

УДК 661.728

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Хакимзянова Р.И.¹, Валишина З.Т.¹, Городнев И.О.¹, Голубев А.Е.²,
Ибрагимов М.Н.², Косточко А.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «КНИТУ», г. Казань, *razina.khaksimzyanova@yandex.ru*

²ОАО «НИИПМ», г. Пермь

Впервые проведены комплексные исследования особенностей формирования структуры модифицированной целлюлозы из льна в сравнении с модифицированной хлопковой целлюлозой в процессе кислотного гидролиза в слабом растворе азотной кислоты, отражающие молекулярную и структурно-химическую неоднородность исходной льняной целлюлозы производства ООО «АПК Вологодчина».

Актуальным является исследование структурных особенностей модифицированной целлюлозы из различного вида волокна (лен, конопля) в сравнении со свойствами гидролизованной хлопковой целлюлозы [1], рассматриваемой в качестве перспективного альтернативного вида сырья для химической переработки [1-4].

Особенности структуры травянистой целлюлозы (из льна, конопли) в отличие от хлопковой целлюлозы (ХЦ) зависят от морфологии волокна, условий произрастания и переработки, химического состава, распределения спутников целлюлозы в клеточной стенке, характера расположения в волокне кристаллитов [1, 4].

В литературе имеются ограниченные сведения по изменению структуры целлюлозного материала в процессе кислотного гидролиза в среде водных слабых кислот (HNO_3 , H_2SO_4) [1, 2]. Исследование молекулярной, надмолекулярной структуры гидролизованной целлюлозы из различного

вида волокна в сравнении с особенностями структурной организации хлопковой целлюлозы необходимо для расширения представлений о строении целлюлозы, ее структуре, влиянии параметров структуры целлюлоз на их свойства и свойства азотнокислых эфиров целлюлозы [5, 6].

Таблица 1. Характеристика образцов модифицированной льняной целлюлозы в сравнении с исходной льняной и пеньковой целлюлозой.

Целлюлоза шифр	Массовая доля α - целлюлозы, %	Динамическая вязкость, мПа·с	Массовая доля зола, %	Массовая доля лигнина, %	Массовая доля смола и жи- ров, %
Льняная № Л-исх	96,8	68	0,79	1,28	1,57
Льняная № Л-51	98	41	0,6	-	-
Льняная № Л-21	97	20	0,6	-	-
Льняная № Л-10	95	10	0,4	-	-
Льняная № Л-10 изм	96,2	10	0,4	1,3	0,32
Пеньковая № 3-05-17	92,0	8-9	0,1	0,05	0,2
Пеньковая № б/н	96,4	8-10	0,1	0,1	0,2

В связи с этим проведены комплексные исследования молекулярных, надмолекулярных, морфологических свойств модифицированной целлюлозы из льна в сравнении с гидролизованной хлопковой и низковязкой пеньковой целлюлозой с применением метода ИК-Фурье спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, методов вискозиметрии, электронной микроскопии и др.

В целях снижения динамической вязкости, массовой доли зола в исходной льняной целлюлозы впервые используется прием химической модификации (кислотный гидролиз). Преимущества метода заключается в том, что используется относительно невысокая температура и слабый раствор азотной кислоты (0,5-1 %).

В качестве объектов исследования выбраны образцы целлюлозы, характеристики которых приведены в таблице 1.

В таблице 1 приведены характеристики изученных образцов модифицированной льняной целлюлозы в зависимости от продолжительности кислотного гидролиза в сравнении с исходным образцом (образец № Л-исх), а также образца низковязкой гидролизованной льняной целлюлозы после измельчения (образец № Л-10изм).

Динамическая вязкость у пеньковых целлюлоз образцов № 3-05/17 и № б/н характеризуется величиной менее 10 мПа·с. Пеньковая целлюлоза (образец № 3-05/17) получена методом низкотемпературной каталитической делигнификации из волокна с содержанием лигнина 11,3 %, образец № б/н получен из котонизированного волокна пеньки с содержанием лигнина 7 %, описанном в работе [3]. В результате технологической обработки целлюлозных волокон пеньки происходят изменения их исходных характеристик: содержание альфа-целлюлозы – 92-95%, степени полимеризации (450-550), надмолекулярной структуры (табл. 2).

Свойства и особенности получения модифицированной хлопковой целлюлозы описаны в [7].

Как видно из таблицы 1, при невысоких концентрациях кислоты возможно подобрать мягкие режимы гидролиза, позволяющие добиться увеличения массовой доли α -целлюлозы за счет удаления нецеллюлозных примесей. В ходе гидролиза закономерно уменьшается массовая доля золы, динамическая вязкость, содержание лигнина, смол и жиров, что имеет существенное значение для дальнейшей химической переработки.

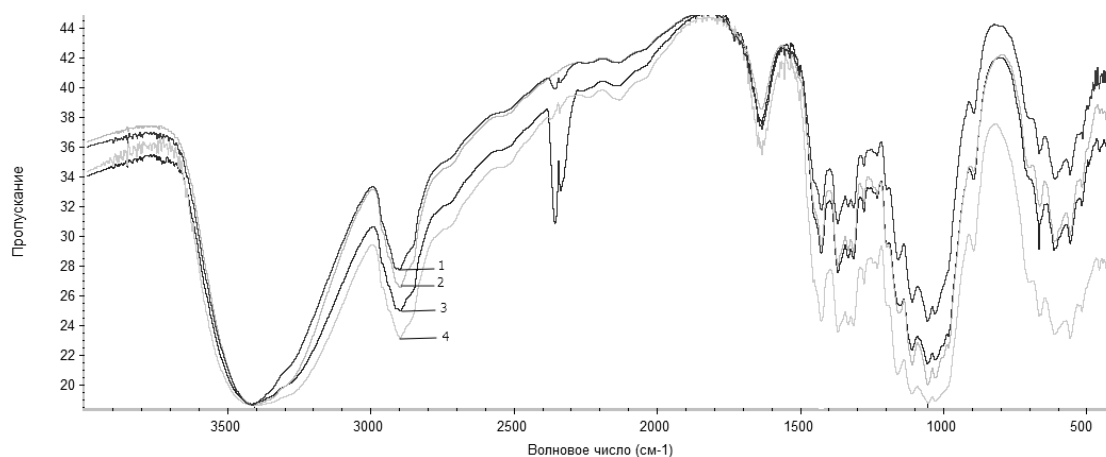


Рис. 1. ИК спектры исследуемых целлюлоз: 1 – образец № 3-05-17; 2 – образец № Л-10; 3 – образец № Л-исх; 4 – образец № 13p/14.

Согласно литературным данным [1], в структуре целлюлозы I возможна реализация трех типов водородных связей (2 внутримолекулярные – $O_2 - H \dots O_6^I$, $O_3^I - H \dots O_5$ и одна межмолекулярная – $O_6^I - H \dots O_3^{II}$), которым соответствуют полосы поглощения при 3430, 3350, 3275 см^{-1} , соответственно. Из данных таблицы следует, что в исследуемых образцах целлюлоз из пенькового волокна максимум поглощения данной широкой полосы смещается в область более высоких значений. А максимум поглощения данной полосы у льняных целлюлоз находится между максимумами пеньковой целлюлозы и ХЦ.

Валентные колебания С–Н-связей в метиленовых группах целлюлозы проявляются в области 3000–2800 см^{-1} .

Полосы 2945 и 2853 см^{-1} характеризуют соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания метиленовых групп. Из данных рис. 1 следует сказать, что положение максимумов в этой области у образцов пеньковых целлюлоз в сравнении с другими видами целлюлоз на 1-3 см^{-1} смещены в область ассиметричных валентных колебаний.

Полоса 1372 см^{-1} характеризует деформационные колебания С–Н связи. У ХЦ и льняных целлюлоз расположение максимума находится в одной

области. У пеньковой же целлюлозы расположение максимумов смещено на $1-2 \text{ см}^{-1}$.

У исследуемых образцов наблюдается незначительный разброс в расположении максимумов поглощения в области, отвечающей за деформационные колебания $\delta(\text{C}=\text{O})$. Более близкой по структуре ХЦ является пеньковая целлюлоза (образец № 3-05-17).

При гидролитической обработке льняной целлюлозы, целью которой является снижение вязкости и изучение изменения структурных свойств, в структуре целлюлозы наблюдаются следующие изменения:

– максимум поглощения полосы, отвечающей за водородные связи в макромолекуле, смещается в область более низких значений и остается неизменной: 3419 см^{-1} для исходной льняной целлюлозы и 3416 см^{-1} для образцов «ПЛ-51», «ПЛ-21» и «ПЛ-10». Но при измельчении образца «ПЛ 10» максимум данной полосы снова смещается к значению 3419 см^{-1} .

– максимум полосы, отвечающей за деформационные колебания $\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}_2)$, смещается в область более высоких значений 1153 см^{-1} для исходной льняной целлюлозы и 1160 см^{-1} для образцов «ПЛ 51», «ПЛ-21» и «ПЛ-10». При измельчении образца «ПЛ-10» максимум данной полосы еще на 2 см^{-1} смещается к более высокому значению (1162 см^{-1}).

– наблюдается колебание максимума поглощения в области, отвечающей за $\delta(\text{C}=\text{O})$.

Волокна льняной целлюлозы имеют множество изломов по данным электронной микроскопии (микроскоп ISM-840 фирмы JEOL (Япония) при увеличении 150-1000). При этом часто встречаются плотные пучки волокон толщиной 60-80 мкм при средней толщине волокон 12-13 мкм. Гидролизованная целлюлоза содержит меньше пучков, они менее плотные, волокна лучше отделены друг от друга [4].

В таблице 2 представлены индексы симметричности полос поглощения ОН-групп исследуемых образцов. Индекс симметричности оценивают

по отношению левой и правой частей ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп и базисную линию. Пеньковые целлюлозы имеют наиболее симметричные полосы поглощения ОН-групп.

Таблица 2. Индекс асимметричности полосы поглощения ОН-групп макромолекул целлюлоз.

Индекс асимметричности	Образцы целлюлозы, шифр								
	№ 13р/14	№ 3-05-17	№ ХЦ-60	№ б/н	№ Л -10 изм	№ Л -10	№ Л -21	№ Л -51	№ Л-исх
I	0,55	0,59	0,58	0,58	0,59	0,53	0,58	0,54	0,53

Для количественной оценки спектров очень важно выбрать внутренний стандарт – полосу, которая оставалась бы постоянной. В качестве внутреннего стандарта выбрали полосу 2900 см^{-1} [8]. Для определения кристалличности целлюлоз в работе [8] предложено использовать отношение оптической плотности полос 1370 и 1430 к 2900 см^{-1} . Из данных таблицы 3 следует, что в процессе кислотного гидролиза льняной целлюлозы модифицированная целлюлоза характеризуется более упорядоченной структурой, что согласуется данными превращений ХЦ при химической модификации [1].

Таблица 3. Нормированное отношение оптических плотностей полос поглощения.

Отношение опт. плотностей	Виды образцов целлюлозы, шифр								
	№ 13р/14	№ 3-05-17	№ ХЦ-60	№ б/н	№ Л -10 изм	№ Л -10	№ Л -21	№ Л -51	№ Л - исх
D_{1375}/D_{2920}	0,99	0,91	1,0	0,92	0,89	0,96	0,92	0,92	0,93
D_{1430}/D_{2920}	0,96	0,89	0,99	0,89	0,87	0,92	0,89	0,88	0,90

В заключении можно отметить, что структуры разных видов целлюлоз отличаются незначительно. Основное различие наблюдается в области валентных колебаний ОН-групп, из чего следует, что у различных видов целлюлоз наблюдается различное соотношение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что влияет на упорядоченность макромолекул целлюлозы и реакционную способность по отношению к хими-

ческому превращению в процессе кислотного гидролиза и, видимо, реакции этерификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведены комплексные исследования особенностей формирования структуры модифицированной целлюлозы изо льна в сравнении с модифицированной хлопковой целлюлозой в процессе кислотного гидролиза в слабом растворе азотной кислоты, отражающие молекулярную и структурно-химическую неоднородность исходной льняной целлюлозы производства ООО «АПК Вологодчина».

2. Установлено, что в процессе химической модификации льняной целлюлозы наблюдается удаление в большей части аморфных участков, что приводит к перестройке меж- и внутримолекулярных связей с участием ОН-групп в макромолекулах целлюлозы. При этом индекс асимметричности изменяется от 0,53 до 0,59, а нормированные оптические плотности (D_{1375}/D_{2920}) – от 0,93 до 0,96 соответственно для модифицированной целлюлозы изо льна в сравнении с исходной целлюлозой.

3. Полученные структурные данные согласуются результатами обработки рентгенодифрактограмм изученных образцов целлюлозы различного вида. Наиболее упорядоченной структурой характеризуются пеньковая целлюлоза (СК=89,6 %) , модифицированная хлопковая целлюлоза (СК=89,6 %), а также измельченная гидролизованная льняная целлюлоза (СК=89,4 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Модификация структуры и свойств целлюлозы: Монография/ Петров В.А., Валишина З.Т. [и др.].- Казань: Изд-во КНИТУ, 2016.–172с.
2. Пономарев Б.А., Русин Д.Л., Абрамов Я.К. и др. Химическая промышленность сегодня. 2007. 1. С.16-27.

3. *Голубев А.Е., Валишина З.Т., Ибрагимов Н.Г., Косточко А.В.* //Вестник Казан. технол. ун-та. 2015. 18. 24. 77-81.
4. *Городнев О.Г., Ибрагимов Н.Г., Голубев А.Е. и др.* //Материалы 111 Международн. Конф.: Техническая химия от теории к практике. Пермь, 15-19 октября, 2012. С.112-114.
5. *Забелин Л.В., Закощиков А.П., Постников В.К.* Хлопковая целлюлоза. Учебное пособие. М.:ЦНИИНТИ,1976.-279с.
6. *Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю, Таланцев В.И, Никольская Е.А., Масас Д.С.* //Бутлеровские сообщения, 2014. 38. 5. 23-28.
7. *Валишина З.Т., Галуллина Г.Н., Косточко А.В.* //Бутлеровские сообщения, 2015. 5. 42. 101-104.
8. *Андреева О.А., Буркова Л.А., Гребенкин А.Н., Гребенкин А.А.* //Журнал прикладной химии, 2002. 75. 9. 1545-1548.