

Н. П. Григорьева, И. Н. Галимуллин, О. К. Нугманов,
Н. А. Лебедев, Р. Р. Лутфуллин

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ТРАВЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: хлопковая, древесная, травяная целлюлозы, термомеханохимический способ, структура целлюлозы, ИК-спектроскопия, порошковая рентген-дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия.

Проведены идентификация и сравнение структуры травяных целлюлоз с хлопковой и древесной методами ИК-спектроскопии, порошковой рентген-дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что по химическому строению и структуре травяная целлюлоза (из льна, мискантуса, рапса и конопли), полученная термомеханохимическим способом, практически идентична хлопковой.

Key words: cotton, wood and herbaceous cellulose, thermomechanochemical method, cellulose structure, infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy.

The structure of the herbaceous cellulose was identified and compared with the structure of the cotton and wood cellulose by the methods of infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The herbaceous cellulose (out of flax, silk grass, rape and hemp) extracted by the thermomechanochemical activation was found to be practically identical to the cotton cellulose in chemical composition and structure.

Введение

Промышленно освоенным сырьем для получения целлюлозы являются хлопок и древесина. В последнее время из-за отсутствия на отечественном рынке целлюлозного сырья, в частности для химической переработки [1, 2], все больший интерес проявляют к дешевому и ежегодно возобновляемому источнику сырья (соломе травянистых растений) [3-6]. Травяная целлюлоза по основным физико-химическим и физико-механическим характеристикам не уступает древесной целлюлозе [7-11]. Стандартные методы оценки качества целлюлозы не могут полностью охарактеризовать целлюлозу, как сырье для последующей ее переработки. Для организации технологических процессов производства травяной целлюлозы и обеспечения высоких потребительских свойств готовой продукции важными являются характеристики, отражающие структуру (надмолекулярную, кристаллическую и молекулярную), а также состояние наружной оболочки волокна, степень молекулярной однородности, упорядоченности и др.

Необходимо отметить, что большое количество сведений о молекулярной, кристаллической и надмолекулярной структуре целлюлозы было получено с помощью физических методов исследований в основном на образцах недревесного происхождения (рамы, хлопок, конопля, лен, джут) [12-17].

Целью настоящей работы является идентификация и сравнение структуры травяных целлюлоз, полученных термомеханохимическим способом [11, 18-23], с хлопковой и древесной, методами ИК-спектроскопии, порошковой рентген-дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

В связи с ростом мирового производства травяной целлюлозы (ежегодный прирост составляет около 3 %) в таких странах как Китай, Индия и Бразилия, вопросы освоения производства целевого продукта приобретают особую актуальность и для России, особенно ее южных регионов, отличающихся избытком растительной биомассы (камыш, рис,

подсолнечник, топинамбур, рапс, гуза-пая и т. д.) и дефицитом древесины. Идентификация структуры травяной целлюлозы является необходимым научным базисом для организации ее производства из местного сырья.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были образцы травяных целлюлоз, полученных по укороченному (небеленая) и по полному (беленая) технологическим циклам [11, 20-23], из льна, мискантуса, рапса и конопли.

В качестве контрольных образцов использовали хлопковую (ОАО «Нижегородский завод «Октябрь», г. Нижний Новгород) и древесную целлюлозу (Советский целлюлозно-бумажный комбинат, Калининградская область, г. Советск).

Травяную целлюлозу получали термомеханохимическим способом на пилотной установке АШБ-50 (аппарат шнековый бучильный, диаметр валов 50 мм).

Исследования полученных образцов целлюлоз проводили методами ИК-спектроскопии, порошковой рентген-дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии в отделе физико-химических исследований ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН.

ИК - спектры образцов снимали на ИК-фурье спектрометре Tensor 27 фирмы БРУКЕР, Германия. Образцы целлюлоз прессовались в виде таблеток с бромистым калием. Результаты регистрировали с помощью ИК микроскопа HYPERION 2000, фирмы БРУКЕР, Германия в комплекте со спектрометром Tensor 27.

Порошковые дифрактограммы получали на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовали Cu K_α излучение (λ 1.54063 Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской

трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты выполняли при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом.

Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ - 2-60°, шаг - 0.008°, время набора спектра в точке - 0.1–0.5 сек. Для каждого из образцов получали несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных. Для взятых соединений из Базы данных по порошковой дифрактометрии (ICDD PDF-2, Release 2005) были найдены соответствующие демонстрационные рентгеновские дифрактограммы, сравнение с которыми полученных экспериментальных дифрактограмм позволило проидентифицировать вещества.

Обработку полученных данных выполняли с использованием пакета программ EVA [EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCRIM 2005.] и TOPAS [TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. User Manual. BRUKER. AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany. 2005. -88p.].

Анализ морфологической структуры целлюлоз проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе HITACHI TM-1000. Образцы сканировались с различным увеличением. Изображение сканированных объектов сохранялись в виде стандартного JPG-файла, а также файла в формате TXT с параметрами проведенного эксперимента.

Обсуждение результатов

Сопоставлены ИК-спектры контрольных образцов хлопковой и древесной целлюлоз с ИК-спектрами беленых и небеленых целлюлоз (рис. 1-2): из льна, мискантуса, рапса и конопли.

Анализ рисунков показал, что в спектрах всех образцов наблюдаются полосы характерные для целлюлозы:

- область 3700 - 3100 см^{-1} - валентные колебания гидроксильных групп, вовлеченных внутри- и межмолекулярные водородные связи;
- область 3000 - 2800 см^{-1} - валентные колебания С-Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы;
- область 1635 см^{-1} - молекулы адсорбированной воды;
- область 1500 - 900 см^{-1} - различные колебания С-Н-, С-О- и О-Н-связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы;
- область 860 - 400 см^{-1} - различные колебания пиранозного кольца и деформационных колебаний гидроксильных групп.

Из рисунков видно, что ИК-спектры целлюлоз травянистого происхождения из льна беленой и небеленой, мискантуса беленой и небеленой, а также конопли беленой практически идентичны спектру хлопковой целлюлозы (контрольный образец). В ИК-спектре древесной целлюлозы (контрольный образец) наблюдается плечо около 1733 см^{-1} , относящееся к поглощению карбонильной группы, связанное, по всей видимости, с окислением древесной целлюлозы в процессе ее получения.

В ИК-спектрах целлюлозы из рапса беленой и небеленой помимо полос поглощения, присущих целлюлозе, зафиксированы небольшие по интенсивности полосы неидентифицированной примеси (полосы около 1600, 1500 и 875 см^{-1} - колебания ароматических фрагментов, полоса при 1267 см^{-1} - валентные колебания группы -С-О-С-, полоса при 1460 см^{-1} - деформационные колебания метиленовых групп), характерные для лигнина.

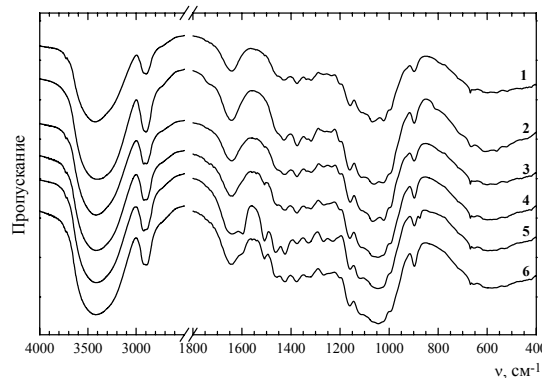


Рис. 1 – ИК-Фурье спектры целлюлоз: 1 - хлопковая; 2 - древесная; 3 – из льна, небеленая; 4 – из мискантуса, небеленая; 5 – из рапса, небеленая; 6 – из конопли, небеленая

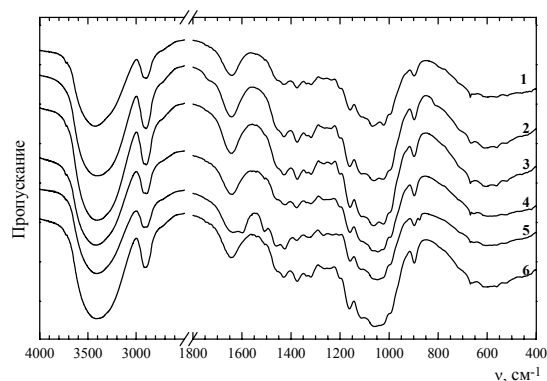


Рис. 2 – ИК-Фурье спектры целлюлоз: 1 - хлопковая; 2 - древесная; 3 – из льна, беленая; 4 – из мискантуса, беленая; 5 – из рапса, беленая; 6 – из конопли, беленая

Беленые и небеленые образцы травяных целлюлоз заметно отличаются по внешнему виду. Тем не менее отсутствует различие между ИК-спектрами небеленых (рис. 1) и беленых (рис. 2) целлюлоз из льна, мискантуса и конопли. Очевидно, что процесс отбеливания не сопровождается заметными изменениями молекулярной структуры целлюлозы. В случае с беленым образцом целлюлозы из рапса в ИК-спектре наблюдается уменьшение доли неидентифицированной примеси (предположительно лигнина) по сравнению с ИК-спектром небеленой целлюлозы.

Целлюлоза имеет в ИК-спектре широкую полосу поглощения в области 3000-3700 см^{-1} , которая характеризует валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Считают [24], что широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп

обусловлена существованием гидроксидов различно возмущенных водородной связью. Было установлено, что низкочастотная область полосы ν_{OH} характеризует гидроксиды, включенные в более сильные водородные связи, а высокочастотная – в более слабые. Для характеристики полосы ν_{OH} рассматривают отношение левой и правой частей ширины полосы поглощения OH-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум, называемое индексом симметричности. В таблице 2 приведены индексы симметричности для полос поглощения валентных колебаний OH-групп ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$) беленых образцов целлюлозы. Наименьший индекс имеет образец целлюлозы из рапса, что свидетельствует о плотной сетке прочных водородных связей. Наибольший индекс симметричности наблюдается для образца целлюлозы из конопли, что характеризует о наличии достаточно рыхлой сетки водородных связей. Указанные особенности могут влиять на реакционную способность и показатели механической прочности целлюлозы и тем самым предопределять направление их практического применения.

Для оценки кристалличности, исследуемых образцов целлюлозы, использовали отношение оптических плотностей полос поглощения при 1375 см^{-1} (деформационные колебания C-H) к поглощению при 2900 см^{-1} (валентные колебания C-H) [13]. Выбор первой из указанных полос основан на предположении, что деформационные колебания группы C – H не зависят от присутствия воды и монотонно изменяются при изменении степени упорядоченности. Полоса 2900 см^{-1} мало зависит от изменения кристалличности и поэтому может служить внутренним стандартом, учитывающим различия в условиях приготовления образцов. Полученные значения степени кристалличности травяных целлюлоз показывают (табл. 1), что целлюлоза из хлопка и льна обладают более высокой кристалличностью. Полученные результаты хорошо коррелируются со значениями индекса кристалличности, определенными нижеприведенным рентгенографическим методом.

Таблица 2– Характеристики ИК-спектров целлюлоз

Вид целлюлозы	Индекс симметричности	D_{1375}/D_{2900}
Из хлопка	0,72	0,809
Из древесины	0,72	0,771
Из льна	0,71	0,816
Из мискантуса	0,72	0,720
Из рапса	0,63	0,533
Из конопли	0,82	0,781

На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдаются хорошо выраженные рефлексы, характерные для упорядоченных кристаллических структур, в которых реализуется дальний порядок. Для взятых образцов, в электронной Базе данных порошковой дифрактометрии (PDF-2), были найдены соответствующие демонстрационные рент-

геновские дифрактограммы. Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что во всех образцах целлюлоз основной кристаллической фазой является кристаллическая моноклинная форма природной целлюлозы (код соединения № 00-003-0289 по PDF-2).

На рисунке 3 приведены дифрактограммы, полученные для всех исследуемых небеленых и беленых образцов целлюлозы. Штрихами на рисунке показаны положения интерференционных пиков для кристаллической моноклинной формы природной целлюлозы.

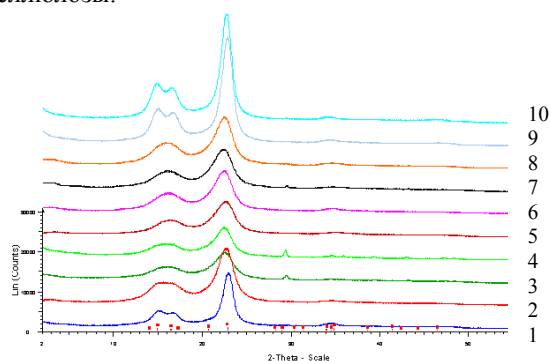


Рис. 3 - Дифрактограммы исследованных образцов целлюлозы: 1 – из хлопка; 2 – из древесины; 3 – из рапса, небеленая, 4 – из рапса, беленая; 5 – из мискантуса, небеленая; 6 – из мискантуса, беленая, 7 – из конопли, небеленая; 8 – из конопли, беленая, 9 – из льна, небеленая; 10 – из льна, беленая. (Съемка при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности)

Как показали результаты анализа, в основном дифрактограммы всех видов целлюлоз (рис. 3) идентичны и соответствуют дифрактограммам для аморфно-кристаллических веществ. Также для всех исследуемых образцов характерно наличие на дифрактограммах интерференционных пиков той или иной степени выраженности, соответствующих кристаллической фазе целлюлозы. Как видно из сравнения полученных кривых, существенных отклонений углового положения дифракционных пиков для различных образцов не наблюдается, причем положения пиков достаточно хорошо согласуются с положениями пиков демонстрационной кривой.

С точки зрения выраженности пиков и индекса кристалличности (табл. 3), рассчитанного как отношение интенсивности кристаллического пика I_k при $2\theta=22,6$, за вычетом максимальной интенсивности аморфного гало I_a при $2\theta=19$, к I_k : $(I_k - I_a) / I_k$, у хлопковой и льняной целлюлоз наблюдается наибольшее содержание кристаллической фазы.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что хлопковая целлюлоза представляет собой крученые, слегка уплотненные волокна, толщиной от 5 до 10 мкм. В древесной целлюлозе, которая в отличие от хлопковой имеет небольшую длину, присутствует большое количество уплотненных волокон толщиной от 3 до 10 мкм.

Волокна небеленой целлюлозы из рапса, толщиной от 4.23 до 22.0 мкм, расщепляются на

тонкие протяженные волокна. На волокнах видны поры разных размеров от 0,9 до 3,2 мкм. У беленых образцов целлюлозы из рапса толщина волокон уменьшается до 1,1 – 13,6 мкм и практически не изменяется размер пор 1,35 – 3,11 мкм.

Таблица 3– Индекс кристалличности целлюлоз

Вид целлюлозы	I_k	I_a	Индекс кристалличности $(I_k - I_a) / I_k$
Из хлопка	1,58	0,11	0,930
Из древесины	1,65	0,24	0,855
Из льна	3,08	0,2	0,935
Из мискантуса	1,12	0,21	0,813
Из рапса	0,82	0,17	0,793
Из конопли	1,46	0,28	0,824

Волокна льняной небеленой целлюлозы скручены из более тонких волокон, толщина которых варьируется от 1,64 до 6,67 мкм. После процесса отбеливания волокна становятся прямыми и протяженными, но встречаются и скрученные, размером от 2,82 до 7,89 мкм. При увеличении $\times 8000$ на волокнах видны небольшие углубления.

Основную массу небеленой целлюлозы из конопли составляют плоские волокна толщиной от 6 до 22 мкм, с внутренними элементами продольного закручивания. Волокна беленой целлюлозы из конопли уплощенные, средней длины, но с разной структурой поверхности: гладкие, трубчатые, с перфорированной поверхностью. Перфорированные при большем увеличении представляют собой многослойные структуры, с толщиной слоя от 2 до 6 мкм.

Во всех образцах целлюлоз, кроме хлопковой, наблюдается присутствие неволоконистых элементов.

Выводы

Обнаружено полное сходство ИК-спектров и рентгенограмм контрольных образцов и целлюлоз травянистого происхождения. Более того, молекулярная и кристаллическая структура названных целлюлоз практически идентична хлопковой целлюлозе.

Незначительное отличие ИК-спектров и дифрактограмм целлюлоз, выделенных из рапса (беленого и небеленого), связано с присутствием остаточного лигнина. Очевидно, что для устранения лигнина в данном виде сырья необходим «индивидуальный» подход, связанный с корректировкой технологических параметров варки сырья и, возможно, облагораживания и отбеливания (по методу – ТМХА). Однако, и в данном виде, как показали испытания, названное сырье вполне пригодно для получения дешевой упаковочной бумаги, тарного картона и других изделий [11, 25–26].

Электронно-микроскопические исследования уже на первых этапах эксперимента выявили определенные различия в морфологической структуре волокон и наличие примесей неволоконистого характера, начиная с древесной целлюлозы. Кроме того, на волокнах целлюлоз различных травяных культур выявлены поры с размерами 0,9 – 3,2 мкм.

Данные обстоятельства свидетельствуют о более развитой поверхности целлюлоз названных культур. Вместе с тем, для всех исследованных образцов, кроме древесной, наблюдается сложная многослойная морфологическая структура волокон, состоящая из более ее тонких образований с поперечными размерами, лежащими в пределах 1,6 – 6,7 мкм.

Данные эксперимента позволяют допустить, что после интенсивных (гидроциклонных) промывок названное сырье может быть использовано для получения изделий медицинского назначения в частности гигиенической ваты [18], фильтровспомогательных материалов и микрокристаллической целлюлозы [27].

Авторы выражают благодарность специалистам ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН (г. Казань) д. х. н. Литвинову И.А., д. х. н. Коваленко В.И., д. х. н. Губайдуллину А.Т., к. х. н. Вандюкову А.Е., к. х. н. Добрынину А.Б. за оказанное содействие при подготовке материалов данной статьи.

Литература

1. Д. С. Нусинович, Е. Л. Матухин, Р. Н. Яруллин, *Всероссийская научно-техническая конференция «Современные проблемы технической химии»* (Казань, Ноябрь 21–22, 2003). Казань, 2003. С. 239–240.
2. А. И. Архипов, Р. Н. Яруллин, Д. С. Нусинович, А. В. Супырев, Е. Л. Матухин, М. И. Саммитов, *11-я Международная научно-техническая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение»* (Владимир, Май 15–18). Владимир, 2007. С. 76–78.
3. В. В. Смирнов, А. А. Хидоятов, А. Б. Маршак, Ю. Г. Бутко, *Химия древесины*, 3, 87–90 (1985).
4. С. Н. Петрова, Ю. В. Волкова, А. Г. Захаров, *Журнал прикладной химии*, 76, 8, 1382–1385 (2003).
5. Пат. РФ 2360055 (2009).
6. В. К. Шумный, Н. А. Колчанов, Г. В. Сакович, В. Н. Парамонов, С. Г. Вепрев, Н. Н. Нечипоренко, *Вестник ВОГиС*, 14, 3, 569–577 (2010).
7. А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Л. А. Земнухова, *Химия растительного сырья*, 2, 21–25 (2007).
8. В. И. Торгашов, Е. В. Герт, О. В. Зубец, Ф. Н. Капуцкий, *Химия растительного сырья*, 4, 45–54 (2009).
9. Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, И. Г. Судакова, *Химия растительного сырья*, 4, 39 – 44 (2009).
10. А. В. Вураско, А. Р. Минакова, Б. Н. Дрикер, В. П. Сиваков, А. М. Косачева, *Химия растительного сырья*, 2, 165–168 (2010).
11. Н. П. Григорьева, О. К. Нугманов, Д. С. Нусинович, В. Ф. Сопин, Н. А. Лебедев, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 165–169 (2011).
12. *Целлюлоза и ее производные*. Мир, Москва, 1974. Т. 1. 499 с.
13. *Целлюлоза и ее производные*. Мир, Москва, 1974. Т. 2. 510 с.
14. A. I. Pertsin, O. K. Nugmanov, G. N. Marchenko, A. I. Kitaigorodsky, *Polymer*, 25, 107–114 (1984).
15. И. А. Тарчевский, Г. Н. Марченко, *Биосинтез и структура целлюлозы*. Наука, Москва, 1985. 280 с.
16. О. К. Нугманов, А. И. Перцин, Л. В. Забелин, Г. Н. Марченко, *Успехи химии*, LVI, 8, 1339–1357 (1987).

17. О. Т. Шипина, М. Р. Гараева, А. А. Александров, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 148-152 (2009).
18. О. К. Нугманов, Н. П. Григорьева, Н. А. Лебедев, *XIII Международная научно-практическая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала. Опыт и особенности применения на предприятиях нефтегазового комплекса»* (Суздаль, Июнь 2-5, 2009). Владимир, 2009. С. 79-83.
19. Пат. РФ 2343240 (2009).
20. Пат. РФ 2343241 (2009).
21. Пат. РФ 2378432 (2010).
22. О. К. Нугманов, Д. С. Нусинович, Н. П. Григорьева, Н. А. Лебедев, Е. А. Курамшина, *XIV Международная научно-практическая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала, другие химические реагенты и материалы в эффективных технологических жидкостях для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин»* (Суздаль, Июнь 8-11, 2010). Суздаль, 2010. С. 258-263.
23. Пат. РФ 2413808 (2011).
24. Н. Г. Базарнов, Е. В. Карпова, И. Б. Катраков, В. И. Маркин, И. В. Микушина, Ю. А. Ольхов, С. В. Худенко, *Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие*. Ал. Гос. Ун-т, Барнаул, 2002. 160 с.
25. А. М. Мухаметханов, О. К. Нугманов, В. И. Гаврилов, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 204-210 (2010).
26. А. М. Мухаметханов, О. К. Нугманов, *Известия КазГАСУ*, 2 (14), 255-260 (2010).
27. Е. А. Курамшина, А. Ф. Свиридов, О. К. Нугманов, *11-я Международная научно-техническая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение»* (Владимир, Май 15-18). Владимир, 2007. С. 66-67.

© **Н. П. Григорьева** - к.т.н., зав. научно-поисковым сектором технического отдела ОАО «НИИнефтепрохмим», petrowna06@rambler.ru; **И. Н. Галимуллин** - асп. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ; **О. К. Нугманов** - к.х.н., с.н.с., зав. техническим отделом ОАО «НИИнефтепрохмим», nugmanovok@rambler.ru; **Н. А. Лебедев** - к.т.н., ген. дир. ОАО «НИИнефтепрохмим», info@neftpx.ru; **Р. Р. Лутфуллин** - асп. каф. технологии изделий из пиротехнических и композиционных материалов КНИТУ.

© **N. P. Grigorieva** - Candidate of Engineering Sciences, head of scientific-search sector technical Department of JSC "Research institute of oil-field chemistry", petrowna06@rambler.ru; **I. N. Galimullin** - Post-graduate student from faculty of petroleum and petrochemistry department of chemical technology of petroleum and gas processing KNRTU; **O. K. Nugmanov** - Candidate of Chemical Sciences, head of technical department of JSC "Research institute of oil-field chemistry", nugmanovok@rambler.ru; **N. A. Lebedev** - Candidate of Engineering Sciences, general director of JSC "Research institute of oil-field chemistry", info@neftpx.ru; **R. R. Lutfullin** - Post-graduate student from Department Chemistry and technology of heterogeneous systems of KNRTU.