

ПРИРОДНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 547.992.3:541.64

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И РАЗМЕРЫ
МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИГНИНА В РАСТВОРЕ

© 2019 г. А. П. Карманов^{а,*}, Л. С. Кочева^{б,с}, В. А. Белый^д, В. В. Володин^а

^аИнститут биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
167982 Сыктывкар, Коммунистическая ул., 28, Россия

^бИнститут геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
167982 Сыктывкар, Первомайская ул., 54, Россия

^сСыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина
167001 Сыктывкар, Октябрьский пр., 55, Россия

^дИнститут химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
167982 Сыктывкар, Первомайская ул., 48, Россия

*e-mail: apk0948@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

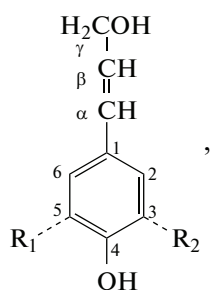
После доработки 27.06.2018 г.

Принята к публикации 11.07.2018 г.

Методами капиллярной вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа исследованы молекулярные свойства разбавленных растворов лигнина Пеппера из стеблей серпухи венценосной *Serratula cernata* L в диметилформамиде. Определены ММ фракций и гидродинамические радиусы макромолекул, проанализированы скейлинговые зависимости в рамках уравнения Марка–Куна–Хаувинка. Показано, что лигнин из стеблей серпухи венценосной заметно отличается по комплексу физико-химических свойств от линейных полимеров, а также от других лигнинов различного ботанического происхождения и соответствует сверхразветвленным полимерам.

DOI: 10.1134/S230811201901005X

Лигнины – ароматические биополимеры различного строения, входящие в состав ксилемы большинства видов наземных растений в количестве 15–40%. Макромолекулы лигнинов состоят в основном из структурных единиц трех типов: гваяцильных (G), сиригинильных (S) и *n*-кумаровых (H). Соответственно основными мономерными предшественниками лигнинов (монолигнолами) являются 4-[(*E*)-3-гидроксипроп-1-енил]-2-метоксифенол (кониферильный спирт), 4-[(*E*)-3-гидроксипроп-1-енил]-2, 6-диметоксифенол (синаповый спирт) и 4-[(*E*)-3-гидроксипроп-1-енил]-фенол (*n*-кумаровый спирт), имеющие фенилпропановую структуру



где $R_1 = H$, $R_2 = H$ – *n*-кумаровый спирт (H-единица); $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$ – кониферильный спирт (G-единица), ; $R_1 = OCH_3$, $R_2 = OCH_3$ – синаповый спирт (S-единица).

Процесс образования лигнина протекает по механизму свободнорадикальной дегидрополимеризации кониферильного, синапового и *n*-кумарового спиртов при участии ферментативного каталитического комплекса, образованного пероксидазой и пероксидом водорода [1–3].

Один из главных факторов, определяющих химическую структуру и топологию макромолекул лигнинов, – их филогенетическая предыстория как объектов биологической природы. Показано, что лигнины гваяцильного типа хвойных растений представляют собой хаотически разветвленные полимеры [4, 5], тогда как лигнины ряда лиственных пород древесины [6–8], в частности березы, яблони, рябины, акации являются как регулярно разветвленными полимерами звездчатого типа. Топологическая структура лигнинов травянистых растений остается в настоящее время малоисследованной. Можно отметить работу [9], согласно которой гидродинамическое поведение и конформационные свойства лигни-

нов, выделенных из стеблей однолетних растений семейства злаковых, отвечают топологии линейных полимеров. Необходимо проведение более широких исследований, которые позволят приблизиться к решению фундаментальной проблемы топотаксономической классификации лигнинов. Большой интерес представляет также задача выявления лигнинных биополимеров с новыми свойствами и необычной структурой макромолекул. Такая возможность принципиально существует, что обусловлено уникальностью механизмов биосинтеза лигнина. Как известно [10], сборка макромолекул из монолигнолов протекает без генетического контроля в соответствии с закономерностями функционирования сложных открытых неравновесных систем. В связи с этим структура лигнина, в том числе на топологическом уровне, формируется при непосредственном влиянии эндо- и экзогенных факторов природной среды с участием механизмов динамической самоорганизации. Данное обстоятельство приводит к множественности вариантов структуры и биоразнообразию лигнинов.

Актуальность исследований лигнинов определяется не только значительной ролью, которые играют эти полимеры в технологических процессах химической переработки древесины, но и многими другими возможностями их практического использования. В частности, особый интерес представляют лигнины различных цветковых растений, играющих важную роль в жизни человека. Так, лигнины серпухи венценосной обладают высокой антиоксидантной активностью и герпротекторными свойствами, обуславливающими, как показано на примере дрозофил, существенное увеличение продолжительности жизни [11]. Лигнины, выделенные из этого растения, могут способствовать профилактике онкологических заболеваний репродуктивных органов человека, поскольку оказывают положительное влияние на механизм гепато-энтеральной циркуляции половых стероидных гормонов у млекопитающих – эстрадиола, эстрогена и прогестерона [12]. Таким образом, изолированный лигнин серпухи венценосной, а также надмолекулярные лигнин-пектиновые комплексы являются перспективными биоразлагаемыми материалами для создания фармакологических препаратов с заданными свойствами для использования в медицине и “красной” биотехнологии [13]. Безусловно, все уникальные свойства этого вида природных лигнинов предопределяются его структурной организацией, однако экспериментальные данные о строении макромолекул лигнина серпухи практически отсутствуют.

В настоящей работе исследован лигнин, выделенный из серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.), которая относится к растениям семейства сложноцветных (*Asteraceae* Dumort). Основная за-

дача работы – характеристика гидродинамических, скейлинговых и конформационных свойств разбавленных растворов указанного лигнина с целью установления топологической структуры его макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил лигнин, выделенный из надземной части ксилемы (стеблей) серпухи венценосной *Serratula coronata* L. Растения выращены на плантациях Института биологии (лаборатория биохимии и биотехнологии) Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук (Сыктывкар). Возраст растений составил не менее трех лет. Сырье заготавливали в конце вегетационного периода. Компонентный состав стеблей серпухи венценосной, %: лигнин – 15.3, целлюлоза – 42.2, легкогидролизуемые полисахариды – 23.6, экстрактивные вещества – 6.2, зола – 6.7.

Препарат лигнина из растительного сырья выделяли известным методом путем обработки смесью диоксан–вода (9 : 1) в присутствии HCl (0.7%) при температуре кипения. Очистку препаратов от низкомолекулярных примесей проводили двукратным переосаждением из диоксана в диэтиловый эфир. Препараты высушивали методом лиофильной сушки. Выход препарата лигнина из серпухи венценосной (ЛСВ) составил 22% от общего количества лигнина в исходном сырье.

Элементный состав ЛСВ по данным химического анализа (“Hewlett Packard” (США) следующий: С 59.0, Н 6.3, О 34.7%. Мономерный состав макромолекул ЛСВ вычисляли по результатам спектроскопии ЯМР ¹³С (спектрометр “Bruker AM-300”). Установлено, что количество G-единиц составляет 42%, S-единиц 50% и H-единиц 8%. Число межмономерных связей C_β–O–C₄ 61, C_β–O–C₄ 13, ΣC_β–5, C_β–C_β 18 (на 100 фенолпропановых единиц). Остальные межмономерные связи приходятся на долю C_γ–O–C_α и C₅–C₅.

Фракционирование лигнинов проводили методом дробного осаждения в системе диоксан–бензол. Количество неучтенных потерь при фракционировании около 6%. Каждую из восьми полученных фракций исследовали с помощью методов молекулярной гидродинамики. Растворитель ДМФА; $\eta_0^{25} = 0.78 \times 10^{-3}$ Па с, $\rho_0^{25} = 0.9434$ г/см³. Измерения выполняли при 25°C.

Вязкость растворителя и растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя $t_0 = 52.0$ с при температуре 25°C. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали из экспериментальных значений удельной вязкости по уравнению Хаггинса $\eta_{уд.}/c = [\eta]_c + k' [\eta]_c^2 c + \dots$, где c – массовая кон-

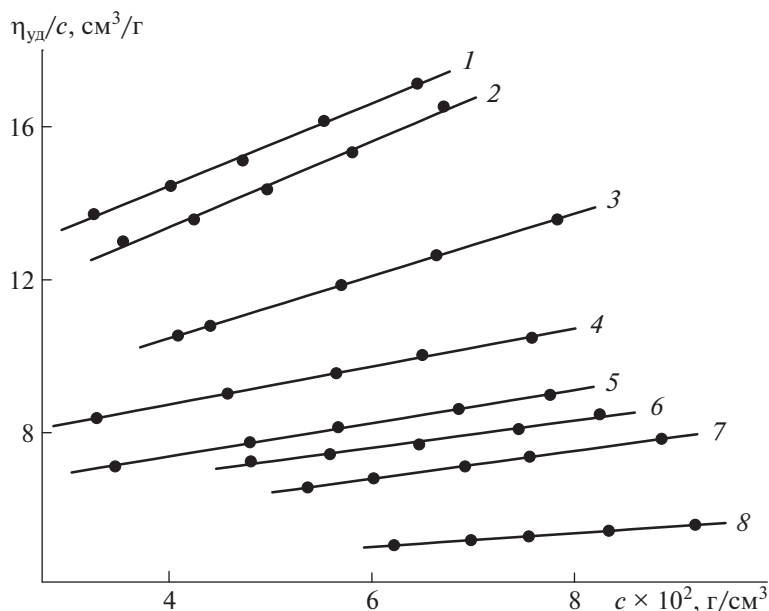


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации лигнина c для фракций образца ЛСВ. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1.

центрация, k' – коэффициент Хаггинса, $[\eta]_c = [\eta]\rho_0$ (ρ_0 – плотность растворителя).

Эксперименты по скоростной седиментации проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия), оснащенной рефрактометрической оптической системой Филпота–Свенссона. Скорость вращения ротора 48000 об/мин. Использовали двухсекторную полиамидную кювету с формированием искусственной границы методом наслаивания. Коэффициенты скоростной седиментации рассчитывали по скорости смещения максимума седиментограммы: $S = (\Delta \ln x / \Delta t) \omega^{-2}$, где ω – скорость вращения ротора центрифуги, x – координата максимума седиментограммы, Δt – время седиментации. Концентрация растворов при седиментационных экспериментах составляла $\sim (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ г/см³. При характеристической вязкости 6–9 см³/г такая концентрация соответствует значениям критерия Дебая $[\eta]c < 0.02$, что свидетельствует о предельном разбавлении изучаемой системы. Поскольку в области сильного разбавления S очень слабо зависит от концентрации, коэффициенты седиментации считали отвечающими условию $c \rightarrow 0$. Аналогичные рассуждения применимы и при диффузионных экспериментах.

Коэффициенты поступательной диффузии D определяли также на аналитической центрифуге МОМ-3180 из временной зависимости дисперсии концентрационной границы, образуемой в двухсекторной полиамидной кювете с формированием искусственной границы (высота вкладыша по

ходу луча 12 мм). Угол фазоконтрастной пластинки 30°. Скорость вращения ротора 5×10^3 об/мин. Концентрация растворов $\sim 2.5 \times 10^{-3}$ г/см³. Температура 25°C. Дисперсию рассчитывали стандартным по уравнению $\Delta^2 = 0.5(F/H_{\max})^2 \pi^{-1} = 2Dt$, где F и H_{\max} – площадь и максимальная ордината контура диффузионной кривой. Значения коэффициента диффузии находили по формуле $D = 0.5(F/H_{\max})^2 / 4\pi t$.

Молекулярную массу M_{SD} фракций ЛСВ вычисляли по формуле Сведберга

$$M_{SD} = SRT / (1 - \nu \rho_0) D$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, $(1 - \nu \rho_0)$ – фактор плавучести системы ЛСВ–ДМФА, который измеряли пикнометрическим методом. Согласно измерениям, фактор плавучести равен 0.334.

При определении молекулярной массы низкомолекулярных фракций вместо соотношения Сведберга использовали уравнение

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

где $[D] = \eta_0 D / T$; A_0 – гидродинамический инвариант, найденный по результатам исследований высокомолекулярных фракций методом седиментационно-диффузионного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ для образ-

Таблица 1. Гидродинамические характеристики лигнина серпухи венценосной

Фракция, №	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$S \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-4}$	$M_{D\eta} \times 10^{-4}$	$M_{S\eta} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К моль ^{1/3}	k'	R_{h-D} , нм	$R_{h-[\eta]}$, нм	d_f	q
1	10.7 ± 0.2	6.2	2.8	3.4	3.4	3.4	2.55	1.06	4.4	3.8	2.3	6.1
2	9.4 ± 0.3	7.0	2.5	2.7	2.7	2.7	2.56	1.42	3.9	3.4	2.3	5.3
3	7.6 ± 0.3	8.1	2.3	2.1	2.1	2.1	2.54	1.57	3.4	2.9	2.3	4.3
4	7.2 ± 0.1	10.1	1.7	1.3	1.2	1.3	2.62	1.09	2.7	2.4	2.3	4.1
5	6.0 ± 0.1	12.1	1.3	0.8	0.9	0.8	2.55	1.36	2.2	2.0	2.2	3.4
6	5.8 ± 0.2	13.2	1.1	0.6	0.6	0.6	2.48	1.19	2.1	1.8	2.2	3.3
7	4.9 ± 0.1	14.6	—	—	0.6	—	—	1.71	1.9	—	—	2.4
8	4.2 ± 0.1	16.3	—	—	0.5	—	—	1.16	1.7	—	—	—

ца ЛСВ, на основании которых рассчитана характеристическая вязкость $[\eta]$. Исследуемый полимер имеет довольно низкие значения $[\eta]$ (табл. 1). К примеру, для фракции 2 при $M_{SD} = 26.8 \times 10^3$ значение $[\eta]$ составляет всего 9.4 см³/г. Это заметно меньше величин $[\eta]$ для линейных полимеров соответствующей молекулярной массы. Звездообразные полимеры, например лигнины GS-типа, также могут иметь более высокую характеристическую вязкость. Так, фракция лигнина осины с $M_{SD} = 29.2 \times 10^3$ характеризуется значением $[\eta] = 16.1$ см³/г, что существенно выше, чем для образца ЛСВ [14]. В то же время характеристическая вязкость соснового лигнина, по данным [4], составляет 8.1 × 10³ при $M = 24 \times 10^3$.

Сравнимые с ЛСВ характеристические вязкости $[\eta]$ демонстрируют сверхразветвленные полимеры [15–18]. Согласно работе [16], для фракции полиметил(аллил)карбосилана с $M_{SD} = 10 \times 10^3$ характеристическая вязкость равна 6.5 см³/г, а для фракции 5 ЛСВ, для которой $M_{SD} = 8 \times 10^3$, величина $[\eta] = 6 \pm 0.1$. Достаточно низкие значения характеристической вязкости свидетельствуют о том, что макромолекулы ЛСВ в растворе представляют собой весьма компактные структуры. Возникает вопрос, возможно ли использование в данном случае модели непроницаемых жестких сфер? В табл. 1 представлены степени сольватации q , найденные по соотношению $q = 0.4[\eta]/\bar{v}$. Они находятся в интервале 2.4–6.1, т.е. $[\eta]$ для изучаемого полимера в несколько раз выше, чем для непроницаемых сферических частиц. Это означает, что модель непроницаемых сфер в данном случае неприменима, как и для сверхразветвленных полимеров типа полиметил(аллил)карбосилана (ПКС-3, $q = 1.5$ –4.4) и полиметил(ундецил)карбосилана (ПКС-11, $q = 4.5$ –8.1) [16–18].

Особенностью лигнинных полимеров вне зависимости от их биологического происхождения являются довольно высокие значения константы Хаггинса k' , которая характеризует термодинами-

ческие взаимодействия полимер–растворитель и гидродинамическое поведение раствора [19]. В работе [20] приводятся данные о поведении различных полимерных систем с достаточно высокими, как и в нашем случае, константами Хаггинса. Для нашей системы ЛСВ–ДМФА величина k' находится в интервале 1.0–1.7, причем какая-либо четкая зависимость от молекулярной массы отсутствует. В связи с этим определенный интерес представляет анализ значений k' с помощью уравнения, предложенного в работе [21]:

$$d_f = 3 \ln M / [\ln M + \ln(7.14k' - 1) - \ln K_\eta - \ln k'], \quad (1)$$

где d_f – массовая фрактальная размерность, K_η – константа уравнения Марка–Куна–Хаувинка для системы ЛСВ–ДМФА.

Как показали расчеты по уравнению (1), параметр d_f для различных фракций практически одинаков (табл. 1), хотя экспериментальные значения k' изменяются в довольно широких пределах. В частности, фракции 1 и 7 отличаются по этому показателю более чем в 1.6 раза. Отметим, что при расчетах использовали значения молекулярной массы M_{SD} . Анализ данных в рамках уравнения (1) подтверждает надежность оценок коэффициентов Хаггинса. Найденная фрактальная размерность d_f , как характеристика степени заполнения объема, занимаемого макромолекулой, может быть использована для анализа конформационных свойств полимеров [22].

Фрактальная размерность d_f для θ -клубка линейного полимера равна двум. В “хорошем” растворителе макромолекула набухает, соответственно ее плотность уменьшается, что приводит к изменению фрактальной размерности до $d_f = 1.67$. Конформация протекаемого клубка характеризуется размерностью $d_f = 3/2$, а для глобулярного состояния $d_f = 3$. Таким образом, судя по фрактальной размерности, конформация ЛСВ отлична от перечисленных выше, и этот полимер явно не относится к классу линейных.

Для характеристики степени связности элементов структуры предложено использовать фрактонную размерность d_s [23], которая в отличие от фрактальной размерности d_f определяется лишь топологической структурой объекта. Согласно Т.А. Vilgis [24], для макромолекулы в любом низкомолекулярном растворителе d_s можно вычислить из соотношения

$$d_f = d_s(\mathbf{D} + 2)/(d_s + 2) \quad (2)$$

($\mathbf{D} = 3$ – размерность евклидова пространства).

Параметр d_s характеризует топологию макромолекул, поскольку его величина определяется уровнем связности мономерных элементов системы. Для линейной макромолекулы фрактонная размерность равна единице. Для разветвленных молекул величина d_s всегда больше единицы. По имеющимся данным [25] для перколяционных кластеров $d_s = 1.33$, а для сильно разветвленных объектов других типов может достигать 1.5 и более. Так, для биосинтетического лигнина на основе феруловой кислоты $d_s = 1.8$, а моделирование роста разветвленных фрактальных макромолекул по механизму диффузионно-лимитированной агрегации указывает на то, что параметр d_s может быть выше 2.3. Величина d_s , рассчитанная по соотношению (2), для исследуемого полимера составляет 1.5–1.7 (табл. 2). Если опираться на этот параметр, то топологию макромолекул ЛСВ следует характеризовать как сильно разветвленную. Отметим, что при расчетах d_s использовали значения фрактальной размерности d_f , определенные по соотношению $d_f^{-1} = |b_D| = [(b_\eta + 1)/3] = 1 - b_S$ [25], где b_D , b_η и b_S – параметры соотношений Марка–Куна–Хаувинка (табл. 2).

Анализ гидродинамического поведения и топологической структуры ЛСВ продолжим с помощью результатов, полученных методом поступательной диффузии. В табл. 1 представлены гидродинамические радиусы макромолекул, рассчитанные на основе значений D по уравнению Стокса

$$R_{h-D} = RT/6N_A\pi\eta_0 D$$

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, N – число Авогадро, η_0 – вязкость растворителя.

Представляет интерес сопоставление гидродинамических радиусов макромолекул ЛСВ и других полимеров. Как показывает анализ данных, размеры молекул ЛСВ и лигнинов G-типа (хвойные растения) приблизительно одинаковы [26]. Так, в низкомолекулярной области для лигнина лиственницы $R_{h-D} = 1.8$ нм ($M_{SD} = 4.6 \times 10^3$), для соснового лигнина $R_{h-D} = 1.5$ нм ($M_{SD} = 4.6 \times 10^3$), а для ЛСВ $R_{h-D} = 1.7$ нм ($M_{D\eta} = 4.7 \times 10^3$). Как уже указывалось, лигнины хвойных растений относят

Таблица 2. Параметры соотношений типа Марка–Куна–Хаувинка и фрактальные размерности для лигнина на серпухи венценосной

Корреляция	b_i	K_i	r_i	d_f	d_s
$[\eta]-M_{SD}$	0.34 ± 0.04	2.9×10^{-1}	0.93	2.2	1.6
$D-M_{SD}$	-0.44 ± 0.02	6.1×10^{-5}	0.99	2.3	1.7
$S-M_{SD}$	0.56 ± 0.02	8.2×10^{-16}	0.99	2.3	1.7
$[\eta]-M_{D\eta}$	0.41 ± 0.04	1.5×10^{-1}	0.94	2.1	1.5
$D-M_{D\eta}$	-0.47 ± 0.01	8.3×10^{-5}	0.99	2.1	1.5
$S-M_{D\eta}$	0.57 ± 0.04	7.5×10^{-16}	0.98	2.3	1.7

к полимерам с хаотически разветвленной структурой. Если же сравнить ЛСВ с лигнинами GS-типа (лиственные растения), то можно заметить, что у макромолекул лигнинов лиственных пород древесины размеры несколько выше. Например, для лигнина акации, который отнесен к звездообразным полимерам, гидродинамический радиус фракции с $M_{D\eta} = 5.8 \times 10^3$ составляет 2 нм. Для получения более полной картины можно сравнить исследуемый образец с сверхразветвленными полимерами. На рис. 2 показана взаимосвязь между молекулярной массой и гидродинамическими радиусами R_{h-D} для ЛСВ и двух поликарбосиланов [16]: ПКС-3 и ПКС-11. Данная взаимосвязь демонстрирует близость ЛСВ к типичным сверхразветвленным сополимерам по характеру гидродинамического поведения.

Для анализа конформационных свойств в системе полимер–растворитель часто используются соотношения, устанавливающие корреляционную взаимосвязь между гидродинамическими ха-

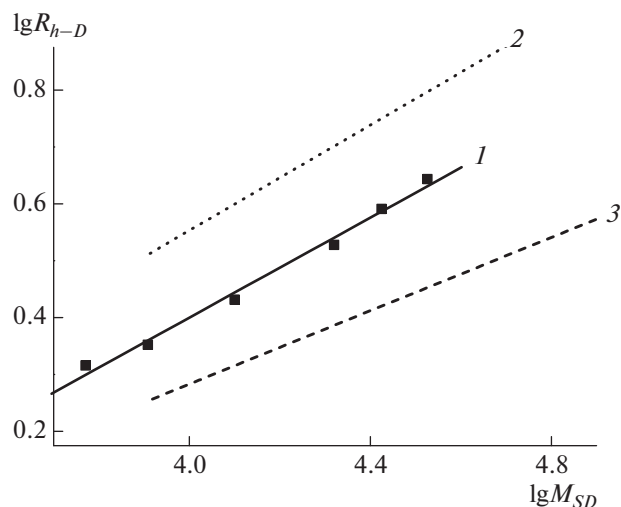


Рис. 2. Зависимость R_{h-D} от M_{SD} для ЛСВ (1), а также ПКС-11 (2) и ПКС-3 (3) [16].

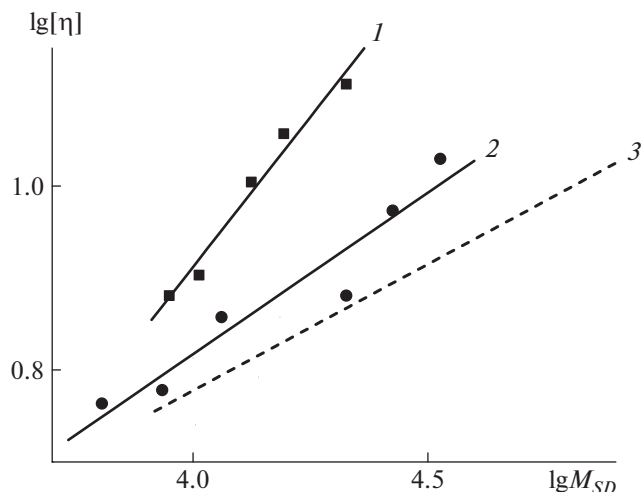


Рис. 3. Зависимости $[\eta]$ от M_{SD} для фракций лигнина рябины (1) [7], ЛСВ (2) и ПКС-3 (3) [16].

рактеристиками и молекулярной массой в виде уравнений Марка–Куна–Хаувинка

$$C_i = K_i M^{b_i},$$

где $C_i = [\eta]$ S или D ; $b_i \equiv b_\eta, b_D$, и b_S – скейлинговые индексы; K_i – соответствующие коэффициенты.

Показатель степени b_η для ЛСВ составляет 0.34 ± 0.04 при расчетах по величине M_{SD} (рис. 3, прямая 2) и 0.41 ± 0.04 при вычислении из данных по $M_{D\eta}$ (табл. 2), тогда как лигнин рябины *Sorbus aucuparia* [7], представляющий собой звездообразный полимер, характеризуется величиной $b_\eta = 0.65$ (рис. 3, прямая 1).

Можно также сравнить эти показатели с результатами исследования разветвленных полимеров, например хвойных лигнинов и полиметил(аллил)карбосиланов [16] (рис. 3, прямая 3). Для лигнинов сосны и ели приводятся [4, 5] следующие значения b_η : 0.25 (по $M_{D\eta}$) и 0.28 (M_{DS}), 0.25 (по $M_{D\eta}$) и 0.22 (M_{SD}) соответственно, что указывает на некоторые различия между этими лигнинами и ЛСВ по форме макромолекул. Показатели степени b_η для систем ЛСВ–ДМФА и ПКС-3–гексан [16] приблизительно совпадают.

На рис. 4 представлены зависимости $\lg S$ и $\lg D$ от $\lg M_{SD}$, которые имеют линейный характер. Скейлинговые индексы Марка–Куна–Хаувинка, соответствующие им коэффициенты K_i и стандартные ошибки определения представлены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о корректности линейной аппроксимации результатов в координатах уравнения Марка–Куна–Хаувинка. При анализе скейлинговых индексов следует отметить безусловную выполнимость соотношения $|b_D| = [(b_\eta + 1)/3] = 1 - b_S$ и полное соответствие гидродинамических характеристик, оцениваемых по эффектам вращательного и поступательного трения. Кроме того, необходимо обратить внимание на то, что $b_S > |b_D| > b_\eta$. Такое соотношение значений индексов отражает, но с точностью до наоборот, типичную для линейных полимеров закономерность по чувствительности соответствующих гидродинамических параметров к изменению молекулярной массы.

В дополнение к приведенным выше данным проведем расчет показателей степени в уравне-

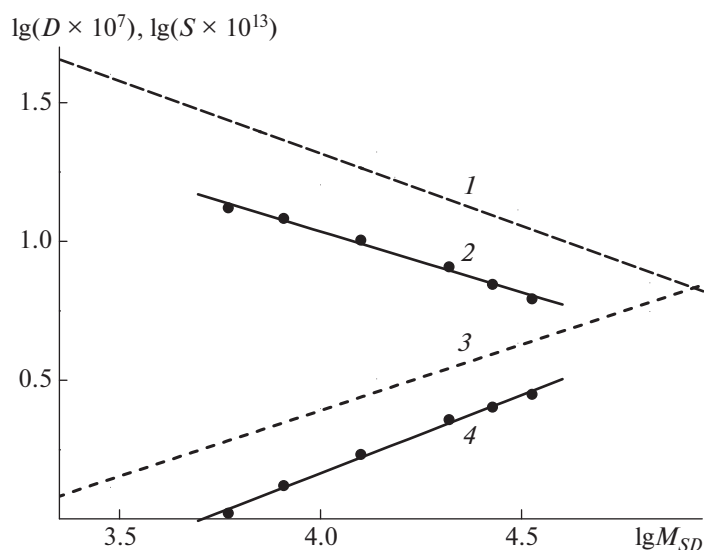


Рис. 4. Зависимость коэффициентов поступательной диффузии D и скоростной седиментации S от M_{SD} для ПКС-3 [16] (1, 3) и ЛСВ (2, 4).

нии, связывающем молекулярную массу с вязкостным гидродинамическим радиусом макромолекул $R_{h-[\eta]}$:

$$R_{h-[\eta]} = K_{h-[\eta]} M^{bh-[\eta]}.$$

Радиус гидродинамически эквивалентной сферы $R_{h-[\eta]}$ определяли по уравнению Эйнштейна

$$R_{h-[\eta]} = (3M[\eta]/10\pi N_A)^{1/3},$$

где η_0 – вязкость растворителя.

Как показали вычисления с использованием $M_{D\eta}$, величина $b_{h-[\eta]}$ составляет 0.44, что не противоречит другим характеристикам гидродинамического поведения исследуемого полимера.

В табл. 1 представлены значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина [27]

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

$$[D] \equiv D\eta_0/T, \quad [S] \equiv \eta_0 S / (1 - \nu_{r0}),$$

рассчитанные из экспериментальных данных по S , D , $[\eta]$ и $(1 - \nu_{r0})$.

Величины A_0 для различных фракций ЛСВ практически одинаковы, а среднее по фракциям значение не превышает 2.6×10^{10} эрг/К моль^{1/3}, что даже меньше теоретической величины для жестких непроницаемых сфер (2.91×10^{10} эрг/К моль^{1/3}). Для синтетических гибкоцепных полимеров A_0 обычно составляет 3.2×10^{10} эрг/К моль^{1/3}. Жесткоцепные полимеры характеризуются средним значением инварианта 3.8×10^{10} эрг/К моль^{1/3} [27].

Значения параметра A_0 зависят от термодинамической гибкости цепи и особенностей топологической структуры полимеров [27]. Что касается природных лигнинов, то экспериментально показано, что для них величина A_0 зависит от происхождения лигнина. По данным [26], наименьшее значение A_0 имеют лигнины гваяцилсирингильного типа (лиственные породы древесины) – для них $A_0 = (2.3–2.9) \times 10^{10}$ эрг/К моль^{1/3}, для гваяцильных (хвойных) лигнинов $A_0 = (2.9–3.1) \times 10^{10}$ эрг/К моль^{1/3}, а для лигнинов однолетних растений семейства злаковые $A_0 = (3.1–3.2) \times 10^{10}$ эрг/К моль^{1/3}. Фракции биосинтетических лигнинов характеризуются широким разбросом величин A_0 , от 2.1×10^{10} до 3.6×10^{10} эрг/К моль^{1/3} [28].

Для исследуемого препарата ЛСВ значение $A_0 \cong 2.6 \times 10^{10}$ эрг/К моль^{1/3}, что совпадает с литературными данными для лигнинов GS-типа и фторированных производных полиметил(аллил)карбосилана, $(2.6 \pm 0.5) \times 10^{10}$ эрг/К моль^{1/3} [18].

Можно отметить, что достаточно низкие значения A_0 получают и для дендримерных молекул,

например, для лактодендримеров $A_0 = (2.61 \pm 0.07) \times 10^{10}$ эрг/К моль^{1/3} [29]. Так или иначе, значения инварианта Цветкова–Кленина для ЛСВ находятся в хорошем соответствии с данными для полимеров с высокой степенью разветвленности. Однако, как уже неоднократно отмечалось [16–18], интерпретация величин инварианта Цветкова–Кленина требует дальнейшего развития теории для полимеров сложной архитектуры.

Таким образом, впервые проведено исследование лигнинного биополимера, выделенного из многолетнего травянистого растения вида серпуха венценосная *Serratula coronata* L. На основании экспериментальной оценки транспортных характеристик и характеристической вязкости вычислены гидродинамические радиусы макромолекул, скейлинговые и фракальные показатели, отражающие закономерности поведения этого полимера при изменении молекулярной массы фракций. Сравнительный анализ гидродинамического поведения различных полимеров свидетельствует о том, что лигнин ЛСВ по комплексу физико-химических свойств отличается от линейных и звездообразных лигнинов GSH- и GS-типа и, напротив, мало отличается от сверхразветвленных полимеров. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для дальнейшего развития топотаксономической классификации природных лигнинов, а также для разработки новых продуктов биомедицинского и биотехнологического направления.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания Института биологии (ГР № АААА-А17-117121270025-1), Института геологии (ГР № АААА-А17-117121270037-4) и Института химии (ГР № АААА-А18-118012390189-3) Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Химия” Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (Сыктывкар).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lignins: Occurrence, Formation, Structure, Properties, and Reactions / Ed. by K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig. New York: Wiley–Interscience, 1971.
2. Faix O. // *Holzforschung–International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. 1991. V. 45. № s1. P. 21.
3. Ralph J., Lundquist K., Brunow G., Lu F., Kim H., Schatz P.F., Marita J.M., Hatfield R.D., Ralph S.A., Christensen J.H., Boerjan W. // *Phytochem. Rev.* 2004. V. 3. P. 29.
4. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Беляев В.Ю., Сюткин В.Н. // *Журн. прикл. химии*. 1995. Т. 68. С. 316.

5. Afanasjev N.I., Fesenko A.V., Vishnyakova A.P., Chainikov A.N. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 2. P. 190.
6. Karmanov A.P., Belyaev V.Yu., Marchenko T.A., Kocheva L.S., Monakov Yu.B. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 2. P. 129.
7. Karmanov A.P., Kuz'min D.V., Shamshina I.N., Belyaev V.Y., Kocheva L.S., Matveev D.V., Monakov Y.B. // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 6. P. 613.
8. Karmanov A.P., Belyaev V.Y., Kocheva L.S. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2011. V. 37. № 7. P. 842.
9. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Mironov M.V., Belyi V.A., Belyaev V.Y., Monakov Y.B. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 11. P. 2033.
10. Achyuthan K.E., Achyuthan A.M., Adams P.D., Dirk S.M., Harper J.C., Simmons B.A., Singh A.K. // Molecules. 2010. V. 15. № 12. P. 8641.
11. Белый В.А., Печникова А.А., Кочева Л.С., Москалев А.А., Карманов А.П. // Успехи геронтологии. 2010. Т. 23. № 2. С. 221.
12. Карманов А.П., Кочева Л.С., Борисенков М.Ф. // Бултеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 1. С. 76.
13. Borisenkov M.F., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Markov P.A., Istomina E.I., Bakutova L.A., Popov S.V. // Int. J. Polym. Mater. Polymeric Biomater. 2016. V. 65. № 9. P. 433.
14. Karmanov A.P., Marchenko T.A., Kocheva L.S., Belyaev V.Y., Kuznetsov S.P., Monakov Y.B. // Russ. Polym. News. 2002. V. 7. P. 16.
15. Perevyazko I., Seiwert J., Schömer M., Frey H., Schubert U.S., Pavlov G.M. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 16. P. 5887.
16. Tarabukina E.B., Shpyrkov A.A., Tarasova E.V., Amirova A.I., Filippov A.P., Sheremet'eva N.A., Muzafarov A.M. // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 2. P. 150.
17. Amirova A.I., Belyaeva E.V., Tarabukina E.B., Sheremet'eva N.A., Muzafarov A.M., Filippov A.P. // Polymer Science C. 2010. V. 52. № 1. P. 70.
18. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Tarabukina E.B., Amirova A.I. // Polymer Science C. 2011. V. 53. № 1. P. 107.
19. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper & Row, 1971.
20. Pamies R., Cifre J.G.H., Martínez M.D.C.L., de la Torre J.G. // Colloid Polym. Sci. 2008. V. 286. № 11. P. 1223.
21. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Созаев В.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 766.
22. Kozlov G.V., Doblin I.V., Zaikov G.E. The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. Toronto: Apple Acad. Press, 2013. P. 334.
23. Alexander S., Orbach R. // J. Phys. Lett. 1982. 43: P. 625.
24. Vilgis T.A. // Physica A. 1988. V. 153. P. 341.
25. Karmanov A.P., Monakov Y.B. // Russ. Chem. Revs. 2003. V. 72. № 8. P. 715.
26. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Kosyakov D.S., Karmanov A.P., Skrebets T.E., Popova N.R., Malkov A.V., Gorbova N.S., Pryakhin A.N., Shkaev A.N., Ivanchenko N.L. Fizicheskaya khimiya lignina (Physical Chemistry of Lignin). Moscow: Akademkniga, 2010.
27. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
28. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б 1995. Т. 37. № 2. С. 328.
29. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Roy R., Sejas Ortega P.C., Alamino Perez M.A. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1810.