

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 волокон, 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 целлюлозы (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  $\text{Cu K}\alpha$  излучение ( $\lambda$  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 2 - 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. SOCABIM 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<sup>-1</sup> - валентные колебания гидроксильных групп, вовлеченных внутри- и межмолекулярные водородные связи; - область 3000 - 2800 см<sup>-1</sup> валентные колебания С-Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы; - область 1635 см<sup>-1</sup> молекулы адсорбированной воды; - область 1500 - 900 см<sup>-1</sup> - различные колебания С-Н-, С-О- и О-Н-связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы; - область 860 - 400 см<sup>-1</sup> - 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<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> - колебания ароматических фрагментов, полоса при 1267 см<sup>-1</sup> - валентные колебания группы -C-O-C-, полоса при 1460 см<sup>-1</sup> - 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<sup>-1</sup>, которая характеризует валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Считают [24], что широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп обусловлена существованием гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Было установлено, что низкочастотная область полосы νОН характеризует гидроксильные группы, включенные в более сильные водородные связи, а высокочастотная - в более слабые. Для характеристики полосы νОН рассматривают отношение левой и правой частей ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум, называемое индексом симметричности. В таблице 2 приведены индексы симметричности для полос поглощения валентных колебаний ОН-групп (~ 3400 см<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup> (деформационные колебания C-H) к поглощению при 2900 см<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup> 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 D1375/D2900 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 рентгеновские 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. 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 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 уплощенные волокна, толщиной от 5 до 10 мкм. В древесной целлюлозе, которая в отличие от хлопковой имеет небольшую длину, присутствует большое количество уплощенных 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 | Ik   | Ia   | Индекс кристалличности (Ik- Ia)/Ik |
|---------------|------|------|------------------------------------|
| 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 неволокнистых 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 неволокнистого 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], фильтро-вспомогательных 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.