

Сравнительный анализ структуры листовой и модифицированной целлюлозы

Н.М. Антонова, А.С. Пузанова, А.А. Небрат

*Каменский технологический институт (филиал) ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова,
Каменск-Шахтинский*

Аннотация: Изучено влияние механохимической активации на морфологию и структуру древесной целлюлозы. Методами растровой микроскопии, инфракрасной спектроскопии проведен сравнительный анализ структуры листовой и измельченной активированной целлюлозы. Показано, что в результате измельчения целлюлоза I переходит в модификацию целлюлозы II, обладающую большей реакционной способностью. Установлено, что механохимическая активация целлюлозы позволяет повысить физико-химические показатели технической карбоксиметилцеллюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, механохимическая активация, карбоксиметилцеллюлоза.

Введение

1. Биополимер карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) широко используется в строительной отрасли, как компонент пылеподавляющих слоев, модификатор бетонов [1-2], в качестве связующего. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время потребность в КМЦ возрастает. Сырьем для производства КМЦ является целлюлоза, морфологически и структурно целлюлозное сырье различных производителей кардинально отличается. В настоящее время целлюлоза, выпускаемая в России, предназначена преимущественно для изготовления бумаги. Это приводит к нестабильным физико-химическим показателям КМЦ. Наиболее важные показатели КМЦ (ТУ 2231-034-079249837. Натрий-карбоксиметилцеллюлоза техническая. 2006) обеспечить в рамках существующих технологий не всегда удается. В работе [3] была показана возможность получения КМЦ с заданной вязкостью из низкокачественного сырья в условиях промышленных предприятий. Однако полностью решить задачу, не модифицируя исходное целлюлозное сырье, невозможно. Поэтому актуальным является поиск подходов, позволяющих получить высококачественную КМЦ на базе имеющегося в стране сырья, более дешевого, чем импортные аналоги.

Среды органического происхождения на основе растительного сырья активно используются в механохимии для обработки малоразмерных деталей радиоэлектронной аппаратуры с труднодоступными поверхностями [4, 5]. Механохимическая активация широко применяется при обработке целлюлозного сырья [6-7]. Целлюлоза обладает высокопрочной кристаллической структурой, активация целлюлозного сырья позволяет снизить степень кристалличности. Это приводит к увеличению аморфности продукта, возрастанию его удельной поверхности, повышению реакционной способности биогенного сырья, и, как следствие, к физико-химическим показателям, обеспечивающим изготовление КМЦ с более высокими эксплуатационными характеристиками.

Цель работы – установить влияние механической и химической активации на структуру целлюлозы для увеличения ее реакционной способности.

Материалы и методы

В работе использовали сульфатную бленую целлюлозу ЦБК г. Братска марки К-1. Анализировали структуру листовой целлюлозы и предварительно измельченной целлюлозы. Морфологию целлюлозы изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа Quanta 200. Инфракрасные (ИК) спектры целлюлозы регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Varian 640, в интервале $600-4000\text{ см}^{-1}$. Использовали оборудование ЦКП «Нанотехнологии ЮРГПУ (НПИ)» имени М.И. Платова.

КМЦ получали двумя способами. При первом способе листы целлюлозы размерами 600×800 мм растворяли в водной пульпе, обрабатывали сухим каустиком (NaOH) в установке непрерывной мерсеризации УНМ 6-30. Активация целлюлозы замачиванием осуществлялась при соотношении частей воды к волокну $(10\div 30):1$. В

результате отжима водно-целлюлозной пульпы влажность целлюлозы составляет 50-70%. При втором способе целлюлозу предварительно измельчали на молотковой мельнице ИМ-200 до получения частиц размером 1x2 мм (насыпная плотность 90-120 г/л), затем растворяли в воде, с получением водно-целлюлозной пульпы и обрабатывали сухим каустиком. Процесс осуществлялся в периодическом смесителе объемом 3 м³. В обоих случаях полученная алкалицеллюлоза обрабатывалась натриевой солью монохлоруксусной кислоты с мольным соотношением 1,0:(1,2-1,4) с последующей этерификацией, сушкой и измельчением готового продукта.

Обсуждение результатов

Микрофотографии листовой целлюлозы и предварительно измельченной целлюлозы изображены на рис. 1. морфологии поверхности волокон целлюлозы – по форме и по толщине.

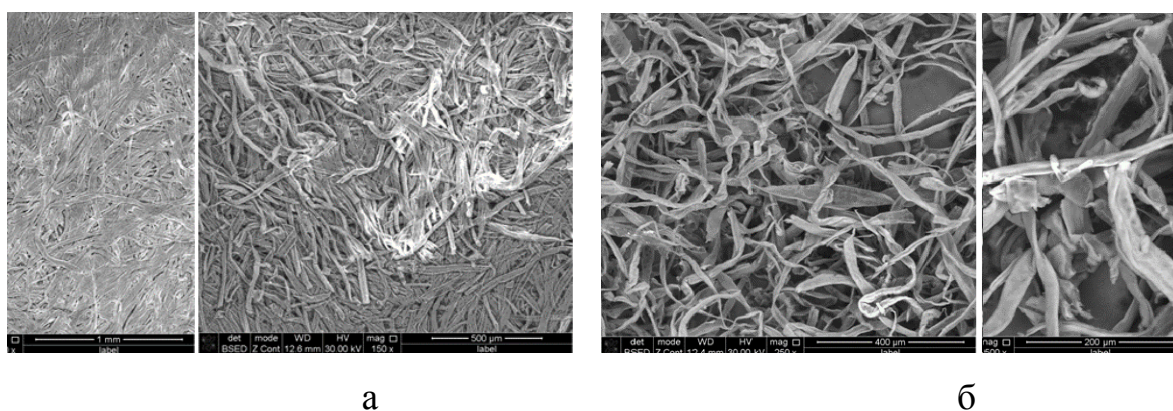


Рис. 1 – СЭМ-изображения целлюлозы: листовой - (а); после механической активации (б)

Волокна в листах относительно плотно упакованы, отличаются протяженностью и некоторой упорядоченностью, скручены слабо, целостность волокон сохраняется (рис. 1 а). После измельчения наблюдается разрыхление листовых фрагментов, разупорядочение и уплощение волокон. Структура волокон различна: наряду с трубчатыми присутствуют гладкие волокна и волокна с перфорированной поверхностью. Уменьшается длина

волокон, возрастает суммарная площадь поверхности (рис. 1 б). Из литературных источников известно, что при механических воздействиях уменьшается и степень кристалличности целлюлозы. Следы термодеструкции не наблюдаются. Таким образом, в процессе активации целлюлозы наряду с увеличением площади поверхности волокон наблюдается значительное изменение.

Структурные изменения целлюлозы в процессе механической активации анализировали с помощью ИК - спектроскопии.

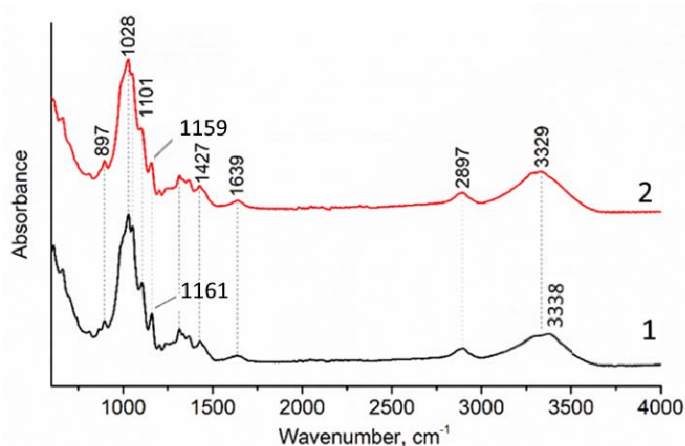


Рис. 2 – ИК-спектры целлюлозы: листовой – (1); механически активированной – (2)

На рис. 2 показаны ИК – спектры листовой и измельченной целлюлозы. Область $3700-3100\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярные и внутримолекулярные группы [8]. Область $3000-2800\text{ см}^{-1}$ относят к валентным колебаниям в метиленовых группах и метинных группировках. Молекулы адсорбированной воды [9] соответствуют области - 1635 см^{-1} , а области $1500 - 900\text{ см}^{-1}$ отвечают различные колебания С–Н–, С–О–, О–Н-связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы. В области $860-400\text{ см}^{-1}$ проявляются различные колебания пиранозного кольца и деформационных колебаний гидроксильных групп [9]. Полосу 1161 см^{-1} соотносят с О–Н деформационными колебаниями С–ОН - группы. В ИК-спектре целлюлозы

после механической активации имеет место ее сдвиг область меньших волновых чисел: 1051 см^{-1} . Согласно данным работы [10], сдвиг ее в область меньших волновых чисел свидетельствует о переходе целлюлозы I (природной) в модификацию целлюлозы II. В целлюлозе II, в результате перераспределения и ослабления водородных связей между макромолекулами целлюлозы, снижается плотность упаковки, улучшается сорбционная способность, скорость диффузии жидкостей, реакционная способность.

Контур полосы поглощения ОН-групп можно рассматривать, как кривую распределения валентных колебаний этих групп, различно возмущенных водородной связью. Г. А. Петропавловский в работе [8] предлагает оценивать статистическую однородность системы водородных связей с помощью индекса симметрии (a/b), где (a) - левая и (b) - правая часть ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы. Рассчитанные значения индексов симметрии для листовой и измельченной целлюлозы составляют 0,75 и 0,83 соответственно. Для измельченной целлюлозы индекс симметрии возрастает, симметрия полосы ОН-групп увеличивается, система становится более однородной.

Анализ физико-химических показателей КМЦ марки 75С, изготовленной из листовой и активированной целлюлозы показал, что предварительное измельчение целлюлозного сырья механическим способом позволяет повысить вязкость 2% водных растворов КМЦ вдвое: от 70 мПа·с до 140 мПа·с. Увеличивается растворимость продукта в воде – от 98,2% до 98,8%.

Заключение

Проведен структурный анализ листовой целлюлозы и целлюлозы после механохимической активации. Методами электронной микроскопии выявлены изменения морфологии поверхности волокон целлюлозы после активации: наряду с трубчатыми присутствуют гладкие волокна и волокна с перфорированной поверхностью, наблюдается уплощение волокон. Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о переходе целлюлозы I в модификацию целлюлозы II, обладающую большей реакционной способностью.

Механохимическая активация целлюлозы позволяет значительно улучшить физико-химические показатели КМЦ: повысить растворимость, динамическую вязкость полимера.

Литература

1. Федотова О.А., Черепанова М.В., Потапов И.С., Пойлов В.З. Исследование смачиваемости пылевидного хлорида калия, содержащего примеси флотореагентов. // Инженерный вестник Дона, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089.
2. Герасимова Е.В. Физико-механические свойства бетонов, модифицированных карбоксиметилцеллюлозой. // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2012. №1(93). С. 125-128.
3. Антонова Н.М., Неелова И.А., Лисниченко И.А., Кубраков А.Н., Зиновьев И.А. Комплексный подход к расчету влияния технологических параметров на реологические свойства Na-КМЦ для буровых растворов. // Инженерный вестник Дона, 2018, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089.
4. Kolganova E.N., Goncharov V. M., Fedorov A. V. Investigation of deburring process at vibro-abrasive treatment of parts having small grooves and

holes. // *Materials today: Proceedings*. 2019. 19(5). pp. 2368-2373.
DOI.org/10.1016/j.matpr.2019.07.726.

5. Тамаркин М.А., Смоленцев Е.В., Колганова Е.Н. Анализ современного состояния финишных методов обработки в среде свободных абразивов деталей, имеющих малые пазы и отверстия. // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2019. Т. 15. № 1. С. 122-129.

6. Zhang Y., Li Q., Su J., Lin Y., Huang Z., Lu Y., Sun G., Yang M., Huang A., Hu H., Zhu Y. A green and efficient technology for the degradation of cellulosic materials: Structure changes and enhanced enzymatic hydrolysis of natural cellulose pretreated by synergistic interaction of mechanical activation and metal salt. // *Bioresource Technology*. 2015. 177. pp. 176-181.
DOI.org/10.1016/j.biortech.2014.11.085.

7. Zhao X., Zhang Y., Hu H., Huang Z., Yang M., Chen D., Huang K., Qin X., Feng Z. Effect of mechanical activation on structure changes and reactivity in further chemical modification of lignin. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. 91. pp. 1081-1089.
DOI.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.074.

8. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 296 с.

9. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Сирина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор). // *Химия растительного сырья*. 2001. № 1. С. 5-36.

10. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Структурный анализ травяной целлюлозы. // *Химия растительного сырья*. 2013. № 1. С. 29-37.

References

1. Fedotova O.A., Cherepanova M.V., Potapov I.S., Poylov V.Z. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089.
 2. Gerasimova E.V. Vestnik Donbasskoy natsional'noy akademii stroitel'stva i arkhitektury. 2012. №1(93). pp.125-128.
 3. Antonova N.M., Neelova I.A., Lisnichenko I.A., Kubrakov A.N., Zinov'ev I.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089.
 4. Kolganova E.N., Goncharov V. M., Fedorov A. V. Materials today: Proceedings. 2019. 19(5). pp. 2368-2373. DOI.org/10.1016/j.matpr.2019.07.726.
 5. Tamarkin M.A., Smolentsev E.V., Kolganova E.N. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2019. T. 15. № 1. pp. 122-129.
 6. Zhang Y., Li Q., Su J., Lin Y., Huang Z., Lu Y., Sun G., Yang M., Huang A., Hu H., Zhu Y. A green and efficient technogy for the degradation of cellulosic materials: Structure changes and enhanced enzymatic hydrolysis of natural cellulose pretreated by synergistic interaction of mechanical activation and metal salt. 2015. 177. pp. 176-181. DOI.org/10.1016/j.biortech.2014.11.085.
 7. Zhao X., Zhang Y., Hu H., Huang Z., Yang M., Chen D., Huang K., Qin X., Feng Z. International Journal of Biological Macromolecules. 2016. 91. pp. 1081-1089. DOI.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.074.
 8. Petropavlovskiy G.A. Gidrofil'nye chastichno zameshchennye efiry tsellyulozy i ikh modifikatsiya putem khimicheskogo sshivaniya [Hydrophilic partially substituted cellulose esters and their modification by chemical crosslinking]. 1988. 296 p.
 9. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A., Podoynikova M.V., Fofanov A.D., Silina E.V. Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2001. № 1. Pp. 5-36.
 10. Nugmanov O.K., Grigor'eva N.P., Lebedev N.A. Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2013. № 1. Pp. 29-37.
-