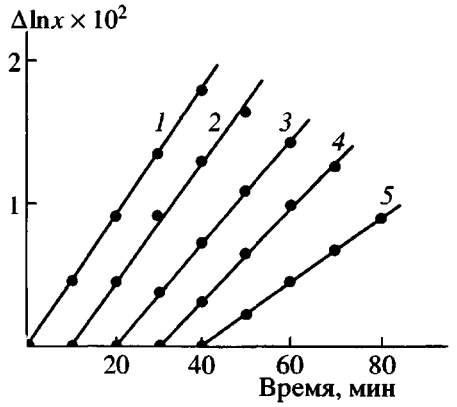


**Рис. 1.** Зависимость $\Delta \ln x$ ($x$ – координата максимума границы) от времени седиментации фракций 1–5 образца ЛБА в ДМФА. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1. Прямые *2–5* смещены вправо по временной оси соответственно на 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*) и 40 мин (*5*).

стояла в изучении гидродинамических и конформационных свойств разбавленных растворов лигнинов указанных биополимеров с целью установления топологической структуры их макромолекул.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – лигнины вторичной ксилемы (стволовая часть) рябины обыкновенной Sorbus aucuparia и робинии лжеакации Robinia pseudoacacia (белая акация). Содержание лигнина в древесине рябины 20.3%, в древесине робинии 21.5% (по методу Комарова). Препараты лигнинов выделяли одним из общепринятых методов [8] путем обработки растительного материала смесью диоксан–вода в присутствии хлористого водорода.

Усредненная брутто-формула (С9-формула[2]) мономерного звена образцов :

Лигнин рябины (**ЛР**) $C_9H_{11.4}O_{3.5}(OCH_3)_{1.6}$

Лигнин робинии (**ЛБА**) $C_9H_{12.4}O_{3.15}(OCH_3)_{1.3}$

[2] Нижние индексы показывают среднее число атомов H, O, а также число функциональных, в данном случае метоксильных, групп на одну условную фенилпропановую (девять атомов углерода) мономерную единицу в макромолекуле лигнина. Поскольку макроцепи лигнина построены из разных по химическому строению и составу микроструктурных элементов, то экспериментально определяемые значения индексов в С9-формуле лигнина, как правило, имеют нецелые значения.

Фракционирование лигнинов проводили методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель)–бензол (осадитель). Для исследования гидродинамических свойств лигнина использовали методы скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии. Растворитель – ДМФА, $\rho_0^{25}$ = 0.9473 г/см$^3$, $\eta_0^{25}$ = = 0.78 × 10$^{-2}$ П.

Коэффициенты скоростной седиментации $S$ измеряли на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы при 48 × 10$^3$ об/мин по скорости смещения максимума ординаты седиментограммы:

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

где $\omega$ – угловая скорость вращения ротора центрифуги, $x$ – координата максимума седиментограммы, $\Delta t$ – время седиментации. Концентрация растворов (1.5 ± 0.5) × 10$^{-3}$ г/см$^3$. На рис. 1 представлена зависимость $\Delta \ln x$ от времени седиментации для некоторых фракций одного из препаратов лигнина в ДМФА.

Поскольку критерий Дебая $c[\eta] < 0.025$, концентрационную зависимость $S$ не изучали, а измеренные значения коэффициентов принимали как значения экстраполированные к нулевой концентрации.

Коэффициенты диффузии $D$ определяли также с помощью аналитической ультрацентрифуги МОМ-3180 при использовании полиамидной кюветы наслаивающего типа. Частота вращения ротора 5 × 10$^3$ об/мин. Концентрация растворов ~3 × 10$^{-3}$ г/см$^3$. Значения коэффициентов $D$ рассчитывали согласно работе [9] из построений $(S/H)^2 = f(t)$ (рис. 2) по формуле $D = (\Delta(S/H)^2/4\pi F^2\Delta t)$, где $S$ и $H$ – площадь и максимальная ордината контура диффузионной кривой соответственно, масштабный множитель $F$ = 10. Концентрационной зависимостью коэффициентов $D$ также пренебрегали.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 52.0 с. Измерения выполняли при 298 К. Характеристическую вязкость [η] фракций полимера рассчитывали как обычно по уравнению Хаггинса и с учетом поправки на плотность растворов. На рис. 3 представлены резуль-

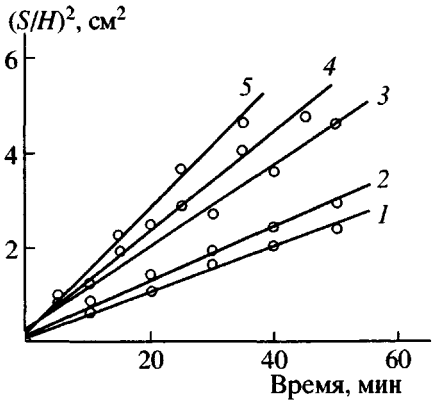


**Рис. 2.** Временная зависимость дисперсии $(S/H)^2$ для фракций 1 (*1*), 3 (*2*), 6 (*3*), 7 (*4*) и 8 (*5*) лигнина ЛБА.

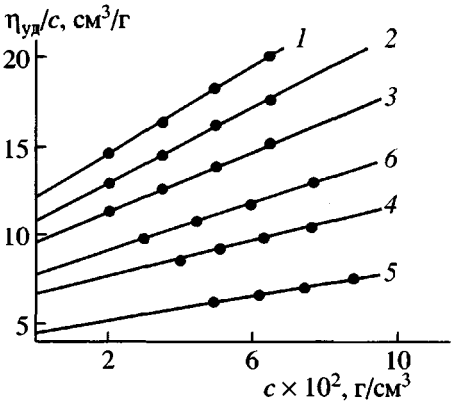


**Рис. 3.** Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации $c$ растворов для фракций 1–3 ЛР (*1–3*), фракций 4 (*4*) и 6 ЛБА (*5*); *6* – нефракционированный ЛБА.

таты вискозиметрических измерений для некоторых фракций образцов ЛР и ЛБА.

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

$$M_{SD} = S_0RT/(1 - \bar{v}\rho_0)D_0,$$

где $(1 - \bar{v}\rho_0)$ – фактор плавучести Архимеда системы полимер–растворитель, который находили пикнометрически [9]; при этом оказалось, что он равен 0.3295 и 0.3494 для ЛБА–ДМФА и ЛР–ДМФА соответственно.

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

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

Здесь $[D] = \eta_0D_0/T$; $A_0$ – гидродинамический инвариант, определенный по результатам исследований высокомолекулярных фракций методом седиментационно-диффузионного анализа [10]: $A_0 = \eta_0D_0(M_{SD}[\eta])^{1/3}/T$.

По результатам фракционирования массовые доли $w_i$ и $M_{D\eta}$ рассчитывали ММ разного усреднения и параметры полидисперсности, которые представлены ниже: $M_w = 11.4 \times 10^3$, $M_n = 8.1 \times 10^3$, $M_z = 13.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.4$, $M_z/M_w = 1.2$ для ЛР; $M_w = 15.3 \times 10^3$, $M_n = 9.9 \times 10^3$, $M_z = 20.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.5$, $M_z/M_w = 1.3$ для ЛБА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены гидродинамические характеристики фракций ЛР и ЛБА. Величины $[\eta]$ всех фракций образцов сравнительно невелики. К примеру, при $M_{SD} = 21.2 \times 10^3$ (образец ЛР, фракция 1) значение $[\eta]$ составляет всего 12.9 см$^3$/г, а вязкость исходного нефракционированного образца ЛБА 8.2 см$^3$/г при $M_w = 15.3 \times 10^3$. Приблизительно такой же характеристической вязкостью обладают хаотически разветвленные лигнины гваяцильного типа [3, 11], т. е. лигнины хвойных растений, а также регулярно разветвленные полимеры из класса дендримеров [12]. Гваяцильные лигнины, как известно, характеризуются весьма высокой плотностью макромолекулярного клубка, превышающей аналогичные характеристики для типичных линейных макромолекул. Об этом свидетельствуют расчеты так называемой степени глобулярности, оцениваемой как отношение объема гипотетической глобулы с данной ММ и плотностью $1/\bar{v}$ к объему макромолекулярного клубка с гидродинамическим радиусом $r_H$, рассчитанным по уравнению Стокса–Эйнштейна. Так, по данным, приведенным в работе [13], степень глобулярности хвойных лигнинов колеблется в интервале 19.2–43.9%. Для препарата ЛР степень глобулярности равна 18%, ЛБА – 13%, причем по фракциям наблюдаются колебания данного параметра от 8 до 30%. Для линейных полимеров этот показатель, по видимому, не превышает 10% [14]. Отличие от модели жестких сфер проявляется также в том, что $[\eta]_{эксп}$ существенно больше величины, рас-

**Таблица 1.** Гидродинамические свойства ЛР и ЛБА

| Фракция, № | [η], см³/г | $D \times 10^7$, см²/с | $S \times 10^{13}$, с | $M_{SD} \times 10^{-3}$ | $M_{D\eta} \times 10^{-3}$ | $A_0 \times 10^{10}$, эрг/Кмоль$^{1/3}$ | $k_X$ | $q$ | $r_H \times 10^8$, см |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Лигнин рябины | | | | | | | | | |
| 1 | 12.9 | 7.5 | 2.11 | 21.2 | – | 2.8 | 0.80 | 7.3 | 37 |
| 2 | 11.4 | 8.6 | 1.78 | 15.6 | – | 2.7 | 0.91 | 6.5 | 33 |
| 3 | 10.1 | 9.4 | 1.66 | 13.3 | – | 2.7 | 0.93 | 5.7 | 30 |
| 4 | 8.0 | 10.9 | 1.49 | 10.3 | – | 2.7 | 0.87 | 4.5 | 26 |
| 5 | 7.6 | 11.7 | 1.39 | 8.9 | – | 2.7 | 0.95 | 4.3 | 24 |
| 6 | 6.8 | 12.3 | – | – | 8.8 | – | 1.05 | 3.9 | 23 |
| 7 | 5.6 | 13.7 | – | – | 7.7 | – | 1.12 | 3.2 | 20 |
| 8 | 4.7 | 16.0 | – | – | 5.8 | – | 0.98 | 2.7 | 18 |
| 9 | 3.5 | 23.3 | – | – | 2.5 | – | 1.23 | 2.0 | 12 |
| 10* | 7.8 | 12.1 | – | – | 7.9 | – | 0.88 | | 23 |
| Лигнин робинии лжеакации | | | | | | | | | |
| 1 | 17.9 | 6.0 | 2.94 | 31.1 | – | 2.8 | 0.67 | 11.1 | 47 |
| 2 | 13.3 | 6.2 | 2.71 | 27.7 | – | 2.5 | 1.09 | 8.2 | 45 |
| 3 | 9.6 | 6.9 | 2.34 | 21.5 | – | 2.3 | 0.90 | 6.0 | 41 |
| 4 | 7.1 | 9.1 | 2.09 | 14.6 | – | 2.4 | 1.09 | 4.4 | 31 |
| 5 | 6.2 | 11.9 | 1.47 | 7.8 | – | 2.5 | 0.87 | 3.8 | 24 |
| 6 | 4.8 | 10.7 | – | – | 14.6 | – | 1.67 | 3.0 | 26 |
| 7 | 4.3 | 13.2 | – | – | 8.7 | – | 1.71 | 2.7 | 21 |
| 8 | 3.5 | 17.4 | – | – | 4.7 | – | 1.58 | 2.2 | 20 |
| 9* | 8.2 | 9.4 | – | – | 12.8 | – | 1.09 | 5.1 | 30 |

* Нефракционированный образец.

считанной по уравнению Эйнштейна $[\eta] = 2.5\bar{v}$. В табл. 1 представлены значения степени сольватации $q$, найденные по соотношению $q = 0.4[\eta]/\bar{v}$. Согласно расчетам, значения $q$ для высокомолекулярных фракций изучаемых полимеров достигает 7–11. Таким образом, [η] изучаемых полимеров в несколько раз выше [η] непроницаемых сферических частиц. Хвойные лигнины и дендримеры (оценка проведена по данным [12]) при прочих равных характеризуются существенно меньшими значениями степени сольватации $q$ = 3–4.

Метод поступательной диффузии, как известно, является независимым методом по отношению к вискозиметрии. Диффузия молекул в растворах, обусловленная процессом теплового движения растворенного вещества, служит прямым методом оценки коэффициента поступательного трения молекул, на основе которых современные гидродинамические теории позволяют установить как конформации макромолекул, так и их размеры. Для каждой из фракций полимеров по уравнению Стокса–Эйнштейна были рассчитаны значения гидродинамических радиусов $r_H$

$$r_H = RT/6N_A\pi\eta_0 D,$$

где $R$ – газовая постоянная, $N_A$ – число Авогадро. Результаты оценки радиусов гидродинамически эквивалентной сферы, приведенные в табл. 1, указывают, что размеры макромолекул изучаемых полимеров ЛР и ЛБА в первом приближении одинаковы и заметно меньше, чем для линейных полимеров равной ММ [15, 16].

Известно, что с точки зрения решения задачи о выявлении конформационного состояния макромолекул в разбавленных растворах абсолютные (числовые) значения гидродинамических параметров имеют второстепенное значение. Конформация макромолекул полимера в растворе идентифицируется путем установления корреляционных соотношений между [η], коэффициентами диффузии $D$, седиментации $S$ и молекулярной массой $M$. Зависимость между этими величинами

выражается степенными соотношениями типа Марка–Куна–Хаувинка

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

Чтобы судить о конформации макромолекул, необходимо, чтобы полученные фракции полимера попадали в так называемую область скейлинга (масштабной инвариантности). Только в том случае, когда зависимости гидродинамических параметров от ММ носят линейный характер, появляется возможность для адекватной оценки скейлинговых индексов Марка–Куна–Хаувинка. Безусловно, чем шире интервал ММ фракций ($M_{max} \gg M_{min}$), тем надежнее решение задачи. В данном случае этот интервал достаточно узок ($M_{max}/M_{min}$ = 5–8). Следует, однако, отметить, что поскольку лигнин является природным полимером, возможности для регулирования параметра $M_{max}/M_{min}$ невелики. Величина $M_{max}$ определяется закономерностями ферментативной дегидрополимеризации мономерных предшественников лигнина in vivo, т.е. ограничение по ММ сверху связано с закономерностями биосинтеза лигнина в клеточных оболочках. Ограничения ММ снизу обусловлены конечной величиной термодинамической гибкости для реальных макромолекул, и при снижении ММ до некоторой критической величины, происходит неизбежный выход из области скейлинга. Как показывает анализ литературных данных [3, 11, 17], обычно область скейлинга для малоизмененных лигнинов – это масштабный диапазон от ~(3–5) × $10^3$ до (30–100) × $10^3$. Точность результатов может быть повышена путем увеличения количества фракций, попадающих в указанный интервал ММ.

На рис. 4 представлены зависимости $\lg[\eta]$, $\lg S$ и $\lg D$ от $\lg M_{SD}$, которые носят линейный характер. Значения параметров $a$, $b$ и $c$ представлены в табл. 2. Стандартные ошибки (МНК) определения скейлинговых индексов для исследованных препаратов лигнина невелики, что свидетельствует о корректности линейной аппроксимации результатов в координатах уравнения Марка–Куна–Хаувинка и указывает на соблюдение принципа масштабной инвариантности. Лишь для образца ЛБА линейность зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M_{SD}$ вызывает определенные сомнения (коэффициент линейной корреляции – 0.92). По-видимому, вопрос об аппроксимации указанной зависимости остается открытым и требует дополнительных исследований, в том числе изучения гидродинамического поведения лигнина ЛБА в различных растворителях.

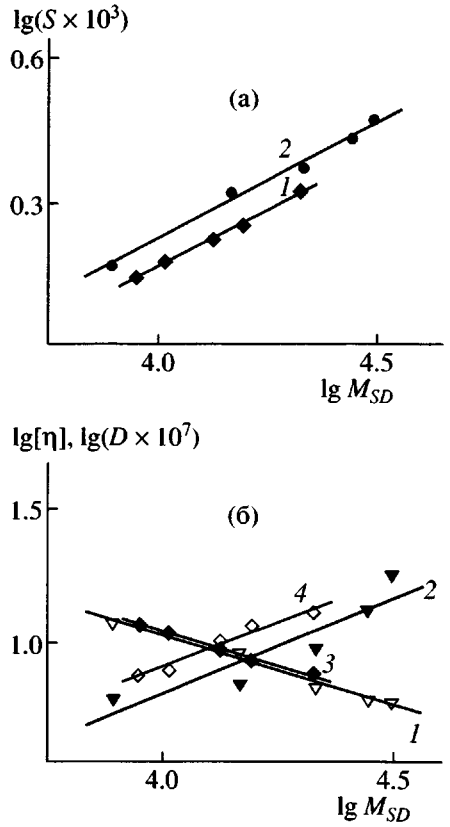


**Рис. 4.** Зависимости коэффициентов седиментации (а) от $M_{SD}$ образцов ЛР (*1*) и ЛБА (*2*) и коэффициентов поступательной диффузии и [η] (б) для образцов ЛБА (*1*, *2*) и ЛР (*3*, *4*).

Сравнение скейлинговых параметров $a$, $b$ и $c$ показывает, что в рамках экспериментальных погрешностей оба образца практически одинаковы. Следует отметить, что для лигнина из осины и бе-

**Таблица 2.** Параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для полимерных систем лигнин–ДМФА

| Лигнин | $a$ | $b$ | $c$ | $K_\eta$, см³/г | $K_D$, см²/с | $K_S$, с |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ЛР | 0.65 ± 0.06 | −0.48 ± 0.02 | 0.52 ± 0.01 | 1.90 × $10^{-4}$ | 1.38 × $10^{-4}$ | 1.83 × $10^{-15}$ |
| ЛБА | 0.72 ± 0.07 | −0.52 ± 0.03 | 0.48 ± 0.02 | 0.83 × $10^{-4}$ | 1.25 × $10^{-4}$ | 1.97 × $10^{-15}$ |

резы были определены аналогичные скейлинговые индексы: $a$ = 0.57–0.62, $b$ = –0.45...–0.55, $c$ = = 0.47–0.55 [13]. В отличие от этого для хвойных лигнинов установлены [3] следующие значения параметров Марка–Куна–Хаувинка: $a = 0.25 \pm 0.1$, $b = -0.38 \pm 0.05$, $c = 0.6 \pm 0.05$. Приведенные значения свидетельствуют о том, что макромолекулы хвойных лигнинов относятся к классу хаотически разветвленных полимеров. Таким образом, по конформационным характеристикам гваяцил-сирингильные лигнины, синтезируемые покрытосеменными растениями, существенно отличаются от лигнинов гваяцильного типа хвойных растений.

Для изучаемых в данной работе лигнинов ЛР и ЛБА значения скейлинговых показателей $a$, $b$ и $c$ типичны для линейных гибкоцепных полимеров. Как известно [18], в зависимости от термодинамического качества растворителя, числа мономерных звеньев и размера сегмента Куна линейные макромолекулы могут принимать несколько различных конформаций. Чаще всего в разбавленных растворах реализуются такие конформации, как статистически свернутый (гауссов) клубок, набухший непротекаемый клубок, компактная глобула и протекаемый клубок. Последняя конформация характерна для полимеров с повышенной жесткостью макромолекулярной цепи. По мнению Goring [19], фрагменты сетчатой структуры полимеров в разбавленном растворе могут находиться в конформации типа набухшая глобула со скейлинговыми параметрами $a$ = 0–0.15, $b$ = –0.33...–0.38, $c$ = 0.67–0.62. Классы разветвленных полимеров (хаотические, звездообразные и другие) также образуют непротекаемые клубки, однако статистика распределения мономерных звеньев для этих структур отличается от гауссовой, поскольку макромолекулы указанных типов образуют более компактные клубки, чем простые линейные полимеры. В данном случае значения показателей степени $a$ в вискозиметрическом соотношении Марка–Куна–Хаувинка отвечают линейным макромолекулам в конформации набухшего непротекаемого клубка. Значения параметров, характеризующих явления поступательного трения макромолекул, соответствуют конформации гауссового клубка, т.е. гидродинамическое поведение макромолекул ЛР и ЛБА аналогично поведению линейных макромолекул в разбавленных растворах. Возникает вопрос, достаточно ли полученных экспериментальных данных для вывода о том, что лигнины ЛР и ЛБА относятся к линейным полимерам? Очевидно, нет.

Во-первых, следует отметить аномально низкую (для линейной структуры) характеристическую вязкость. Обычно для линейных гибкоцепных полимеров значения [η] в несколько раз больше, а для жесткоцепных на порядок и выше, чем наблюдаемые в данной работе.

Во-вторых, следует обратить внимание на значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина $A_0$, которые существенно отличаются от типичных значений для линейных полимеров. Параметр $A_0$ представляет собой обобщенную характеристику гидродинамических свойств высокомолекулярных соединений. Для синтетических гибкоцепных и умеренно жесткоцепных полимеров $A_0$ обычно составляет величину $(3.2 \pm \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$. Жесткоцепные полимеры характеризуются средним значением инварианта Цветкова–Кленина $A_0 = (3.7 \pm 0.4) \times \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$ [10]. Для лигнинных полимеров, в отличие от типичных синтетических, инвариант $A_0$ зависит от ботанического происхождения лигнина. По имеющимся на данный момент данным [20] наименьшим значением $A_0$ характеризуются лигнины лиственных пород древесины $\leq 2.7 \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$, затем идут хвойные лигнины – $(2.9–3.0) \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$, и далее – травянистые $3.2 \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$. Как видно из табл. 1, инвариант Цветкова-Кленина равен $2.7 \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$ для препарата ЛР и $2.5 \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль$^{1/3}$ для препарата ЛБА. По мнению Будтова [21], пониженные значения гидродинамического инварианта могут быть обусловлены разветвленностью макромолекул полимеров.

Обращают на себя внимание высокие значения и сильный разброс коэффициентов Хаггинса $k_X$ по фракциям. Это является характерной особенностью полимерных систем лигнин–растворитель вне зависимости от выбора растворителя. В низкомолекулярной области значение $k_X$ хаотически изменяются при переходе от фракции к фракции в диапазоне 1–5 [11, 20]. При $M > 10 \times 10^3$ величина $k_X$ обычно принимает значения в интервале 1–1.5. В данном случае коэффициенты Хаггинса

варьируют в пределах 0.80–1.23 для образца ЛР и 0.67–1.71 для ЛБА. Не исключено, что это еще один признак разветвленности макромолекул исследуемых полимеров. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты исследования регулярно разветвленных полимеров – лактодендримеров [12], для которых установлены неожиданно высокие значения $k_X$ ($1.6 \pm 0.8$); в то же время типичные значения коэффициентов Хаггинса для полимеров линейного строения составляют около 0.5 для растворов в θ-растворителях и 0.2–0.3 в хороших растворителях.

Таким образом, комплекс физико-химических свойств, обнаруженный для исследуемых лигнинов (табл. 1 и 2), указывает на то, что топология их макромолекул не отвечает ни структуре сетчатого микрогеля, ни линейной структуре, ни хаотически разветвленной. При этом было обнаружено следующее: что одни свойства характерны для линейной топологии, другие результаты свидетельствуют о разветвленности лигнинных полимеров ЛР и ЛБА. Особенности гидродинамического поведения лигнинов позволяют сделать предположение о звездообразной топологической структуре макромолекул этих полимеров. По нашему мнению, в данном случае присутствует ряд признаков звездообразной топологии [16, 22] – это скейлинговые индексы Марка–Куна–Хаувинка, типичные для линейных полимеров, и компактность макромолекул, связанная с наличием узла разветвления.

Предложенная гипотеза подтверждается результатами ранее проведенных работ [5, 13, 23], в которых были исследованы гидродинамические свойства лигнинов, выделенных из древесины березы и осины. Березовый лигнин характеризовался следующими уравнениями Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = 2.78 \times 10^{-4} M^{0.61}$$

$$S_0 = 1.94 \times 10^{-15} M^{0.47}$$

$$D_0 = 1.55 \times 10^{-4} M^{-0.53}$$

Согласно работам [5, 13], макромолекулы березового лигнина представляют собой тетрафункциональные звезды, гидродинамические и конформационные свойства которых определяются линейной топологией ветвей и наличием центра роста ветвей – узла разветвления. Аналогичные конформационные свойства установлены для лигнина из осины. Вопрос о природе центра звезды не обсуждался, хотя наиболее вероятно, что таким центром может быть фенилпропановая единица, при этом ветви могут отходить как от алифатической ее части ($C_\alpha$- и $C_\beta$-атомы), так и от ароматического кольца ($C_1$, $C_4$ и $C_5$). Следует отметить, что в последние годы был создан новый класс регулярно разветвленных полимеров, которые по многим свойствам напоминают лигнины. Это дендритные полимеры (dendritic polymers). Однако топологическую структуру типа дендримеров достаточно просто отличить от топологии классической звездообразной структуры по значениям скейлинговых параметров Марка–Куна–Хаувинка.

Таким образом, проведено исследование гидродинамических свойств природных лигнинов, выделенных из древесины рябины обыкновенной Sorbus aucuparia и робинии лжеакации Robinia pseudoacacia. На основании анализа гидродинамических, скейлинговых и конформационных свойств лигнинов из указанных древесных растений, а также ранее изученных лигнинов березы и осины обнаружена общность в структурной организации лигнинов гваяцилсирингильного типа на топологическом уровне и высказано предположение о возможности отнесения таких биополимеров к универсальному классу звездообразных высокомолекулярных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. Сарканена К., Людвига К. М.: Лесная промсть, 1975.
2. *Fengel D., Wegener G.* Wood: Chemistry. Ultrastructure, Reaction. Berlin: Walter de Gruter, 1983.
3. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1631.
4. *Karmanov A.P., Kocheva L.S., Belyaev V.Yu., Marchenco T.A.* // XI Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. Nice, 2001. V. 2. P. 7.
5. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Kocheva L.S., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 233.
6. *Вайкшнорайте М.А., Канева А.М., Карманов А.П., Борисенков М.Ф.* // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. Сб. науч. тр. РАЕН. М., 2002. Вып. 6. С. 176.

7. *Adlercreutz H.* // Scand. J. Clin. Invest. 1990. V. 50. P. 3.

8. *Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E.* // Canad. J. Chem. 1959. V. 37. № 8. P. 1241.

9. *Бектуров Е.А., Шаяхметов Ш.Ш., Роганов В.В., Меньшов В.М., Кудайбергенов С.Е.* Практическое руководство по исследованию полимеров. Метод ультрацентрифугирования. Алма-Ата: Мекшеп, 1983.

10. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.

11. *Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Беляев В.Ю., Сюткин В.Н.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 316.

12. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.

13. *Марченко Т.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Архангельск: Гос. техн. ун-т, 2002.

14. *Лавренко П.Н., Бойков А.А., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Подольский А.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1937.

15. *Бушин С.В., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Соловьева Ж.В., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1891.

16. *Лавренко П.Н., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.

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

18. *Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.

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

20. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 797.

21. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.

22. *Твердохлебова И.И.* // Успехи химии. 1977. № 7. С. 1292.

23. *Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Данилова Л.И., Карманов А.П.* // Тр. Коми науч. Центра УрО РАН. 1999. № 162. С. 71.

# Hydrodynamic and Conformational Properties of Lignins from *Sorbus aucuparia* and *Robinia pseudoacacia* Woody Plants

**A. P. Karmanov*, D. V. Kuz'min*, I. N. Shamshina*, V. Yu. Belyaev*, L. S. Kocheva*, D. V. Matveev*, 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 dilute solutions of lignins isolated from *Sorbus aucuparia* mountain ash and *Robinia pseudoacacia* bastard acacia wood were studied. The molecular mass, intrinsic viscosity, coefficients of translational diffusion and sedimentation, and Huggins constants of these solutions were determined. The scale invariant principle was found to be applicable to the case studied. Tsvetkov–Klenin hydrodynamic invariants and the parameters of the Mark– Kuhn–Houwink equation were calculated.