

УДК 547.992.3

А.П. Карманов

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН

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 и электронной микроскопии.
e-mail: apk0948@yandex.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА СВИЛЕВАТОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ*

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства разбавленных растворов лигнина березы *Betula pendula*. Определены скейлинговые параметры зависимостей типа Марка–Куна–Хаувинка и величины гидродинамических инвариантов. Рассмотрена взаимосвязь гидродинамических и конформационных свойств образцов лигнина.

Ключевые слова: лигнин, гидродинамические свойства, конформация, топологическая структура, скейлинг.

Введение

Нарушения правильности структуры тканей и клеточных оболочек, понижающее качество и ограничивающие возможность применения древесины, называют пороками. В частности, на стволах деревьев иногда наблюдаются наросты (сувели и капы) – структурные аномалии, имеющие специфическую свилеватую структуру ксилемы. Указанные пороки, возникающие вследствие воздействия негативных экзогенных факторов, снижают качество древесины и уменьшают ее прочность на растяжение и изгиб. Следует отметить, что аномальность строения такой древесины отчетливей всего проявляется в морфологии клеточных оболочек и тканей. Во вторичной ксилеме сувелей и капов структурные изменения касаются пространственной организации растительных клеток и, как показано в работе [4, с. 223], изменяется ультраструктура лигнина во вторичной клеточной оболочке, которая приобретает явно выраженную пространственную периодичность. Поскольку для полимеров любой природы между различными уровнями структурной организации существует «генетическая» взаимосвязь, то этот факт позволяет предположить, что лигнин аномальной древесины отличается от лигнина здоровой древесины и по химической, и по топологической структуре.

Цель работы – исследование конформационных свойств и топологической структуры лигнинов, входящих в состав вторичной ксилемы сувели березы *Betula pendula*.

Экспериментальная часть

Объект исследования – лигнин, выделенный из сувели на стволе дерева *Betula pendula*. Размер нароста составлял около 25 см в диаметре и находился на высоте около 2 м от поверхности земли. Измельченную древесную ткань сувели подвергали стандартной обработке для удаления экстрактивных веществ. Содержание лигнина (по методу Комарова) – 22,7 %. Препарат лигнина выделяли одним из общепринятых методов [9] обработкой растительного материала смесью диоксан–вода в присутствии хлористого водорода. Элементный состав выделенного препарата диоксанлигнина (ЛСД), %:

C – 58,4±0,60; H – 6,12±0,25; N – 0,075.

Фракционирование образца ЛСД проводили методом дробного осаждения в системе диоксан–бензол. Для исследования молекулярных свойств лигнина использовали методы скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии. Растворитель – диметилформамид (ДМФА), температура $T = 298$ К, вязкость $\eta_0 = 0,78 \cdot 10^{-2}$ П. Концентрация полимера при измерениях отвечала критерию $c[\eta] < 1$ (здесь $[\eta]$ – характеристическая вязкость).

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45–2012) и гранта РФФИ (код проекта 12-04-00445-а)

© Карманов А.П., 2013

Фактор плавучести $1 - \nu\rho$, необходимый для вычисления гидродинамических характеристик, определяли пикнометрическим методом. Значение $1 - \bar{\nu}\rho_0 = 0,3374$. Коэффициенты скоростной седиментации и поступательной диффузии измеряли на аналитической ультрацентрифуге MOM-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы. Вязкость растворителя и растворов измеряли капиллярным вискозиметром Оствальда при температуре 25 °С.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ фракций ЛСД определяли линейной экстраполяцией зависимостей приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ к бесконечному разбавлению в рамках уравнения Хаггинса:

$$\eta_{уд}/c = [\eta]_c + k_x[\eta]_c^2 c + \dots,$$

где c – массовая концентрация;

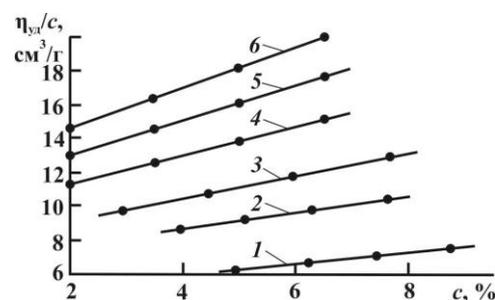
$$[\eta]_c = [\eta]\rho_0;$$

ρ_0 – плотность растворителя;

k_x – коэффициент Хаггинса.

Как видно из рис. 1, в выбранном диапазоне концентраций полимера наблюдается четко выраженная прямолинейность зависимостей, что свидетельствует об отсутствии явлений полиэлектролитного разбухания макромолекул.

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от массовой концентрации c фракций ЛСД в ДМФА (цифрами обозначены номера фракций, см. таблицу)



Явление теплового диффузионного движения молекул в растворах используется для оценки коэффициента поступательного трения макромолекул полимеров и определения размеров и формы, которую принимают молекулы в результате взаимодействий типа полимер–растворитель. Наличие набора охарактеризованных узких фракций полимера и определенные процедуры в рамках современной теории гидродинамики макромолекул позволяют установить их конформацию. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли при частоте вращения ротора центрифуги $5 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$. В диффузионных измерениях с оптическим методом регистрации распределения макромолекул $\partial c/\partial x$ по смещениям x в области границы раствор–растворитель определяется распределение $\delta(x)$ -диффузионная кривая:

$$\delta(x) \sim \partial n/\partial x = (dn/dc)\partial c/\partial x,$$

где dn/dc – инкремент показателя преломления системы полимер–растворитель, $dn/dc = \lim_{c \rightarrow 0} (n - n_0)/c$;

n – показатель преломления раствора с концентрацией c ;

n_0 – показатель преломления растворителя.

Таким образом, коэффициент диффузии D может быть найден из построений по уравнению

$$(4\pi Dt)^{0,5} = S/H,$$

где S и H – площадь под контуром интерференционной полосы и ее максимальная ордината.

Наклон этой зависимости представляет собой искомое значения коэффициента диффузии. На рис 2. приведена зависимость дисперсии диффузионной границы $(S/H)^2$ от времени t для фракций исследуемых препаратов.

Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы $(S/H)^2$ от времени t фракций ЛСД в ДМФА

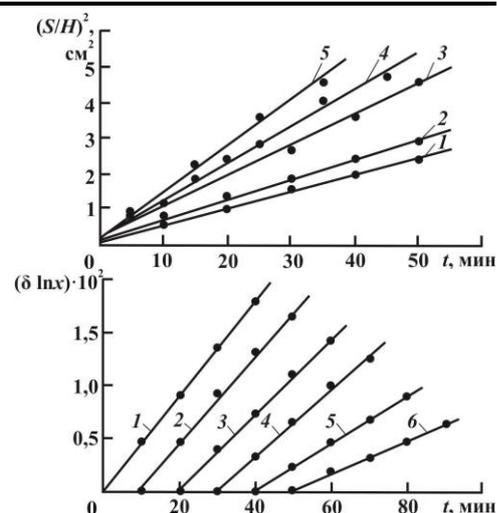
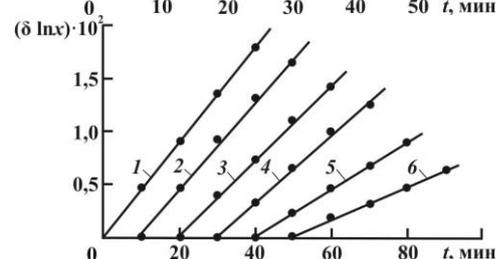


Рис. 3. Зависимость смещения седиментационной границы $\delta \ln x$ от времени седиментации t фракций ЛСД в ДМФА



Для оценки коэффициента скоростной седиментации использовали метод Сведберга:

$$S_0 = (\delta \ln x / \Delta t) \omega^{-2},$$

где x – координата максимума седиментограммы;

ω – частота вращения ротора центрифуги, $\omega = 2\pi n$.

На рис. 3 представлены зависимости $\delta \ln x$ от t для высокомолекулярных фракций ЛСД. Прямолинейность полученных зависимостей позволяет рассчитать значения коэффициентов седиментации макромолекул.

Обсуждение результатов

Топологическая структура макромолекул лигнина, как и любого другого полимера, характеризует геометрию связей фрагментов макроструктуры. Методической основой современных подходов для установления топологии макромолекул является изучение транспортных характеристик, т.е. коэффициентов поступательной диффузии, скоростной седиментации и характеристической вязкости, в условиях, когда взаимодействиями типа полимер–полимер можно пренебречь [6]. В нашем случае для системы ЛСД–ДМФА выбрана такая область концентраций, где выполняется так называемый критерий Дебая ($c[\eta] < 1$). В соответствии с положениями современных гидродинамических теорий полимерных растворов D , S и $[\eta]$, представленные в таблице, были использованы нами для определения таких важных характеристик полимеров, как молекулярные массы M_{SD} и $M_{D\eta}$, молекулярно-массовое распределение, гидродинамические инварианты Цветкова–Кленина A_0 или Флори–Манделькерна $\Phi^{1/3}P^{-1}$. Молекулярную массу ЛСД вычислили, используя следующие уравнения:

$$M_{SD} = S_0 RT / D_0 (1 - \bar{v} \rho_0);$$

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

Гидродинамический инвариант Цветкова–Кленина определяли по уравнению [8]:

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

По результатам фракционирования и вычисления молекулярных масс фракций среднемассовая молекулярная масса ЛСД составляет $M_w = 14,0 \cdot 10^3$, среднечисловая – $M_n = 8,6 \cdot 10^3$, параметр неоднородности Шульца – $(M_w/M_n - 1) = 0,6$; $M_z = 19 \cdot 10^3$.

Молекулярные характеристики лигнина ЛСД в ДМФА

№ фракции	$W_i \cdot 10^2$	$[\eta]$, см ³ /г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$S \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·К ⁻¹ × моль ^{-1/3}	k_x
1	11,2	11,57	7,4	2,98	32,2	25,3	3,0	1,38
2	27,3	10,98	7,8	2,15	19,2	22,6	2,7	0,85
3	10,8	9,53	8,8	1,67	12,3	18,2	2,6	0,67
4	15,6	9,03	11,9	1,61	11,3	7,7	3,1	0,31
5	7,8	6,83	13,4	1,25	6,7	7,1	2,8	0,61
6	5,3	6,84	15,6	0,91	4,2	4,6	2,8	0,42
7	6,0	6,22	15,2	–	–	5,3	–	0,70
8	16,0	4,77	18,2	–	–	4,0	–	0,59

ЛСД*		8,99	10,0	–	–	12,9	–	0,91
------	--	------	------	---	---	------	---	------

* Нефракционированный образец.

Как видно из полученных данных, молекулярные массы фракций ЛСД изменяются в пределах $(4,0...32,2) \cdot 10^3$. Характеристическая вязкость $[\eta]$ растет с молекулярной массой, что отражает увеличение коэффициента вращательного трения макромолекул и, соответственно, гидродинамических радиусов макромолекул. Коэффициенты диффузии закономерно уменьшаются при увеличении молекулярной массы; минимальное значение $D = 7,4 \cdot 10^{-7}$ см²/с для фракции, имеющей $M_{SD} = 32,2 \cdot 10^3$.

Конформация макромолекул полимера в растворе определяется путем установления корреляционных соотношений между молекулярной массой M и S , D и $[\eta]$. Гидродинамические характеристики фракций ЛСД были проанализированы с помощью метода наименьших квадратов по уравнению Марка–Куна–Хаувинка: $c_i = K_i M^{b_i}$ (где $c_i \equiv [\eta]$, D или S ; $b_i \equiv b_\eta$, b_D или b_S).

На рис. 4 представлены зависимости $\lg[\eta]$, $\lg D$, $\lg S$ от $\lg M_{SD}$, которые аппроксимируются прямыми, отвечающими следующим уравнениям Марка–Куна–Хаувинка:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 5,0 \cdot 10^{-3} M^{0,31 \pm 0,04}; \\ D &= 7,6 \cdot 10^{-5} M^{0,43 \pm 0,04}; \\ S &= 7,7 \cdot 10^{-16} M^{0,57 \pm 0,05}. \end{aligned}$$

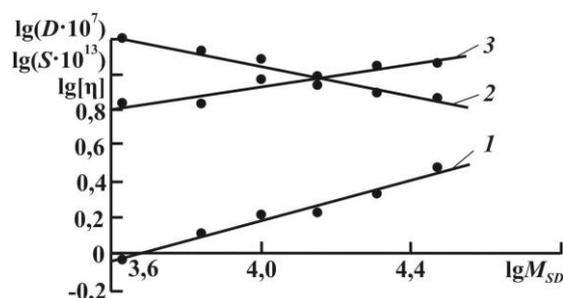


Рис. 4. Зависимости Марка–Куна–Хаувинка для системы ЛСД–ДМФА:
1 – $\lg S - \lg M_{SD}$; 2 – $\lg D - \lg M_{SD}$;
3 – $\lg[\eta] - \lg M_{SD}$

Согласно фундаментальным основам физики полимеров, значения показателей степени в этих уравнениях отвечают разветвленным макромолекулам. Следует отметить практически идеальную выполнимость известного проверочного соотношения $(1 - b_S) = |b_D| = 1/3(b_\eta + 1)$, что указывает на отсутствие аномалий в гидродинамике исследуемого полимера. Поэтому можно констатировать следующее:

гидродинамическое поведение макромолекул ЛСД в вискозиметрических, диффузионных и седиментационных экспериментах идентично;

макромолекулы различной молекулярной массы имеют формы, которые с точки зрения геометрии принято называть подобными (выполняется принцип скейлинга);

гидродинамическое поведение макромолекул аналогично поведению разветвленных макромолекул, на что указывают гидродинамический инвариант Цветкова–Кленина и коэффициенты Хаггинса;

макромолекулы ЛСД в ДМФА принимают конформацию непротекаемого клубка, размеры которого отвечают хаотически разветвленной структуре, набухшей в хорошем растворителе.

Как показывает анализ гидродинамических характеристик, лигнин ЛСД, как и лигнины сосновой [1, 2] или лиственничной [5] древесины, характеризуется относительно высокими значениями коэффициентов поступательной диффузии и скоростной седиментации, что указывает на компактность макромолекул. О достаточно плотной конформации макромолекулы свидетельствуют и скейлинговые индексы Марка–Куна–Хаувинка, которые мало отличаются от значений, типичных для хвойных лигнинов. Например, для диоксанлигнина пихтовой древесины (система ДЛП–ДМФА) скейлинговый индекс $b_\eta = 0,25...0,28$ [3]. Диффузионный показатель Марка–Куна–Хаувинка для этой системы $|b_D| = 0,36$, что значительно ниже «критического» значения (для линейных и звездообразных полимеров $|b_D| \geq 0,5$). Параметр Цветкова–Кленина важнейшая характеристика гидродинамических свойств высокомолекулярных соединений. Для синтетических гибкоцепных линейных полимеров, как и для злаковых лигнинов с линейной структурой, $A_0 = 3,2 \cdot 10^{10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3} [8]. Для хаотически разветвленных полимеров параметр Цветкова–Кленина заметно ниже, в частности для лигнина пихты $A_0 \sim 2,2 \cdot 10^{10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}. Предположение о разветвленности макромолекул ЛСД подтверждается значениями инварианта

Цветкова–Кленина, которые в среднем составляют $2,8 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/3}. При этом характеристическая вязкость фракций ЛСД заметно выше, чем у лигнинов хвойных пород. В частности, при равных значениях молекулярной массы вязкости $[\eta]$ лигнинов пихты ДЛП и исследуемого лигнина ЛСД отличаются в 1,8 раза: для фракции № 2 ЛСД ($M_{SD} = 19,2 \cdot 10^3$) – $[\eta] = 11$ см³/г; для фракции № 2 ДЛП ($M_{SD} = 19,7 \cdot 10^3$) – $[\eta] = 6,1$ см³/г. Таким образом, возникает вопрос, достаточно ли полученных экспериментальных данных для вывода о том, что лигнин, выделенный из вторичной ксилемы сувели березы, относится к типичным хаотически разветвленным полимерам типа лигнинов хвойных пород древесины? Этому выводу противоречит, как было показано выше, весьма высокая (для хаотической структуры) характеристическая вязкость.

Ранее [7] было проведено исследование гидродинамических свойств лигнина, выделенного из нормальной стволовой древесины березы *Betula pendula*. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что макромолекулы березового лигнина представляют собой тетрафункциональные звездообразные структуры, гидродинамические и конформационные свойства которых определяются линейной топологией ветвей. Следует отметить, что лигнин вторичной ксилемы из вида *Betula nana* практически не отличается по конформационным свойствам и топологической структуре от лигнина березы *Betula pendula*.

Обнаруженный для исследуемого препарата комплекс физико-химических свойств однозначно указывает на то, что топология его макромолекул не отвечает ни структуре сетчатого микрогеля, ни линейной структуре, ни гребнеобразной, ни лестничной, ни звездообразной. По-видимому, есть основания предполагать, что лигнин, выделенный из сувели березового дерева, относится к полимерам разветвленного типа, однако, в отличие от типичных гваяцильных лигнинов, он характеризуется меньшим числом узлов разветвлений. Справедливость этого вывода может быть подтверждена дополнительными экспериментами с лигнинами из других образцов свилеватой древесины и оценкой степени их разветвленности.

Таким образом, в результате изучения поведения макромолекул, лигнина, выделенного из стволового нароста на *Betula pendula*, в разбавленных растворах ДМФА методами молекулярной гидродинамики получены коэффициенты поступательной диффузии, скоростной седиментации и характеристической вязкости для ряда фракций образца. Установлена взаимосвязь между молекулярными массами фракций и гидродинамическими параметрами, определены скейлинговые индексы, конформационные параметры, проведен анализ топологических критериев. Получены доказательства, что топологическая структура лигнина, выделенного из стволового нароста на *Betula pendula*, отличается от структуры лигнина нормальной древесины. Можно предположить, что лигнин свилеватой древесины относится к хаотически разветвленным полимерам в отличие от лигнина нормальной древесины, который принадлежит к универсальному классу звездообразных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование физико-химических свойств лигнинов из древесины сосны и акации / А.П. Карманов, Л.С. Кочева, К.Г. Боголицын, Д.В. Кузьмин // Лесн. журн. 2003. № 5. С. 93–102. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Карманов А. П., Беляев В.Ю. Исследование топологической структуры лигнина // Лесн. журн. 1999. № 6. С. 85–92. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Лигнин ксилемы пихты *Abies sibirica*. Исследование структуры макромолекул методами молекулярной гидродинамики / А.П. Карманов [и др.] // Лесн. журн. 2013. № 1. С. 137–145. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Карманов, А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 269 с.
5. Свойства растворов и конформационные характеристики макромолекул диоксанлигнинов / А.П. Карманов [и др.] // Лесн. журн. 2007. № 4. С.112–120. (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981. 284 с.
7. Топологическая структура природного лигнина березы [Текст] / А.П. Карманов [и др.] // Высокомолекул. соед. 2002. Т. 44 (А), № 2. С. 233– 238.
8. Цветков, В.Н. Лавренко П.Н., Бушин С.В. Гидродинамический инвариант полимерных молекул // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 10. С. 1698–1732.
9. Pepper, J.M., Baylis P.E., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water // Canad. J. Chem. 1959. Vol. 37, N 8. P. 1241.

A.P. Karmanov

Institute of Biology, Komi Scientific Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

The Study of Lignin of Cross-Grained Birch Wood

By means of sedimentation velocity, translational diffusion and viscometry, the hydrodynamic properties of dilute solutions of *Betula verrucosa* lignin were studied. Scaling characteristics of Mark-Kuhn-Houwink relationships as well as hydrodynamic invariants were determined. Interrelation between hydrodynamic and conformational properties of lignin samples was considered.

Key words: lignin, hydrodynamic properties, conformation, topological structure, scaling.