

УДК 541.64.02/04

*В.И. ТОРГАШОВ, О.В. ЗУБЕЦ, Е.В. ГЕРТ, Ф.Н. КАПУЦКИЙ**

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СТЕБЛЕЙ МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР

Identity of morphological structures of cellulose obtained from the stalks of oil-bearing crops and that obtained from the stalks of cereals has been shown on the level of fibres and accompanying anatomical elements using optical and scanning microscopy methods. Identity of supramolecular structures of cellulose obtained from hardwood and that obtained from the stalks of annual plants has been demonstrated on the level of microfibrilles and microcrystals using X-ray diffraction and transmission electron microscopy techniques in combination with ultrasonic dispersion of the test objects and their hydrolysis down to the «level-off» degree of polymerization.

Древесина остается основным сырьевым источником для постоянно растущего производства целлюлозы и волокнистых полуфабрикатов. Частичная замена ее на альтернативное однолетнее растительное сырье – наиболее реальная возможность сохранения лесных ресурсов и экологии природной среды. Показательна в этом отношении целлюлозно-бумажная промышленность Китая, где доля недревесной целлюлозы в общем объеме производства составляет около 30 % [1]. Общеизвестно, что однолетним сырьем для получения бумаги и картона являются текстильные волокна (хлопок, лен, конопля, рами, джут) и солома злаковых культур (пшеница, рожь, рис, эспарто, тростник) [2]. Продолжается поиск дополнительных сырьевых материалов, показана, например, пригодность борщевика Сосновского («травы Геракла») [3], соломы гречихи, плодовых оболочек (шелухи) риса, овса и гречихи [4].

В 1990-е гг. авторами данной статьи было предложено выделять целлюлозные полуфабрикаты из стеблей рапса и других масличных культур в связи с их стремительным распространением в Беларуси, в том числе и по программе реабилитации территорий, пострадавших от аварии на Чернобыльской АЭС [5]. Это предложение мотивировалось довольно высоким содержанием в стеблях масличных культур целлюлозы и надежной дезактивацией растительной ткани в условиях азотнокислотного способа делигнификации [6]. Организацию производства целлюлозных полуфабрикатов из стеблей рапса сочли целесообразным и специалисты Украинского НИИ бумаги [7]. Соответствующие аргументированные предложения внесены ими в Государственную комплексную программу производства дизельного биотоплива на основе рапсового масла, аналогичную той, которая существует в Беларуси. Стебли масличных культур, в отличие от соломы хлебных злаков, не находят применения в сельском хозяйстве, но с учетом повсеместного развития производства дизельного биотоплива представляются нам перспективным сырьем для целлюлозно-бумажной промышленности. Однако на сегодняшний день этот вид сырья и получаемая из него продукция малоизучены.

В данной статье обсуждаются результаты сравнительного исследования надмолекулярной структуры целлюлозы из стеблей рапса, сои, ржи и лиственных пород древесины, проведение которого стимулировала и появившаяся информация [8] об отличии кристаллической структуры недревесной целлюлозы от структуры целлюлозы из традиционных сырьевых источников.

Экспериментальная часть

Основными объектами исследования являлись образцы небеленой целлюлозы, выделенной азотнокислотным способом из стеблей ярового рапса и сои. Условия делигнификации растительных

* Авторы статьи – сотрудники лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП БГУ.

материалов приведены в работе [9]. Содержание остаточного лигнина, пентозанов и золы составляло в целлюлозе из рапса 4,3, 17,1 и 1,5 %, а в целлюлозе из сои – 4,5, 18,2 и 1,1 % соответственно.

Объектами сравнения служили промышленная беленая целлюлоза из лиственных пород древесины Светлогорского ЦКК и целлюлоза из озимой ржи также азотнокисло-натронного способа делигнификации [9]. Содержание остаточного лигнина, пентозанов и золы в последней составляло 2,2, 15,0 и 0,9 % соответственно.

Для сравнительной оценки морфологии анатомических элементов, входящих в состав целлюлозы из однолетнего растительного сырья использовали оптический микроскоп «Биолам-И». Приготовление препаратов проводили в соответствии с гостированной для целлюлозно-бумажного производства методикой определения состава бумажных композиций по волокну [10].

Растровый электронный микроскоп Leo 1420 при ускоряющем напряжении 20 кВ применяли для более детального выявления морфологических особенностей объектов исследования на уровне отдельных волокон. Просмотру объектов исследования предшествовала металлизация их золотом в газоплазменном разряде установки «Emitech-550».

Трансмиссионный электронный микроскоп ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 75 кВ использовали для изучения морфологического строения объектов на уровне микрофибрилл и микрокристаллов. Для выделения микрофибрилл из волокон применяли ультразвуковое диспергирование разбавленных водных суспензий целлюлозы на установке УЗДН-2т (22 кГц, 0,5 ч). Осаждение наиболее тонких продуктов диспергирования на свежерасщепленную поверхность слюды проводили после отстаивания суспензий с целью осаждения крупных фрагментов. Аналогичные препаративные процедуры предшествовали исследованию микрокристаллов после их выделения из волокон целлюлозы путем гидролиза 2,5 М раствором кипящей HCl при жидкостном модуле 50 мл/г в течение 1 ч. Препараты микрофибрилл и микрокристаллов для просмотра в микроскопе готовили методом самооттененных палладий-углеродных реплик с использованием вакуумного испарителя ВУП-4к.

Рентгенограммы объектов исследования записывали на дифрактометре HZG-4/a (CuK_{α} -излучение, Ni – фильтр) при скорости сканирования сцинтилляционного счетчика квантов 1 град/мин. Образцы для съемки в виде плоских дисков одинаковой массы (200 мг) готовили методом прессования. Условия подготовки всех образцов и записи рентгенограмм были идентичными. Для расчета индекса кристалличности использовали методику [11].

Результаты и их обсуждение

Целлюлоза из стеблей сои и рапса по морфологии входящих в ее состав анатомических элементов (рис. 1) во многом схожа с хорошо изученной в этом отношении целлюлозой из соломы хлебных злаков [2, 10]. Основную массу целлюлозы из стеблей масличных культур составляют протяженные, тонкие, зачастую лентообразные волокна с характерными элементами продольного закручивания, мелкими порами и заостренными концами. По совокупности известных признаков они идентичны лубяным волокнам, преобладающим в целлюлозе из соломы хлебных злаков. Эти волокна напоминают также волокнистые клетки либриформа целлюлозы из лиственной древесины, которые, однако, отличаются значительно большим поперечным размером [10]. Общим для целлюлозы из стеблей масличных культур и хлебных злаков является наличие элементов, которые ввиду малого соотношения длины к ширине нельзя отнести к волокнам, поэтому они могут выполнять лишь роль наполнителя в бумажном листе. К ним относятся тонкие паренхимные клетки, разнообразные по форме и величине: от коротких, широких, бочкообразных до удлиненных, трубкоподобных, усеянных мелкими порами (рис. 1 а). Часто эти клетки соединены вместе по несколько штук. Встречаются клетки эпидермиса с характерными зубчатыми краями (см. рис. 1 а), а также сосуды со спиральными и кольчатыми утолщениями (рис. 1 в, г). Последние в процессе делигнификации разрушаются частично или до отдельных колец. На микрофотографиях (см. рис. 1) хорошо видно присутствие отмеченных неволокнистых элементов в составе целлюлозы из стеблей масличных культур. Целлюлоза из стеблей масличных культур, так же как и из хлебных злаков, представляет собой коротковолокнистый материал. По нашей оценке, длина ее лубяных волокон находится в пределах 1,5 мм при поперечных размерах приблизительно в 100 раз меньше.

Трансмиссионные электронные микрофотографии (рис. 2) отображают морфологию конструктивных элементов лубяных волокон целлюлозы из стеблей рапса и сои, а также (для сравнения) волокон либриформа лиственной целлюлозы на тонком надмолекулярном уровне, достигаемом в результате ультразвукового диспергирования объектов. Как видно, наиболее глубокому уровню продольного

расщепления волокон целлюлозы всех указанных видов под действием ультразвуковых волн соответствуют весьма однородные микрофибриллы с поперечным размером ~ 100 Å. Аналогичная картина фибриллярного строения характерна и для целлюлозы из соломы хлебных злаков. Очевидно, что именно эти микрофибриллы (рис. 2 в) служат «строительным материалом» для более крупных фибриллярных агрегатов и в конечном счете – волокон. Следует, однако, отметить, что поперечный размер микрофибрилл целлюлозы из разных сырьевых источников может существенно отличаться, например, в случае хлопковой целлюлозы он составляет ~ 250 Å [2]. По нашим наблюдениям, целлюлоза из однолетних растений более склонна к продольной дезагрегации, чем листовая целлюлоза, заметно превосходящая целлюлозу однолетних растений по кристалличности, что следует даже из визуального сравнения интенсивности и ширины рефлексов соответствующих однотипных рентгенограмм, приведенных на рис. 3. Согласно угловому распределению рефлексов все объекты исследования относятся к полиморфной модификации целлюлоза-I. Установлено присутствие только этой модификации и в отдельно исследованной белоснежной губчатой массе, заполняющей внутреннюю полость стеблей рапса и сои [9]. Рефлексы только целлюлозы-I наблюдались на рентгенограммах целлюлозных полуфабрикатов, выделенных нами в относительно мягких условиях делигнификации азотнокисло-натронным способом из различных видов травянистых растений: осоко-злакового разнотравья, соломы ржи, овса, льна.

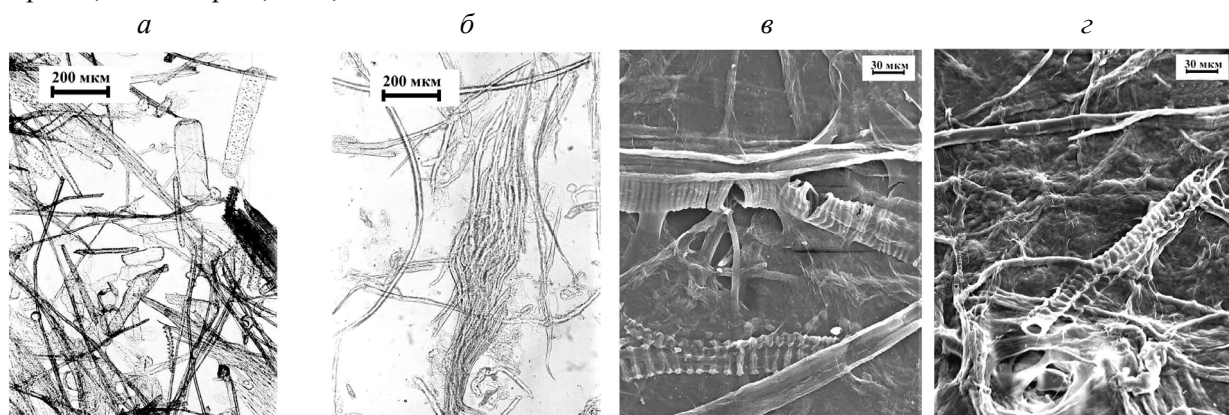


Рис. 1. Оптические (а, б) и растровые электронные (в, г) микрофотографии фрагментов целлюлозы из стеблей рапса (а, в) и сои (б, г)

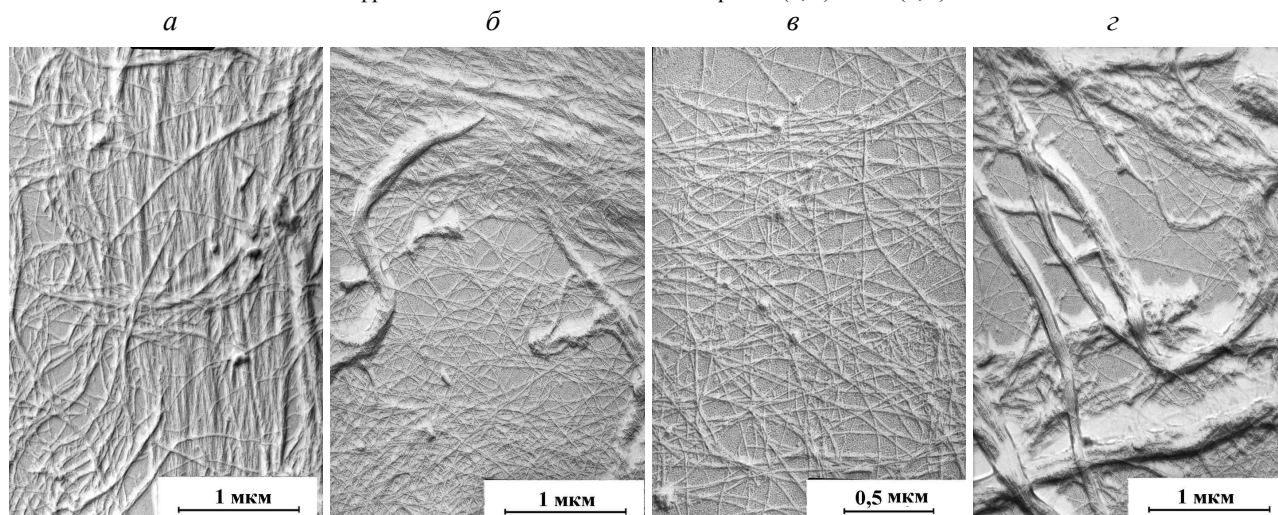


Рис. 2. Трансмиссионные электронные микрофотографии микрофибрилл целлюлозы из листовых пород древесины (а), стеблей рапса (б, в) и сои (г)

В этой связи неожиданными являются данные работы [8], согласно которым кристаллическая структура целлюлозы из соломы хлебных злаков, в отличие от кристаллической структуры хлопковой и древесной целлюлозы, представляет собой смесь нескольких разновидностей полиморфных модификаций. Это утверждение противоречит результатам многочисленных экспериментов и устоявшемуся представлению о том, что в процессе биосинтеза целлюлозы независимо от ее происхождения

всегда формируется кристаллическая решетка природной полиморфной модификации, обозначаемой на основании индивидуальности рентгенограммы как целлюлоза-I. Действительно, по данным ИК-спектроскопии, существует несколько разновидностей этой модификации, отличающихся системой водородных связей в некоторых видах целлюлозы, например, бактериальной, рами, туницина [12]. Однако твердо установлено, что препараты природной целлюлозы с разными ИК-спектрами дают одинаковую картину дифракции рентгеновских лучей, поскольку различия в системах водородных связей сопровождаются лишь незначительными изменениями электронной плотности [12].

На приведенных в работе [8] рентгенограммах целлюлозы из соломы овса, ржи и пшеницы, кроме довольно размытых рефлексов целлюлозы-I, присутствуют рефлексы, характерные для целлюлозы-II (отчетливый при $2\Theta \sim 12$ град и слабый в виде плеча при $2\Theta \sim 20$ град), а также неожиданно четкий рефлекс в области $2\Theta \sim 24$ – 25 град. Последний, согласно данным [12], может иметь отношение и к модификации целлюлоза-IV и к наименее изученной модификации – целлюлоза-х. По нашему убеждению, наблюдаемые в работе [8] отклонения от кристаллической структуры целлюлозы-I привнесены в конечные продукты жесткими условиями делигнификации исходного растительного сырья. Использовалась 3-часовая обработка соломы водно-этанольной смесью (1:1) в присутствии NaOH при 150°C и давлении 6 атм. В условиях столь жесткого воздействия на растительную ткань логично допустить частичное полиморфное превращение ее компонента целлюлозы-I как в целлюлозу-II (через образование алкоголятов), так и в целлюлозу-IV, формирование которой всегда является результатом высокотемпературной обработки в жидких средах (глицерине, растворе щелочи) [12]. При этом нельзя не принимать во внимание вероятность повышенной податливости полиморфным превращениям соломенной целлюлозы-I в сравнении с целлюлозой-I из хлопкового и древесного сырья, обладающей более высокой кристаллическостью.

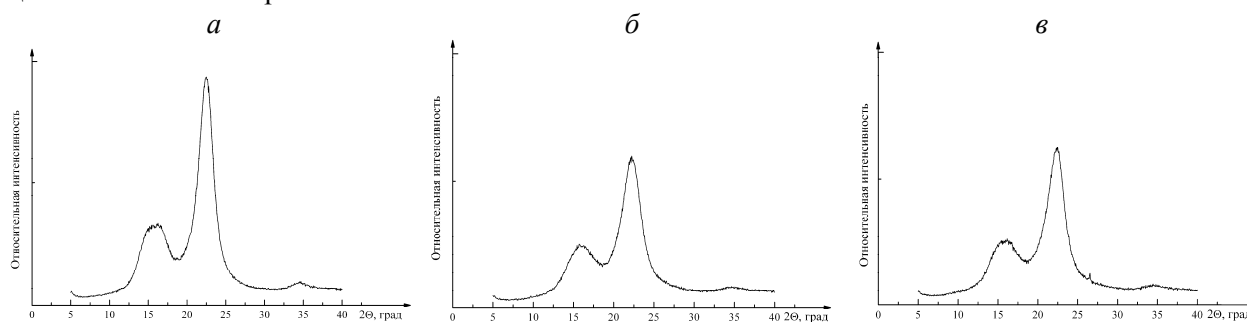


Рис. 3. Рентгенограммы целлюлозы из лиственных пород древесины (*а*), стеблей рапса (*б*) и сои (*в*)

Наряду с рентгенофазовым анализом для сравнительной оценки структурной упорядоченности объектов исследования использовали известную методику кислотного гидролиза целлюлозы до так называемой предельной степени полимеризации. В соответствии с ней величина выхода трудногидролизуемой (микрорекристаллической) фракции прямо пропорциональна кристалличности исходного материала, а потеря его массы в результате гидролиза – обратно пропорциональна. Значения количественной оценки кристалличности объектов исследования этими независимыми методами хорошо коррелируют. В порядке убывания индекса кристалличности, рассчитанного из рентгенограмм, и соответственно возрастаания потери массы при гидролизе (вторая цифра в скобках) исследуемые объекты располагаются в ряд: лиственная целлюлоза – 0,64 (21,0 %), целлюлоза из стеблей сои – 0,59 (23,5 %), рапса – 0,57 (26,6 %), ржи – 0,55 (31,6 %). Как видно, целлюлоза из соломы ржи оказывается наименее кристаллической. Величина потери ею массы в процессе гидролиза значительно превышает таковую у целлюлозы из стеблей сои, несмотря на более высокое содержание в последней неустойчивых к гидролизу пентозанов (18,2 % против 15,0 %). Целлюлоза из стеблей сои наиболее близка по кристалличности к целлюлозе из лиственных пород древесины, что согласуется с данными работы [9] о тождественности капиллярно-пористого строения и плотности стенки стебля сои некоторым породам древесины.

Анализ имеющихся электронно-микроскопических исследований кристаллической структуры целлюлозы [13, 14] позволяет отметить следующее. Микрорекристаллы целлюлозы основных полиморфных модификаций (I и II) характеризуются разной морфологией. Идентификация по морфологическим признакам иглоподобных микрорекристаллов целлюлозы-I и более мелких гранулоподобных микрорекристаллов целлюлозы-II (регенерированной и мерсеризованной) столь же проста, как и по

рентгенограммам. Заметные морфологические отличия между игольчатыми микрокристаллами целлюлозы-I различного происхождения, связанные с разницей в размерах, установлены лишь для случая использования хлопкового и древесного сырья. Морфология и размеры микрокристаллов целлюлозы-I из разных пород древесины столь схожи, что распознавание этих разновидностей по их изображению не представляется возможным.

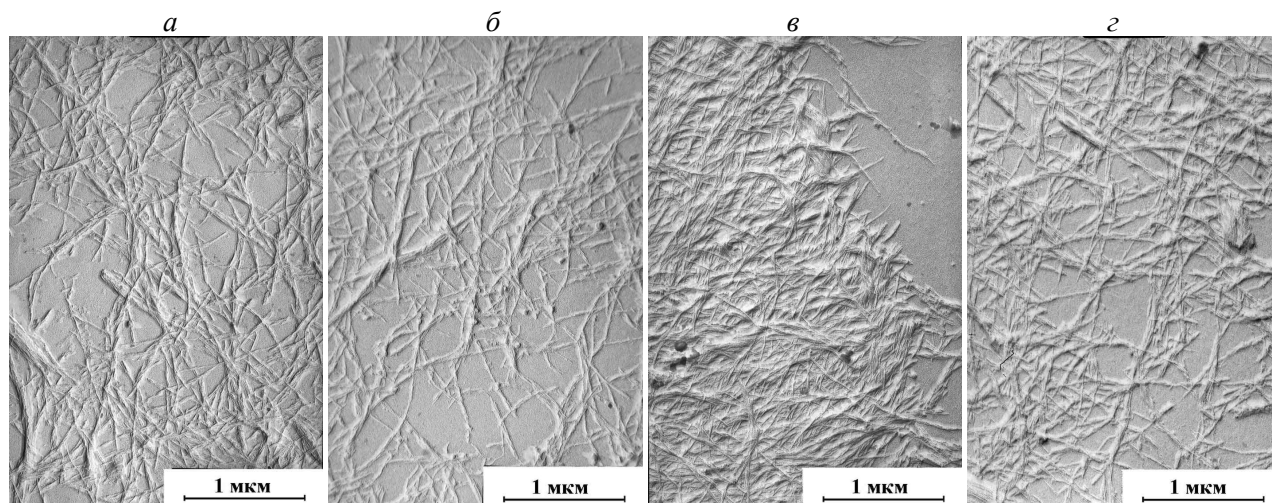


Рис. 4. Трансмиссионные электронные микрофотографии микрокристаллов целлюлозы из лиственных пород древесины (а), соломы ржи (б), стеблей рапса (в) и сои (г)

В связи с изложенным представляет интерес сравнение морфологии микрокристаллических форм древесной целлюлозы и целлюлозы из однолетнего растительного сырья. Электронные микрофотографии соответствующих препаратов представлены на рис. 4. Как видно, частицы устойчивой к гидролизу фракции всех объектов исследования характеризуются морфологией, типичной для агрегированных игольчатых микрокристаллов нативной целлюлозы (целлюлозы-I), что согласуется с данными рентгеновской дифракции. По морфологии и размерам агрегаты микрокристаллов целлюлозы из лиственных пород древесины и разных видов однолетнего растительного сырья практически неотличимы. Из сравнения ширины дифракционных максимумов на соответствующих рентгенограммах (см. рис. 3) следует, что микрокристаллы (кристаллиты) лиственной целлюлозы крупнее кристаллитов целлюлозы из однолетних растений. По имеющимся данным [13], среднее значение «предельной» степени полимеризации древесной сульфитной целлюлозы составляет около 200 ангидроглюкозных единиц. Исходя из протяженности ангидроглюкозного звена – $5,15 \text{ \AA}$ и вытянутой конформации макромолекул целлюлозы, средний продольный размер ее микрокристаллов должен быть около 1000 \AA ($\sim 0,1 \text{ мкм}$). В электронном микроскопе наблюдаются более протяженные образования из-за чрезвычайно высокой склонности микрокристаллов к агрегации (преимущественно продольной) в процессе осаждения из разбавленных суспензий на подложку. Поведение микрокристаллов напоминает поведение железных опилок, ориентированных по силовым линиям магнитного поля. По этой причине различия в размерах микрокристаллов лиственной целлюлозы и целлюлозы из однолетних растений на электронных микрофотографиях не видно (см. рис. 4). Тем не менее данные электронной микроскопии (так же как и рентгеновской дифракции) подтверждают общность морфологического строения и фазовой принадлежности микрокристаллов целлюлозы из традиционных сырьевых источников и однолетних растений, включая масличные.

1. http://www.paperandlife.com/news/news/2005/11/04/tselljulozno_bumazhn_2381.html
2. Иванов С. Н. Технология бумаги. М., 1970.
3. Мусихин П. В., Сигаев А. И. // Современные наукоемкие технологии. 2006. № 3. С. 65.
4. <http://ftacademy.ru/science/internet-conference/index.php?c=1&a=66>
5. Torgashov V. I., Gert E. V., Zubets O. V. et al. // International Ecological Congress. Voronezh, 1996. Proceedings and Abstracts. Section: Technology and the Environment. Korenman M. Y. ed Kansas State University. Manhattan. Kansas. USA. 1996. P. 37.
6. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Зубец О. В. и др. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 1. С. 83.
7. <http://paperandlife.com/journal/onlinejournal/2006/july/nonwood/>
8. Кочева Л. С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03 / Арх. гос. техн. ун-т. Архангельск, 2008.

9. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 45.
10. Примаков С.Ф., Миловзоров В.П., Кухникова М.С., Царенко И.М. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. М., 1980.
11. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10.
12. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; Пер. с англ.: в 2 т. М., 1974. Т. 1.
13. Battista O.A. Microcrystal polymer science. New York, 1975.
14. Герт Е.В., Матюлько А.В., Зубец О.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. С. 1375.

Поступила в редакцию 02.02.10.

Вадим Иванович Торгашов – научный сотрудник.

Олег Владимирович Зубец – научный сотрудник.

Евгений Владимирович Герт – кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией.