



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547.458.8

***Л.С. Кочева, О.В. Броварова, Н.А. Секушин, А.П. Карманов,
Д.В. Кузьмин***

Кочева Людмила Сергеевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 120 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, целлюлозы, недревесного растительного сырья, структурной организации биополимеров.



Броварова Ольга Владиславовна – младший научный сотрудник лаборатории физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 10 печатных работ в области химии целлюлозы, лигнина, сорбционных материалов.



Секушин Николай Александрович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет 65 публикаций в области физико-химических методов исследования, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, степени кристалличности целлюлозы.



Карманов Анатолий Петрович родился в 1948 г., окончил в 1971 г. Куйбышевский политехнический институт, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и прикладной экологии Сыктывкарского лесного института. Имеет более 250 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, самоорганизации и фракталов, нелинейной динамики.



СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕДРЕВЕСНЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

Дана структурно-химическая характеристика образцов целлюлозы, выделенной из соломы однолетних злаковых растений – овса, ржи и пшеницы. Для получения численной информации применен новый подход, основанный на количественном анализе формы элементарных пиков рентгенограмм образцов целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, однолетние злаковые растения, компонентный состав, степень полимеризации, жесткость целлюлозы, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Из всех способов химической переработки древесины главным на сегодняшний день остается варка целлюлозы. По оценочным данным среднегодовой прирост производства волокнистых полуфабрикатов равен примерно 4 ... 5 млн т, а общий годовой объем производства ЦБП в мире составляет около 300 млн т, из них в России – 6,2 млн т [11]. Все возрастающий дефицит ресурсов хвойной древесины, которая наряду с древесиной лиственных пород является основным видом сырья для производства технической целлюлозы в России, создает проблему расширения сырьевой базы ЦБП за счет вовлечения в переработку быстрорастущих лиственных пород, низкокачественной древесины, отходов лесозаготовок и деревообрабатывающих производств, вторичных ресурсов, а также однолетних растений [6]. В настоящее время используется лишь около 1,5 % общих запасов недревесного растительного сырья. Включение в переработку только 10 % однолетних растений и растительных отходов сельского хозяйства позволит получить более 125 млн т в год полуфабрикатов для производства бумаги и картона. Волокнистые полуфабрикаты из недревесного растительного сырья, в частности из однолетних растений и сельскохозяйственных отходов, перспективны в производстве писчей, печатной, сигаретной, упаковочной, фильтровальной, специальных сортов бумаги, коробочного, тарного картона и бумаги для гофрирования [12]. Тенденция на использование недревесного растительного сырья положительная – за последние 10 лет ежегодный прирост целлюлозно-бумажной продукции из этого сырьевого источника составил 10,0 %, а из древесины – 5,5 %. Однако целлюлоза из однолетних растений изучена недостаточно, поскольку основным объектом структурно-химических исследований в химии древесины традиционно является древесная целлюлоза, из травянистых наиболее изучена хлопковая целлюлоза. Ежегодная возобновляемость, экологическая чистота, невысокая стоимость однолетних растений делают их неисчерпаемым сырьевым источником для производства не только продукции ЦБП, но и для нужд медицины, пищевой промышленности, косметологии, ветеринарии.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-04-96022 и № 04-03-96029) и программы президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».

В настоящей работе представлены результаты исследования структурно-химических особенностей целлюлозы из однолетних злаковых растений. В качестве исходного сырья использовали стебли (солома) овса *Avena sativa*, ржи *Secale sp.* и пшеницы *Triticum sp.*, заготовленных в конце вегетационного периода на территории Сысольской сортоиспытательной станции (Республика Коми). По общепринятым в химии древесины методикам [9] определен компонентный состав растительной ткани овса, ржи и пшеницы, %: целлюлоза Кюршнера – соответственно 44,7; 49,0; 48,7; лигнин Комарова – 22,5; 20,0; 21,4; легкогидролизуемые полисахариды – 21,0; 17,4; 20,5; трудногидролизуемые полисахариды – 39,2; 43,3; 33,9; общее содержание полисахаридов – 60,2; 60,7; 54,5; водорастворимые вещества – 14,6; 9,4; 14,3; экстрактивные вещества – 4,2; 3,1; 5,6; зола – 5,0; 2,6; 3,1. Погрешность составила ± 3 %. Варку целлюлозы из однолетних злаковых растений проводили в автоклаве в течение 3 ч при температуре 150 °С, давлении 6 атм с использованием смеси из этилового спирта и воды (50 : 50) с добавлением гидроксида натрия (40 г на 1 л смеси) в качестве катализатора. В табл. 1 дана характеристика образцов целлюлозы, полученных из однолетних злаковых растений. Средняя степень полимеризации образцов целлюлозы (по вязкости их растворов в фосфорной кислоте) колеблется в пределах 3000 ... 3100. О высокой эффективности делигнификации свидетельствуют результаты определения жесткости целлюлозы и содержания остаточного лигнина.

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов целлюлозы, выделенных водно-этанольной варкой из соломы злаковых растений. Спектры получены на спектрометре «Specord-M80» в области частот 4000 ... 400 см⁻¹ (таблетки KBr). Количественную обработку ИК-спектров проводили по известной методике [7] с применением метода базисной линии и нормирования по внутреннему стандарту – полосы ~2900 см⁻¹ (ОН-, СН- и СН₂-валентные колебания). Среднеквадратичная ошибка составляла ± 5 %. В спектрах всех исходных образцов отмечены характерные полосы целлюлозы [3].

В области валентных колебаний ОН-групп присутствует широкая полоса около 3400 см⁻¹. Значительную интенсивность имеет также полоса ~2900 см⁻¹ (ОН-, СН- и СН₂-валентные колебания). В области 1653 см⁻¹ наблюдается поглощение молекул адсорбированной воды. В области 900 ... 1500 см⁻¹ расположены полосы поглощения сложной конфигурации с

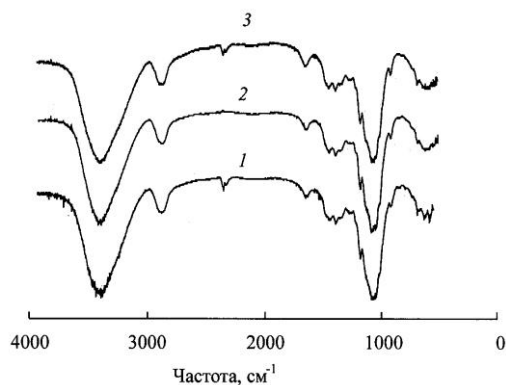
Таблица 1

Характеристика образцов целлюлозы из недревесного растительного сырья

Образец	Степень полимеризации	Жесткость целлюлозы, п.ед.	Содержание лигнина Комарова, %
Ц-О	3100	60,2	1,4
Ц-Р	3100	46,5	1,3
Ц-П	3000	72,8	1,6

Примечание. Ц-О – целлюлоза, выделенная из стеблей овса; Ц-Р – ржи; Ц-П – пшеницы.

Рис. 1. ИК-спектры образцов целлюлозы из однолетних злаковых растений: 1 – Ц-О; 2 – Ц-Р; 3 – Ц-П



несколькими максимумами. Здесь проявляются валентные колебания С–О, С–С ($\sim 1060, 1163 \text{ см}^{-1}$), связанные колебания СН-, CH_2 - и ОН-групп ($1150 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$), а также «дыхательные» колебания кольца ($\sim 900 \text{ см}^{-1}$) и валентные колебания С–О в аморфных областях целлюлозы. В этой же области проявляются частоты деформационных колебаний О–Н, СН-, CH_2 - и С–ОН.

В табл. 2 представлены отнесение основных полос поглощения и значения относительной оптической плотности (ООП). В низкочастотной области

Таблица 2

ИК-спектроскопические характеристики образцов целлюлозы

Отнесение	Характеристики образцов		
	Ц-О	Ц-Р	Ц-П
ВК ОН-групп (вовлеченные в водородную связь)	3452/3,05	3412/3,60	3452/1,46
ВК СН-групп в метильных и метиленовых группировках	2904/1,00	2904/1,00	2908/1,00
ДК Н-О-Н (кристаллизационной воды)	1640/0,58	1640/0,44	1634/0,17
Плоскостные ДК ОН-групп	1437/0,88	1437/1,04	1439/0,90
»	1340/0,94	1348/1,04	1348/0,43
»	1327/0,96	1327/1,04	1330/0,41
ДК СН-групп	1375/1,00	1379/1,12	1379/0,46
»	1271/0,95	1269/0,76	1269/0,34
»	1244/0,70	1244/0,76	1246/0,33
ВК СО-групп, ДК ОН- и СОН-групп	1163/1,82	1164/2,16	1163/0,90
ВК СО-связи в C_3H -ОН-группе	1055/4,98	1067/4,32	1067/1,70
ВК СО-групп в первичной спиртовой группе	1028/3,05	1017/4,04	1017/1,55
Асимметричные колебания кольца в противофазе и колебания C_1 в гликозидной структуре	899/0,57	893/0,56	893/0,25
Колебания пиранозного кольца	665/0,70	667/0,76	669/0,30
Внеплоскостные ДК ОН-групп	596/0,88	580/1,00	580/0,41
»	503/0,82	484/0,68	490/0,37

Примечание. 1. ДК и ВК – деформационные и валентные колебания.
2. В числителе приведены значения λ (см^{-1}), в знаменателе – ООП_{2904} .

400...700 см^{-1} , которая показана на рис. 1, расположены диффузные структурно-чувствительные полосы с несколькими нечетко выраженными максимумами, которые полностью исчезают лишь в случае разрушения кристаллической структуры целлюлозы.

Установлено, что в природных волокнах целлюлозы практически все гидроксилы включены в водородную связь, причем низкочастотная область полосы 3400 см^{-1} характеризует гидроксилы, включенные в более сильную водородную связь, а высокочастотная – в более слабую водородную связь [10]. В табл. 3 приведен индекс асимметрии для полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп, который рассчитывали как отношение высокочастотной части полуширины полосы $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ к низкочастотной ее части [7]. Наименьший индекс (0,57) имеет образец Ц-П, что свидетельствует о наличии плотной сетки прочных водородных связей, наибольший – образец Ц-О. Это позволяет предположить, что целлюлоза из овсяной соломы характеризуется

достаточно рыхлой сеткой водородных связей. Указанные особенности могут влиять на показатели механической прочности недревесной целлюлозы и тем самым предопределять направления их практического использования.

Полученные образцы целлюлозы, кроме основного компонента, могут содержать остаточные количества гемицеллюлоз и лигнин. Присутствие этих соединений приводит к появлению дополнительного поглощения: для гемицеллюлоз (уроновые кислоты) – 1730 см^{-1} (ВК С=О в сложноэфирной группе); для лигнина – скелетные колебания бензольного кольца 1595, 1495 и 1515 см^{-1} , а также характеристической полосы 1460 см^{-1} (ДК С-Н) [1]. Как следует из анализа ИК-спектров, данные полосы поглощения отсутствуют, что является дополнительным свидетельством возможности получения целлюлозы высокой чистоты из однолетних злаковых растений при использовании варки в водно-этанольной среде.

На рис. 2, а–в и в табл. 4 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов целлюлозы, который был выполнен с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Использовано $K\alpha$ -излучение меди, выделенное никелевым фильтром. Длина волны $\lambda = (1,542 \pm 0,002) \text{ \AA}$. Рабочее напряжение 30 кВ, сила анодного тока 20 мА. Уровень фона отражен на рентгенограммах в виде горизонтальной линии.

Дифрактограммы имеют характерные для кристаллической структурной модификации целлюлозы I рефлексы с индексами Миллера 002 и 00 $\bar{1}$. Количественный рентгеноструктурный анализ образцов целлюлозы позволяет определять степень кристалличности, размеры зерен (кристаллических блоков), внутренние напряжения, деформации [4, 5]. По рентгенограммам можно на-

Таблица 3
Характеристика полосы поглощения ОН-групп ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$) образцов целлюлозы

Образец	Индекс асимметрии
Ц-О	0,64
Ц-Р	0,61
Ц-П	0,57

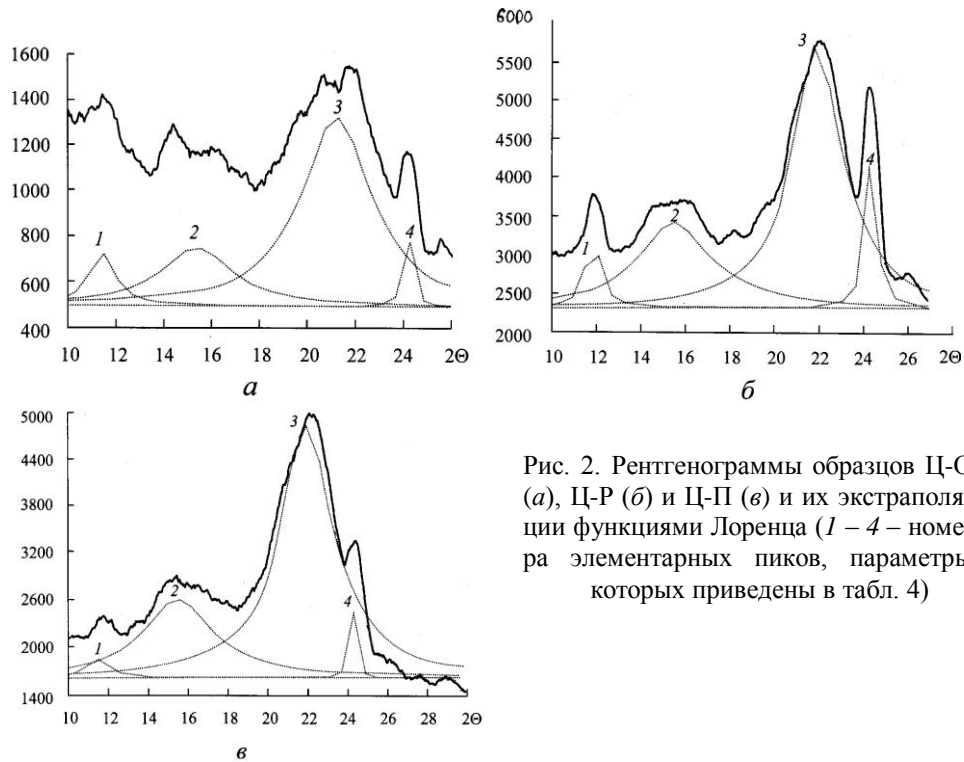


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Ц-О (а), Ц-Р (б) и Ц-П (в) и их экстраполяции функциями Лоренца (1 – 4 – номера элементарных пиков, параметры которых приведены в табл. 4)

Таблица 4

Параметры элементарных пиков рентгенограмм образцов целлюлозы

Образец	Порядковый номер пика	$S \cdot 10^{-3}$, у.е.	$2\Theta_{\max}$, град	a , град	$H \cdot 10^{-3}$, у.е.
Ц-О	1	0,44	11,4	1,3	0,23
	2	1,14	15,4	3,7	0,25
	3	4,48	21,2	3,4	0,83
	4	0,21	24,2	0,4	0,34
Ц-Р	1	1,14	11,8	0,8	0,91
	2	6,84	15,5	3,9	1,11
	3	14,62	22,0	2,7	3,40
	4	1,85	24,5	0,5	2,22
Ц-П	1	0,49	11,5	1,4	0,23
	2	6,35	15,5	4,3	0,94
	3	15,47	21,9	3,2	3,07
	4	0,41	24,2	0,3	0,91

Примечание. S – площадь; $2\Theta_{\max}$ – положение максимума; a – полуширина; H – высота.

блюдают переход одной структурной модификации в другую, что проявляется в смещении рентгеновских пиков.

Характер дифрактограмм подтверждает сохранение структурной модификации нативной целлюлозы после проведения процесса варки. Полученные данные в целом согласуются с литературными данными для природной целлюлозы [2].

Разложение кривых (рис. 2) на элементарные пики Лоренца осуществляли по программе ORIGIN–6. Точность экстраполяции 3 %. Как показали расчеты, разложение рентгенограмм на кривые Гаусса в 2 раза менее точно. Пики 2 и 3 являются типичными для целлюлозы любого ботанического происхождения и относятся соответственно к отражениям от плоскостей $00\bar{1}$ и 002. В пользу их одинаковой природы говорит то, что отношение их площадей, высот и ширины практически одинаково для всех образцов. На рентгенограммах исследуемых образцов недревесной целлюлозы имеется четкий узкий пик 4 в области $2\Theta = 24,2 \dots 24,4$ град, отсутствующий на рентгенограммах древесной и хлопковой целлюлозы. Как показывает анализ рентгенограмм (табл. 4), относительная интенсивность этого сигнала (по отношению к интенсивности основного сигнала 3) зависит от происхождения целлюлозы. В порядке увеличения интенсивности пика 4 образцы целлюлозы образуют ряд: Ц-П < Ц-О < Ц-Р. По нашему мнению, наличие сигналов при $2\Theta = 24,2 \dots 24,4$ град и $2\Theta = 11,4 \dots 11,8$ град свидетельствует о возможности существования в недревесной целлюлозе нескольких разновидностей структурно-упорядоченных (кристаллических) элементов.

Как известно, ширина сигнала на рентгенограммах при $2\Theta = 22$ град характеризует степень кристалличности целлюлозы. Наиболее узкий пик дает образец Ц-Р, соответственно можно предположить, что целлюлоза, выделенная из соломы ржи, обладает наиболее высокой степенью кристалличности. В порядке уменьшения степени кристалличности образцы целлюлозы образуют ряд: Ц-Р > Ц-П > Ц-О. Этот вывод может служить косвенным подтверждением того факта, что более предпочтительна для промышленной переработки солома пшеницы и ржи, поскольку из этого вида сырья получают целлюлозу, бумага и картон с наиболее высокими показателями механической прочности [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
2. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б.Д. Богомолов. – М.: Лесн. пром-сть, 1973. – 400 с.
3. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. / Р.Г. Жбанков. – Минск: Наука и техника, 1964. – 338 с.
4. Иоелович В.Я. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы / В.Я. Иоелович, Г.П. Веверис // Химия древесины. – 1985. – № 6. – С. 30–34.

5. *Иоелович В.Я.* Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами / В.Я. Иоелович, Г.П. Веверис // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 72–80.

6. *Ковернинский И.Н.* Комплексная химическая переработка древесины: учеб. для вузов / И.Н. Ковернинский [и др.]; под ред. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. – 347 с.

7. *Ледвик И.Ю.* Исследование химического состава, молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозных материалов методом ИК-спектроскопии / И.Ю. Ледвик // Методы исследования целлюлозы. – Рига: Зинатне, 1981. – С. 32–43.

8. *Москалева В.Е.* Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон / В.Е. Москалева [и др.]; под ред. Н.П. Зотовой-Спановской. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 129 с.

9. *Обленская А.В.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Обленская [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 411 с.

10. *Петропавловский Г.А.* Микрористаллическая целлюлоза (Обзор) / Г.А. Петропавловский // Химия древесины. – 1979. – № 6. – С. 3–21.

11. *Смушкин З.Д.* В конце XX века / З.Д. Смушкин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 1. – С. 8–11.

12. *Judt M.* Zellstoffe aus Einjahrespflanzen und Nichtholzfaserstoffen / M. Judt // Papierwirt. – 2001. – N 10. – P. 41–44.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Сыктывкарский лесной институт

Поступила 20.05.05

*L.S.Kocheva, O.V. Brovarova, N.A. Sekushin,
A.P. Karmanov, D.V. Kuzmin*

Structural-and-chemical Characteristic of Non-wood Pulp Types

Structural-and-chemical characteristic of pulp specimens isolated from annual cereals straw – oats, rye and wheat is provided. New approach for producing numerical information is used based on the quantitative analysis of elementary peaks form of X-ray photographs for pulp specimen.

