

Лигнин. Структурная организация и фрактальные свойства

А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков

Институт химии Коми научного центра, Уральское отделение Российской академии наук
167610 Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, факс (821)243–6677

Институт органической химии, Уфимский научный центр Российской академии наук
450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (347)235–6066

Рассмотрены результаты изучения топологической и надмолекулярной структуры лигнинов. Обобщены экспериментальные данные о гидродинамических и конформационных свойствах разбавленных растворов лигнинов хвойных и лиственных древесных растений. Проанализирована взаимосвязь гидродинамических и фрактальных свойств макромолекул лигнина и обсуждена применимость различных фрактальных концепций. Показана перспективность использования фрактального подхода к исследованию аморфных полимеров со сложной топологической и надмолекулярной структурой.

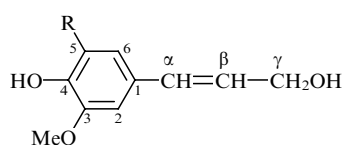
Библиография — 174 ссылки.

Оглавление

I. Введение	797
II. Конформационные свойства и топологическая структура лигнина	798
III. Макромолекула лигнина как фрактальный объект	804
IV. Надмолекулярная структура лигнина	814
V. Заключение	816

I. Введение

Лигнины — полифункциональные биополимеры растительного происхождения. Они образуются в результате ферментативной дегидрогенизационной полимеризации ряда метоксилированных производных гидроксикоричных спиртов (гваяцил-, сингилпропенола и др.).^{1,2}



R = H (гваяцилпропенол), OMe (сингилпропенол).

Различают два основных класса данных биополимеров — лигнин гваяцильного типа, характерный для хвойных расте-

ний, и лигнин гваяцилсингилного типа, образующийся в лиственных и травянистых растениях. Уникальность лигнина как высокомолекулярного соединения заключается в многообразии структурных единиц (диглинолов), из которых он построен, и в поливариантности типов связей между ними.^{3,4} В настоящее время известно более 20 различных типов диглинолов. Основные типы диглинолов, входящих в состав лигнина, представлены на рис. 1. В природных лигнинах доминируют структурные элементы с β -O-4-связями (C(β)-O-C(4), ~25%). Диглинол этого типа — 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-(2'-метоксифенилокси)-1,3-пропандиол (1, β -гваяциловый эфир гваяцилглицерина) часто используется в качестве димерного модельного соединения природного лигнина хвойных пород.

Закономерности распределения различных диглинолов в полимерной цепи неизвестны, скорее всего, они носят недетерминированный характер, что связано с отсутствием генетического контроля биосинтеза на стадии сборки макромолекулы лигнина.^{1–4} Следует, однако, отметить, что в последнее время эта точка зрения была подвергнута критике. В работе⁵ предложена новая концепция биосинтеза лигнина, основанная на представлениях о существовании регио- и стереохимического контроля процессов рекомбинации моноглинолов.

Структурную организацию лигнина как биополимера можно представить в виде совокупности различающихся по сложности иерархических уровней: химического, топологического, надмолекулярного и ультраструктурного.⁶ Последний уровень характеризует нативный лигнин. Достижения и проблемы в области изучения химического строения лигнина проанализированы в обзоре⁷. В последние годы были достигнуты заметные успехи в исследовании топологической

А.П.Карманов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Телефон: (821)243–2427, e-mail: apk.chemi@ksc.komisc.ru

Область научных интересов: физикохимия полимеров, химия лигнина, самоорганизация и фракталы, нелинейная динамика

Ю.Б.Монаков. Академик, заведующий лабораторией стереорегулярных полимеров ИОХ Уфимского НЦ РАН.

Телефон: (347)235–6166, e-mail: monakov@anrb.ru

Область научных интересов: синтез стереорегулярных полимеров, физикохимия полимеров, химия лигнина, самоорганизация и фракталы.

Дата поступления 20 сентября 2002 г.

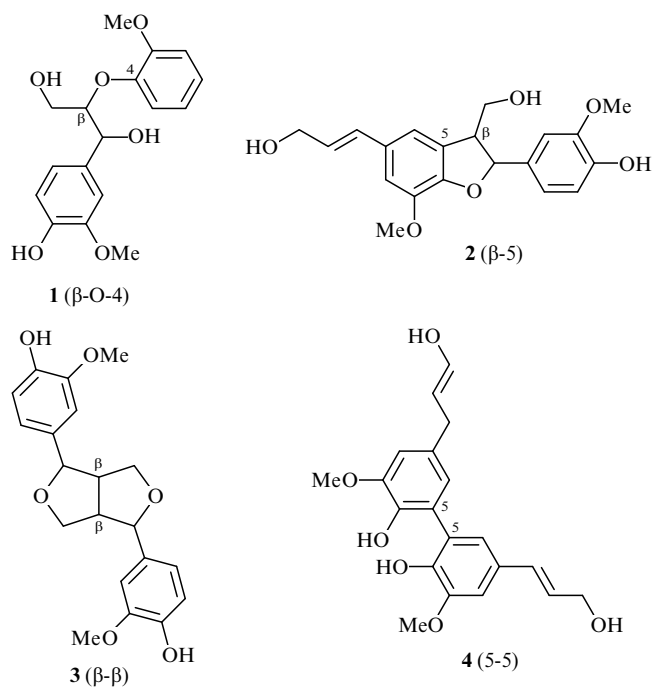


Рис. 1. Димерные соединения, моделирующие микроструктурные элементы макромолекулы лигнинов гваяцильного типа: 1 β-O-4-диглинол (1); β-5-диглинол (2, кумарановая структура); β-β-диглинол (3, пинорезинольная структура); 5-5-диглинол (4, бифенильная структура).

и надмолекулярной организации лигнина, что является в значительной мере результатом развития новых подходов к исследованию полимеров, связанных с использованием концепций о детерминированном хаосе и синергетике, теории фракталов и нелинейной динамики.

В данном обзоре проанализированы накопленные к настоящему времени сведения о гидродинамических и конформационных свойствах макромолекул лигнина в растворах, а также о топологической структуре и свойствах лигнина как фрактального объекта.

Актуальность исследований лигнина определяется значительной ролью, которую он играет в технологических процессах химической переработки древесины с целью получения целлюлозы, бумаги и картона. Технология получения целлюлозосодержащих материалов из того или иного растительного сырья определяется в первую очередь структурой и свойствами входящего в его состав лигнина. Для фрагментации и последующего растворения лигнина хвойной древесины, построенного в основном из диглинолов гваяцильного типа, требуются наиболее жесткие условия варки. В этом случае применяют щелочные способы делигнификации — сульфатную и натронную варки. Лигнин лиственных и травянистых растений делигнифицируется сравнительно легко, что обусловлено его структурными особенностями, а именно гваяцилсирингильной структурой. Для получения целлюлозы из этих видов растительного сырья используют различные органосольватные варочные процессы.

В зависимости от способа получения растворимые лигнины подразделяют на технические и малоизмененные (slightly decomposed lignins). К техническим лигнинам относятся щелочные лигнины, образующиеся при обработке древесины или стеблей травянистых растений гидроксидом натрия или смесью сульфида и гидроксида натрия (натрон-

ная и сульфатная варки), и лигносульфонаты,[†] получающиеся как побочный продукт при обработке растительного сырья водными растворами окислительных соединений серы (сульфитный метод варки).⁸ Малоизмененные лигнины выделяют из растительного сырья в достаточно мягких условиях.

Если истощатся запасы традиционного органического сырья, то лигнин может стать основным источником получения самых разнообразных органических соединений,⁹ что обусловлено особенностями химического строения лигнина и практической неисчерпаемостью природных растительных ресурсов.

II. Конформационные свойства и топологическая структура лигнина

Одной из наиболее сложных проблем физикохимии лигнина остается проблема топологической структуры макромолекул лигнина. Исторически представления о топологической структуре (конфигурации) макромолекул лигнина базировались и изменялись вслед за представлениями о его химической структуре. До середины XX в. считалось бесспорным, что лигнин, как и целлюлоза, является линейным полимером. Затем, после появления работ Фрейденберга с соавт. по биосинтезу лигнина *in vitro* и установлению основных принципов роста полилигнолов, произошел пересмотр взглядов, в результате чего лигнин был отнесен к классу разветвленных полимеров (см. работу¹ и ссылки в ней). В настоящее время в химии древесины доминирует концепция о сетчатой структуре природного лигнина, предложенная Горингом.^{10–12}

Одним из классических подходов, позволяющих установить топологическую структуру полимеров, является изучение конформационных свойств макромолекул в разбавленных растворах. Конформационные свойства макромолекул проявляются прежде всего в процессах поступательного и вращательного трения, поэтому для их изучения применяют методы молекулярной гидродинамики — скоростную седиментацию, изотермическую поступательную диффузию и капиллярную вискозиметрию. Данные методы позволяют оценить размеры и конформацию макромолекулярных клубков, что имеет решающее значение для установления топологической структуры полимеров. Гидродинамические методы остаются в настоящее время экспериментальной основой практически всех исследований топологической структуры лигнина.

Ранее считалось,^{1,2} что из всех препаратов лигнина лигносульфонаты (ЛС) являются наиболее подходящими для выяснения макромолекулярной структуры природного лигнина, поскольку при нуклеофильном сульфитировании гидролизуются лишь наиболее слабые α- и β-эфирные связи, а степень протекания побочных реакций конденсации мала. Кроме того, лигносульфонаты, в отличие от многих других препаратов лигнина, обладают хорошей растворимостью в водных растворах. Поэтому многие исследования по физикохимии растворов лигнина проведены именно с использованием ЛС.

В работах^{13,14} изучали гидродинамические свойства промышленных образцов ЛС гваяцильного типа (древесина пихты). На основании измерений характеристической вязкости и коэффициента поступательной диффузии, проведенных в водных растворах хлорида натрия, был сделан вывод, что макромолекулы ЛС в этих растворах находятся в конформации непротекаемого гауссова клубка. Это заключе-

[†] Лигносульфонаты относятся к классу полиэлектролитов, что связано с наличием в полимерной цепи сильноокислых функциональных групп CO₂H и SO₃H.

ние было основано на анализе корреляций между характеристической вязкостью ($[\eta]$), коэффициентом диффузии (D) и молекулярной массой (M), которые описывались зависимостями типа Марка–Куна–Хаувинка (МКХ):

$$[\eta] = K_\eta M^a,$$

$$D = K_D M^b,$$

где K_η и K_D — эмпирические постоянные; a и b — масштабные (скейлинговые) индексы МКХ. Значения a и b , равные соответственно 0.47 и -0.56 , указывают на линейную топологическую структуру макромолекул ЛС. В работе¹⁵ для образца елового ЛС в 0.02 М NaCl было получено близкое значение коэффициента b , равное -0.57 . Согласно данным работы¹⁶, низкомолекулярные фракции ЛС ($M < 5 \cdot 10^3$) характеризуются линейным строением цепей, тогда как макромолекулы с более высокой молекулярной массой имеют разветвленную структуру.

Особого внимания заслуживают исследования, выполненные Горингом с сотр.,^{11,17} поскольку они кардинальным образом изменили существовавшие на тот момент представления о топологической структуре лигнинов. Для изучения гидродинамических свойств Горинг использовал образцы ЛС, полученные при лабораторных сульфитных варках еловой древесины. Оказалось, что для ЛС характерна высокая степень полидисперсности (отношение средневесовой (M_w) молекулярной массы к среднечисловой (M_n) достигает значений 5–7 и более). Один из образцов был расфракционирован на 9 фракций, молекулярная масса которых изменялась в интервале от $37.0 \cdot 10^3$ до $1.3 \cdot 10^6$. По утверждению Горинга, водные растворы ЛС в 0.1 М NaCl представляют собой молекулярно-дисперсные системы. Скейлинговые индексы a и b Марка–Куна–Хаувинка оказались равными 0.32 и -0.33 соответственно, т.е. гидродинамическое поведение макромолекул ЛС не соответствовало ни конформации непротекаемого гауссового клубка, ни сфере Эйнштейна. Совокупность полученных данных привела Горинга¹¹ к выводу, что макромолекулы ЛС, как и других растворимых лигнинов, представляют собой фрагменты пространственной сетки природного лигнина *in situ*. При деструкции пространственной сетки природного лигнина в ходе его выделения из растительной ткани образуются микрогелевые частицы произвольной формы, гидродинамическое поведение которых соответствует свойствам слегка набухших сферических частиц. Величина характеристической вязкости ЛС весьма низка, что объясняется малым гидродинамическим радиусом поперечно-сшитых частиц. После появления работ Горинга концепция о сетчатом строении природного лигнина получила широкое распространение среди исследователей, однако до настоящего времени не получены убедительные аргументы в пользу этой гипотезы.

Аналогичное исследование, но с использованием промышленных лигносульфонатов, проведено Афанасьевым с соавт.^{18–20} В этих работах приведены результаты изучения гидродинамических характеристик ЛС из еловой древесины в водных и водно-солевых растворах при различных значениях pH (в табл. 1 представлены экспериментальные значения ряда гидродинамических параметров ЛС, полученные при pH 6.85). Авторами была показана выполнимость принципа масштабной инвариантности в широком диапазоне молекулярных масс — от $6 \cdot 10^3$ до $82 \cdot 10^3$. Анализ данных вискозиметрии ($a = 0.22$) и диффузии ($b = -0.44$) позволил сделать вывод²⁰ о том, что макромолекула ЛС представляет собой хаотически разветвленную цепь, а не микрогелевую частицу.

В связи с противоречивостью экспериментальных данных по гидродинамическим свойствам ЛС в растворах вопрос о конформации макромолекул этого полимера остается дискуссионным. Горинг¹² полагает, что ЛС в водных раство-

Таблица 1. Гидродинамические и молекулярные характеристики лигносульфонатов в водно-солевом буферном растворе (pH 6.85).²⁰

$[\eta]$, см ³ ·г ⁻¹	$D_0 \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	dn/dc (см.а)	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
5.4	0.10	0.200	82.0	1.8
4.7	0.13	0.204	38.0	1.7
4.1	0.15	0.220	23.0	1.8
3.8	0.20	0.220	14.0	1.6
3.7	0.21	0.220	12.0	1.8
3.2	0.24	0.239	8.0	1.4
3.0	0.27	0.250	6.0	1.6

^а Инкремент показателя преломления.

рах представляют собой плотные глобулярные частицы, близкие к сферам Эйнштейна. Однако в этом случае скейлинговые индексы a и b должны быть равны 0 и -0.33 соответственно, что противоречит экспериментальным данным. Вискозиметрические свойства образцов и значения скейлингового индекса $a > 0.2$ указывают на изменение асимметрии формы макромолекулярного клубка с ростом молекулярной массы и на возможность моделирования макромолекул эллипсоидом вращения. Ребиндер²¹ предполагал, что молекулы ЛС существуют в растворе в виде сфероидов с существенно различающимися в продольном и поперечном направлениях размерами.

Одна из причин многообразия и противоречивости данных о конформационных характеристиках ЛС (табл. 2)

Таблица 2. Параметры Марка–Куна–Хаувинка для образцов технических лигнинов, выделенных из древесных растений.

Образцы лигнина	Древесная порода	Растворитель	Параметры МКХ			Ссылки
			a	b	c^a	
Лигно-сульфонат	Пихта	H ₂ O–NaCl (2 М)	0.47	—	—	14
	»	H ₂ O–NaCl (0.5 М)	—	-0.56	—	13
	Ель	H ₂ O–NaCl (0.1 М)	0.32	-0.33	—	17
	»	H ₂ O–NaCl (0.02 М)	—	-0.57	—	15
	»	H ₂ O–BaCl ₂ (0.02 М)	0.19	-0.38	—	22
Лигносульфонатами	»	Буферный раствор (pH 6.85)	0.22	-0.44	—	20
	Лиственные породы	Метанол	0.54	—	—	23
	Хвойные породы	Метанол	0.13	—	—	23
Щелочной лигнин	Ель	H ₂ O–NaCl (0.1 М)	0.32	—	0.52	10
	»	Диоксан	0.12	—	—	1
	Тополь	Диоксан	0.29	—	—	24
Сульфатный лигнин	Лиственные породы	ДМСО	0.69	—	—	25
	Хвойные породы	ДМСО	0.14	—	—	26
	Ель	ДМСО	0.15	—	—	27

^а c — масштабный индекс в зависимости Марка–Куна–Хаувинка коэффициента седиментации от молекулярной массы полимера: $S = K_S M^c$.

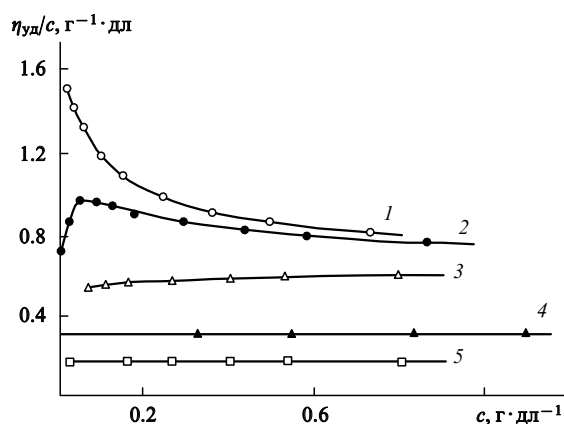


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации лигносульфонатов при разбавлении растворов лигносульфонатов растворами NaCl разной молярной концентрации.²⁹ Концентрация NaCl, моль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0.00001, 2 — 0.001, 3 — 0.01, 4 — 0.1, 5 — 1.

связана с химическим строением этого полимера, который относится к классу поликислот (полианионов). Наличие ионогенных групп (карбоксильных, сульфогрупп), способных к различного рода взаимодействиям, приводит к тому, что ЛС приобретает ряд свойств, не характерных для природного лигнина. Так, при разбавлении растворов лигносульфонатов до концентраций $(1-0.5) \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ вместо ожидаемого уменьшения приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/c$), как правило, наблюдается ее рост, что связано с электростатическими эффектами.²⁸ Добавление низкомолекулярных электролитов, экранирующих электростатические взаимодействия в цепи, не всегда приводит к линейным зависимостям приведенной вязкости от концентрации ЛС (рис. 2).²⁹

Конформационные характеристики ЛС определяются степенью ионизации кислотных групп, которая зависит от природы и свойств растворителя, типа низкомолекулярных добавок, ионной силы раствора и т.д. Важными факторами, влияющими на гидродинамические свойства ЛС, являются также температура и pH раствора. В области pH 5.5–7.5 наблюдается резкое увеличение гидродинамических размеров полимерных молекул ЛС за счет полиэлектролитного набухания, причем эффективность ионизации сложным образом зависит от молекулярной массы фракций.²⁰ Очевидно, это связано с неоднородностью фракций по количеству и природе кислот, в первую очередь серосодержащих, группировок. Степень сульфирования фракций для реальных образцов ЛС варьирует в широких пределах — от 0.5 до 0.96. Поэтому ясно, что химическая неоднородность ЛС оказывает неоднозначное влияние на результаты гидродинамических исследований и последующие выводы.

Одним из существенных факторов, осложняющих исследования и интерпретацию данных гидродинамических измерений лигносульфонатов, является агрегация макромолекул (даже в области разбавленных растворов). По сообщению³⁰ молекулярная масса хвойного ЛС, измеренная методом поступательной диффузии, снижается в 6 раз при переходе от 0.1 N водного раствора KCl к абсолютному этанолу и в 12.5 раз — при переходе к метанолу.

Наличие ассоциатов макромолекул в разбавленных (в том числе водных) растворах ЛС было обнаружено также с помощью методов скоростной седиментации.^{18, 20} Определенный этими методами гидродинамический радиус агрегатов составляет 150–200 нм. При повышении температуры растворов до 60°C происходит их частичный распад, приводящий к уменьшению гидродинамического радиуса агрега-

тов более чем в 2 раза. Следует отметить, что образование ионных ассоциатов — характерная особенность не только ЛС, но и других полиэлектролитов.³¹

Как известно, ЛС относятся к поверхностно-активным соединениям. В них цепочки фенилпропановых звеньев формируют гидрофобные фрагменты макромолекул, а сильно-кислые сульфогруппы — гидрофильную оболочку. Не исключено, что гидрофильные свойства ЛС играют существенную роль в формировании структурной организации макромолекулярного клубка и, соответственно, оказывают влияние на гидродинамические свойства данного полимера в водных растворах.

Соколовым с соавт.^{27, 32, 33} проведен цикл исследований полимерных свойств щелочных лигнинов. Было показано, что и сульфатные, и натронные лигнины характеризуются высокой степенью полидисперсности ($M_w/M_n \approx 3-10$). Молекулярная масса сульфатных лигнинов варьирует от $1 \cdot 10^3$ до $34 \cdot 10^3$. Как правило, щелочные лигнины, выделенные из лиственных пород древесины, имеют более низкую молекулярную массу, чем лигнины, выделенные из хвойных пород. По данным²⁷ характеристическая вязкость фракций елового сульфатного лигнина в ДМСО изменялась от 7.4 ($M_w = 1.3 \cdot 10^3$) до $13.3 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ($M_w = 38.7 \cdot 10^3$). Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ является линейной (тангенс угла наклона (скейлинговый индекс a) равен 0.15), т.е. макромолекулы сульфатного лигнина представляют собой непротекаемые клубки с высокой степенью глобулярности, которые, по мнению авторов, можно моделировать жесткими сферами, непроницаемыми для растворителя.

Этому выводу противоречат результаты работы²⁵, в которой для сульфатного лигнина приводится более высокое значение вискозиметрического параметра $a = 0.69$ (см. табл. 2). Это значение отвечает конформации набухшего непротекаемого клубка для линейной макромолекулы. Необходимо отметить, что в данном случае объектом исследования являлся лигнин, выделенный из лиственной древесины. Наиболее реальной причиной расхождений результатов, полученных в работах^{25, 27}, по-видимому, является различное происхождение лигнина, что более подробно обсуждается ниже.

Таким образом, анализ ранних публикаций по макромолекулярной структуре лигнина свидетельствует о значительной неоднородности сульфатных лигнинов, что связано со спецификой варочных процессов.¹⁻³ Из краткого обзора работ, посвященных изучению технических лигнинов, можно сделать вывод, что использование этих полимеров с целью установления топологической структуры природного лигнина не дает однозначных результатов. Это связано с существенной трансформацией лигнина в ходе его выделения из растительной ткани.

Более успешные (в плане получения информации о структурной организации природных лигнинов) исследования проведены с другой группой образцов, которые относятся к категории малоизмененных лигнинов. Наибольшее число работ посвящено изучению гидродинамических и конформационных свойств диоксанлигнинов (ДЛ) и лигнинов молотой древесины (ЛМД). Эти лигнины выделяют из растительной ткани в достаточно мягких условиях, ограничивающих протекание нежелательных процессов окисления, конденсации и модификации химической и топологической структуры макромолекул. В макромолекулах ЛМД отсутствуют сильно-кислые функциональные группы (см. работу²⁴), таким образом исключается влияние растворителя, pH раствора и др. на конформацию данных образцов в растворах, поэтому стандартные гидродинамические методы исследования позволяют получать достаточно надежную информацию о конформационных характеристиках малоизмененных лигнинов. Как показывает анализ опубликованных данных,^{1, 2, 5}

значение M_w нефракционированных препаратов ЛМД обычно не превышает $30 \cdot 10^3$ при степени полидисперсности $M_w/M_n > 1.5$ (молекулярные массы ДЛ, как правило, выше, а молекулярно-массовое распределение шире, чем ЛМД).

Значительное влияние на характеристики молекулярно-массового распределения оказывает ботаническое и анатомическое происхождение лигнина как объекта живой природы. В частности, лигнины, выделенные из древесины различных пород деревьев и даже из различных частей (стволовой части, корней, ветвей, листьев) одного и того же растения, могут существенно различаться как по химическому строению,⁵ так и по физико-химическим свойствам, включая молекулярно-массовое распределение. Детальные исследования макромолекулярных, в том числе гидродинамических и конформационных, свойств лигнинов различного таксономического происхождения практически отсутствуют. Необходимость проведения таких работ до последнего времени была не очевидной, поскольку принято считать, что все природные лигнины (как и целлюлозы) вне зависимости от происхождения относятся к биополимерам с одинаковой для всех растений топологической структурой. Однако в последние годы нами были получены новые данные о макромолекулярных и конформационных свойствах малоизмененных лигнинов различного ботанического происхождения, что позволило выдвинуть гипотезу о поливариантности топологической структуры природных лигнинов.

Прежде чем приступить к анализу экспериментальных данных, полученных для разных образцов лигнина, следует обратить внимание на некоторые особенности этих полимеров, которые следует учитывать при интерпретации гидродинамических данных. В первую очередь необходимо указать на сравнительно небольшую молекулярную массу всех известных типов растворимых лигнинов, вследствие чего определенная часть фракций относится к олигомерам. Есть данные (см., например, работы^{31, 34, 35}) о том, что олигомеры, в отличие от высокомолекулярных полимеров, характеризуются конформационной неоднородностью молекул (которая зависит от степени полимеризации) и усилением роли концевых функциональных групп. Эффекты исключенного объема[‡] также могут зависеть от степени полимеризации олигомерных фракций.³¹ Эти особенности, в принципе, могут привести к нарушению скейлинговых соотношений и к возникновению определенных трудностей при исследовании даже малоизмененных лигнинов.

В работе²⁴ изучены макромолекулярные свойства метанолигнина, выделенного из древесины тополя. Построение зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы показало, что значения коэффициента a в уравнении МКХ для низких и высоких значений молекулярных масс метанолигнина заметно различаются. Для олигомерных фракций величина a превышает 0.4 (в хорошем растворителе), а для полимерных она снижается до 0.3. В Θ -растворителе указанная закономерность также соблюдается, хотя значения коэффициентов несколько снижаются (на 10%).

Факт увеличения значений a с уменьшением молекулярной массы лигнинов отмечается еще в нескольких работах.^{36–38} Павловым с соавт.³⁹ показано, что в низкомолекулярной области ($M = (0.8 - 5.8) \cdot 10^3$) наблюдается увеличение наклона зависимостей $[\eta]$ и D от молекулярной массы фракций ЛМД, при этом значения индексов a и b приближаются к 0.5 и -0.5 соответственно. Однако по большей части экспериментальные данные свидетельствуют о прямой зависимости $\lg[\eta] - \lg M$.

‡ Эффект исключенного объема — эффект, связанный с тем, что двум звеньям полимерной цепи всегда должны соответствовать два физически различных элемента пространства; этот эффект оказывает влияние на конформацию полимерной цепи в растворе.

Необходимо отметить, что изменение скейлинга при переходе из одной области характерных размеров в другую — закономерное явление для любого полимерного соединения, что связано в первую очередь с конформационными переходами.^{31, 40} Особенности топологической структуры некоторых полимеров могут ограничивать их переходы из одного конформационного состояния в другое. В этих случаях область универсального гидродинамического поведения молекулы расширяется. Так или иначе, для макромолекул растворимых малоизмененных лигнинов существует достаточно широкая область молекулярных масс $(3 - 5) \cdot 10^3 - 100 \cdot 10^3$, в которой соблюдается принцип масштабной инвариантности,⁴¹ что позволяет вполне обоснованно применять традиционные подходы к анализу конформаций этих макромолекул, несмотря на уникальные особенности химического строения лигнина.⁴²

Что касается влияния концевых функциональных групп на конформационные свойства малоизмененных лигнинов, то, учитывая особенности их химического строения (отсутствие сильнокислых функциональных групп),^{2, 5} оно должно быть незначительным. Хотя некоторые исследователи имеют другое мнение, основанное на том, что для низкомолекулярных фракций диоксанлигнина ($M_w < 3 \cdot 10^3$) в хорошем растворителе коэффициент линейного набухания Флори практически не отличается от единицы.⁴¹ Авторы считают, что это результат взаимодействия функциональных групп полимера, приводящий к образованию плотноупакованных слабосолевативированных клубков. Нельзя также исключить влияние других факторов, обусловленных низкой молекулярной массой полимеров. На их присутствие указывают расхождения в экспериментальных значениях скейлинговых индексов, полученных разными авторами в аналогичных условиях. Так, в работе³⁷ отмечается, что зависимость Штокмайера—Фиксмана $[\eta] \cdot M^{-0.5}$ от $M^{0.5}$ при $M \rightarrow 0$ для диоксанлигнина, выделенного из древесины сосны, отклоняется от прямолинейной в область высоких значений $[\eta] \cdot M^{-0.5}$, тогда как в работе²⁴ получена практически идеальная прямолинейная зависимость.

Наибольшее число публикаций посвящено исследованию лигнинов хвойных растений — лигнинов гваяцильного типа. Часть этих работ рассмотрена в обзоре⁴³. Детальное исследование лигнинов молотой древесины сосны в ДМСО проведено в работе³⁹. Образец такого лигнина был тщательно расфракционирован на 12 фракций, для которых были определены значения коэффициентов скоростной седиментации (S), поступательной диффузии (D) и характеристической вязкости ($[\eta]$) (табл. 3).

Обращают на себя внимание высокие значения и сильный разброс коэффициентов Хаггинса (k_X) по фракциям. В более ранних исследованиях значения k_X обычно не приводились и не обсуждались, поскольку интерпретация и физический смысл константы Хаггинса был и остается неясным и в настоящее время. Известно, что типичные полимеры с линейной топологией макромолекул в хорошем растворителе характеризуются значениями $k_X \approx 0.2 - 0.3$.⁴⁴ Гваяцильные лигнины отличаются от лигнинов гваяцисингильного типа и линейных полимеров сильными флуктуациями величин параметра Хаггинса (в ряде случаев более чем на порядок), что связано, на наш взгляд,⁴⁵ со спецификой фрактальной структуры макромолекул хвойных лигнинов. Взаимосвязь между параметром Хаггинса и фрактальной размерностью макромолекул ряда гибко- и полужесткоцепных полимеров в разбавленных растворах анализируется в работе⁴⁶.

Возвращаясь к обсуждению результатов работы³⁹, следует отметить, что зависимости гидродинамических характеристик S , D и $[\eta]$ от M_{SD} и $M_{D\eta}$ аппроксимировались прямыми линиями с коэффициентами линейной корреляции не менее 0.91. В исследовании⁴⁷ для лигнина сосны

Таблица 3. Гидродинамические характеристики фракций лигнинов молотой древесины сосны (*Pinus silvestris*) в ДМСО.³⁹

Фракция	$[\eta]$, см ³ ·г ⁻¹	$D \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	$S \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·моль ^{-1/3} ·К ⁻¹	k_x
1	15.5	2.6	1.7	78	57	4.08	1.1
2	8.1	4.4	0.9	24	23	3.78	2.1
3	8.0	3.5	0.7	24	45	2.99	1.9
4	7.8	6.15	0.5	10.4	8.6	3.93	1.2
5	7.2	7.2	0.4	6.7	5.8	3.87	1.9
6	6.3	7.5	0.3	4.8	5.8	3.45	1.0
7	5.9	7.0	—	—	7.7	—	1.0
8	3.5	15.6	—	—	1.2	—	0.6
9	3.4	15.3	—	—	1.3	—	0.7
10	2.7	15.4	—	—	1.6	—	2.2
11	4.3	16.2	—	—	0.9	—	4.3
12	2.0	21.3	—	—	0.8	—	5.3

($M_w = 27 \cdot 10^3$) получено неожиданно высокое значение вискозиметрического параметра Марка–Куна–Хаувинка ($a = 0.79$), что соответствует конформации непротекаемого набухшего клубка для линейных полимеров в хорошем растворителе. Очевидно, этот результат требует проведения дополнительных исследований с помощью седиментационно-диффузионного метода. Значения параметров Марка–Куна–Хаувинка, полученные разными авторами^{37, 39, 43, 48–51} для гваяцильных лигнинов, представлены в табл. 4.

Эти результаты показывают, что отличительными свойствами гваяцильных лигнинов хвойной древесины являются низкая характеристическая вязкость и малое значение соответствующего параметра a Марка–Куна–Хаувинка, что указывает на компактность макромолекул лигнина, связанную, очевидно, с их разветвленностью. Наименьшее значение параметра a получено в работе¹¹ и составляет 0.10, однако чаще всего в публикациях приводится значение ~ 0.25 или немного выше (см., например, работы^{48–50}). Это значение совпадает с теоретическим для хаотически разветвленных макромолекул.³¹ Величина параметра b для самых различных препаратов хвойных лигнинов в различных растворителях по данным поступательной диффузии лежит в сравнительно узком диапазоне значений $b = -(0.3–0.4)$.⁴³

В ряде работ приводятся значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина (A_0),^{39, 50–52} рассчитываемые обычно по уравнению

$$A_0 = (R[D]^2[S][\eta])^{1/3},$$

где R — универсальная газовая постоянная; $[D] = D\eta_0/T$, $[S] = S\eta_0/(1 - \bar{v}\rho_0)$ ($\bar{v}$ — удельный парциальный объем полимера, ρ_0 — плотность растворителя).

Для непроницаемых сферических частиц теоретическое значение A_0 равно $\sim 2.9 \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹ (см.⁵³). Для синтетических гибкоцепных и умеренно жесткоцепных полимеров A_0 обычно выше и составляет $(3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹. Для лигнина моло-

той древесины сосны среднее значение гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина составляет $3.7 \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹ (при разбросе значений этого параметра в области от 2.99 до 4.08, см. табл. 3).³⁹ Другие исследователи приводят для этого лигнина более низкие значения A_0 . Для лигнина молотой древесины ели величина A_0 составила в среднем $2.95 \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹ (см.⁵¹). В работе⁵⁰ для гидродинамического инварианта A_0 получены следующие значения: для ДЛ сосны — в среднем $2.9 \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹, а для ЛМД в ДМФА — $3.0 \cdot 10^{-10}$ эрг·моль^{-1/3}·К⁻¹. Следует отметить, что литературные данные по экспериментальному определению A_0 весьма скудны и практически ограничены примерами, представленными выше.

В целом анализ экспериментальных данных по гидродинамическим и конформационным свойствам малоизмененных лигнинов, выделенных из хвойной древесины, показывает, что характерными особенностями макромолекул таких лигнинов являются высокая диффузионная подвижность и низкие значения характеристической вязкости. Эти особенности в совокупности с данными по скейлинговым индексам Марка–Куна–Хаувинка, гидродинамическим инвариантам и параметрам Хаггинса свидетельствуют о разветвленности макромолекул хвойных лигнинов. Очевидно, что такие лигнины относятся к классу хаотически разветвленных полимеров.

Одним из параметров, характеризующих степень разветвленности макромолекул, является так называемый g -фактор. Величина g -фактора определяется отношением радиусов инерции разветвленной (R_p^2) и линейной (R_n^2) цепей при одинаковых молекулярной массе и термодинамической гибкости макромолекул

$$g = \frac{R_p^2}{R_n^2}.$$

Анализ полученных значений g -фактора показывает,^{20, 33, 43, 54, 55} что его величина зависит от молекулярной

Таблица 4. Параметры Марка–Куна–Хаувинка для гваяцильных (хвойных) лигнинов в различных растворителях.

Образец	Древесная порода	Растворитель	$M \cdot 10^{-3}$	Параметры МКХ			$K_\eta \cdot 10^2$	$K_D \cdot 10^5$	$K_S \cdot 10^{16}$	Ссылки
				a	b	c				
Лигнин молотой древесины	Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	ДМСО	4.8–78.0	0.28	–0.41	0.60	0.56	2.5	1.9	39
	»	ДМФА	3.0–14.6	0.26	–0.43	0.57	0.64	6.5	8.3	37
	Ель (<i>Picea sp.</i>)	Пиридин	1.9–24.4	0.12	–0.39	0.61	2.6	3.9	3.9	51
Диоксан-лигнин	Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	Диоксан	4.3–25.0	0.24	–0.35	0.65	0.65	2.2	2.2	48, 49
	»	ДМСО	2.1–100	0.25	–0.40	—	1.27	1.9	—	50
	Ель (<i>Picea sp.</i>)	Диоксан	1.6–9.8	0.25	—	0.56	—	—	—	43

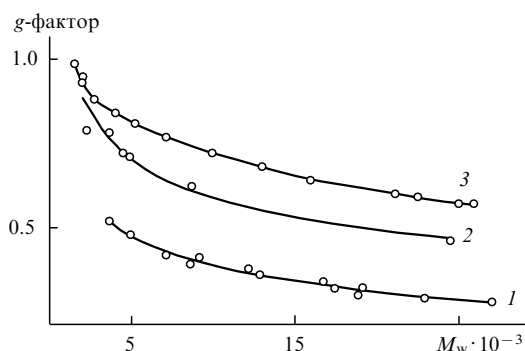


Рис. 3. Зависимость g -фактора разветвления от молекулярной массы фракций хвойных лигнинов.

1 — ДЛ ели;⁵⁴ 2 — ДЛ-1 сосны; 3 — ДЛ-2 сосны.⁵⁵

массы образца лигнина (рис. 3). Значения g -фактора снижаются от 1 (для самых низкомолекулярных фракций) до 0.3–0.5 (для фракций с $M > 25 \cdot 10^3$). Аналогичный характер зависимости g от M наблюдается и для синтетических хаотически разветвленных полимеров.³¹ Забегая вперед, отметим, что в случае листовых лигнинов обнаружена совершенно иная зависимость: с ростом молекулярной массы лигнина значение g -фактора увеличивается.

В последние годы возрос интерес к исследованию лигнинов гваяцилсирингильного типа,^{56,57} что связано с решением чисто прикладных проблем и обусловлено вовлечением в производство целлюлозных материалов новых видов растительного сырья — однолетних растений и древесины листовых пород вместо древесины хвойных пород. Оказалось, что полимерные свойства лигнинов, выделенных из покрытосеменных растений, существенно отличаются от свойств лигнинов, выделенных из голосеменных растений, что связано с особенностями биосинтеза и, как следствие, с различиями топологической структуры макромолекул.

В табл. 5 приведены полученные нами гидродинамические характеристики препарата лигнина молотой древесины осины.⁵⁸ Сравнение экспериментальных данных показывает, что лигнин осины характеризуется более высокими, по сравнению с хвойными лигнинами, значениями характеристической вязкости и очень низкими значениями гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина. При исследовании ряда образцов гваяцилсирингильных лигнинов, выделенных из древесины березы и осины, было установлено,^{58–61} что зависимости гидродинамических характеристик от молекулярных масс для исследуемых лигнинов носят линейный характер (рис. 4). Как показали расчеты, в пределах, ограниченных среднеквадратичными погрешностями скейлинговых

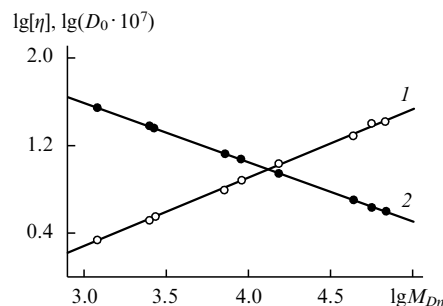


Рис. 4. Зависимости Марка–Куна–Хаувинка, полученные для образца ЛМД березы.⁵⁸

1 — зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_{D\eta}$; 2 — зависимость $\lg D_0$ от $\lg M_{D\eta}$.

индексов, для исследуемых образцов лигнина выполняются проверочные соотношения

$$(1 - c) = |b| = \frac{a + 1}{3}, \quad (1)$$

$$K_\eta^{1/3} K_D = \frac{A_0 T}{\eta_0}, \quad (2)$$

$$K_\eta^{1/3} K_S = \frac{A_0(1 - \bar{\nu}\rho_0)}{\eta_0 R}, \quad (3)$$

что свидетельствует о выполнении принципа эквивалентности в процессах поступательного и вращательного трения. В связи с этим был сделан вывод, что вне зависимости от размеров макромолекулы лигнина топологически подобны, а следовательно соблюдается фундаментальный для полимеров принцип масштабной инвариантности. В табл. 6 приведены значения параметров Марка–Куна–Хаувинка, которые позволяют оценить конформацию макромолекул. Для различных образцов лигнинов гваяцилсирингильного типа значения скейлинговых индексов a , b и c равны соответственно 0.6 ± 0.1 , -0.5 ± 0.05 и 0.5 ± 0.05 . Это обычные значения для линейных гибкоцепных полимеров. На основании анализа скейлинговых индексов можно сделать заключение, что макромолекулы листовых лигнинов в разбавленных растворах ($c[\eta] \leq 1$) принимают конформацию набухшего непротекаемого клубка. Это указывает на принадлежность листовых лигнинов к универсальному классу полимеров с линейной топологией макроцепей. Однако значения характеристических вязкостей этих образцов существенно ниже соответствующих значений для типичных линейных гибкоцепных полимеров такой же молекулярной массы. При этом средние значения гидродинамических инвариантов Флори–Манделькерна ($\Phi^{1/3} P^{-1} = (1.7 - 2.3) \cdot 10^6$) ниже теоретических зна-

Таблица 5. Гидродинамические характеристики фракций лигнинов молотой осины (*Populus tremula*) в ДМФА.⁵⁸

Фракция	$[\eta]$, см ³ ·г ⁻¹	$D_0 \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·моль ^{-1/3} ·К ⁻¹	k_X
1	34.3	3.0	3.57	90.7	98.9	2.5	0.24
2	16.1	5.5	2.11	29.2	34.2	2.4	0.58
3	10.1	8.6	1.89	16.7	14.3	2.7	0.24
4	6.9	12.5	1.52	9.3	6.8	2.8	0.75
5	6.1	13.2	1.03	5.9	6.5	2.5	0.36
6	5.9	14.0	0.88	4.8	5.6	2.4	0.24
7	4.2	19.2	—	—	3.3	—	0.63
8	3.7	20.1	—	—	3.2	—	1.67
9	3.5	22.4	—	—	2.5	—	1.15
10	3.1	24.2	—	—	2.1	—	1.37
Исходный образец	9.3	9.6	—	—	11.9	—	0.88

Таблица 6. Параметры Марка–Куна–Хаувинка для гваяцисирингильных (лиственных) лигнинов в ДМФА.

Образец лигнина	Древесная порода	$M \cdot 10^{-3}$	Параметры МКХ			$K_{\eta} \cdot 10^2$	$K_D \cdot 10^5$	$K_S \cdot 10^{16}$	Ссылки
			a	b	c				
ЛМД	Береза (<i>Betula verrucosa</i>)	6.1–64.5	0.61	–0.53	0.47	2.78	15.5	19.4	58
ЛМД	»	6.3–21.5	0.69	–0.50	0.50	1.86	9.2	12.7	61
ДЛ	»	4.0–49.8	0.57	–0.45	0.55	4.0	21.0	8.5	60
ЛМД	Осина (<i>Populus tremula</i>)	4.8–90.7	0.62	–0.55	0.45	2.70	15.9	20.9	58
ДЛ	»	6.9–22.5	0.61	–	0.47	3.6	–	20.9	61
МЛ ^a	Тополь (<i>Populus trichocarpa</i>)	1.5–73.7	0.41	–	–	–	–	–	24

^a Метаноллигнин, растворитель — 2-метоксиэтанол.

чений для линейных гауссовых макромолекул ($2.7 \cdot 10^6$) и соответствуют гидродинамическим инвариантам для разветвленных полимеров. Следует отметить,⁶⁰ что для ДЛ характер зависимости гидродинамического инварианта $\Phi^{1/3}P^{-1}$ от молекулярной массы аналогичен зависимостям для регулярно разветвленных полимеров, в частности лактодендримеров (рис. 5), но отличается от характера зависимостей для хаотически разветвленных полимеров.

Анализ литературных данных, касающихся свойств гваяцисирингильных лигнинов, показывает, что гидродинамическое поведение макромолекул лигнинов, выделенных из вторичной ксилемы лиственных деревьев, отличается от поведения как гибко-, так и жесткоцепных линейных полимеров, а также от поведения типичных хаотически разветвленных полимеров, хотя ряд критериев соблюдается. По нашему мнению, растворимые лиственные лигнины следует отнести к классу звездообразных полимеров. Линейная структура ветвей звездообразных макромолекул обеспечивает соблюдение скейлинговых параметров, характерных для линейной топологии, однако наличие узла разветвленности — центра звезды — существенно уменьшает гидродинамические размеры макромолекул. Это приводит к аномально низким значениям характеристической вязкости и к уменьшению значений гидродинамических инвариантов Флори–Манделькерн и Цветкова–Кленина, которые являются чувствительными к степени разветвленности.

В пользу данного предположения говорят результаты моделирования роста полидисперсных полимерных звезд с линейными ветвями в рамках модели случайных блужданий без самопересечений (СББС).⁶² Согласно этой модели, одно-

центровые звездообразные три- и тетрафункциональные макромолекулы образуют непротекаемые клубки с диффузионным параметром b Марка–Куна–Хаувинка, близким к -0.5 , и фрактальной размерностью d_f , равной 2.⁸ Следует напомнить, что еще Флори⁶³ теоретически было показано совпадение вискозиметрического параметра a для звездообразных и линейных макромолекул. Этот результат позднее был подтвержден экспериментально⁶⁴ на примере полистиролов. Звездообразная структура полимера в хорошем растворителе в соответствии с логикой эффектов исключенного объема должна характеризоваться величиной фрактальной размерности $5/3 < d_f < 2$. Экспериментальные результаты, приведенные в работе⁵⁹, подтверждают обоснованность отнесения макромолекул гваяцисирингильных лигнинов к звездообразному типу.

III. Макромолекула лигнина как фрактальный объект

Использование классических физико-химических методов изучения полимеров при исследовании разбавленных растворов лигнина позволило установить основные гидродинамические характеристики его макромолекул: характеристическую вязкость, коэффициенты диффузии и седиментации, скейлинговые индексы и гидродинамические инварианты. Оказалось, что свойства и структура лигнина зависят не только от метода его выделения из растительной ткани, но и от таксономического происхождения лигнина. Анализ гидродинамических характеристик гваяцисирингильных лигнинов показал, что макромолекулы лиственных лигнинов имеют звездообразную структуру, а их конформационные свойства определяются линейной топологией ветвей. Гидродинамическое поведение гваяцильных лигнинов существенно отличается от поведения полимеров с линейной топологией макромолекул.

Несмотря на многолетние исследования и достаточно большой объем экспериментальных данных о гидродинамических свойствах лигнинов различного происхождения, задача установления топологической структуры макромолекул природных лигнинов до сих пор остается нерешенной. Есть основания предполагать, что традиционные подходы и методы являются недостаточными для получения исчерпывающих ответов на вопросы о структуре макромолекул природных лигнинов. Обнаружение явлений детерминированного хаоса, динамической самоорганизации, странного аттрактора при биосинтезе лигнина^{65–67} свидетельствует о том, что для решения задачи о структурной организации

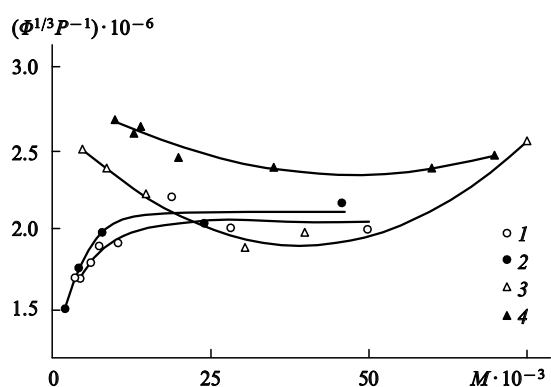


Рис. 5. Зависимость гидродинамического инварианта Флори–Манделькерн от молекулярной массы фракций полимеров с различной топологической структурой.

Полимер: 1 — ДЛ березы,⁶⁰ 2 — дендимер,⁵³ 3 — ЛМД сосны,⁵⁰ 4 — хаотически разветвленный полифенилхинолин.⁶⁰

§ Значение фрактальной размерности макромолекулярного клубка в растворе определяется двумя типами взаимодействий: взаимодействиями элементов полимерного клубка между собой и взаимодействиями полимера с растворителем.

лигнина вообще и о его топологической структуре в частности требуется привлечение новых подходов.

В последние десятилетия было установлено, что структура вещества, образующегося в условиях, далеких от термодинамического равновесия, может быть описана при помощи математического аппарата фрактальной геометрии и синергетики.^{68–70} Именно в таких неравновесных условиях чаще всего происходит синтез полимеров, в том числе и природных. Это приводит в конечном итоге к формированию фрактальных структур на том или ином уровне структурной организации полимера. Утверждается,⁷¹ что если высокомолекулярное соединение не находится в кристаллическом состоянии, то оно в некотором диапазоне масштабов обязательно должно иметь фрактальную структуру. Это мнение подтверждается многочисленными экспериментальными данными.^{46, 72, 73} По этой причине синергетика и фрактальный анализ все шире используются при исследовании высокомолекулярных соединений со сложной топологической структурой, таких как сетчатые полимеры и полимеры с хаотически разветвленными цепями.

В 1986 г. была впервые высказана гипотеза о возможности описания надмолекулярной структуры лигнина в рамках фрактальной концепции.⁷⁴ В конце XX века теория о фракталах получила широкое распространение в естественных науках, в том числе в науке о полимерах. Ниже будут рассмотрены основные свойства фрактальных объектов различной природы и обсуждены экспериментальные данные о фрактальных свойствах лигнина.

1. Структура и фрактальные свойства полимеров

В работах^{75–80} приведены примеры, показывающие возможности и перспективы применения фрактальных концепций для описания макромолекулярных свойств полимеров. Основными свойствами полимерных фракталов являются самоподобие, дробная размерность, зависимость плотности от размера, ограниченная (по размерам) область существования.^{75, 77} Полимеры обладают статистическим самоподобием, причем в некотором ограниченном интервале масштабов.⁷¹

Макромолекулу часто рассматривают как фрактальный кластер, полученный путем сборки из мономерных единиц.⁸¹ Масса M и плотность ρ такой макромолекулы описываются следующими соотношениями:

$$M = m_0 \left(\frac{R}{a_0} \right)^{d_f},$$

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{R}{a_0} \right)^{D-d_f},$$

где m_0 , a_0 и ρ_0 — масса, размер и плотность мономерной единицы; R — размер макромолекулы; d_f — массовая фрактальная размерность; D — размерность евклидова пространства.

Важными характеристиками макромолекулярного клубка являются радиус инерции R_g и гидродинамический радиус R_H , определяемые из результатов вискозиметрических или диффузионных измерений. Эти параметры зависят от молекулярной массы (M) и способа ее распределения в пространстве (последний учитывается показателем ν , который для Θ -состояния равен 0.5)

$$R_g \sim M^\nu, \quad R_H \sim M^\nu. \quad (4)$$

Фрактальная размерность отдельной макромолекулы определяется как топологической структурой (конфигурацией), так и конформационным состоянием макромолекулы. Например, линейная макромолекула может обладать

Таблица 7. Характеристики линейной макромолекулы как фрактального объекта.⁸²

Конформация	ν	a	d_f
Θ -клубок	1/2	1/2	2
Набухший клубок	3/5	4/5	5/3
Протекаемый клубок	2/3	1	3/2

различными фрактальными свойствами в зависимости от числа и размера мономерных звеньев, качества растворителя, температуры, концентрации макромолекул, т.е. от тех факторов, которые определяют конформацию макромолекулы.

В работе⁸² рассмотрены фрактальные свойства различных конформационных состояний линейной макромолекулы в трехмерном пространстве (табл. 7).

Фрактальная размерность макромолекулы определяется соотношением $d_f = 1/\nu$ (см. работу⁸³), таким образом, фрактальная размерность макромолекулярного клубка в Θ -растворителе равна 2. В хорошем растворителе $\nu = 3/5$ и, соответственно, $d_f = 1.67$.

Для глобулярного состояния $\nu = 1/3$ и величина $d_f = 3$, т.е. глобулярная конформация не является фрактальной. Для глобулы характерно распределение типа «всюду плотно» (это не означает, однако, что глобулярные структуры абсолютно компактны, поскольку в объеме макромолекулы содержится некоторое количество растворителя). Для стержнеобразной конформации макромолекул топологическая размерность совпадает с фрактальной и $d_f = 1$, в данной конформации макромолекула также не является фракталом. Наконец, для протекаемого клубка $\nu = 2/3$ и $d_f = 3/2$. В этом случае макромолекула является фракталом.

Таким образом, фрактальные свойства линейных полимеров определяются их конформационными характеристиками, причем макромолекула может представлять собой фрактальный объект только в трех случаях: если она принимает конформацию Θ -клубка, протекаемого клубка или клубка в хорошем растворителе. Для этих конформаций соблюдаются основные критерии фрактальности — дробная размерность и принцип масштабной инвариантности. Конфигурация макромолекул природного лигнина, как было показано в разделе II, отличается от линейной, поэтому есть основания рассмотреть теоретические модели, позволяющие изучать фрактальные свойства разветвленных структур.

а. Модели перколяционного кластера и кластеров «решеточные звери»

Модель перколяционного кластера (теория протекания), предложенная авторами работы⁸⁴, является математической моделью, позволяющей изучать закономерности образования разветвленных полимерных структур. В основе данной модели лежит решетка, представляющая собой совокупность узлов и связей. В результате связывания узлов решетки друг с другом образуется кластер (разветвленная макромолекула), который является фракталом и характеризуется вполне определенной фрактальной размерностью, зависящей от структуры и размерности решетки, механизма роста и величины p (p — вероятность того, что узел решетки принадлежит кластеру). Для модели перколяционного кластера характерна универсальность поведения различных характеристик вблизи порога протекания при $p = p_c$ (переход от конечного кластера к бесконечному при достижении критической концентрации узлов).[¶] Фрактальная размерность бесконечного критичес-

[¶] Образование бесконечного кластера есть фазовый переход.

кого кластера зависит от размерности решетки и равна 1.89 для двумерных и 2.5 для трехмерных решеток.⁸⁵ Структура перколяционных кластеров выше точки перехода ($p > p_c$) характеризуется как однородно связанная, при этом $d_f = D$, где D — размерность евклидова пространства.

При $p < p_c$ существует набор кластеров, которые относятся к универсальному классу «решеточных зверей». Последние моделируют статистическое поведение разветвленных полимеров в растворах и представляют собой ансамбль кластеров, для которых любая конфигурация заданного размера равновероятна. Кластеры, относящиеся к набору «решеточных зверей», характеризуются следующими фрактальными размерностями:⁸⁶ для двумерного случая $d_f = 1.55 \pm 0.05$, для трехмерного — 2.00 ± 0.05 . В работе⁸⁷ изучено влияние механизма роста разветвленных макромолекул на их топологическую структуру и фрактальные характеристики. Показано, что применимость модели кластеров «решеточные звери» ограничена определенными классами разветвленных полимеров.

6. Модели диффузионно-ограниченной агрегации типа частица – кластер и кластер – кластер

Модель диффузионно-ограниченной агрегации типа частица – кластер (DLA P–C) — наиболее известная кинетическая модель необратимого роста фрактальных кластеров. Данная модель была разработана Виттеном и Сандером⁸⁸ и в дальнейшем использована при изучении роста коллоидных частиц различной природы, процессов электролиза и полимеризации, при исследовании гидродинамических структур типа «вязкие пальцы» и т.д. Все эти процессы и структуры при определенных условиях имеют одинаковое математическое описание. Модель DLA P–C подробно рассмотрена в книгах^{76, 80}.

Если в модели Виттена–Сандера броуновское (случайное) движение частиц заменить на прямолинейное, то образующийся кластер будет представлять собой компактный агрегат с размерностью d_f , равной размерности фрактальной решетки (модель Волда–Сазерленда).⁸⁹ Компактные кластеры получаются и в других моделях агрегации типа частица – кластер: в модели «дождя» и модели Идена.⁹⁰

Модель диффузионно-ограниченной агрегации типа кластер – кластер (DLA C–C) является наиболее приемлемой моделью роста аэрозольных частиц.^{91, 92} Она была использована также при изучении процессов дегидрополимеризации монолигнолов.⁷⁴

Величина фрактальной размерности кластеров, собранных из монодисперсных частиц, равна 1.78 ± 0.05 . Полидисперсность частиц практически не меняет фрактальную размерность кластера. В работе⁹³ проведено исследование влияния условий роста кластеров (скорость диффузии, вероятность присоединения при столкновении, обратимость процесса) на их структурные характеристики. Как оказалось, уменьшение вероятности присоединения приводит к созданию более плотных агрегатов, при этом фрактальная размерность кластеров увеличивается до 2.0 ± 0.06 .

в. Фрактальные размерности

Конформационное состояние макромолекул в растворах определяется качеством растворителя, температурой раствора, концентрацией полимера и т.д. При изменении условий полимеризации могут происходить конформационные переходы, сопровождающиеся изменением скейлинговых индексов — параметров Марка–Куна–Хаувинка и критического показателя ν . Природа переходов между этими состояниями может быть различной. Ряд переходов соответствует превращениям типа «беспорядок – беспорядок»

или фрактал- $d_f^i \leftrightarrow$ фрактал- d_f^j (см.⁸²). Определение фрактальных размерностей по скейлинговым индексам из данных гидродинамических исследований позволяет надежно установить конформацию макромолекул. В то же время очевидно, что макромолекулы обладают не только конформационными фрактальными свойствами, но и конфигурационными, обусловленными взаимным расположением топологических элементов — узлов, боковых ветвей, субцепей, сшивок, циклов и т.д. Поэтому применение только размерностей типа Хаусдорфа, которые чаще всего используются для характеристики фрактальных объектов, по-видимому, недостаточно для однозначного описания структурной организации полимерной молекулы, поскольку эти размерности не позволяют получить представление о ее конфигурации.⁷¹ Согласно Мандельброту,⁹⁴ для более точного описания сложной структуры требуется использование большего числа фрактальных размерностей.

Для оценки связности элементов структуры, т.е. конфигурации макромолекулы, можно использовать так называемую спектральную (или фрактонную) размерность d_s , предложенную в работе⁹⁵ для характеристики собственных колебаний фракталов. Фрактонная размерность может быть определена из уравнения, описывающего колебания случайной сетки, которое лишь порядком производной отличается от уравнения, описывающего случайное блуждание частицы по фрактальной решетке (с размерностью d_w) (см. работу⁸⁵). Значение d_s может быть получено из соотношения

$$d_s = \frac{2d_f}{d_w},$$

где $d_w = 2 + \delta$ (δ — скейлинговый показатель аномальной диффузии). Для макромолекул с любой конфигурацией, отличной от линейной, $\delta > 0$.

Значения фрактальной и фрактонной размерностей, вычисленные в рамках различных кластерных моделей, приведены в табл. 8.

Особенностью фрактонной размерности является независимость ее величины от способа внедрения фрактального объекта в евклидово пространство. Другими словами, фрактонная размерность, в отличие от фрактальной размерности типа Хаусдорфа, не зависит от конформационного состояния макромолекулы и определяется только ее топологической структурой. Фрактонная размерность линейной макромолекулы равна единице.

Таблица 8. Величины фрактальной (d_f), фрактонной (d_s) и химической (d_l) размерностей для разветвленных структур в рамках различных кластерных моделей.

Модель	D	d_s		d_f		d_l	
		значение	ссылки	значение	ссылки	значение	ссылки
Модель перколяционного кластера	2	1.33	85	1.9	95	1.64	96
	3	1.33	85	2.5	95	1.83	96
DLA P–C	2	1.20	97	1.71	98	1.71	90
	3	1.2–1.4	99	2.50	98	2.50	90
DLA C–C	2	≤ 1.2	100	1.45	101	1.22	102
	3	≤ 1.26	100	1.80	93	1.42	102
Модель кластеров «решеточные звери»	2	1.55	86	1.12	86	1.33	90
	3	2.0	86	1.19	86	1.45	90

Помимо фрактонной размерности d_s , топологию макромолекулярного кластера можно охарактеризовать с помощью химической размерности (параметра связности) d_l , учитывающей расположение всех химических связей, которые существуют между частицами кластера. Химическая фрактальная размерность кластера определяется выражением¹⁰³

$$N \sim l^{d_l},$$

где N — число частиц кластера (мономерных звеньев, если речь идет о полимерном фрактале); l — так называемое химическое расстояние, т.е. кратчайшее расстояние между двумя узлами макромолекулы. Химическая размерность отражает внутреннюю связность частиц в полимерном фрактале, поэтому иногда ее называют внутренней размерностью. Из положения связности следует, что $d_l \geq 1$. Для линейной полимерной цепи химическая размерность равна единице. Для хаотически разветвленной структуры, образованной по модели Виттена–Сандера (модель DLA P–C), значения химической и фрактальной размерностей совпадают ($d_l = d_f$). В отличие от них, структуры, формирующиеся по механизму DLA C–C, характеризуются меньшей разветвленностью, что и отражается в уменьшении величины химической (внутренней) размерности по сравнению с фрактальной (см. табл. 8).

г. Мультифрактальный формализм

Выше были рассмотрены модели, которые описывают объекты как монофракталы. Биополимеры, как правило, отличаются сложной иерархией строения с множеством структурных подуровней, каждый из которых может быть охарактеризован собственными значениями параметров упорядоченности. Кроме того, даже на одном уровне структурной организации фрактальные множества, отражающие особенности строения реального вещества, требуют зачастую использования не одного, а целого спектра размерностей. Различия между ними служат мерой степени неоднородности рассматриваемого объекта. Это обстоятельство привело к необходимости введения концепции мультифрактала. Последний можно представить как объединение (суперпозицию) монофракталов с разными значениями фрактальной размерности.

В работе¹⁰⁴ рассмотрен формализм, позволяющий выявить закономерности формирования структуры из набора монофракталов. Применение мультифрактального формализма к исследованию структурной организации объектов и различных физических процессов связана с рассмотрением размерностей Реньи D_q .^{72, 75, 105} Размерности Реньи определяются из уравнения

$$D_q = - \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} K_q(\varepsilon)}{\ln \varepsilon},$$

где ε — размер ячейки разбиения фазового пространства; $K_q(\varepsilon)$ — обобщенные энтропии, вычисляемые по уравнению

$$K_q(\varepsilon) = \frac{\ln \sum P_i(\varepsilon)}{1 - q}$$

($P_i(\varepsilon)$ — вероятность попадания частицы в i -ячейку); $q = 0, 1, 2, \dots, n$.

По определению D_0 ($q = 0$) является размерностью самоподобия, D_1 ($q = 1$) — информационной размерностью, D_2 ($q = 2$) — показателем корреляционного интеграла. Для однородных множеств, для которых соблюдается соотношение $P_i(\varepsilon) \sim \varepsilon^D$, размерности Реньи разных порядков совпа-

дают. По-видимому, применение концепции мультифрактального формализма может оказаться весьма плодотворным при исследовании сетчатых полимеров, а также при изучении различных процессов (в том числе химических), которые сопровождаются образованием временных фракталов.

2. Фрактальные свойства макромолекул лигнина

Прогресс в области теории фракталов позволил начать поиски новых подходов к исследованию сложноорганизованных биополимеров растительного происхождения, в первую очередь лигнина. В работах^{106, 107} показана возможность применения фрактальной теории для характеристики лигнина и его биосинтетических аналогов — дегидрополимеров. Дегидрополимеризация мономерных предшественников лигнина *in vitro* инициируется ферментативным комплексом пероксидазы–пероксид водорода. Фрейденбергом с соавт. разработаны два метода лабораторного биосинтеза лигнина — bulk- и end-wise-полимеризации (см. ссылки в работе¹). Согласно Сарканену,¹ bulk- и end-wise-дегидрополимеры отличаются друг от друга как по химическому строению, так и по топологической структуре. Анализ условий синтеза различных биосинтетических лигнинов и сопоставление их с условиями роста фрактальных кластеров позволили выдвинуть гипотезу о соответствии bulk- и end-wise-полимеров определенным универсальным классам фрактальных объектов.

End-wise-полимеризация осуществляется при непрерывной подаче в течение 100 ч сильно разбавленного раствора мономера в большой объем также весьма разбавленного (10^{-7} моль·л⁻¹) раствора ферментативного комплекса. Считается, что лимитирующей стадией полимеризации мономерных предшественников лигнина является процесс диффузии мономерных частиц. В этих условиях рост макромолекул происходит в результате поочередного присоединения мономерных феноксильных радикалов к тем немногочисленным макромолекулам, которые образовались на начальных стадиях реакции. Сопоставление end-wise-процедуры с известными теоретическими моделями роста фракталов привело авторов работы⁷⁴ к заключению, что end-wise-полимеры относятся к фрактальным кластерам типа Виттена–Сандера (модель DLA P–C).

При bulk-полимеризации, в отличие от end-wise-полимеризации, в реакционную зону одномоментно вводят достаточно концентрированный раствор мономера. В этих условиях, по мнению Озол-Калнина и соавт.,^{74, 90} сразу возникает большое число центров полимеризации и рост макромолекул происходит в соответствии с моделью DLA C–C.

С целью проверки этой гипотезы нами был осуществлен синтез bulk- и end-wise-дегидрополимеров на основе одного из мономерных предшественников гваяцильного типа — феруловой кислоты ($C_{10}H_{10}O_4$).¹⁰⁸ Фрактальную размерность макромолекул определяли по данным исследования гидродинамических свойств разбавленных растворов дегидрополимеров в термодинамически хороших растворителях (ДМСО, диоксан). Оказалось, что гидродинамический радиус макромолекул удовлетворяет скейлинговому соотношению (4). Фрактальная размерность $d_f = 1/\nu$ (по данным поступательной диффузии) для bulk-полимера оказалась равной 2.35, для end-wise-полимера — 1.51. Коэффициенты скоростной седиментации и характеристическая вязкость также показали скейлинговую зависимость от молекулярной массы дегидрополимеров, что позволило вычислить фрактальную размерность еще двумя независимыми способами. Полученные данные¹⁰⁸ свидетельствуют о том, что bulk-лигнин по фрактальной размерности отвечает модели

DLA P–C, а end-wise-лигнин — модели DLA C–C (см. табл. 8).

Следует заметить, что применимость модели DLA C–C к описанию фрактальных свойств end-wise-лигнина вызывает определенные сомнения. Значения фракционной и химической размерностей кластеров в модели DLA C–C больше 1, что указывает на их разветвленность, в то же время параметры Марка–Куна–Хауинка для end-wise-лигнина ($a = 0.8$, $b = -0.58$, $c = 0.45$) и значение гидродинамического инварианта Флори–Манделькерна ($\Phi^{1/3}P^{-1} = 2.7 \cdot 10^{-6}$), полученные в работе¹⁰⁸, свидетельствуют о его линейном строении. Более вероятно, что фрактальные свойства этого полимера отвечают его конформационному состоянию в хорошем растворителе.

Одним из достижений фрактальной геометрии является установление взаимосвязи между статистическими свойствами полимерных цепей и их фрактальными свойствами.⁷⁶ Было показано,¹⁰⁹ что равновесная статистика линейных полимеров хорошо моделируется траекториями СББС, которые демонстрируют фрактальные свойства. Основными факторами, определяющими аналогию в описании макромолекул и траектории случайно блуждающей частицы, являются цепное строение и эффект исключенного объема.

Как известно, конформационные характеристики линейной макромолекулы зависят всего от двух параметров — числа звеньев в цепи (N) и размера мономерного звена (a_0). Таким образом, согласно теории Флори, размер макромолекулы (R) описывается следующим скейлинговым соотношением

$$R \sim a_0 N^{\nu_F},$$

где ν_F — критический показатель в теории Флори, который зависит от размерности евклидова пространства D :¹¹⁰ $\nu_F = 3/(d+2)$ при $D < 4$ и $\nu_F = 1/2$ при $D > 4$.

Согласно модели СББС, для среднего квадрата расстояния между началом и концом траектории, длина которой составляет N шагов, выполняется соотношение

$$\langle R^2(N) \rangle \sim AN^{2\nu_c},$$

где A — коэффициент, зависящий от размерности решетки и длины траектории блуждания; ν_c — критический показатель в модели СББС.

При имитации броуновского (случайного) блуждания на решетках различных размерностей получены следующие значения критического показателя ν_c : $\nu_c = 0.749$ при $D = 2$; $\nu_c = 0.592$ при $D = 3$; $\nu_c = 0.5$ при $D > 4$.

Несложно заметить, что значения критических показателей ν_F (в теории Флори) и ν_c (в модели СББС) практически совпадают. Отсюда можно предположить,⁷⁶ что асимптотики траектории случайных блужданий без самопересечений и полимерной цепи в термодинамически хорошем растворителе относятся к одному классу универсальности, а сама траектория представляет собой фрактал, самоподобную размерность d_f которого можно определить по формуле

$$\nu_F = \nu_c = \frac{1}{d_f}. \quad (5)$$

Таким образом, проблема принадлежности макромолекулы end-wise-лигнина к фрактальным объектам решается однозначно и является вопросом не топологии ($d_f = 1$), а метрики, т.е. способа распределения мономерных звеньев в пространстве. Из соотношений (4) и (5) вытекает возможность определения фрактальных размерностей полимеров на основе экспериментально доступных параметров, характеризующих тем или иным способом взаимосвязь между сте-

Таблица 9. Значения фрактальных размерностей некоторых лигнинов.⁹⁰

Образец лигнина	Растворитель	$d_f = 3/(a+1)$	$d_f = 1/ b $
Гидротропный лигнин	Диоксан	2.68	—
Диоксанлигнин	Пиридин	2.61	2.78
Лигнин Бьеркмана	—	—	2.70
Сульфатный лигнин	—	—	2.56
Щелочной лигнин	0.1 М буфер	2.27	—
Лигносulfонат	Метанол	1.95	—
	2 М NaCl	2.27	3.0
	0.02 М NaCl	—	1.79

пенью полимеризации N или молекулярной массой M и размером макромолекулы. Согласно Френкелю⁸²

$$\nu_F = \frac{1+a}{3}.$$

В том случае, если выполняется принцип эквивалентности в процессах поступательного и вращательного трения, справедливы известные равенства (1)–(3) между гидродинамическими скейлинговыми индексами. Поэтому фрактальную размерность d_f макромолекул в растворе можно оценить с помощью обычных методов молекулярной гидродинамики.

На основании анализа опубликованных данных о гидродинамических свойствах различных лигнинов (табл. 9) и сопоставления их с фрактальными моделями была выдвинута гипотеза о надмолекулярной структуре лигнинов *in situ* как бесконечной сетке из сшитых между собой фрактальных кластеров.¹¹¹ При выделении лигнинов из растительной ткани происходит деструкция неоднородной фрактальной сетки, фрагменты которой переходят в раствор в виде фрактальных кластеров. Основываясь на гидродинамических характеристиках диоксанлигнинов в растворах, определенных французскими исследователями,¹¹² авторы работы¹¹¹ пришли к выводу о возможности отнесения лигнина к фракталам типа DLA P–C. Фрактальная размерность, вычисленная по скейлинговому соотношению

$$g = CM_w^{3/d-3/2},$$

составила величину 2.439 ± 0.007 , что в первом приближении согласуется с размерностью фрактальных кластеров типа Виттена–Сандера. Однако для других препаратов лигнина (см. табл. 9) наблюдался весьма большой разброс в значениях фрактальных размерностей, связанный, очевидно, с предысторией, особенностями молекулярно-массового распределения исследуемых образцов, а также с выбором растворителя.

Довольно низкие значения фрактальной размерности лигносульфонатов, по мнению авторов работы¹⁰⁶, относятся не к первоначальной структуре природного лигнина, а к модифицированной в результате протекания химических процессов при варке древесины. Высказывались также не лишние основания предположения^{90,106} о том, что в различных структурных элементах клеточной стенки могут быть локализованы лигнины различных классов универсальности, в частности, не исключалась возможность формирования при биосинтезе лигнина «плотных» структур типа Идена с $d_f = d_l = d$. Таким образом, сделать какие-либо однозначные выводы о соответствии структуры этих лигнинов определенным классам фракталов авторам не удалось.

Наиболее надежные, на наш взгляд, данные по фрактальным свойствам лигносульфонатов приведены в работах^{113,114}, в которых исследованы образцы лигнина, полученные в результате сульфитной варки хвойной древесины.

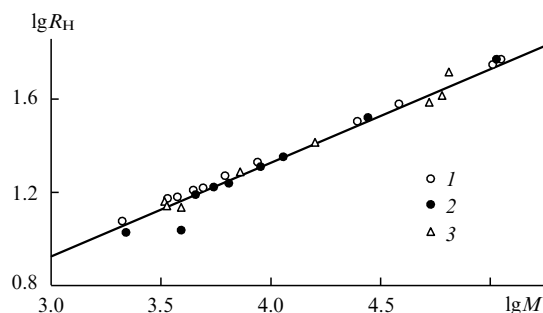


Рис. 6. Зависимость $\lg R_H$ от $\lg M$ для образцов лигнина сосны.¹¹⁶ Образец: 1 — ЛМД в ДМСО, 2 — ДЛ в ДМСО, 3 — ДЛ в диоксане.

Молекулярные массы таких образцов определяли методом неустановившегося равновесия и лазерной корреляционной спектроскопии. Фрактальные размерности, определенные тремя независимыми методами, составили в среднем 2.44 ± 0.18 (см.¹¹⁵).

В исследовании¹¹⁶ рассмотрены скейлинговые и фрактальные свойства макромолекул ЛМД, выделенного из ксилемы сосны. Изучение макромолекулярных свойств ряда фракций этого лигнина в разбавленных растворах ДМСО позволило подтвердить выполнимость основных критериев фрактальности: принципа масштабной инвариантности (в диапазоне молекулярных масс $(0.5-64) \cdot 10^3$) и дробной размерности. Фрактальная структура макромолекулы в этом случае проявляется в закономерностях распределения массы в пространстве в соответствии с выражением (4), что позволяет найти значение фрактальной размерности d_f из графика зависимости $\lg R_H - \lg M$, построенного по экспериментальным данным для каждой фракции лигнина (рис. 6). Для ЛМД величина d_f оказалась равной 2.32. Фрактальные размерности образцов ЛМД, вычисленные по коэффициентам скоростной седиментации и характеристической вязкости, составили 2.32 и 2.40, что дает основание для отнесения их к фрактальным объектам типа DLA P-C.

Аналогичный вывод был сделан при изучении гидродинамических и скейлинговых свойств другого образца ЛМД, выделенного из древесины сосны (см. табл. 4). В этом случае полимер был расфракционирован на 9 фракций в диапазоне молекулярных масс $(1.7-14.6) \cdot 10^3$, для которых установлена выполнимость принципа скейлинга. Результаты исследований молекулярной гидродинамики с помощью различных методов оказались практически одинаковыми; фрактальная размерность составила 2.32 ± 0.02 .

Макромолекулы лигнина Пеппера (ДЛ-1 – ДЛ-4) (табл. 10) также являются типичными фрактальными объектами с дробной размерностью во всех исследованных растворителях — диоксане, ДМФА и ДМСО. Самоподобные свойства наблюдаются в интервале молекулярных масс $(3.0-100) \cdot 10^3$ (рис. 7).

Таким образом, фрактальные размерности малоизмененных лигнинов, выделенных из хвойной древесины, находятся в основном в интервале 2.3–2.8, причем способ выделения лигнина мало влияет на фрактальные свойства образцов. Приведенные в литературе данные свидетельствуют о том, что макромолекулы хвойных лигнинов относятся к универсальному классу фракталов типа DLA P-C.

Численные значения фрактальной размерности d_f характеризуют закономерности роста фрактального кластера, в данном случае закономерности дегидрополимеризации монолигнолов. Особый интерес представляет исследование влияния различных факторов (например степени разветвленности, внутримолекулярной циклизации) на микроструктуру

Таблица 10. Фрактальная размерность (d_f) образцов лигнина, выделенных из различных видов растений (по данным седиментационного и диффузионного анализов и вискозиметрии).^{55, 60, 61, 108, 116, 117}

Образец	Растение	Растворитель	d_f по данным		
			вискозиметрии	седиментационного анализа	диффузионного анализа
ДЛ-1	Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	Диоксан	2.54	—	2.56
ДЛ-2	»	Диоксан	2.36	—	2.32
ЛМД	»	ДМСО	2.40	2.32	2.32
ДЛ-3	»	ДМСО	2.54	—	2.50
ДЛ-4	»	Диоксан	2.42	2.86	2.86
ЛС	Ель (<i>Picea sp.</i>)	Буферный раствор	2.46	—	2.27
ЛМД	Береза (<i>Betula verrucosa</i>)	ДМФА	1.86	1.89	1.89
ДЛ	»	ДМФА	1.91	2.2	1.75
ЛМД	Осина (<i>Populus tremula</i>)	ДМФА	1.85	1.82	1.82
ДЛ	»	ДМФА	2.0	—	1.89
ДЛ	Борщевик (<i>Heracleum sosnovsk.</i>)	ДМФА	1.66	2.3	1.64
ДЛ	Рябина (<i>Sorbus aucuparia</i>)	ДМФА	1.8	1.92	1.85

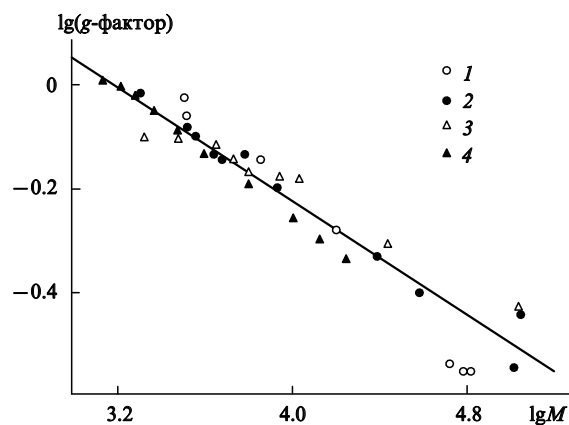


Рис. 7. Зависимость g -фактора разветвленности от молекулярной массы лигнина.¹¹⁶ Образец: 1 — ЛМД, 2 — ДЛ-1, 3 — ДЛ-2, 4 — ДЛ-3 (цифры означают номер фракции).

кластера и установление взаимосвязи между ними и фрактальной размерностью, которая, как известно, является глобальным свойством кластера.

В работе⁵⁵ для моделирования различных вариантов дегидрополимеризации было предложено использовать модифицированную модель[†] роста фрактальных агрегатов

[†] Следует отметить, что аналогичные модели предлагались и ранее,⁷⁸ поскольку базовая концепция Виттена – Сандера отличается чрезвычайной универсальностью и применима для изучения самых разнообразных физических явлений и процессов.

типа DLA P–C. В отличие от классической модели диффузионно-ограниченной агрегации Виттена – Сандера в нее введен параметр P , характеризующий вероятность присоединения мономерной частицы к растущему агрегату при их столкновении. Вероятность присоединения моделирует химическую активность и устанавливает, какой процесс доминирует в необратимом образовании связей: диффузия или химическая реакция. Было показано влияние длины свободного пробега частиц при блуждании на решетке, вероятности P и геометрии пространства на особенности формирования микроструктуры фрактальных макромолекул, построенных по этой модели.

Авторы работы¹¹¹ предположили, что в зависимости от условий можно наблюдать либо образование «фрактального леса», либо отдельного «дерева с кустарником», что отвечает процессу роста разветвленной макромолекулы лигнина в клеточной стенке в узком пространстве между фибриллами целлюлозы. Поскольку рост боковых ветвей ограничен стенками, то образующийся кластер будет обладать существенно меньшей эффективной разветвленностью, чем при неограниченном росте во все стороны. Гидродинамическое поведение такой макромолекулы, особенно при наличии в ней достаточно большого количества циклических фрагментов, будет существенно отличаться от поведения фрактальных макромолекул типа Виттена – Сандера. Возможность образования «кустарника» в рамках фрактальной процедуры роста указывает на то, что наличие так называемой золь-фракции природного лигнина (лигнин Браунса) не может служить аргументом в пользу концепции о сетчатом строении лигнина.

Важным топологическим свойством сетчатых и разветвленных полимеров является наличие внутримолекулярных циклов. Как оказалось, хаотически разветвленные фрактальные кластеры, образующиеся в рамках модифицированной модели диффузионно-ограниченной агрегации, также характеризуются наличием циклических структур. Согласно данным¹¹⁷, процедура подсчета числа внутримолекулярных циклов сводится к подсчету числа частиц n , замыкающих циклы в процессе роста фрактального кластера. На рис. 8 представлена зависимость степени внутримолекулярной циклизации Y от вероятности присоединения частицы к растущему агрегату при некоторых длинах свободного пробега L . Величина Y определяется как отношение числа частиц n , замыкающих циклы, к общему числу частиц N данного кластера. Следует иметь в виду, что значение Y , определяемое таким образом, скорее всего, дает несколько заниженные значения степени циклизации, поскольку присоединение

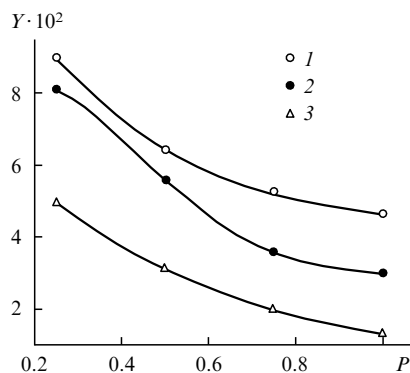


Рис. 8. Зависимость степени циклизации (Y) от вероятности присоединения (P) частицы к растущему кластеру при различных длинах свободного пробега L .¹¹⁷

Значения L : 1 — 1000, 2 — 100, 3 — 5.

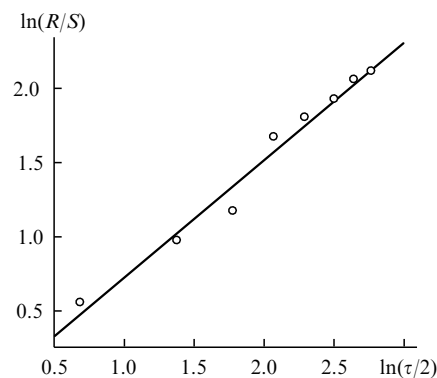


Рис. 9. Накопление внутримолекулярных циклических структур в ходе роста фрактального кластера типа Виттена – Сандера⁶² в рамках уравнения Херста: $R/S = (A\tau)^H$ (R — размах накопленного отклонения от среднего значения, S — стандартное отклонение, равное корню квадратному из дисперсии, τ — временной интервал, A — константа, в данном случае $A = 1/2$).

одной частицы к кластеру может привести к образованию двух или более (для решетки произвольной размерности) циклов. Количество внутримолекулярных циклов зависит от различных факторов — вероятности присоединения P , длины свободного пробега частиц L и размерности решетки. Наименьшее количество циклов будет в кластерах, образовавшихся при $L = 1$ и $P = 1$, т.е. в рамках классической модели DLA P–C.

Следует отметить, что накопление циклических структур в ходе роста фрактального агрегата подчиняется херстовской статистике с R/S -показателем, равным 0.8 (рис. 9). Это означает, что моделирование структуры полимеров методом диффузионно-ограниченной агрегации может дать информацию не только о структуре, но и о динамике фрактальных процессов, о чем пойдет речь в разделе III.3.

В работе¹¹⁸ при изучении структурных особенностей фрактального кластера учитывали механизм поверхностной диффузии мономерных частиц. Показано, что сочетание броуновской и поверхностной диффузии при варьировании длины свободного блуждания позволяет моделировать рост агрегатов различных универсальных классов. Фрактальные свойства кластеров исследовались путем анализа производящей функции (меры) кластера[‡] в рамках мультифрактального подхода.

При изучении физико-химических свойств лигнинов гваяцилсирингильного типа было показано,^{60, 61} что макромолекулы лиственных лигнинов, также как и хвойных, представляют собой структуры с дробной размерностью. Величины d_f макромолекул лиственных лигнинов, найденные различными способами, приведены в табл. 10.

Размерность макромолекулы d_f часто определяют по величине угла наклона прямой $\lg M = f(\lg R_\eta)$, где R_η — гидродинамический радиус, вычисляемый из уравнения

$$[\eta] = \frac{10\pi N_a R_\eta^3}{3M},$$

(N_a — число Авогадро).

В среднем значения фрактальной размерности лиственных лигнинов ($d_f = 1.84–1.98$) существенно меньше, чем хвойных лигнинов ($d_f = 2.3–2.8$). Если значения фракталь-

‡ Производящие функции используются в теории вероятности для моделирования случайных процессов.

Таблица 11. Фрактальная размерность (d_f) макромолекул диоксанлигнинов травянистых растений семейства злаковых по данным седиментационного и диффузионного анализов и вискозиметрии (растворитель — ДМФА).⁶¹

Растение	d_f по данным		
	вискозиметрии	седиментационного анализа	диффузионного анализа
Рожь (<i>Secale sp.</i>)	1.80	1.72	1.50
Овес (<i>Avena sativa</i>)	1.72	1.69	1.69
Ячмень (<i>Hordeum sp.</i>)	1.77	1.64	1.69
Пшеница (<i>Triticum sp.</i>)	1.73	1.64	1.68

ных размерностей хвойных лигнинов¹¹⁶ согласуются со значениями d_f трехмерных фрактальных кластеров, образующихся в рамках модели Виттена–Сандера, то значения d_f лиственных лигнинов близки к значениям фрактальных размерностей кластеров, полученных по моделям СББС.

Лигнины травянистых растений являются наименее изученными. В табл. 11 приведены значения фрактальных размерностей лигнинов однодольных семейства злаковых, определенные по результатам изучения гидродинамических свойств этих лигнинов в разбавленных растворах ДМФА (хороший растворитель).⁶¹ Значения d_f диоксанлигнинов, выделенных из стеблей злаков, находятся в интервале 1.5–1.8. Судя по этим данным макромолекулы травянистых и лиственных лигнинов следует относить к разным универсальным классам (по общепринятой в химии лигнина хемотаксономической классификации указанные лигнины относятся к одному и тому же типу гваяцилсирингильных лигнинов).

Из анализа макромолекулярных свойств лигнинов березы и осины следует, что они имеют звездообразную структуру макромолекул. Моделирование роста полидисперсных полимерных звезд с линейными ветвями в рамках модели СББС показало,⁶² что одноцентровые звездообразные три- и тетрафункциональные макромолекулы образуют непротекаемые гауссовы клубки с параметрами Марка–Куна–Хаувинка (a , b , c), близкими к 0.5, и фрактальной размерностью ~ 2 (2.02–2.04). Следует отметить, что эти значения не совпадают со значениями, полученными в рамках модели СББС для линейных цепей ($a = 0.78$, $d_f = 1.67$). Хотя результаты теоретического моделирования звездообразных полимеров остаются дискуссионными, тем не менее они логично согласуются с известным утверждением,^{63, 64} что параметр a Марка–Куна–Хаувинка (а следовательно, и d_f) этих полимеров не зависит от качества растворителя. Поскольку значения d_f изученных лиственных лигнинов незначительно отличаются от величины 2.0, которая была найдена для кластеров, образующихся по модели «решеточных зверей», то для окончательного установления фрактальной структуры макромолекул гваяцилсирингильных лигнинов необходимо продолжение исследований.

Дальнейший прогресс в решении проблемы фрактальной структуры лигнина связан, по-видимому, с оценкой фрактонной размерности d_s , характеризующей связность, т.е. непосредственно топологическую структуру макромолекулы.^{71, 72} Определение фрактонной размерности базируется на изучении спектров собственных колебаний фракталов. При исследовании волновых явлений во фрактальных материалах было введено понятие фрактонов⁹⁵ — локализованных колебательных состояний на фракталах. Функция, описывающая

плотность распределения фрактонов по частотам, имеет степенной вид,⁷² поскольку для фрактальных объектов соблюдается принцип скейлинга. Показатель степени определяется фрактонной (спектральной) размерностью, которая играет роль размерности пространства в низкочастотной асимптотике плотности колебательных состояний.

С помощью теории фрактонов можно определить колебательный спектр фрактального объекта и оценить его фрактонную размерность. Свойства фрактонов можно изучать только в области фрактального поведения реальных материалов. Для полимеров характерные размеры не превышают длину световой волны видимого диапазона. Поэтому основными спектральными методами изучения фрактонов являются методы комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния нейтронов. Однако эти методы пока не нашли широкого применения в исследовании полимеров. В настоящее время определены фрактонные размерности лишь для протеинов,⁷¹ полиметилметакрилата¹¹⁹ и эпокси-полимеров.¹²⁰ Следует отметить, что и теоретические, и экспериментальные методы определения фрактонной размерности находятся в начальной стадии развития.^{104, 121} По-видимому, этим объясняется противоречивость получаемых результатов.⁷¹ Что касается лигнинов, то для них исследования фрактонных спектров еще не проводились, однако, учитывая сложность топологической структуры лигнинов, необходимость таких исследований не вызывает сомнений.

3. Фрактальные свойства процесса биосинтеза лигнина

Продолжая обсуждение фрактальных свойств лигнинов, нужно отметить, что результаты исследований, о которых шла речь выше, основаны на представлениях о лигнинах как о фрактальных объектах, возникающих в тех или иных процессах агрегации. Однако за последние годы понятие о фракталах существенно расширилось. Оказалось, что можно говорить о фрактальной структуре не только объектов, но и процессов.^{122, 123} Установлено, что многие химические системы можно представить в виде сложных динамических систем конечной размерности с хаотическим поведением.^{124–126} Математическим образом динамического (детерминированного) хаоса является так называемый странный аттрактор, «визитной карточкой» которого служит фрактальная структура его траекторий в фазовом пространстве.^{127–130}

В химии наиболее известным примером сложной системы, в которой имеют место все мыслимые типы сложного динамического поведения, является система Белоусова–Жаботинского.^{68, 131} При изучении реакции Белоусова–Жаботинского были открыты разнообразные явления хаоса и самоорганизации с образованием периодических пространственно-временных структур.

Явления динамической самоорганизации были обнаружены при исследовании процесса ферментативной дегидрогенизационной полимеризации монолигнолов в ходе проведения биосинтеза лигнина *in vitro*.^{132, 133} В работе¹³⁴ показано образование пространственно-временных диссипативных структур при проведении реакции дегидрополимеризации монолигнола в условиях его одномерной диффузии.

Хаотические и периодические колебания интенсивности хемилюминесценции были зафиксированы^{135, 136} при исследовании процессов окисления лигнинов в щелочных средах.

В работе⁶⁵ сделана первая попытка исследования динамики дегидрополимеризации мономерных предшественников лигнина на примере феруловой кислоты и показана возможность реализации динамического режима типа странного аттрактора. Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью редокс-метода в «двумерном» варианте биосинтеза лигнина *in vitro*. Значения окислительно-восстанови-

тельного потенциала определяли по соотношению окисленных и восстановленных форм субстрата и инициатора полимеризации. Такой метод регистрации окислительно-восстановительных потенциалов был использован ранее при изучении химических превращений восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (NADH), аскорбиновой кислоты и других соединений.¹³⁷ Следует отметить, что окислительно-восстановительный метод не обладает чувствительностью по отношению к какому-либо из химических соединений, участвующих в реакции. Тем не менее он позволяет получить функцию состояния реакционной системы, которая непосредственно связана с концентрациями реагентов. При этом динамика дегидрогенизационной системы, эволюционирующей во времени, наблюдается как временной ряд окислительно-восстановительных потенциалов, который создает базу данных для анализа и идентификации динамического поведения системы с помощью методов нелинейной динамики.

Таким образом, получив хронологически упорядоченную серию окислительно-восстановительных потенциалов, можно установить характерные особенности динамики процесса, выявить наличие или отсутствие нетривиальных явлений (эффект нарушения симметрии, корреляции на макроскопических масштабах и др.), что является указанием на протекание процессов динамической самоорганизации.

Формирование хаотических режимов дегидрополимеризации наблюдали при исследовании динамики системы кониферилловый спирт – пероксид водорода – пероксидаза хрена.⁶⁶ При этом для идентификации динамических режимов, которые реализуются при биосинтезе лигнина *in vitro*, была использована методология анализа временных рядов, основанная на концепции детерминированного хаоса.^{68–69} В основе этой концепции лежат методы нелинейной динамики неравновесных систем и теория фрактальных множеств.^{68,75} Установлено, что хаотические колебания могут различаться по своим свойствам, и это однозначно приводит к различию структуры и свойств соответствующих аттракторов.¹²²

Исследование динамики полимеризации мономерных предшественников лигнина проводили в несколько этапов. На первом этапе осуществляли построение геометрического образа (аттрактора) процесса в многомерных фазовых пространствах, затем проводили анализ многомерных псевдофазовых траекторий с определением границ области скейлинга и скейлинговых индексов (размерностей) и анализ топологии аттрактора с оценкой его корреляционной размерности, после чего определяли размерность пространства вложения. Как показали исследования^{66,67}, для временных зависимостей окислительно-восстановительных потенциалов в ходе процесса полимеризации монолигнолов гваяцильного типа выполняются все основные критерии детерминированного хаоса, а именно критерий «сплошного спектра», скейлинг и дробная размерность фазовых траекторий.

Критерий «сплошного спектра» (спектр быстрого преобразования Фурье, БПФ) противопоставляет хаотические процессы периодическим, поскольку первым соответствует сплошной спектр БПФ, а вторым — дискретный.

Критерий дробной размерности фазовых траекторий позволяет отличить детерминированный хаос от хаоса бесструктурного. Известно,¹³⁸ что процесс, сопровождающийся динамической самоорганизацией, имеет размерность фазовых траекторий строго меньше двух (для двумерного случая) и строго меньше трех (в трехмерном пространстве). Это связано с сокращением фазового пространства. Можно утверждать, что процесс полимеризации монолигнолов демонстрирует упорядоченное (структурированное) динамическое поведение. Бесструктурный хаос характеризуется распределением типа «всюду плотно», поэтому размерность

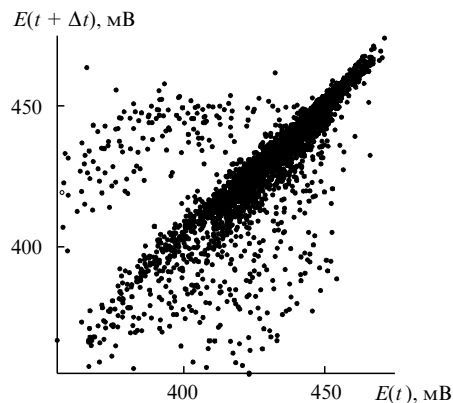


Рис. 10. Псевдофазовый портрет динамики ферментативной полимеризации конифериллового спирта в системе пероксидаза хрена – пероксид водорода.

$E(t)$ и $E(t + \Delta t)$ — значения окислительно-восстановительного потенциала в моменты времени t и $t + \Delta t$ соответственно.

фазовых траекторий совпадает с размерностью пространства вложения.

Следующим этапом исследований процесса полимеризации конифериллового спирта была количественная характеристика фазовых траекторий процесса, которые строят, как правило, по методу временных задержек Паккарда.¹³⁹ На рис. 10 представлен построенный по этому методу двумерный псевдофазовый портрет динамики ферментативной полимеризации конифериллового спирта в системе пероксидаза хрена – пероксид водорода.

Для оценки закономерностей распределения точек, лежащих на фазовых траекториях в пространстве (точечные множества, поскольку траектория представляет собой совокупность N точек), а также для установления сходимости траектории к некоторому аттрактору $C(r)$ была использована интегральная корреляционная функция Хевисайда¹⁴⁰

$$C(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \Theta(r - |x_i - x_j|), \quad (6)$$

где N — число точек траектории; $\Theta(r)$ — функция Хевисайда; r — заданное расстояние, на котором ведется подсчет точек; x_i — точка фазовой траектории с координатами $(h(x), h(x + \Delta x), h(x + 2\Delta x), \dots, h(x + (D - 1)\Delta x))$; $|x_i - x_j|$ — расстояние от i -той точки до j -той точки. Функция $\Theta(r) = 1$, если $r > 0$, и $\Theta(r) = 0$, если $r \leq 0$.

Оказалось, что функция Хевисайда является инвариантной мерой для изучаемых систем, так как в этом случае соблюдается принцип скейлинга. Корреляционную размерность аттрактора d определяли из уравнения $\lg C(r) = d \lg r$ (см. работу¹⁴¹). Для процесса полимеризации конифериллового спирта показатель d оказался равным 1.93 (для другого мономерного предшественника — феруловой кислоты — $d = 1.7 - 1.8$). Поскольку все критерии детерминированного хаоса выполняются, то был сделан вывод, что динамическое поведение систем кониферилловый спирт – пероксид водорода – пероксидаза и феруловая кислота – пероксид водорода – пероксидаза характеризуется определенным внутренним порядком — структурой с фрактальными свойствами. Последнее, по мнению авторов работ^{66,67}, указывает на то, что временная эволюция исследуемых химических систем при выбранных условиях представляет собой устойчивое динамическое состояние системы, называемое странным аттрактором.

Следует отметить, что между характеристиками аттрактора дегидрогенизационной системы и топологической структурой макромолекул образующегося продукта реакции (дегидрополимера) существует определенная взаимосвязь. Так, оказалось, что скейлинговые индексы Марка–Куна–Хаувинка, вычисленные по динамическим данным, неплохо согласуются с результатами гидродинамических исследований.¹⁴² В частности, значения параметра a для феруловой кислоты и каниферилового спирта находятся в диапазоне $0.17 < a < 0.38$. Указанные значения скейлинговых индексов являются обычными для макромолекул биосинтетических аналогов хвойных лигнинов и отвечают фрактальным клас-терам типа Виттена–Сандера.

В работе¹⁴³ для исследования динамических закономерностей биосинтеза лигнина был использован другой подход, основанный на теории самоорганизованной критичности.¹⁴⁴ Известно, что система, функционирующая в режиме самоорганизованной критичности, генерирует так называемые фликкер-шумовые колебания. Главной особенностью систем с фликкер-шумом является то, что их спектр мощности описывается зависимостью¹⁴⁵

$$A(f) \sim \frac{1}{f^v},$$

где A — спектральная плотность автокоррелятора динамической переменной, f — частота, v — показатель степени. Спектр мощности ($1/f$ -спектр) есть функция, показывающая, каким образом распределяется энергия по частотам.

Было показано,¹⁴³ что при моделировании процесса полимеризации каниферилового спирта соблюдается характерная для фликкер-шума зависимость (рис. 11), при этом $v = 0.8$ (для типичного фликкер-шума обычной является величина $v = 0.8 - 1.3$, см. работу¹⁴⁶).

Еще одной особенностью системы, функционирующей в режиме самоорганизованной критичности, является генерация временных фракталов. На рис. 12 представлена зависимость продолжительности «ламинарной» фазы (Δt — промежуток времени между флуктуациями с номерами $n-1$ и n) процесса дегидрополимеризации каниферилового спирта в системе перексид водорода–пероксида хрена от функции хронологически упорядоченных флуктуаций окислительно-восстановительных потенциалов. Математический анализ этой зависимости позволил сделать вывод, что флуктуации окислительно-восстановительных потенциалов взаимно скоррелированы по времени, т.е. в данном случае существует

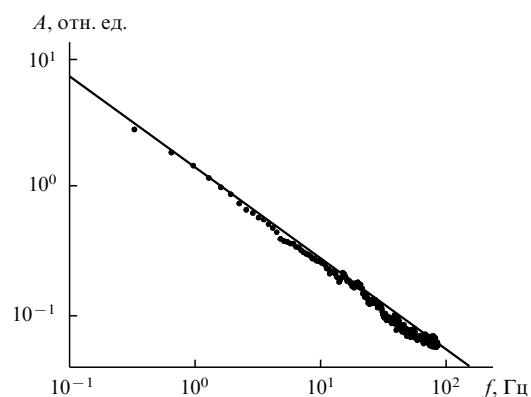


Рис. 11. Спектр мощности ($1/f$ -спектр) колебаний окислительно-восстановительного потенциала в процессе биосинтеза лигнина *in vitro* в системе канифериловый спирт–перексид водорода–пероксида хрена.¹⁴³

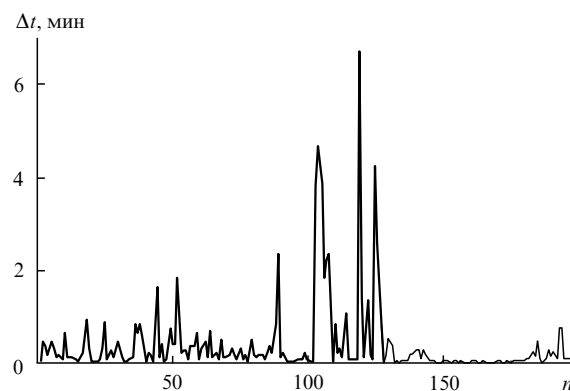


Рис. 12. Продолжительность «ламинарной» фазы (Δt) процесса дегидрополимеризации каниферилового спирта как функция хронологически упорядоченных флуктуаций окислительно-восстановительных потенциалов (n — порядковый номер флуктуации).

упорядоченная временная структура фрактального типа. Последнее было подтверждено выявлением масштабной инвариантности и дробной величиной размерности псевдофазовых портретов динамики процесса. Это доказывает, что концепция самоорганизованной критичности адекватно описывает динамику процесса генерация–рекомбинация феноксильных радикалов, приводящего к образованию макромолекул биосинтетического лигнина.

Тимашевым с соавт.¹⁴⁷ были проведены теоретические исследования процесса образования и рекомбинации радикалов. Было показано, что в стационарной стадии процесса количество свободных радикалов флуктуирует относительно некоторой постоянной величины. Фурье-спектр рассматриваемого временного ряда количества радикалов имеет фликкер-шумовую характеристику, следовательно динамика процесса вписывается в концепцию самоорганизованной критичности. Оценки полной размерности аттрактора биосинтеза лигнина *in vitro* по теории детерминированного хаоса и по теории самоорганизованной критичности заметно различаются (табл. 12), что указывает на необходимость продолжения исследований динамики процесса биосинтеза лигнина.

Таблица 12. Характеристики хаотического аттрактора биосинтеза лигнина *in vitro*.

Размерность объемлющего пространства	Корреляционная размерность d	
	ТДХ ^a	СОК ^b
2	1.9	1.8
3	2.8	1.9
∞	3.2	2.5

^a Расчет проводили по теории детерминированного хаоса (ТДХ).⁶⁶

^b Расчет проводили по теории самоорганизованной критичности (СОК).¹⁴³

Наличие фрактальной структуры у процессов полимеризации монолигнолов подтверждается также определением показателя H в уравнении Херста (см. подпись к рис. 9), который является статистической характеристикой структуры и вычисляется по уравнению

$$\frac{R}{S} = \left(\frac{\tau}{2}\right)^H.$$

Таблица 13. Параметры уравнения Херста для процессов, связанных с биосинтезом лигнина.

Объект исследования	Интервал значений H	Среднее значение H	Стандартное отклонение	A	Ссылки
Биосинтез лигнина <i>in vitro</i> ^a	0.67–0.96	0.85	—	0.88	66
Биосинтез лигнина <i>in vitro</i> ^b	—	0.87	0.01	—	66
Динамика лигнификации клеточной оболочки	0.63–0.95	0.9	0.2	0.9	142, 148
Динамика изменения k_X от M для фракций образцов ДЛ и ЛМД	—	0.79	0.05	–0.08	45
Динамика изменения k_X от M для фракций образцов дегидрополимера	—	0.82	0.07	0.01	45
Динамика накопления внутримолекулярных циклов в фрактальных кластерах	—	0.85	0.14	–0.08	75
Годичные кольца ели	0.56–0.94	0.79	0.08	—	55
Случайные процессы	—	0.5	0.01	1–1.5	75

^a Мономер — феруловая кислота. ^b Мономер — кониферилловый спирт.

Анализ параметров уравнения Херста (табл. 13) подтверждает, что процессы, связанные с биосинтезом лигнина, обладают фрактальной структурой.[§]

IV. Надмолекулярная структура лигнина

Надмолекулярная структура полимеров, как известно, характеризует взаимное расположение макроцепей и их агрегатов. Количественными характеристиками ее служат размер и форма агрегатов, степень упорядоченности, обусловленная уровнем межмолекулярного взаимодействия. Основными методами исследования надмолекулярной структуры являются рентгеноструктурный анализ, электронография и электронная микроскопия.

Работ, посвященных исследованию надмолекулярной структуры лигнинов, чрезвычайно мало. Очевидно, это связано с тем, что для лигнинов как аморфных полимеров характерно отсутствие упорядоченных надмолекулярных структур типа кристаллитов, сферолитов и др. Другая причина — низкая эффективность классических структурных методов при исследовании аморфных объектов.

Метод широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей применительно к аморфным полимерам малоинформативен. Только в особо благоприятных условиях удастся выявить дифракционные эффекты, обусловленные химической периодичностью цепи и взаимной ориентацией цепей. Поскольку лигнин относится к биополимерам с нерегулярной химической структурой с большим набором различных первичных микроструктурных элементов и достаточно сложной топологической структурой, то вполне логично, что картина рассеяния рентгеновских лучей лигнинами (вне зависимости от предыстории образцов) должна представлять собой аморфное гало. Действительно, такой результат был получен при исследовании лигнина молотой древесины ели методом рассеяния рентгеновских лучей.¹⁴⁹ Тем неожиданнее оказались результаты, полученные Пилипчуком и соавт.,¹⁵⁰ которые исследовали лигнин молотой древесины методом электронографии. Они использовали 2%-ные растворы лигнина в диоксане и ацетоне и следили за изменениями, происходящими с растворами и пленками в процессе упаривания растворителей. После 20 ч упаривания диоксанового раствора на образовавшейся пленке лигнина авторы наблюдали специфические узоры, характерные для поликристаллических веществ. Дальнейшие исследования подтвердили наличие

упорядоченности в структуре пленок, полученных из диоксанового раствора, которые давали электронограммы, типичные для кристаллических веществ, характеризующихся дальним порядком. Электроно-микроскопические снимки пленок выявили наличие симметричных агрегатов, состоящих в основном из сферических частиц практически одинакового размера. Можно предположить, что в ходе формирования диоксановых пленок в условиях опыта происходят процессы динамической самоорганизации с образованием упорядоченных диссипативных структур. Однако для подтверждения этих результатов необходимо проведение новых исследований. В отличие от пленок, полученных из диоксанового раствора, пленки, полученные из ацетонового раствора, оказались полностью аморфными.

Большинство исследователей для изучения надмолекулярной структуры лигнина использовали различные варианты электронной микроскопии. Целью ряда работ являлось выявление отдельных макромолекул на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии. По данным Фенгеля с соавт.² лигнин молотой древесины ели и этаноллигнин образуют сферические частицы (глобулы диаметром от 10 до 100 нм), причем техника подготовки препаратов не влияет на форму частиц. Не исключено, что наименьшие из видимых частиц представляли собой одиночные макромолекулы, однако ими могли быть и агрегаты, так как известна склонность глобул к образованию ассоциатов.

При исследовании лигносульфонатов были обнаружены глобулярные структуры диаметром от 20 до 50 нм и агрегаты большего размера неправильной формы. В отличие от лигносульфонатов сульфатный лигнин сосны образует частицы существенно меньшего размера.² Однако в работе¹⁵¹ было обнаружено образование значительно более крупных глобулярных частиц сульфатного лигнина размером 40–100 нм. Учитывая молекулярную массу данного образца лигнина, не превышающую $1 \cdot 10^4$, можно предположить, что этими частицами являются агрегаты из нескольких макромолекул. Найдено, что в присутствии электролитов сульфатный лигнин коагулирует с образованием крупных агрегатов неправильной формы. Очевидно, что для наблюдения отдельных макромолекул с помощью электронной микроскопии необходима отработка новых, более строгих методов приготовления препаратов. В этой связи следует отметить работу¹⁵², в которой для решения данной задачи предлагается использовать приемы распыления в вакууме сильно разбавленных растворов полимеров в смесях растворителя и осадителя.

Другая группа работ относится к изучению надмолекулярной организации лигнинов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Андерсон с соавт.¹⁵³ при

§ Системы с детерминированным хаосом, т.е. системы, в которых имеется фрактальная упорядоченность, характеризуются значениями $0.5 < H < 1$. Для случайных процессов величина показателя Херста H равна 0.5.

исследовании ЛМД ели после выпаривания ДМСО обнаружил сферические домены размером от 0.5 до нескольких микрометров. Необходимо отметить, что морфология лигниновых пленок зависит от целого ряда факторов: присутствия углеводов, природы растворителя и подложки. Если исследуемую пленку получать диспергированием диоксанового раствора лигнина в водном растворе гемицеллюлоз, то после выпаривания растворителя и удаления из пленки гемицеллюлоз сферические домены не обнаруживались. При изучении биосинтетического лигнина,¹⁵⁴ полученного end-wise-методом на основе феруловой кислоты ($M_w = 3 \cdot 10^4$), наблюдали сферические частицы размером 3–5 мкм. При исследовании динамики образования надмолекулярных частиц в процессе полимеризации кониферилового спирта, феруловой кислоты, эвгенола и изовэгнола показано,¹⁵⁵ что рост макромолекул дегидрополимера происходит через стадию формирования промежуточных надмолекулярных частиц размером от 0.2 до 1.45 мкм. В присутствии гемицеллюлоз размер таких частиц не превышает 0.3 мкм.

Структура лигнинов в масштабном интервале 0.1–10 мкм определяется в основном экзогенными факторами, в том числе температурой и термодинамическим качеством растворителя, из которого формируется пленка. Так, в работе¹⁵⁶ показано, что в условиях выпаривания хорошего растворителя в пленках диоксанлигнина сосны образуются глобулярные структуры двух типов. Диаметр частиц одного типа не превышает 1 мкм, а другого — ~5 мкм. При выпаривании плохого растворителя рыхлое расположение частиц, характерное для первого случая, меняется на довольно плотную упаковку полимера со структурой, неразличимой методом СЭМ. При механическом растяжении образца, пластифицированного хорошим растворителем, происходит образование псевдофибрилл, представляющих собой агрегаты вытянутых в направлении вытяжки глобул. Аналогичный эффект формирования агрегатов удлиненной формы из первичных глобул полимера (полиэфиракрилата) и процесс их подстраивания друг под друга описаны в работах^{157,158}.

В работах^{159–161} изучали надмолекулярную структуру двух типов дегидрополимеров на основе кониферилового спирта, синтезированных ферментативным и фотохимическим способами. Полимер, полученный традиционным способом с использованием пероксидазы, представляет собой, как показано методом растровой туннельной микроскопии, практически идеальные глобулярные микрочастицы с достаточно узким распределением по размерам с максимумом в области около 500 нм. Глобулярные надмолекулярные частицы имеют тенденцию к формированию регулярных макроструктур треугольной, шестиугольной или спиралевидной формы. По-видимому, геометрия макроструктур определяется природой подложки. Наиболее совершенные структуры формировались на поверхности графита. При синтезе дегидрополимера фотохимическим способом также образуются глобулярные надмолекулярные микрочастицы. Однако в этом случае формирование упорядоченных агрегатов (вне зависимости от вида подложки) не происходит.

Авторы работ^{162–164} исследовали надмолекулярную структуру природного лигнина, т.е. лигнина клеточных оболочек ксилемы древесных растений. Наиболее весомые результаты по изучению структурной организации природного лигнина были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с методом лигнинных скелетов. Было установлено,¹⁶² что лигнин вторичной клеточной стенки имеет рыхлую сетчатоподобную структуру, образованную глобулярными частицами, собранными в агрегаты различной формы и размеров. В центральном слое средний размер надмолекулярных агрегатов равен 38 нм. В наружных слоях вторичной клеточной стенки лигнин присутствует в виде продолговатых частиц шириной ~45 нм,

располагающихся перпендикулярно оси клетки. В первичной оболочке трахеид сосновой древесины лигнин находится в виде плотной мелкогранулированной массы,¹⁶³ тогда как лигнин центрального слоя состоит из удлиненных частиц, ориентированных в направлении микрофибрилл целлюлозы. Результаты исследований позволили высказать предположение о возможности образования в клеточных стенках лигнина с упорядоченной структурой, что связано с формированием в процессе биосинтеза лигнина различных надмолекулярных структур, включая фибриллоподобные частицы, ламеллы и глобулярные структуры.

Богомолов с соавт.¹⁶⁴ изучал надмолекулярные структуры, образовавшиеся в лигнинных скелетах древесины сосны до и после частичной делигнификации. В результате исследований было выявлено наличие в древесине: 1) бесструктурного лигнина во всех морфологических элементах клеточной стенки и межклетниках; 2) ламеллярного лигнина в первичной оболочке, межклетниках и внутренних слоях, выстилающих полость трахеиды; 3) продолговатых частиц типа тяжелой во вторичной оболочке. Авторами было отмечено различное поведение указанных надмолекулярных структур при щелочной делигнификации. Другие исследователи, напротив, полагают,^{2,165} что весь лигнин в древесине является аморфным и неструктурированным, а форма частиц лигнина определяется формой тех пространств между микрофибриллами целлюлозы, которые заполняются при лигнификации растительных клеток.

Противоречивость полученных результатов может быть обусловлена особенностями методов получения лигнинных скелетов. Как правило, для этого используют гидролиз древесины различными кислотами (серной, соляной, фтористоводородной), причем длительность кислотной обработки с целью растворения целлюлозы и гемицеллюлоз достигает 3–4 мес. В процессе обработки концентрацию кислоты постепенно повышают, доводя ее на заключительных стадиях до 70–80%. Высокая концентрация кислоты, по мнению ряда исследователей,^{2,7,12} может привести к модификации нативной структуры лигнина.

Одним из перспективных методов получения лигнинных препаратов является метод периодатного окисления,¹⁶⁶ основанный на способности солей иодной кислоты избирательно окислять и растворять полисахаридные компоненты клеточных оболочек. Преимуществами периодатного метода получения лигнинных скелетов являются мягкие условия обработки (нейтральный pH, низкая концентрация реагента (0.08 М), сравнительная кратковременность процесса (7 сут)), что позволяет ограничить нежелательные изменения структурной организации исходного лигнина.

С помощью данного метода была подтверждена⁵⁵ глобулярная морфология лигнина центрального слоя вторичной клеточной стенки трахеиды сосновой древесины. Вместе с тем во внешних слоях клеточной оболочки было обнаружено значительное количество удлиненных и фибриллоподобных надмолекулярных структур. Было найдено, что глобулярный лигнин центрального слоя, в отличие от других форм, легко растворяется в уксусной кислоте после криохимической обработки растительного материала, однако остаются неясными причины различий в поведении этих лигнинов: связаны ли они со структурной неоднородностью или с неодинаковой доступностью разных слоев клеточной оболочки.

Многие исследователи отмечают явно неупорядоченный характер надмолекулярной организации и распределения лигнина во всех слоях клеточной стенки, включая межклеточный слой — срединную пластинку. Это обстоятельство вызывает необходимость поиска более широкого круга физико-химических методов исследования лигнина. В работе¹⁶⁷ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показано наличие определенного порядка в расположе-

нии цепей макромолекул лигнина в клеточных оболочках древесины ели. Методом спектроскопии ЭПР обнаружена анизотропия парамагнитных свойств природного лигнина ели,¹⁶⁸ свидетельствующая о преимущественной ориентации макроцепей лигнина в направлении оси растительной клетки. При изучении структурной организации растительной ткани методом рассеяния γ -фотонов¹⁶⁹ найдено наличие фрактального порядка в упаковке полимерных цепей как целлюлозы, так и лигнина.

Одним из новых методов исследования надмолекулярной структуры полимеров является безразрушающая диагностика топологического строения полимеров, основанная на термомеханическом анализе.^{170, 171} На основании данных, полученных при изучении гидролизных лигнинов, авторы работы¹⁷² сделали вывод о наличии в лигнинах аморфно-кристаллических надмолекулярных структур, в которых аморфные блоки имеют псевдосетчатую структуру с узлами разветвлений физической природы, причем роль таких узлов выполняют кристаллиты. Результаты исследования свидетельствуют о том, что степень кристалличности определяется предисторией препаратов лигнина.

В работе¹⁷³ для изучения надмолекулярной структуры лигнина было предложено использовать метод, представляющий собой комбинацию электронной микроскопии и денситометрического анализа микрофотографий лигниновых скелетов трахеид древесины сосны. Математическая обработка денситограмм выявила определенную упорядоченность в распределении лигнина в радиальном направлении древесной клетки, которая характеризовалась фрактальной размерностью самоподобия 1.5.⁵⁵ Более поздние исследования¹³³ указывают на то, что эта величина является несколько заниженной. Дальнейшее развитие этот метод получил в работах^{142, 148}, в которых для анализа электронно-микроскопических изображений были использованы методы нелинейной динамики, фрактальной геометрии и синергетики. Была предложена следующая процедура анализа электронно-микроскопических изображений лигниновых полимеров. Во-первых, строили так называемые пространственные ряды, характеризующие концентрацию лигнина в радиальном и тангенциальном направлениях растительной клетки, а затем методом Паккарда получали псевдофазовые портреты. Во-вторых, вычисляли интегральные корреляционные функции. В-третьих, находили размерности псевдофазовых траекторий в пространствах различной размерности. Реализация данного алгоритма позволяет отличить хаотическую структурную организацию полимера от упорядоченной, а также установить параметры порядка, если система оказывается упорядоченной.

В результате исследований установлено, что корреляционная функция $C(r)$ анализируемых электронно-микроскопических изображений лигниновых полимеров является инвариантной мерой, при этом функция распределения множества точек в псевдофазовом пространстве, отражающая взаимное расположение надмолекулярных микрочастиц во вторичной клеточной стенке, носит степенной характер $C(r) \sim r^d$ (d — дробное число, $2 < d < 3$). Это означает, по мнению авторов,¹⁴⁸ что надмолекулярная организация лигнина клеточных оболочек характеризуется как масштабно-инвариантная, т.е. природный лигнин на масштабе 0.01–10 мкм имеет упорядоченную структуру.

В табл. 14 приведены некоторые параметры порядка надмолекулярной структуры лигнина: фрактальные (корреляционные) размерности d и показатели Херста H . Аналогичная упорядоченность фрактального типа установлена для надмолекулярной структуры ряда полиамидных кислот и полиамидов,^{71, 174} фрактальная размерность которых варьирует в интервале значений 1.70–1.91 в зависимости от термической предистории образцов.

Таблица 14. Параметры упорядоченности лигнина клеточных оболочек древесины сосны и тополя.¹⁴⁸

Растение	Образец	Показатель Херста H	Корреляционная размерность d при	
			$D = 2$	$D = \infty$
Сосна (<i>Pinus silvestris</i>)	Трахеида ксилемы	0.88	1.85	5.17
	Трахеида ксилемы после сульфатной варки	0.90	1.90	5.05
Тополь (<i>Populus nigra</i>)	Волокно либроформы ксилемы	0.74	1.75	—

Результаты изучения надмолекулярной структуры лигнина свидетельствуют о том, что при лигнификации клеточных оболочек происходят процессы динамической самоорганизации, которые и приводят к возникновению самоорганизованной структуры фрактального типа. Следует также отметить, что по результатам количественного анализа микрофотографий клеточных оболочек обнаружена степенная зависимость функции распределения числа надмолекулярных элементов по размерам $N(r) \sim r^{-n}$, характерная для систем с самоорганизованной критичностью.

Одной из актуальных проблем химии древесины является количественная характеристика структурных изменений лигнина клеточных оболочек в процессе получения целлюлозы. Изучение структуры лигнина древесины сосны на различных стадиях делигнификации проведено в работе¹⁴². Было установлено, что параметры порядка надмолекулярной структуры лигнина до и после сульфатной варки остаются практически неизменными, что свидетельствует о сохранении в ходе делигнификации структурной организации лигнина как фрактального объекта. В то же время наблюдались определенные изменения размеров надмолекулярных частиц в зависимости от степени делигнификации древесины. Эти результаты показывают, что химические процессы, протекающие при сульфатной варке древесины, не связаны с какими-либо нелинейными процессами самоорганизации.

V. Заключение

Несмотря на то, что в химии лигнинов накоплен значительный экспериментальный материал, проблема структурной организации этого природного биополимера остается актуальной и до настоящего времени. Для установления особенностей топологической структуры макромолекул лигнина используют традиционные методы, применяемые в химии полимеров, которые основаны на изучении конформационных характеристик макромолекул методами молекулярной гидродинамики — капиллярной вискозиметрии, скоростной седиментации и поступательной диффузии. Однако, как показывает анализ опубликованных работ, задача определения топологической структуры природного лигнина в рамках традиционных подходов остается нерешенной.

В последние годы был предложен новый системный подход к изучению строения лигнина, позволяющий создать теоретическую основу для дальнейших исследований не только топологической, но также химической и надмолекулярной структур. Стратегия данного подхода заключается в выявлении генезиса детерминированного хаоса и установлении количественных критериев порядка, возникающего на различных уровнях структурной организации лигнина в результате самоорганизации при протекании процесса био-

синтеза лигнина. Эти экспериментальные и теоретические исследования базируются на современных концепциях синергетики, нелинейной динамики и теории фракталов.

Полученные таким путем экспериментальные данные о конформационных и фрактальных свойствах макромолекул природных лигнинов не согласуются с существующими представлениями об их сетчатой структуре. Исследования топологической и надмолекулярной структуры природных лигнинов различного таксономического происхождения — хвойных, лиственных и травянистых растений — показали, что макромолекулы гваяцильных (хвойных) лигнинов являются хаотически разветвленными фрактальными структурами с параметрами, отвечающими универсальному классу фракталов Виттена — Сандера, а макромолекулы гваяцилсирингильных (лиственных) лигнинов представляют собой звездообразные структуры, скейлинговые параметры которых определяются линейной топологией ветвей. В результате была предложена новая концепция о поливариантности топологической структуры лигнинов. Установлено, что топологическая структура лигнина зависит от функциональности мономерных предшественников, условий полимеризации и динамической самоорганизации.

Найдено, что фрактальные свойства лигнина и на топологическом, и на надмолекулярном уровнях обусловлены явлениями нелинейной самоорганизации и связаны с динамическим режимом типа странный аттрактор. При реконструкции хаотических аттракторов методами нелинейной динамики неравновесных систем в рамках химической синергетики получены данные о размерности процесса ферментативной полимеризации основных монолигнолов гваяцильного типа.

Разработаны новые методы исследования надмолекулярной структуры лигнина. Получены количественные характеристики структурных изменений лигнина клеточных оболочек растительных тканей в процессе получения целлюлозы.

Авторы благодарят Л.С.Кочеву за активное участие в подготовке обзора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-96402).

Литература

1. K.Sarkanen, C.Ludwig. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reaction*. Wiley-Interscience, New York, 1971
2. D.Fengel, G.Wegener. *Wood (Chemistry, Ultrastructure, Reaction)*. Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1984
3. Г.Н.Кононов. *Химия древесины и ее основных компонентов*. Изд-во МГУ, Москва, 1999
4. N.G.Lewis, L.B.Davin. *Comprehensive Natural Products Chemistry*. Vol. 3. Elsevier, New York, 1999
5. D.R.Gang, M.A.Costa, M.Fujita, A.T.Dinkova-Kostova, H.B.Wang, V.Burlat, W.Martin, S.Sarkanen, L.B.Davin, N.G.Lewis. *Chem. Biol.*, **6**, 143 (1999)
6. А.П.Карманов. *Химия растит. сырья*, (1), 65 (1999)
7. В.А.Демин, В.В.Шерешовец, Ю.Б.Монаков. *Успехи химии*, **68**, 1029 (1999)
8. К.Г.Боголицын, В.М.Резников. *Химия сульфитных методов делигнификации древесины*. Экология, Москва, 1994. 289 с.
9. И.С.Гелес. *Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки*. Карельский науч. центр, Петрозаводск, 2001. 382 с.
10. P.R.Gupta, D.A.Goring. *Can. J. Chem.*, **38**, 270 (1960)
11. D.A.Goring. *Pure Appl. Chem.*, **5**, 233 (1962)
12. A.Rezanowich, W.Q.Yean, D.A.Goring. *Sven. Papperstind.*, **66**, 141 (1963)
13. J.L.Gardon, S.G.Mason. *Can. J. Chem.*, **33**, 1477 (1955)
14. J.L.Gardon, S.G.Mason. *Can. J. Chem.*, **33**, 1491 (1955)
15. J.Moacanin, V.F.Felicetta, W.Haller, J.L.McCarthy. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3470 (1955)
16. Y.Kyogoku, H.Ida, Y.J.Nachihama. *Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2198 (1960)
17. У.Иин, А.Резанович, Д.Горинг. В кн. *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз*. Изд-во Лесная пром-сть, Москва, 1969. С. 158
18. N.Afanasyev. In *Proceedings of the 7th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*. Vol. 2. Beijing, 1993. P. 869
19. Н.И.Афанасьев, М.А.Иванова, С.Д.Форофонтон. *Химия древесины*, (4–5), 42 (1993)
20. Н.И.Афанасьев. Дис. д-ра хим. наук. ЛТА, С.-Петербург, 1996
21. П.А.Ребиндер. *Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия*. Наука, Москва, 1961
22. А.Д.Алексеев. Дис. канд. хим. наук. ИХД, Рига, 1970
23. Y.Kojima, A.Hayashi, J.Tachi. *Jpn. TAPPI*, **5**, 713 (1961)
24. F.Pla, J.F.Yan. *Holzforschung*, **45**, 121 (1991)
25. Л.В.Майер. Автореф. дис. канд. хим. наук. АГТУ, Архангельск, 1998
26. J.J.Lindber, K.Penttinen, C.Majani. *Suomen Kem.*, **38**, 95 (1965)
27. О.М.Соколов. Дис. д-ра хим. наук. ИХД, Рига, 1988
28. Н.И.Афанасьев, Л.Н.Парфенова. *Изв. вузов. Лесн. журн.*, (2–3), 150 (1995)
29. P.R.Gupta, J.L.McCarty. *Macromolecules*, **1**, 236 (1968)
30. J.Benko. *TAPPI*, **47**, 508 (1964)
31. В.П.Будтов. *Физическая химия растворов полимеров*. Химия, С.-Петербург, 1992. 384 с.
32. О.М.Соколов, Б.Д.Богомолов, Э.В.Веселова. *Изв. вузов. Лесн. журн.*, (1), 139 (1966)
33. N.Afanasyev, E.Korobova, O.M.Sokolov. In *Proceedings of the International Symposium on Cellulose and Lignocellulosics Chemistry*. Guangzhou, 1991. P. 313
34. В.П.Шаболдин, В.Г.Червин, А.И.Крашенинников, В.Н.Демишев. *Успехи химии*, **45**, 160 (1976)
35. А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989
36. F.Pla, A.Robert. *Cell. Chem. Technol.*, **8**, 11 (1974)
37. А.П.Карманов, В.Ю.Беляев, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **37A**, 266 (1995)
38. W.Q.Yean, D.A.Goring. *Sven. Papperstind.*, **71**, 739 (1968)
39. Г.М.Павлов, Н.А.Михайлова, В.Ю.Беляев, В.Н.Сюткин. *Журн. прикл. химии*, **68**, 316 (1995)
40. В.Н.Цветков. *Жесткоцепные полимерные молекулы*. Наука, Ленинград, 1986. 380 с.
41. А.Н.Чайников, Е.Н.Коробова, А.П.Вишнякова, Н.И.Афанасьев. В кн. *Химия и технология растительных веществ. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Сыктывкар, 2000. С. 271
42. J.E.Dean, K.E.Eriksson. *Holzforschung*, **46**, 135 (1992)
43. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **38B**, 1631 (1996)
44. С.Р.Рафиков, В.П.Будтов, Ю.Б.Монаков. *Введение в физико-химию растворов полимеров*. Наука, Москва, 1978. 328 с.
45. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. В кн. *Лесохимия и органический синтез. (Тез. докл. II Всерос. совещ.)*. Сыктывкар, 1996. С. 76
46. Г.В.Козлов, К.Б.Темираев, В.А.Созаев. *Журн. физ. химии*, **37**, 766 (1999)
47. Н.В.Шкаева. Дис. канд. хим. наук. АГТУ, Архангельск, 1998
48. А.Р.Карманов, В.Ю.Беляев, Ю.Б.Монаков. In *Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*. Vol. 2. Helsinki, 1995. P. 41
49. Ю.Б.Монаков, В.Ю.Беляев, Т.В.Москвичева, А.П.Карманов. *Докл. АН*, **333**, 200 (1993)
50. А.П.Карманов, В.Ю.Беляев. *Изв. вузов. Лесн. журн.*, (6), 85 (1999)
51. А.Д.Алексеев, В.М.Резников, Б.Д.Богомолов, О.М.Соколов. *Химия древесины*, (7), 31 (1971)
52. А.Р.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Int. Polym. Mater.*, **48**, 151 (2000)
53. Г.М.Павлов, Е.В.Корнеева, С.А.Непогодов, К.Жумел, С.Е.Хардинг. *Высокомолекулярные соединения*, **40A**, 2056 (1998)
54. F.Pla, A.Robert. *Holzforschung*, **38**, 213 (1984)
55. А.П.Карманов. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ, Уфа, 1995

56. J.Hoppe, B.Eikens. *Int. Paperwirt.*, **10**, 35 (2001)
57. А.П.Карманов, В.Ю.Беляев, Т.А.Марченко. In *Proceedings of the 6th European Workshop in Lignocellulosics and Pulp*. Bordo, 2000. P. 60
58. А.П.Карманов, Л.С.Кочева, В.Ю.Беляев, Т.А.Марченко. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Vol. 2*. Nice, 2001. P. 7
59. В.Ю.Беляев, Т.А.Марченко, Л.И.Данилова, А.П.Карманов. В кн. *Химия древесины, лесохимия и органический синтез. (Тр. Коми научного центра. Вып. 162)*. Сыктывкар, 1999. С. 71
60. А.П.Карманов, В.Ю.Беляев, Т.А.Марченко, Л.С.Кочева, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **44А**, 233 (2002)
61. Т.А.Марченко. Дис. канд. хим. наук. АГТУ, Архангельск, 2002
62. А.П.Карманов, С.П.Кузнецов. В кн. *Химия древесины, лесохимия и органический синтез. (Тр. Коми научного центра. Вып. 162)*. Сыктывкар, 1999. С. 80
63. И.И.Твердохлебова. *Успехи химии*, **46**, 1279 (1977)
64. J.Herz, M.Hert, C.Stazielle. *Makromol. Chem.*, **160**, 213 (1972)
65. А.П.Карманов, С.П.Кузнецов, Ю.Б.Монаков. *Докл. АН*, **342**, 193 (1995)
66. А.П.Карманов, Д.В.Матвеев, Ю.Б.Монаков. *Докл. АН*, **380**, 635 (2001)
67. А.П.Карманов, Д.В.Матвеев, Ю.Б.Монаков. *Башк. хим. журн.*, **6** (1), 35 (1999)
68. Г.Николис, И.Пригожин. *Познание сложного*. Мир, Москва, 1990. 344 с.
69. Г.Г.Малинецкий, А.Б.Потапов. *Современные проблемы нелинейной динамики*. Эдиториал УРСС, Москва, 2000
70. Г.Хакен. *Синергетика*. Мир, Москва, 1980
71. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Успехи химии*, **69**, 378 (2000)
72. В.В.Зосимов, Л.М.Лямшев. *Успехи физ. наук*, **165**, 361 (1995)
73. F.Family. *J. Stat. Phys.*, **36**, 881 (1984)
74. В.Г.Озоль-Калнин, А.Г.Кокоревич, Я.А.Гравитис. *Химия древесины*, (5), 108 (1986)
75. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **161** (8), 141 (1991)
76. Л.Пелити. В кн. *Фракталы в физике. Труды VI Международного симпозиума по фракталам в физике*. (Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозати). Мир, Москва, 1988
77. В.В.Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San-Francisco, 1982
78. Б.М.Смирнов. *Физика фрактальных кластеров*. Наука, Москва, 1991
79. В.Н.Шогенов, Г.В.Козлов. *Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров*. Полиграфсервис и Т. Нальчик, 2002. 268 с.
80. Г.В.Козлов, В.У.Новиков. *Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров*. Классика. Москва, 1998. 112 с.
81. М.Е.Cates. *J. Phys.*, **46**, 1059 (1985)
82. В.Г.Баранов, С.Я.Френкель, Ю.В.Бресткин. *Докл. АН СССР*, **290**, 369 (1986)
83. В.У.Новиков, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. *Материаловедение*, **7**, 2 (1998)
84. S.R.Broadbent, J.M.Hammersley. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **53**, 629 (1957)
85. И.М.Соколов. *Успехи физ. наук*, **150**, 221 (1986)
86. S.Havlin, Z.V.Djordjević, I.Majid, H.E.Stanley, G.H.Weiss. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 178 (1984)
87. Z.Alexandrowicz. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1420 (1985)
88. T.A.Witten Jr., L.M.Sander. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400 (1981)
89. P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 415 (1983)
90. А.Г.Кокоревич, Я.А.Гравитис, В.Г.Озоль-Калнин. *Химия древесины*, (1), 3 (1989)
91. P.Meakin. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1119 (1983)
92. M.Kolb, R.Botet, R.Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1123 (1983)
93. P.Meakin. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15**, 97 (1999)
94. Б.Мандельброт. В кн. *Фракталы в физике. Труды VI Международного симпозиума по фракталам в физике*. (Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозати). Мир, Москва, 1988. С. 11
95. S.Alexander, R.Orbach. *J. Phys. Lett.*, **43**, L625 (1982)
96. S.Havlin, R.Nossal. *J. Phys. A*, **17**, L427 (1984)
97. M.Sahimi, M.McKarnin, T.Nordahl, M.Tirrell. *Phys. Rev. A*, **32**, 590 (1985)
98. P.Meakin, H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1457 (1983)
99. S.Tolman, P.Meakin. *Phys. Rev. A*, **40**, 428 (1988)
100. T.A.Witten, Y.Kantor. *Phys. Rev. B*, **30**, 4093 (1984)
101. P.Meakin. *Phys. Lett. A*, **107**, 269 (1985)
102. P.Meakin, I.Majid, S.Havlin, H.E.Stanley. *J. Phys. A*, **17**, L975 (1984)
103. J.Vannimenus, J.P.Nadal, H.Martin. *J. Phys. A*, **17**, L351 (1984)
104. А.И.Олемской, А.Я.Флат. *Успехи физ. наук*, **163**, 1 (1993)
105. G.Paladin, A.Vulpiani. *Phys. Rep.*, **156**, 147 (1987)
106. В.Г.Озоль-Калнин, Я.А.Гравитис, В.Г.Кокоревич. *Фрактальная модель сетки лигнина in vivo. (Препринт)*. Зинатне, Рига, 1988
107. J.Gravitis, A.Kokorevics, B.Andersons, U.Kallavus, R.Teeaar. In *Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, 1995. P. 93
108. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Химия древесины*, (2), 34 (1994)
109. В.И.Алхимов. *Успехи физ. наук*, **164**, 561 (1994)
110. M.Ficher. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **26**, 44 (1969)
111. J.Gravitis, A.Kokorevics, V.Ozol-Kalnin. In *Proceedings of the 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Vol. 2*. Nice, 2001. P. 11
112. F.Pla, J.F.Yan. *J. Wood Chem. Technol.*, **4**, 285 (1984)
113. Н.И.Афанасьев, В.А.Носкин, С.Д.Форофонтон. *Химия древесины*, (6), 71 (1991)
114. Н.И.Афанасьев, Е.Н.Коробова, О.В.Дятлова, А.Б.Матвеев. *Лесн. журн.*, (6), 120 (1995)
115. Н.И.Афанасьев. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ЛТА, С.-Петербург, 1996
116. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **41Б**, 1200 (1999)
117. А.П.Карманов, С.П.Кузнецов. В кн. *Изв. вузов. Химия древесины, лесохимия и органический синтез. (Тр. Коми научного центра. Вып. 156)*. Сыктывкар, 1997. С. 63
118. В.И.Ракин, С.А.Рахматулин. В кн. *Лесохимия и органический синтез. (Тез. докл. I совещ.)*. Сыктывкар, 1994. С. 59
119. М.Г.Землянов, В.К.Малиновский, В.Н.Новиков, П.П.Паршин, А.П.Соколов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **101**, 284 (1992)
120. A.Boukenter, E.Duval, H.M.Ropanger. *J. Phys. C*, **21**, 541 (1988)
121. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Успехи химии*, **69**, 572 (2000)
122. Ф.Мун. *Хаотические колебания*. Мир, Москва, 1991. 312 с.
123. Р.Филд, М.Бургер. *Колебания и бегущие волны в химических системах*. Мир, Москва, 1988. 720 с.
124. Д.Николис. *Динамика иерархических систем: Эволюционное представление*. Мир, Москва, 1989. 488 с.
125. К.Б.Яцимирский, П.Е.Стрижак, Л.Н.Закревская. *Теорет. эксперим. химия*, **27**, 175 (1990)
126. В.А.Хаврус, П.Е.Стрижак. *Теорет. эксперим. химия*, **33**, 367 (1997)
127. Д.Рюэль, Ф.Такенс. В кн. *Странные аттракторы*. Мир, Москва, 1981. С. 117
128. П.Берже, И.Помо, К.Видал. *Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности*. Мир, Москва, 1991. 368 с.
129. V.Malraison, P.Atten, P.Berge, M.Dubois. *J. Phys. Lett.*, **44**, 897 (1991)
130. F.C.Moon, G.X.Li. *Physica D*, **17**, 99 (1985)
131. A.N.Zaikin, A.M.Zhabotinskii. *Nature (London)*, **225**, 535 (1970)
132. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Химия древесины*, (1), 62 (1994)
133. А.П.Карманов, С.П.Кузнецов, Д.В.Матвеев. In *Proceedings of the 5th European Workshop in Lignocellulosics and Pulp*. Aveiro, 1998. P. 145
134. А.П.Карманов, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **36Б**, 2098 (1994)
135. А.Д.Сергеев, Э.И.Чупка. *Химия древесины*, (1), 76 (1984)
136. Э.И.Чупка, А.Д.Сергеев. *Докл. АН СССР*, **263**, 150 (1982)
137. К.Б.Яцимирский, Л.Н.Закревская, Е.В.Рыбак-Акимов. *Докл. АН СССР*, **300**, 866 (1988)
138. Б.Б.Кадошнев. *Успехи физ. наук*, **164**, 449 (1994)
139. N.H.Packard, J.P.Crutchfield, J.D.Farmer, R.S.Shaw. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 712 (1980)
140. P.Grassberger, I.Procaccia. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 346 (1983)

141. T.Schreiber, H.Kantz. *Chaos*, **5**, 133 (1995)
142. Д.В.Матвеев. Дис. канд. хим. наук. ИОХ, Уфа, 2000
143. А.П.Карманов, Д.В.Матвеев. *Химия растит. сырья*, (2), 31 (2001)
144. P.Bak, C.Tang, K.Wiesenfeld. *Phys. Rev. A*, **38**, 364 (1988)
145. Г.Г.Малинецкий, Н.А.Митин. *Журн. физ. химии*, **69**, 1513 (1995)
146. С.Ф.Тимашев. *Журн. физ. химии*, **68**, 2216 (1994)
147. В.Л.Ключихин, С.Г.Лакеев, С.Ф.Тимашев. *Журн. физ. химии*, **73**, 224 (1999)
148. А.П.Карманов, Д.В.Матвеев, Ю.Б.Монаков. *Высокомол. соединения*, **42A**, 1213 (2000)
149. Я.А.Гравитис, Г.П.Веверис, Б.А.Андерсонс, П.П.Эриньш. *Химия древесины*, (4), 115 (1983)
150. Ю.С.Пилипчука, В.И.Шуфледович. В кн. *Химия и использование лигнина*. Зинатне, Рига, 1974. С. 93
151. А.Ф.Троянская, А.А.Соколова, Б.Д.Богомолов. *Химия древесины*, (4), 76 (1985)
152. В.П.Лебедев. *Успехи химии*, **47**, 127 (1978)
153. Б.А.Андерсонс, У.Л.Каллауус, Я.А.Гравитис. *Химия древесины*, (1), 106 (1984)
154. Я.А.Гравитис, Б.А.Андерсонс, Б.А.Якобсон, И.К.Думиня, П.П.Эриньш. *Химия древесины*, (5), 99 (1984)
155. Я.А.Гравитис. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИХД, Рига, 1989
156. А.П.Карманов, В.Н.Филиппов, Т.В.Москвичева. *Химия древесины*, (1), 123 (1993)
157. В.А.Белошенко, А.А.Аскадский, В.Н.Варюхин. *Успехи химии*, **67**, 1044 (1998)
158. Ю.М.Сивергин, С.М.Усманов. *Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов*. Химия, Москва, 2000. 420 с.
159. M.Micic, M.Jeremic, K.Radotic, R.M.Lebanc. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 190 (2000)
160. K.Rodotic, M.Tasic, M.Jeremic, Z.Budimljia, J.Simic-Krstic, A.Polzovic, Z.Bozovic. *Iugoslav. Physiol. Pharmacol. Acta*, **34**, 215 (1998)
161. M.Micic, I.Benitez, M.Ruano, M.Mavers, M.Jeremic, K.Rodotic, V.Moy, M.Lebanc. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 41 (2001)
162. Ю.Ю.Каткевич, П.Н.Одинцов. *Химия древесины*, (1), 121 (1968)
163. З.Н.Крейцберг, Н.Р.Озолина, В.Н.Сергеева. *Химия древесины*, (1), 24 (1975)
164. М.Ф.Берензон, Б.Д.Богомолов. *Химия древесины*, (1), 26 (1977)
165. М.Ф.Берензон, Б.Д.Богомолов. В кн. *Труды Архангельского лесотехнического института. Вып. 23*. Архангельск, 1970. С. 105
166. А.П.Карманов, В.Д.Давыдов. В кн. *Химия и физика природного сырья Коми АССР. (Тр. Коми научного центра УрО АН СССР. Вып. 92)*. Сыктывкар, 1988. С. 60
167. R.H.Attala, U.P.Agarwal. *Science*, **227**, 636 (1985)
168. В.А.Шумилин. *Химия древесины*, (3), 110 (1987)
169. М.И.Кулак. В кн. *Строение древесины и его роль в процессах делигнификации*. Зинатне, Рига, 1990. С. 132
170. Пат. 2023255 РФ; Бюл. изобрет., (21), (1994)
171. Т.Ф.Иржак, С.Е.Варюхин, Ю.А.Ольхов, С.М.Батурич, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **39A**, 671 (1997)
172. Ю.А.Ольхов, А.И.Михайлов, И.А.Шилова, J.E.van Dam. В кн. *Химия и технология растительных веществ. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Сыктывкар, 2000. С. 240
173. А.П.Карманов, В.Д.Давыдов. В кн. *Строение древесины и его роль в процессах делигнификации*. Зинатне, Рига, 1990. С. 22
174. Д.В.Новиков, Т.Е.Суханов, В.К.Лаврентьев, М.Э.Вылегжанина. *Высокомол. соединения*, **41A**, 1266 (1999)

LIGNIN. STRUCTURAL ORGANISATION AND FRACTAL PROPERTIES

A.P.Karmanov, Yu.B.Monakov

*Institute of Chemistry of the Komi Scientific Centre, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
48, Ul. Pervomaiskaya, 167610 Syktyvkar, Russian Federation, Fax +7(821)243-6677
Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)235-6066*

The results of investigations of the topological and supramolecular structures of lignins are considered. The experimental data on the hydrodynamic and conformational properties of dilute solutions of lignins of deciduous and coniferous trees are generalised. The relationship between hydrodynamics and fractal properties of lignin macromolecules is analysed and the applicability of various fractal concepts is discussed. Good prospects of using the fractal approach for the study of amorphous polymers with complex topological and supramolecular structure are demonstrated.

Bibliography — 174 references.

Received 20th September 2002