



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 634.0.813:547.992.3

***А.П. Карманов, Л.С. Кочева, Д.В. Кузьмин,  
О.В. Броварова, М.В. Миронов, В.Ю. Беляев***

Карманов Анатолий Петрович родился в 1948 г., окончил в 1971 г. Куйбышевский политехнический институт, доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 250 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, самоорганизации, фракталов, нелинейной динамики.



Кочева Людмила Сергеевна родилась в 1957 г., кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 130 печатных работ в области химии и технологии растительных веществ, структурной организации биополимеров, самоорганизации, электронной микроскопии.



Кузьмин Дмитрий Вячеславович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина. Имеет 30 публикаций в области физикохимии полимеров, химии лигнина, гидродинамических методов исследования, структурной организации растительных биополимеров.



### **СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ ДИОКСАН- ЛИГНИНОВ\***

При исследовании гидродинамических и конформационных свойств макромолекул лигнинов из оболочек зерен овса и древесины лиственницы в растворах ДМФА установлены их молекулярные массы, коэффициенты скоростной седиментации, поступательной диффузии и характеристическая вязкость полимеров.

*Ключевые слова:* гидродинамические и конформационные свойства лигнина, овес, лиственница.

В результате многочисленных исследований [2, 4, 6] было установлено, что лигнины, выделенные из ксилемы растений различного таксономического происхождения, существенно различаются как по химической

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32719).

структуре, так и по физико-химическим свойствам. В настоящее время принято считать, что существуют три типа лигнинов – гваяцильные, сирингилгваяцильные и лигнины травянистых растений. Таким образом, функциональность монолигнолов, из которых построены макромолекулы лигнинов различных типов, неодинакова, что не может не оказать влияния на топологическую структуру макроцепей. Результаты [1, 3] исследования конфигурации макромолекул лигнинов наземных растений подтверждают данное предположение. Было установлено, что лигнины хвойных растений имеют хаотически разветвленные макромолекулы в отличие от лигнинов лиственных древесных, которые характеризуются как регулярно разветвленные полимеры. Менее изученными полимерами являются лигнины трав, особенно лигнины, входящие в состав различных тканей однолетних растений.

Основная цель данной работы – установление конформационных характеристик макромолекул диоксанлигнинов лиственницы и овса в системе полимер–растворитель.

#### Экспериментальная часть

Препараты лигнинов выделяли из ксилемы лиственницы (*Larix sibirica*) и оболочек зерен овса (*Avena sativa* L.). Древесину лиственницы заготавливали в Троицко-Печорском районе республики Коми (возраст дерева – 170 лет; содержание лигнина (по Комарову) – 31,2 %). Стебли овса с колосьями предоставлены Сысольской сортоиспытательной станцией (содержание лигнина – 21,3 %).

Для выделения препаратов лигнина использовали диоксанный метод. Выход лигнина лиственничной древесины (ЛЛД) – 25,0 %, лигнина оболочек овса (ЛОО) – 41,6 % от содержания лигнина (по Комарову) в исходном сырье. Характеристика лигнинов по элементному составу и функциональным группам представлена в табл. 1.

Результаты исследования лигнинов методами ИК-, ЭПР-, ЯМР-13С-спектроскопии, а также химического анализа свидетельствуют о близости химической структуры лигнинов из стеблей и оболочек овса [5], которые относятся к классу гваяцилсирингильных лигнинов. ЛЛД относится к другому классу этих биополимеров – лигнинам гваяцильного типа.

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

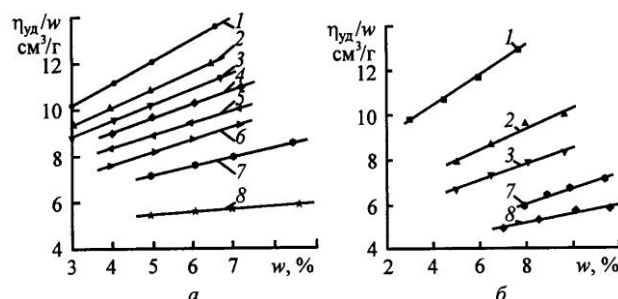
Таблица 1

Характеристика препаратов лигнина

Препарат	Обозначение	С	Н	О	ОСН <sub>3</sub>	СООН
		%				
Оболочки зерен овса ( <i>Avena sativa</i> L.)	ЛОО	60,5	5,3	33,1	–	4,3

Древесина лиственницы (*Larix sibirica*) | ЛЛД | 57,3 | 5,6 | 37,1 | 15,5 | 1,5

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/w$  от весовой концентрации  $w$  для растворов фракций ЛОО (а) и ЛЛД (б) в ДМФА (цифрами, как и в табл. 2, обозначены номера фракций)



### Обсуждение результатов

Вискозиметрические исследования лигнинов. Вязкость растворов измеряли вискозиметром Оствальда с временем истечения растворителя 52,0 с при температуре  $(298 \pm 0,02)$  К. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  фракций полимера определяли линейной экстраполяцией зависимостей приведенной вязкости  $\eta_{sp}/w$  к бесконечному разбавлению, выполненной по уравнению Хаггинса  $[\eta]_{sp}/w = [\eta]^2 k_s w$  с учетом поправки на плотность растворов. На рис. 1 представлены результаты вискозиметрических измерений для фракций ЛОО и ЛЛД, в табл. 2 – значения характеристической вязкости  $[\eta]$  для фракций исследуемых препаратов.

Таблица 2

### Гидродинамические свойства диоксанлигнинов в ДМФА

Порядковый номер	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$S \cdot 10^{13}$ , с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{Dn} \cdot 10^{-3}$	$A_o \cdot 10^{10}$ , эрг·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1/3</sup>
Лигнин древесины лиственницы						
1	8,3	10,3	2,62	16,4	10,9	3,0
2	6,0	11,6	1,81	10,1	10,6	2,6
3	5,3	13,2	1,26	6,2	8,1	2,4
4	5,6	15,2	1,08	4,6	5,0	2,5
5	5,4	18,8	1,06	3,6	2,8	2,9
6	4,2	17,8	0,82	3,0	4,2	2,3
7	3,5	18,6	–	–	4,4	–
8	3,7	20,1	–	–	3,3	–
Лигнин оболочек овса						
1	7,8	10,4	2,53	18,3	18,9	3,1
2	7,4	11,3	2,40	16,0	15,6	3,2
3	7,2	11,8	2,31	14,7	14,0	3,2
4	6,9	12,1	2,22	13,8	13,6	3,2
5	6,4	12,7	2,10	12,4	12,7	3,2
6	5,8	13,3	2,06	11,7	12,2	3,1
7	5,5	14,9	–	–	9,1	–
8	5,1	16,2	–	–	7,7	–

Таблица 3

## Параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка препаратов лигнина

Препарат	Вид препарата	Растворитель	$a$	$b$	$c$	$K_\eta$	$K_D$	$K_S$
ЛОО	ДЛ	ДМФА	0,62±0,09	-0,52±0,02	0,48±0,02	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-15}$
ЛЛД	ДЛ	ДМФА	0,31±0,07	-0,36±0,04	0,64±0,05	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-4}$	$0,48 \cdot 10^{-15}$
Лигнин осины*	ЛМР	ДМФА	0,62±0,04	-0,55±0,04	0,45±0,05	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-15}$
Лигнин сосны**	ДЛ	Диоксан	0,28±0,01	-0,35±0,04	0,65±0,06	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,22 \cdot 10^{-15}$

\* По данным [14]

\*\* По данным [2]

Для препарата ЛЛД вязкость изменяется в пределах от 8,3 до 3,5 см<sup>3</sup>/г, для ЛОО – от 7,8 до 5,3 см<sup>3</sup>/г. Закономерный характер изменения вязкости по фракциям позволяет предположить соблюдение принципа молекулярно-массового скейлинга. По величине характеристической вязкости оценивают один из наиболее важных конформационных параметров – индекс ( $a$ ) Марка–Куна–Хаувинка. Как известно, на величину  $a$  влияют несколько факторов, связанных с конформацией цепи: гибкость цепи и ее «толщина» проницаемость клубка цепи и др. В табл. 3 приведены результаты оценки величины  $a$ , рассчитанные по зависимости  $[\eta]$  от молекулярной массы (ММ) фракций.

*Исследование поступательной диффузии макромолекул.* Метод поступательной диффузии является совершенно независимым по отношению к вискозиметрии. Диффузия молекул в растворах – это процесс, связанный с тепловым движением растворенного вещества. Она служит прямым методом оценки коэффициентов поступательного трения молекул, на основе которых гидродинамические теории позволяют установить как конформации макромолекул, так и их размеры.

Поступательная диффузия использует классический прием образования границы между раствором полимера и растворителем (ДМФА). Концентрация растворов  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Коэффициенты диффузии  $D$  определяли с помощью аналитической ультрацентрифуги МОМ-3180 при использовании полиамидной кюветы наслаивающего типа. Частота вращения ротора –  $5 \cdot 10^3$  об/мин. Значения  $D$  рассчитывали из построений  $(S/H)^2 = f(t)$  по формуле

$$D = (\Delta(S/H)^2 / 4\pi F^2 \Delta t),$$

где  $S$  и  $H$  – соответственно площадь и максимальная ордината контура диффузионной кривой;

$F$  – масштабный множитель.

На рис. 2, а показаны типичные зависимости  $(S/H)^2$  от времени  $t$  для некоторых фракций лигнина.

По результатам анализа этих зависимостей рассчитаны значения коэффициентов поступательной диффузии и скейлинговый индекс  $b$  Марка-

8\*

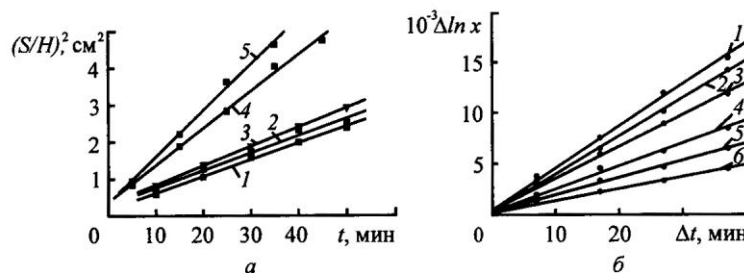


Рис. 2. Временная зависимость  $(S/H)^2$  для некоторых фракций образца лигнина ЛОО (а) и зависимость  $\Delta \ln x$  от седиментации  $\Delta t$  фракций ЛЛД (б) (цифрами, как и в табл. 2, обозначены номера фракций)

Куна–Хаувинка. Этот параметр  $b$  фиксирует изменение гидродинамической проницаемости макромолекул в зависимости от молекулярной массы фракций в формуле, связывающей коэффициент седиментации  $S$  с молекулярной массой  $M$ :  $S = K_S M^{1-b}$  ( $K_S$  – коэффициент). Разница между экспериментальной величиной  $b$  и величиной, рассчитанной по соотношению  $|b_{\text{расч}}| = 1 + a/3$ , указывает на отклонение поведения макромолекул от поведения гауссового непроницаемого клубка.

Как показали расчеты, для препарата ЛЛД экспериментальное значение  $b$  составляет 0,31, расчетное – 0,44. Причина наблюдаемой разницы может быть связана с асимметрией клубка, обусловленной особенностями топологической структуры макромолекулы ЛЛД, которая отличается от линейной. Для препарата ЛОО экспериментальные и расчетные значения  $b$  практически совпадают (в пределах погрешности измерений):

$$|b_{\text{эксп}}| = 0,52 \pm 0,02; b_{\text{расч}} = 0,54.$$

*Исследование лигнинов методом скоростной седиментации.* Коэффициенты скоростной седиментации  $S$  измеряли на ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы при  $48 \cdot 10^3$  об/мин по скорости смещения максимума ординаты седиментограммы:

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

где  $x$  – координата максимума седиментограммы;

$\Delta t$  – продолжительность седиментации;

$\omega$  – угловая скорость вращения ротора центрифуги.

Концентрация растворов  $\sim (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Критерий разбавленности Дебая для исследованных образцов меньше 0,025, поэтому зависимость  $S$  от концентрации раствора пренебрежимо мала и в расчетах не учитывалась. На рис. 2, б представлены типичные зависимости  $\Delta \ln x$  от продолжительности седиментации (на примере фракций препарата ЛЛД в ДМФА).

В табл. 2 приведены коэффициенты седиментации  $S$ , значения которых для ЛЛД находятся в интервале 0,82 ... 2,62, а для ЛОО – 2,06 ... 2,53.

*Молекулярные массы и гидродинамические инварианты.* Для вычислений  $M_{SD}$  использовали экспериментальные данные, найденные непосредственно для каждой из анализируемых фракций лигнина:

$$M_{SD} = S_oRT/(1 - \bar{v} \rho_o)D_o,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, К;

$(1 - \bar{v} \rho_o)$  – фактор плавучести Архимеда системы «полимер–растворитель» (определяли пикнометрическим методом);

$\bar{v}$  – удельный парциальный объем;

$\rho_o$  – плотность растворителя.

При определении ММ низкомолекулярных фракций, вместо соотношения Сведберга (для высокомолекулярных) использовали уравнение

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

где  $A_o$  – гидродинамический инвариант,  $A_o = \eta_o D_o (M_{SD}[\eta])^{1/3}/T$ ;

$$[D] = \eta_o D_o / T.$$

Параметр Цветкова–Кленина  $A_o$ , определенный методом седиментационно-диффузионного анализа, представляет собой инвариант, отражающий выполнимость самоподобных свойств для фракций с различной ММ как в хороших, так и в  $\Theta$ -растворителях. Для препарата ЛОО величина этого параметра составляет  $(3,1 \dots 3,2)10^{10}$  эрг·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>, что совпадает с данными других авторов для синтетических линейных полимеров с гибкими цепями. В отличие от типичных полимеров, инвариант  $A_o$  для ЛЛД заметно ниже и составляет в среднем  $2,6 \cdot 10^{10}$  эрг·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/3</sup>.

По результатам фракционирования  $W_i$  и  $M_{D\eta}$  были рассчитаны ММ разного усреднения и параметры полидисперсности, в частности, для ЛЛД образца:  $M_w = 7,5 \cdot 10^3$ ;  $M_n = 5,9 \cdot 10^3$ ;  $M_z = 8,8 \cdot 10^3$ ;  $M_w/M_n = 1,3$ .

*Скейлинговые и конформационные свойства лигнина из оболочек зерен овса.* Значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов поступательной диффузии  $D$  и скоростной седиментации  $S$  представляют собой матрицу базовых данных (табл. 2), на основе которых рассчитываются все основные конформационные и скейлинговые параметры макромолекул исследуемых биополимеров – лигнинов. Конформация макромолекул в растворе идентифицируется за счет установления корреляционных соотношений между  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $S$  и ММ, выражаемых степенными уравнениями типа Марка–Куна–Хаувинка (МКХ):

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

где  $a, b, c$  – скейлинговые индексы МКХ;

$K_\eta, K_S, K_D$  – коэффициенты.

Логарифмические зависимости  $S, D$  (рис. 3) от ММ аппроксимированы прямыми линиями с коэффициентом корреляции не менее 0,95. Лишь для вискозиметрической зависимости  $r \sim 0,92$ . По литературным данным [1],

для хвойных лигнинов величина этого параметра варьирует в пределах от 0,1 до 0,3, для травянистых – от 0,7 до 0,8. Нами установлено, что скейлинговый индекс  $a$  для системы ЛОО–ДМФА равен 0,62. Диффузионный параметр МКХ для лигнина ЛОО превышает, хотя и ненамного, «критическое» значение  $|b| > 0,5$ . Соответственно, седиментационный индекс  $b_s < 0,5$ .

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 Горинга [4], фрагменты сетчатой структуры полимеров в разбавленном растворе могут находиться в конформации типа набухающая глобула со скейлинговыми параметрами  $b_n = 0 \dots 0,15$ ,  $b_D = -0,33 \dots -0,38$ ,  $b_s = 0,67 \dots 0,62$ . Классы разветвленных полимеров (хаотические, звездообразные и др.) также образуют непротекаемые клубки, однако статистика распределения мономерных звеньев для этих структур отличается от гауссовой, поскольку макромолекулы указанных типов образуют более компактные клубки по сравнению с простыми линейными полимерами. Таким образом, скейлинговые параметры для системы ЛОО–ДМФА отвечают конформационному состоянию непротекаемого клубка в термодинамически хорошем растворителе. В рамках классических представлений о транспортных свойствах полимеров в растворах значения скейлинговых параметров МКХ однозначно указывают на линейную топологическую структуру макромолекул ЛОО. Однако последнее утверждение входит в противоречие с аномально низкой (для линейной структуры) характеристической вязкостью фракций. Обычно линейные гибкоцепные полимеры имеют вязкость в несколько раз больше, а жесткоцепные – на порядок выше, чем наблюдаемые в данной работе.

Таким образом, вопрос о конфигурации макромолекул лигнина ЛОО остается открытым и требует проведения более детального анализа гидродинамических и конформационных свойств. Возможно, для окончательного вывода о топологической структуре лигнина, выделенного из оболочек овса, потребуется привлечение фрактального анализа с оценкой не только массовых размерностей, но и так называемой спектальной размерности, указывающей на связность мономерных звеньев в полимерной цепочке.

*Скейлинговые и конформационные свойства лигнина ливневницы.* В табл. 2 представлены гидродинамические характеристики фракций ЛЛД в ДМФА. Величины характеристической вязкости  $[\eta]$  всех фракций этого препарата ниже, чем для образца ЛОО. Так, для фракции 8 характеристическая вязкость составляет всего  $3,7 \text{ см}^3/\text{г}$ , а максимальное значение не превышает  $8,3 \text{ см}^3/\text{г}$  (фракция 1). Коэффициенты поступательной диффузии изменяются в обратном порядке, т.е. минимальное значение  $10,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  ус-

тановлено для фракции 1, максимальное значение  $20,1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с – для фракции 8.

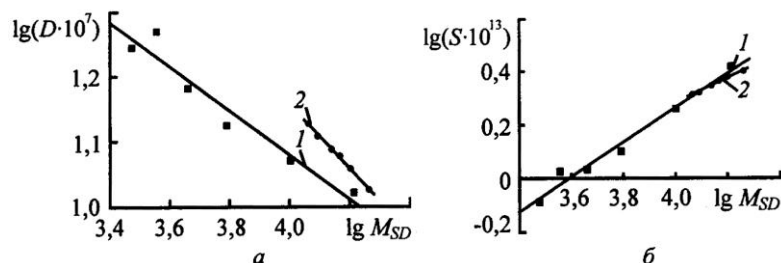


Рис. 3. Зависимости  $\lg D$  от  $\lg M_{SD}$  (а) и  $\lg S$  от  $\lg M_{SD}$  (б) для ЛЛД (1) и ЛОО (2)

Величина коэффициентов седиментации закономерно повышается при увеличении гидродинамических размеров макромолекул от  $0,82 \cdot 10^{13}$  (фракция 6) до  $2,62 \cdot 10^{13}$  с (фракция 1). Значения молекулярной массы  $M_{SD}$ , рассчитанные по формуле Сведберга, варьируют в интервале 3000 ... 16400. Очевидно, макромолекулы ЛЛД характеризуются весьма высокой плотностью макромолекулярного клубка, превышающей аналогичные характеристики как для типичных линейных макромолекул, так и для препарата ЛОО.

Прямолинейность зависимостей  $\lg D_0$ ,  $\lg S_0$  от  $\lg M$  для препарата ЛЛД (рис. 3) свидетельствует о соблюдении принципа масштабной инвариантности в диапазоне измеренных ММ, что позволило вычислить скейлинговые параметры (табл. 3), а также значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина  $A_0$ . Стандартные ошибки определения скейлинговых индексов для исследованного препарата лигнина невелики, что свидетельствует о корректности линейной аппроксимации результатов в координатах уравнения МКХ и указывает на соблюдение принципа масштабной инвариантности, т.е. фракции ЛЛД составляют полимергомологический ряд. Установлено, что для ЛЛД препарата  $A_0 = 2,6$ , что также заметно ниже, чем для линейных полимеров. Отличительной особенностью гваяцильных лигнинов, в том числе и препарата ЛЛД, являются низкие значения коэффициентов  $a$  и  $b$ .

Индекс  $a = 0,31$  (табл. 3), что хорошо согласуется с теоретическим значением этого параметра для хаотически разветвленных полимеров. Следует отметить выполнимость соотношения  $(1 - b_s) = b_D = 1/3(b_\eta + 1)$ . Согласно полученным данным, величины скейлинговых индексов для препарата ЛЛД практически совпадают со значениями, найденными при исследовании лигнинов других хвойных древесных растений, в частности сосны и ели. Анализ экспериментальных результатов дает основание полагать, что макромолекулы лигнина, выделенного из древесины лиственницы, относятся к классу хаотически разветвленных полимеров.



Таким образом, при исследовании физико-химических свойств разбавленных растворов лигнина из древесины лиственницы и овса получены значения ММ, характеристической вязкости, коэффициентов поступательной диффузии, седиментации, констант уравнения Хаггинса. Для обоих образцов лигнина (ЛОО и ЛЛД) показана выполнимость принципа масштабной инвариантности и вычислены значения гидродинамических параметров Цветкова–Кленина и Марка–Куна–Хаувинка. Полученные результаты свидетельствуют о том, что лигнин древесины лиственницы относится к хаотически разветвленным полимерам. Скейлинговые индексы и значения гидродинамического инварианта для препарата лигнина из оболочек зерен овса указывают на линейную топологию макроцепей этого лигнина, однако окончательный вывод о конфигурации макромолекул требует проведения дополнительных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карманов, А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина [Текст] / А.П. Карманов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 269 с.
2. Карманов, А.П. Структура макромолекул лигнина [Текст] / А.П. Карманов, Ю.Б. Монаков // ВМС. – 1996. – Т. 38(Б), № 9. – С. 1631–1642.
3. Карманов, А.П. Топологическая структура природного лигнина березы [Текст] / А.П. Карманов [и др.] // ВМС. – 2002. – Т. 44(А), № 2. – С. 233–238.
4. Лигнины (структура, свойства и реакции) [Текст] / Под ред. К. Сарканена, К. Людвига. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.
5. Миронов, М.В. Выделение и исследование лигнинов из однолетних растений [Текст] / М.В. Миронов, В.А. Белый // X Юбилейная научно-практ. конф. для студентов и аспирантов «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию»: сб. материалов. – Сыктывкар, 2006. – Т. 2. – С. 99–102.
6. Fengel, D. Wood: Chemistry. Ultrastructure. Reaction [Text] / D. Fengel, G. Wegener. – Berlin: Walter de Gruyter, 1983. – 320 p.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Поступила 14.10.06

*A.P. Karmanov, L.S. Kocheva, D.V. Kuzmin, O.V. Brovarova,  
M.V. Mironov, V.Yu. Belyaev*  
**Solution Properties and Conformational Characteristics  
of Dioxanelignin Macromolecules**

Hydrodynamic and conformational characteristics of lignin macromolecules from oat grain coat and larch wood in the DMFA solutions are investigated, their molecular weight, coefficients of speed sedimentation, translational diffusion and polymer intrinsic viscosity are determined.