

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547.458.81 : 539.2

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. А. ЛЕОНОВИЧ, М. И. КОРОЛЕВА, А. В. ОБОЛЕНСКАЯ

Ленинградская лесотехническая академия

Аморфные области полиморфных модификаций целлюлозы почти не изучены, и сведения о их надмолекулярной структуре ограничены. Обычно ее уподобляют структуре препаратов полностью аморфной (аморфизированной) целлюлозы, которую рассматривают как отдельную полиморфную модификацию [11]. Однако в аморфных областях конформационный набор оказывается более ограниченным, чем это должно быть для полностью разупорядоченных состояний [14].

На образцах гидратцеллюлозы со степенью кристалличности (СК) 0,25...0,35 получено подтверждение неоднородности структуры аморфной части и возможности взаимоперехода с образованием в ней мезофазы в зависимости от влагосодержания [4]. В то же время этот переход не может быть полным из-за ограниченной подвижности, так как проходные цепи входят как в аморфные, так и кристаллические области. На основании анализа ИК-спектров, данных дейтерообмена и ЯМР<sup>13</sup>C спектров высокого разрешения в твердой фазе можно предположить наличие взаимосвязи между физической структурой упорядоченных и неупорядоченных областей целлюлозы [10].

Для исследования аморфных областей целлюлозы необходимы методы воздействия, на которые откликаются исключительно эти области. Термомеханический (ТМ) анализ в принципе позволяет установить существование различия в поведении аморфных областей непосредственно по изменению границы физических (релаксационных) состояний полиморфных модификаций целлюлозы, а также по характеру их ТМ-кривых. Для целлюлозы температуру стеклования определяют на пластифицированных образцах с уменьшающимися массовыми долями пластификатора и последующей экстраполяцией на его нулевое содержание [6]. Найденное значение составило 220 °С.

В то же время кратковременное нагревание образцов целлюлозы до 225 °С не приводит к существенным химическим превращениям, связанным с процессом термодеструкции [2], а до 150 °С — к разупорядочению межмолекулярных водородных связей [5]. Это позволяет рассматривать наблюдаемую на ТМ-кривых для сухих (непластифицированных) образцов целлюлозы температуру перехода ( $T_n$ ), как соответствующую началу кооперативного процесса перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и использовать ее как меру интенсивности, межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях целлюлозы и, следовательно, как косвенную характеристику структуры образцов.

Задача данного исследования — дать сравнительную оценку аморфной части полиморфных модификаций целлюлоз различного происхождения.

Изучали образцы хлопковой целлюлозы для ацетилирования «Бакай» и древесной целлюлозы для ацетилирования Светогорского ЦБК, находящиеся в полиморфной модификации (целлюлоза I). Целлюлозу II получали обработкой соответствующих об-

разцов 18 %-м раствором NaOH, IV<sub>II</sub> — из целлюлоз II нагреванием в глицерине при температуре 270 °С в течение 80 мин, микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) — гидролизом целлюлоз I и II 10 %-м раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до предельной степени полимеризации (ПСП). Среднюю степень полимеризации (СП) определяли в кадоксене по ГОСТ 24538—82. В качестве эталона аморфности целлюлозы использовали размолотую на вибрационной шаровой мельнице в течение 2 ч хлопковую целлюлозу М-150.

ТМ-анализ проводили на приборе «весы Каргина» по методике, разработанной применительно к древесным волокнам [7]. Измельченные образцы целлюлозы влажностью 5 % помещали в ячейку, выдерживали под нагрузкой 10 кПа в течение 18 ч, после чего нагревали со скоростью (1,5 ± 0,1) град/мин. Деформацию сжатия фиксировали по перемещению пуансона с помощью оптической системы с точностью 0,7 мкм, температуру — самописцем КСП-4 с использованием термопары хромель—копель. Обработку ТМ-кривых с определением T<sub>п</sub> проводили на исходных кривых по трем параллельным опытам.

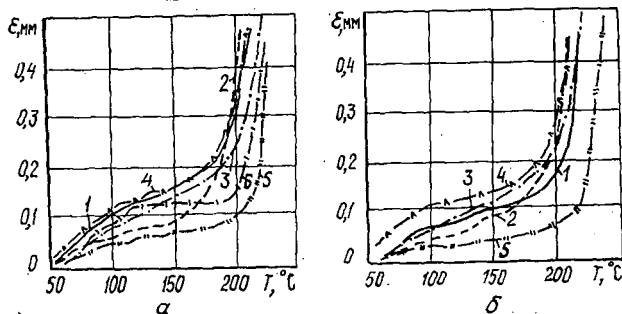


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов хлопковой (а) и древесной (б) целлюлоз: целлюлоза I (1), II (3) и IV<sub>1</sub> (5); МКЦ I (2) и II (4); эталон аморфности (6)

Ход ТМ-кривых (рис. 1) оказывается подобным для обоих видов целлюлозы — хлопковой и древесной. Ряд промежуточных температурных переходов целлюлозы при данном методе анализа не проявляется. Основной изофазный переход, реализуемый в аморфных областях за счет изменения сегментальной подвижности участков целлюлозных цепей, наблюдается в интервале температуры 150...220 °С. Некоторое несовпадение ТМ-кривых для хлопковой и древесной целлюлоз может быть отнесено, отчасти, к различию массовых долей аморфной части в изучаемых модификациях, так как кристаллическая область в этих условиях не деформируется. По данным, работы [1] СК полиморфных модификаций хлопковой целлюлозы составляет: 0,70...0,71; 0,57; 0,5 для целлюлозы I; II; IV<sub>II</sub> соответственно и 0,75...0,76; 0,6...0,65 для МКЦ I; II соответственно. СК древесной целлюлозы всегда несколько ниже, чем значения СК хлопковой [1].

Из найденных по ТМ-кривым значений T<sub>п</sub> исследованных образцов целлюлозы (см. таблицу) следует, что СП целлюлозы в указанных пределах не оказывает определяющего влияния на T<sub>п</sub>, т. е. размер сегмента целлюлозы, как по-

Образец	СП	T <sub>п</sub> , °С
Целлюлоза:	1115	185 ± 5
	1380	193 ± 3
II	1050	205 ± 7
	1285	190 ± 6
IV <sub>II</sub>	105	218 ± 3
	100	220 ± 3
МКЦ:	175	155 ± 5
	140	165 ± 8
II	73	186 ± 6
	65	180 ± 5
Эталон аморфности целлюлозы	130	198 ± 1

Примечание. В числителе — данные для хлопковой целлюлозы; в знаменателе — для древесной.

лужесткого полимера, меньше длины кристаллитов, соответствующей 0,515 ПСП. Однако гидролиз исходной целлюлозы при получении МКЦ сказывается на характере ТМ-кривых обоих видов целлюлозы: несколько уменьшается деформируемость образцов и снижаются на 20...25 °С значения  $T_n$ . В условиях возрастания СК на 7...11 % при получении МКЦ причина снижения  $T_n$  может быть обусловлена либо влиянием «концевого» эффекта вследствие уменьшения протяженности целлюлозных цепей на порядок, в результате чего они перестают быть проходными, либо изменением энергии надмолекулярной структуры в модификациях аморфной области целлюлозы.

Тот факт, что соответствующие по типу полиморфных модификаций образцы хлопковой и древесной целлюлоз близки по значениям  $T_n$ , свидетельствует о доминирующем влиянии типа надмолекулярной организации аморфной части целлюлозы на ее физическое состояние по сравнению с влиянием происхождения сырья. Можно отметить, что оба источника сырья относятся к высшим растениям, и в них преобладает одна и та же полиморфная модификация целлюлозы, которую, согласно [14], обозначают  $Ц I_\beta$ , тогда как в низших растениях преобладает другая модификация —  $Ц I_\alpha$ . Вероятно, аморфные области в хлопковой и древесной целлюлозах подобны по своей физической структуре.

Значение  $T_n$  хлопковой целлюлозы II оказывается на 20° выше соответствующего значения для целлюлозы I. Это может быть связано с известными данными о большей термодинамической стабильности кристаллической структуры целлюлозы II [3, 8], оказывающей влияние на поведение аморфной части. Однако у древесной целлюлозы такого различия не обнаружено, что может быть следствием структурной неоднородности древесной технической целлюлозы, содержащей наряду с полиморфной модификацией целлюлозы I также целлюлозу IV [12], а, возможно, и целлюлозу II [11].

По температурным переходам полиморфных модификаций целлюлозы IV какие-либо данные отсутствуют [13]. ТМ-кривые (рис. 1, а и б, кривые 5) указывают на существенное отличие целлюлозы IV<sub>II</sub> от модификаций I и II. Ход кривых характеризуется меньшей деформируемостью целлюлозы и наибольшими значениями  $T_n$ . Интенсивное нагревание в процессе получения данной полиморфной модификации приводит не только к сильной деструкции целлюлозы, но и к образованию новой структурной модификации аморфной области целлюлозы с отличающейся термомеханической характеристикой.

Сравнение ТМ-кривых 1—5 с кривой 6 обнаруживает отличие эталона аморфности от исследуемых образцов в отношении деформируемости в области температуры 120...200 °С. На плато не обнаруживается каких-либо незначительных переходов, а сами границы определены с высокой четкостью. Это согласуется с представлением об аморфной целлюлозе как отдельной полиморфной модификации. Ясно, что аморфные области полиморфных модификаций целлюлозы равномерно уподоблять по структуре препарату аморфизированной целлюлозы.

Изучено влияние изотермического нагревания под нагрузкой до 150 и 190 °С на свойства образцов целлюлозы. Все образцы после предварительного прогрева до 150 °С при последующем ТМ-анализе показали такие же  $T_n$ , как и без предварительного прогрева. Это согласуется с данными работы [5]. Следовательно, для образцов МКЦ I, имеющих  $T_n$  в области 150...185 °С, значения температуры перехода действительно отражают переход физических состояний в аморфных областях (рис. 2, кривые 1 и 2).

Образцы целлюлозы с  $T_n$  в интервале 180...220 °С были подвергнуты предварительному прогреву до 190 °С под нагрузкой. После

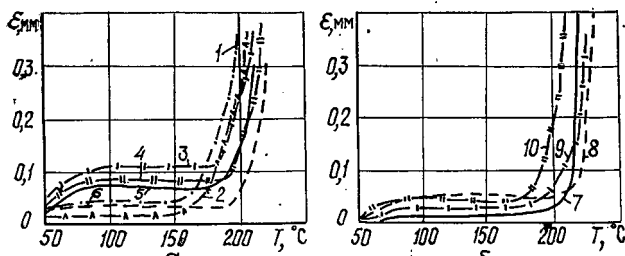


Рис. 2. Термомеханические кривые образцов после предварительного прогрева под нагрузкой до 190 (а) и 200 °С (б): МКЦ I хлопковая (1) и древесная (2); целлюлоза I хлопковая после быстрого (2 °С/мин) прогрева (3) и прогрева в режиме снятия ТМ-кривых (1 °С/мин) (4); целлюлоза II хлопковая (5) и древесная (6); целлюлоза IV<sub>II</sub> хлопковая (7) и древесная (8); МКЦ II хлопковая (9) и древесная (10)

прогрева у целлюлоз I (хлопковой и древесной)  $T_p$  смещается к 200 °С, т. е. в более высокотемпературную область (кривая 4). Скорость предварительного прогрева влияет на определяемое значение  $T_p$ : более быстрый предварительный прогрев образца хлопковой целлюлозы I (2 °С/мин по сравнению с 1 °С/мин) уже не вызывает смещения  $T_p$ , ее значение остается в области 190 °С (кривая 3).

Целлюлозы II (хлопковая и древесная) после предварительного прогрева до 190 °С сохраняют значение  $T_p$  при ТМ-анализе (кривые 5 и 6). Аналогично ведут себя целлюлозы IV<sub>II</sub> (хлопковая и древесная) после предварительного прогрева до 200 °С, сохраняя значения  $T_p$  в области 218...220 °С (кривые 7 и 8), тогда как у образцов МКЦ II (кривые 9 и 10) заметно слабое смещение  $T_p$ .

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. При предварительном прогреве под нагрузкой в структуре аморфной части целлюлоз I и II происходят изменения, приводящие к увеличению плотности упаковки, что, в свою очередь, сдвигает значение  $T_p$  при следующем ТМ-анализе в сторону больших значений.

Отметим, что разупорядоченная часть целлюлозы, относимая при измерении СК рентгенографическим методом к аморфной части, в действительности имеет неоднородную организацию. В препаратах МКЦ эта часть, по-видимому, включает паракристаллические области и другие дефекты кристаллической структуры и является более упорядоченной по сравнению с аморфными участками, чередующимися с кристаллическими в исходном волокне. Поэтому предварительное нагревание под нагрузкой препаратов МКЦ I не оказывает заметного влияния на структуру и межмолекулярное взаимодействие в малоупорядоченной части, а следовательно, и на определяемое значение  $T_p$ . У препаратов же МКЦ II, где относительное содержание разупорядоченной части выше, предварительный прогрев под нагрузкой приводит к слабому смещению  $T_p$ . В исходных целлюлозных волокнах основную долю разупорядоченной части составляют аморфные участки микрофибрилл, находящиеся между кристаллитами и образованные проходными цепями. Они менее упорядочены, чем разупорядоченные области МКЦ, и предварительный прогрев оказывает заметное влияние на структуру, а вследствие этого на  $T_p$ .

Сравнение поведения при ТМ-анализе образцов хлопковой и древесной целлюлозы не обнаруживает значительного влияния происхождения целлюлозы. Представляло интерес исследовать образцы целлю-

лозы, резко отличающиеся по происхождению. Проведенное нами изучение надмолекулярной структуры образцов целлюлозы, выделенных из листового кустарника *Daphne bholua*, показало, что при практически одинаковых СК и характере ИК-спектров целлюлоза из луба имеет более высокую СП, меньшую доступность и, соответственно, меньшую скорость гидролиза до ПСП [9] по сравнению с целлюлозой из ксилемы. Это, по-видимому, указывает на различия в организации аморфной части данных целлюлоз.

Полученные для этих образцов ТМ-кривые (рис. 3) показывают, что  $T_{п}$  образцов МКЦ I из ксилемы (160 °С) и луба (155 °С) *D. bholua* подобны  $T_{п}$  для образцов МКЦ I еловой (165 °С) и хлопковой (155 °С) целлюлоз. А  $T_{п}$  для целлюлоз I из луба (172 °С) и из ксилемы

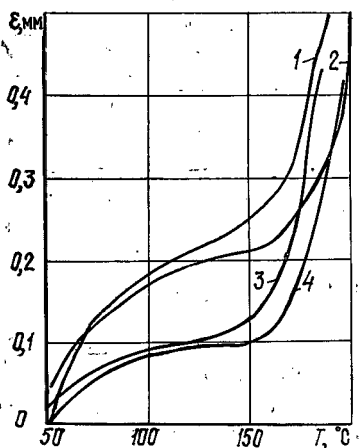


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов из *Daphne bholua*: целлюлоза I из луба (1) и ксилемы (2); МКЦ I из луба (3) и ксилемы (4)

(157 °С) находятся в низкотемпературной области по сравнению с целлюлозой I хлопковой (185 °С) и древесной еловой (193 °С). Это свидетельствует о том, что аморфные области целлюлозы I из луба *D. bholua* отличаются по физической структуре от аморфных областей

целлюлозы I из ксилемы, а также хлопковой и еловой, что свидетельствует о зависимости структуры аморфной части от происхождения целлюлозы.

### Выводы

1. Метод ТМ-анализа может быть использован для сравнения структуры аморфной части различных целлюлоз.

2. Физическая структура аморфных областей целлюлозы в полиморфных модификациях I, II и IV<sub>п</sub> неодинакова и отличается от структуры эталона аморфности целлюлозы.

3. При одинаковой степени кристалличности препаратов целлюлозы структура и свойства аморфной части могут быть очень разнообразными, что находит отражение в значениях  $T_{п}$  и влиянии на них происхождения целлюлозы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. — Минск: Наука и техника, 1983. — 296 с. [2]. Жбанков Р. Г., Конкин А. А., Бычкова Г. С. Структурные и химические превращения гидратцеллюлозы в процессе термообработки // Химия и технология искусственных волокон. — 1976. — № 5. — С. 44—46. [3]. Иоелович М. Я. Термохимия процессов растворения целлюлозы // Химия древесины. — 1985. — № 5. — С. 111—112. [4]. Исследование аморфной составляющей гидратцеллюлозы при помощи спинового зонда / А. Т. Калашник, Е. В. Довбий, Г. В. Рудинская и др. // Высокомолекулярные соединения. — 1987 б. — № 5. — С. 360—363. [5]. Исследование структуры гидратцеллюлозных волокон методом изотермического нагрева / В. И. Шошина, Г. В. Никонович, У. Б. Хахимов, Х. У. Усманов // Химия и технология целлюлозы. — 1974. — Т. 8, № 3. — С. 215—246. [6]. Каргин В. А., Козлов Н. В., Ван Кай Ган. О температуре стеклования целлюлозы