

УДК 547.992.3

А.П. КАРМАНОВ, В.Ю. БЕЛЯЕВ

Институт химии Коми научного центра УрО 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 около 80 печатных работ в области химии древесины и физикохимии лигнина.



Беляев Валерий Юрьевич родился в 1963 г., окончил в 1985 г. Сыктывкарский государственный университет, научный сотрудник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет около 20 печатных работ в области физикохимии лигнина.



ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНА*

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства разбавленных растворов лигнина. Определены параметры зависимостей Марка–Куна–Хаувинка и величины гидродинамических инвариантов. Рассмотрена взаимосвязь гидродинамических и фрактальных характеристик образцов лигнина. Показано, что лигнин является хаотически разветвленным полимером.

Hydrodynamic characteristics of dilute lignin solutions have been examined by velocity sedimentation, translating diffusion and viscosimetry methods. Parameters of Mark–Kuhn–Houwink dependencies and values of hydrodynamic invariants have been determined. The interconnection of hydrodynamic and fractal characteristics of lignin samples has been considered. Lignin has been shown to be a random branched polymer.

Лигнин синтезируется растениями из фенилпропановых мономерных единиц, функциональность которых в среднем более 2. Таким образом, теоретически возможно образование разветвленных цепей или (при достижении гель-точки) сетчатой структуры. Однако более вероятно, что

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32087).

процесс полимеризации останавливается задолго до точки гелеобразования, поскольку лигнификация растительной ткани протекает при весьма низкой концентрации мономерных радикалов в углеводном геле. Кроме того, обнаружен механизм регулирования скорости роста и структуры макромолекул лигнина [11, 12], в котором важная роль отводится аскорбатам, ингибирующим процесс сшивания макроцепей лигнина в клеточной стенке [12, 13].

В связи с отсутствием эффективных экспериментальных методов изучения структуры макромолекул лигнина *in situ* общим подходом является исследование растворимых образцов, выделяемых из растительной ткани тем или иным способ. Гидродинамические испытания разбавленных растворов полимеров были и остаются основным источником информации о топологической структуре макромолекул [8].

В данной работе представлены результаты исследования гидродинамического поведения лигнина, выделенного из сосновой древесины, и обсуждены особенности его топологической структуры.

Диффузионные измерения проводили на поляризационном диффузомере Цветкова при температуре 25 °С. Диффузионную границу образовывали в стеклянных кюветах Пасынского с длиной по ходу луча $h = 3$ см, при этом подслаивали раствор (концентрация 0,001 ... 0,002 г/см³) под чистый растворитель. Для фракций диоксанлигнина, которые имеют окрашенные растворы, подслаивали раствор большей концентрации (0,0030 г/см³) под раствор меньшей концентрации (0,0015 г/см³). Интерференционные кривые имели симметричный вид, что позволяло обрабатывать их стандартными методами по максимальной ординате и площади интерферограммы. Полученные значения принимали за экстраполированные к нулевой концентрации, поскольку концентрационная зависимость коэффициента диффузии D отсутствует. По площади под интерференционной кривой рассчитывали инкремент показателя преломления системы полимер-растворитель.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметрах Убеллоде при температуре 25 °С. Время истечения растворителя не менее 80 с. Для более надежного измерения вязкости необходимо использовать растворы с более высокой ($c = 0,02 \dots 0,10$ г/см³) концентрацией лигнина, чем для линейных полимеров, что связано с низкими величинами измеряемого параметра. В указанной области концентраций для дигидрополимеризатов (ДГП) и лигнинов всегда соблюдается известный критерий разбавленности: $c[\eta] < 1$. В то же время появляется необходимость учета изменения плотности раствора, поэтому для повышения точности измерений $[\eta]$ использовали весовую концентрацию $w = m/M \cdot 100$ (m – масса растворенного полимера, M – масса раствора). Определение $[\eta]$ проводили в соответствии с уравнением Хаггинса:

$$\eta_{уд} / w = [\eta]_w + K_x [\eta]_w^2 w.$$

Искомую величину $[\eta]$ вычисляли из соотношения

$$[\eta] = [\eta]_w / \rho_0.$$

Коэффициенты скоростной седиментации S измеряли на ультрацентрифуге МОМ-3180 в двухсекторной полиамидной кювете с образованием искусственной границы при частоте вращения $48 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация растворов $0,001 < c < 0,002 \text{ г/см}^3$. Коэффициенты седиментации рассчитывали, используя зависимость $\ln x = f(\Delta t)$, где x – координата максимума седиментограммы. Концентрационная зависимость коэффициента S для лигнинных полимеров в диоксане (ДО) и диметилсульфоксиде (ДМСО) отсутствует, поэтому полученные при конечных концентрациях значения S принимали за экстраполированные к нулевой концентрации S_0 .

Молекулярные массы рассчитывали по формулам

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

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

где M_{SD} – молекулярная масса, рассчитанная по данным седиментации и диффузии;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина;

D_0 – коэффициент поступательной диффузии;

$1 - \bar{\nu} \rho_0$ – фактор плавучести системы полимер–растворитель;

$M_{D\eta}$ – молекулярная масса, рассчитанная по данным диффузии и вискозиметрии;

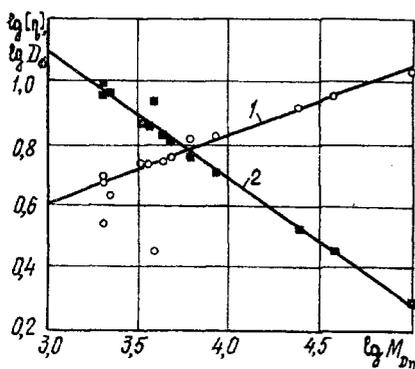
A_0 – гидродинамический инвариант Цветкова – Кленина;

$[D]$ – характеристический коэффициент диффузии, $[D] = D_0 \eta_0 T^{-1}$;

η_0 – динамическая вязкость растворителя при T .

Фракционирование основных образцов ДП и лигнина проводили методом осаждения в системе ДО (растворитель)–бензол (осадитель).

В табл. 1–3 и на рис. 1 приведены гидродинамические характеристики диоксанлигнина (ДЛА) и лигнина механического размола (ЛМР). Молекулярные массы фракций находятся в интервале: ДЛА – 2 ... 100 тыс., ЛМР – 0,5 ... 64 тыс. Прямолинейность зависимостей $\lg[\eta]$, $\lg D_0$, $\lg S_0$ от $\lg M_{D\eta}$ свидетельствует о соблюдении



Зависимость $\lg[\eta]$ (1) и $\lg D_0$ (2) от $\lg M_{D\eta}$ для ДЛА в ДМСО

принципа масштабной инвариантности в диапазоне измеренных молекулярных масс, что позволяет вычислить скейлинговые параметры (табл. 4). Характеристическая вязкость фракций составляет 3 ... 11 $\text{см}^3/\text{г}$, что указывает на компактность макромолекул лигнина. Отличительной особенностью лигнина как полимера является сравнительно низкая величина коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка b_η и b_D , причем всегда $b_\eta < b_D$.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций ДЛА в ДО
 ($t = 298 \text{ K}$, $\rho_0 = 1,03196 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ П}$, $(1 - \nu\rho_0) = 0,264$)

Порядковый номер фракции	$[\eta] \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{г}$	K_H	$D_0 \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	S_0 , св	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$\Phi^{1/3\rho-1} \cdot 10^{-6}$
1	11,0	1,1	3,1	—	—	108,1	—
2	7,3	1,3	5,6	1,50	25,0	27,6	2,1
3	6,1	1,6	8,1	1,00	11,6	10,9	2,2
4	5,6	1,7	8,9	0,90	9,5	9,0	2,3
5	4,8	2,3	10,5	0,75	6,7	6,4	2,2
6	4,7	2,0	11,1	0,40	3,4	5,5	1,8
7	4,6	2,4	11,9	0,55	4,3	4,6	2,1
8	3,9	2,9	14,3	—	—	3,1	—
9	3,3	1,4	16,9	—	—	2,2	—
10	1,9	12,9	16,8	—	—	3,9	—

Таблица 2

Гидродинамические характеристики фракций ДЛА в ДМСО
 ($t = 298 \text{ K}$, $\rho_0 = 1,09912 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ П}$)

Порядковый номер фракции	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	K_H	$D_0 \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$\frac{(D_0\eta_0)_{\text{ДМСО}}}{(D_0\eta_0)_{\text{ДО}}}$	$\frac{(D_0\eta_0[\eta]^{1/3})_{\text{ДМСО}}}{(D_0\eta_0[\eta]^{1/3})_{\text{ДО}}}$
1	11,4	0,43	1,8	108,5	0,99	1,00
2	10,3	0,56	1,9	102,1	—	—
3	8,7	1,00	2,8	37,8	0,85	0,91
4	8,2	0,84	3,3	24,5	—	—
5	6,6	1,42	5,0	8,7	1,05	1,07
6	6,4	1,30	5,7	6,1	1,08	1,12
7	5,6	1,48	6,4	4,9	1,04	1,08
8	5,5	1,25	6,6	4,5	1,01	1,06
9	5,4	1,53	7,3	3,4	1,04	1,09
10	5,4	1,52	7,1	3,7	—	—
11	4,9	1,58	8,9	2,1	1,06	1,14
12	4,7	1,51	8,9	2,1	—	—
13	4,3	1,02	9,0	2,3	0,91	0,99
14	3,5	3,49	9,8	2,1	—	—
15	2,0	5,48	8,6	4,0	0,87	0,99

По литературным данным [5] нижним пределом b_η следует считать величину 0,10, верхним — 0,30. Исследуемые образцы характеризуются в среднем величиной $b_\eta = 0,26$, хотя в ДМСО значение этого параметра несколько ниже. Как показывают данные по поступательной диффузии [5, 6], величина b_D для самых различных препаратов лигнина в различных растворителях располагается в узком диапазоне ($0,40 \pm 0,05$). Данные, приведенные в табл. 1–4, согласуются с предположением, что характеристики

Таблица 3

Гидродинамические характеристики фракций ЛМР в ДМСО
 ($t = 298 \text{ K}$, $\rho_0 = 1,09912 \text{ г/см}^3$, $\eta_0 = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ П}$)

Порядковый номер фракции	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_0 \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	S_0 , св	K_H	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$\Phi^{1/3p-1} \cdot 10^{-6}$
1	15,5	2,10	1,670	1,07	96,1	64,1	2,55
2	8,1	2,65	0,875	2,08	39,9	61,0	1,96
3	8,0	2,80	0,704	1,92	30,4	52,4	1,86
4	7,8	4,20	0,528	1,21	15,2	15,9	2,22
5	7,2	5,60	0,396	1,86	8,6	7,3	2,37
6	6,3	7,60	0,300	0,98	4,8	3,3	2,51
7	5,9	7,70	—	0,97	—	3,4	2,24
8	3,5	17,20	—	0,56	—	0,5	—
9	3,4	18,70	—	0,66	—	0,4	—
10	2,7	21,10	—	2,22	—	0,4	—
11	2,2	22,40	—	4,33	—	0,4	—
12	2,0	31,40	—	5,33	—	0,2	—

Таблица 4

Параметры Марка–Куна–Хаувинка и фрактальная размерность образцов лигнина

Препарат лигнина	Растворитель	b_n	b_D	b_s	d_f
ЛМР	ДМСО	0,25	0,41	0,60	2,35
ДЛА	ДО	0,28	0,35	0,65	2,56
ДЛА	ДМСО	0,18	0,40	—	2,52

поступательного трения макромолекул лигнина практически не зависят от предыстории лигнина и природы растворителя.

Расчеты и сравнение гидродинамических параметров $(D_0\eta_0)_{\text{ДМСО}} / (D_0\eta_0)_{\text{ДО}}$ и $(D_0\eta_0[\eta]_{\text{ДМСО}})^{1/3} / (D_0\eta_0[\eta]_{\text{ДО}})^{1/3}$ до указывают, что при переходе от малополярного ДО к сильнополярному ДМСО отсутствуют как эффекты агрегации (ассоциации), так и дезагрегации (деструкции) макромолекул. Явление инвариантности в природе растворителя однозначно свидетельствует о том, что в выбранных условиях проводится изучение истинных молекулярных разбавленных растворов (критерий разбавленности всех фракций $c[\eta] < 0,5$). Одним из центральных моментов при исследовании конформаций макромолекул является оценка термодинамического качества. На примере ДЛА ранее было установлено [1], что ДО и ДМСО при температуре 25 °С термодинамически хорошие растворители, в то же время эффекты исключенного объема настолько невелики, что ими можно пренебречь. Исследования, проведенные Ф. Пла с сотрудниками [10, 14, 15], показали, что действительно конформация и гидродинамические размеры макроцепей практически не изменяются при замене Θ -растворителя (это Θ -системы типа

растворитель–осадитель: тетрагидрофуран–гексан, диоксан–гексан, тетрагидрофуран–вода) на ДО. Таким образом, можно считать, что величина параметра b_η для лигнинов совпадает с теоретическим значением (0,25) для типичных разветвленных полимеров в Θ -условиях. Гидродинамический инвариант Флори–Манделькерна $\beta = \Phi^{1/3p-1}$ (где Φ и p – параметры Флори) для ДЛА равен $2,1 \cdot 10^{-6}$, для ЛМР – $2,3 \cdot 10^{-6}$, что заметно ниже, чем для линейных полимеров. Как известно, для линейных гауссовых макромолекул теоретическое значение $(\Phi^{1/3p-1})_л = 2,7 \cdot 10^{-6}$ [8, 9], а для хаотически разветвленных – на 15 ... 20 % меньше. В отличие от полимеров с тривиальной топологической структурой лигнин характеризуется аномально высокими значениями константы Хаггинса K_H , которая в низкомолекулярной области может достигать нескольких единиц.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о наличии взаимной корреляции K_η , K_D , K_S и b_η , b_D , b_S , характерной для полимергомологов [6]. Таким образом, хотя сегодня определение явления полимергомологичности для лигнина отсутствует, можно утверждать, что все макромолекулы лигнина, вне зависимости от размеров, топологически подобны, и, соответственно, соблюдается фундаментальный для полимеров принцип масштабной инвариантности (скейлинга). Анализ скейлинговых свойств лигнинного полимера (табл. 4) естественным образом приводит к осознанию того факта, что макромолекула лигнина представляет собой фрактальный кластер, поскольку выполняются основные критерии фрактальности: принцип самоподобия (вытекающий из масштабной инвариантности) и дробная фрактальная размерность. Размерность топологической структуры макромолекул лигнина вычисляются различными способами [6]: из соотношения $M \sim R_g^{d_f}$ (где M – молекулярная масса полимера; R_g – гидродинамический радиус; d_f – фрактальная размерность); по уравнению $d_f = 1/\nu_F = |b_D|^{-1} = 3/(b_\eta + 1) = (1 - b_S)^{-1}$ (где ν_F – критический показатель Флори); из соотношения $g \sim M^{3/d_f - 1.5}$ (где g – фактор разветвленности).

Фрактальная размерность для исследуемых образцов лигнина в среднем составляет 2,5, что в пределах погрешности соответствует модели Виттена–Сандера диффузионно-лимитированной агрегации типа частица–кластер для трехмерного пространства при броуновском движении частиц и вероятности их присоединения, равной 1. Кластер Виттена–Сандера характеризуется величинами: $b_\eta = 0,23$, $\nu_F = 0,41$, $d_f = 2,44$. С точки зрения динамики рост указанных фрактальных объектов происходит в хаотическом режиме (гидродинамический аналог – турбулентный режим в задаче Рэлея–Бенара), что способствует появлению хаотически разветвленных топологических структур. Если обратиться к обсуждению фрактальных свойств сетчатой структуры, то оказывается $d_f = 3,00$. В рамках модели кластер–кластерной агрегации гелеобразование приводит к ожидаемому результату: $d_f = d$ (d – размерность пространства вложения), т.е. целому числу. Перколяционные кластеры в области гелеобразования также характеризуются нали-

чем статистически однородно связанной структуры с $d_f = d_1 = d_s = d$ (где d_1 – фрактонная размерность; d_s – спектральная размерность; d – размерность пространства вложения) [7]. Таким образом, в обычном трехмерном пространстве фрактальная размерность пространственно сшитой структуры равна 3. Это означает, что $b_1 = 0$. Очевидно, что гидродинамическое поведение макромолекул лигнина не согласуется с концепцией о его сетчатом строении. Интерпретация гидродинамических данных [10, 14, 15] в рамках фрактальных представлений приводит к $d_f = 2,44$ [7].

Следует отметить что основные положения концепции Горинга о сетчатом строении лигнинов были основаны на экспериментальных данных по лигносульфонатам. Однако эти препараты относятся к весьма специфическому классу полиэлектролитов, для которых характерны различные аномалии гидродинамических свойств. Достаточно указать, что величина гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина A_0 для лигносульфонатов по данным работы [2] составила в среднем $5,2 \cdot 10^{-10}$ эрг/град · моль^{1/3}, что неприемлемо для «нормальных» молекулярных растворов полимеров. Как известно [9], величина A_0 для гибкоцепных полимеров составляет $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг/град · моль^{1/3}, для жесткоцепных – $(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ эрг/град · моль^{1/3}. Расчет с использованием данных работы [3] для лигнина молотой древесины ели приводит к величине $A_0 = 2,95 \times 10^{-10}$ эрг/град · моль^{1/3}. По результатам данной работы $A_0 = 2,85 \times 10^{-10}$ эрг/град · моль^{1/3} (ДЛА–диоксан) и $A_0 = 3,1 \cdot 10^{-10}$ эрг/град · моль^{1/3} (ЛМР–ДМСО).

Таким образом, установлены гидродинамические параметры и охарактеризована топологическая структура диоксанлигнина и лигнина молотой древесины сосны. Показано, что характерной особенностью лигнина как полимера является высокая диффузионная подвижность и сравнительно низкая характеристическая вязкость, слабо зависящая от молекулярной массы. Установлена эквивалентность макромолекул лигнина в явлениях поступательного и вращательного трения и выполнимость принципа масштабной инвариантности (склеивания). Анализ скейлинговых зависимостей свидетельствует о том, что топология макромолекул лигнина не отвечает концепции микрогеля Горинга. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных показывает, что макромолекула лигнина является реальным хаотически разветвленным фрактальным кластером с дробной размерностью порядка 2,5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние температуры на термодинамические свойства лигнина / А. П. Карманов, В.Ю. Беляев, В.Д. Давыдов, В.А. Демин // Химия древесины. - 1991.- № 1. - С. 69 - 73. [2]. Иин У., Резанович А., Горинг Д. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. - М.: Лесн. пром-сть, 1969. - С. 158-169. [3]. Исследование гидродинамических свойств лигнина Бьеркмана / А.Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О.М. Соколов // Химия древесины.- 1971.-