

УДК 630.863.+ 663.534

Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза

С.В. Барышников^а, В.И. Шарыпов^{а*}, А.М. Жижаяев^а,
Н.Г. Береговцова^а, Б.Н. Кузнецов^{а,б}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42

^б Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 4.06.2010, received in revised form 11.06.2010, accepted 18.06.2010

Показано, что обработка древесины осины в аппарате механохимического активирования АГО-2 в водной среде приводит к увеличению содержания в активированных образцах легкогидролизуемых полисахаридов в 2,2 раза, к снижению концентрации остаточного лигнина в 2,1 раза и трудногидролизуемых полисахаридов в 2,8 раза по сравнению с исходной древесиной.

По результатам рентгенодифракционных исследований установлено, что активирование и последующий гидролиз оказывают значительное влияние на надмолекулярную структуру лигноцеллюлозной матрицы.

Ключевые слова: древесина осины, механохимическая обработка, гидролиз, изменение структуры.

Введение

Известно, что механическая обработка лигноцеллюлозных материалов приводит к изменению их свойств [1-4] и реакционной способности в различных превращениях [5-8]. Интенсивная механохимическая активация не только вызывает измельчение активируемого материала, но и сопровождается разрушением структуры древесины и деструкцией макромолекул [9].

На основе результатов рентгенодифракционного анализа природную целлюлозу рассматривают как двухфазную систему с

кристаллическими и некристаллическими областями [10, 11]. Кристаллическую решетку целлюлозы относят к моноклинной сингонии. Она состоит из четырех фрагментов, принадлежащих двум антипараллельным цепям целлюлозы. Параметры элементарной ячейки целлюлозы равны: $a = 0,817$ нм, $b = 1,031$ нм, $c = 0,787$ нм, а угол при основании составляет 84° [2, 3]. Характерной особенностью элементарной ячейки является то, что плотность рассеивающих атомов максимальна в плоскости (002). Поэтому на дифрактограммах пик с индексом (002) отличается наибольшей ин-

* Corresponding author E-mail address: sharypov@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

тенсивностью. Кроме указанного максимума наблюдаются частично наложенные друг на друга пики (101) и (10-1), которые располагаются при углах рассеяния $2\theta = 22^\circ - 16^\circ$.

Особенности дифракционных картин древесины обусловлены чередованием аморфных и кристаллических участков в целлюлозе, а также химическим и межмолекулярным взаимодействиями целлюлозы с другими биополимерами: лигнином, гемицеллюлозами, пектинами [12-14]. Структура целлюлозы в древесине в нативном состоянии до сих пор изучена недостаточно, так как дифракционная картина от этих объектов мало контрастна и содержит большое количество отражений [15, 16]. Фактически экспериментально регистрируются только наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы размываются и ретушируются рассеянием от аморфной составляющей. Установлено, что в древесине аморфная составляющая вносит наибольший вклад в картины рассеяния, полученные на различных срезах в геометрии на просвет [13].

Для характеристики строения целлюлозы было введено понятие «индекс кристалличности» и разработано несколько методов его определения [16-19]. Найденный в рентгенографических исследованиях индекс кристалличности характеризует долю регулярно упакованных молекул. Совокупность регулярно упакованных молекул обуславливает появление на дифракционной картине брегговских отражений. Хаотично ориентированные молекулы рассеивают излучение диффузно [17-18]. Индикатором структурного состояния кристаллической части целлюлозы при экваториальной дифракции могут служить, в основном, параметры рефлекса 002. Повышение индекса кристалличности соответствует уменьшению содержания лигнина и аморфных компонентов. Повышение от-

носительного содержания кристаллического компонента происходит при удалении аморфного лигноуглеводного комплекса.

В данной работе исследовано влияние параметров предварительной механохимической активации древесины осины в АГО-2 на изменение состава и структурной упорядоченности древесины осины.

Методика эксперимента

В работе использована древесина осины, содержащая (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3 целлюлозы, 20,4 лигнина, 24,1 гемицеллюлоз, 3,6 водорастворимых веществ, 0,9 смолы, 4,3 экстрактивных веществ, 0,5 золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 4 мм и высушивали при 100°C до влажности менее 1 мас. %. Образец древесины смешивали с водой и подвергали механохимической активации в активаторе типа АГО-2 при центробежном ускорении, развиваемом мелящими телами – 60 г. Механохимическая активация проводилась при значениях гидромодуля (соотношении объема образца к объему воды) 12,5 и 6. Механообработанные образцы подвергали кислотному гидролизу в 2 %-м растворе HCl и определяли содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС), трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и лигнина Класона по методикам [20, 21]. В водной фракции, полученной после фильтрования суспензии древесины после механической обработки, определяли суммарное содержание водорастворимых веществ, в том числе редуцирующих веществ [21].

Образцы исходной, мехактивированной древесины и лигноцеллюлозных остатков после гидролиза в HCl исследовали методом РФА. Рентгенограммы были получены на дифрактометре ДРОН-3М, излучение $\text{CuK}\alpha$ $1,54\text{\AA}$, в диапазоне углов $2\theta = 5-55^\circ$. Обра-

ботку профилей дифракционных максимумов проводили с использованием программы «New-Profile». Изменение индекса кристалличности (ИК) рассчитывали по формуле, использованной в работах [19, 22, 23]:

$$ИК = \frac{J_{002} - J_a}{J_{002}},$$

где J_{002} и J_a – расстояние от базовой линии до вершины пика при $2\theta \approx 22,5^\circ$ и $2\theta \approx 19^\circ$. Размер кристаллитов (или зон когерентного рассеяния) определяли по Шерреру [17]:

$$L_{ш} = \lambda * (\beta_n * \cos\theta_0)^{-1},$$

где λ – длина волны, β_n – интегральная полуширина максимума с индексом 002.

Результаты и обсуждение

Механическая обработка осины сопровождается резким увеличением выхода водорастворимых веществ (табл.1). Уже через 5 мин обработки смеси древесины и воды при гидромодуле 12,5 их выход достигает 15,4 мас %. Увеличение продолжительности активации до 45 мин не оказывает существенного влияния на выход водорастворимых продуктов и содержание в них редуцирующих веществ. Уменьшение гидромодуля обработки до 6 приводит к существенному (в 1,8 – 1,6 раза) снижению выхода редуцирующих веществ, перешедших в водный раствор.

Мехактивация древесины приводит к значительному изменению ее химического состава (табл. 2). В активированных образцах увеличивается концентрация легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС) и снижается содержание трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и лигнина. Увеличение продолжительности гидролиза активированной древесины 2 %-й HCl до 10 ч приводит к росту содержания ЛГПС до 54,5 мас. и 58,3 мас. % и снижению содержания ТГПС до 15,6 и 13,1 мас. % для образцов, активированных

при гидромодуле 12,5 и 6 соответственно. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводит к изменению содержания ТГПС.

На рисунке приведены профили дифракционных максимумов обработки исходной древесины осины (а), образцов древесины осины после активирования в АГО – 2 в течение 30 мин при гидромодуле 12,5 (б) и 6 (в). Для сравнения приведен профиль дифракционных максимумов образца целлюлозы Красноярского ЦБК.

Дифрактограммы всех исследуемых образцов содержат два пика с максимумами при 2θ примерно равных $22,5^\circ$ и 16° , которые в соответствии с литературными данными могут быть отнесены, соответственно, к рефлексам атомов, находящихся в плоскости (002), и наложенных друг на друга рефлексов атомов, находящихся в плоскостях (101) и (10-1) кристаллической решетки целлюлозы. Механохимическое активирование приводит к уменьшению интенсивности и увеличению ширины пиков с индексом 002. Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности, чаще называемых областями когерентного рассеяния (ОКР). Чем выше размер этих областей, тем уже пик отражения на рентгенограмме. Количественным показателем может служить отношение интенсивности пика к его полуширине.

Некоторые параметры надмолекулярной структуры исследуемых образцов, рассчитанные из дифрактограмм, приведены в табл. 3. Индекс кристалличности исходной древесины осины составил 0,50, а среднестатистический размер кристаллита 4,69 нм. Механическая обработка образцов древесины в АГО-2 при гидромодуле 12,5 сопровождается некоторым увеличением индекса кристалличности и размеров кристаллитов. Наблюдаемые

Таблица 1. Влияние условий обработки древесины осины в АГО-2 на выход продуктов

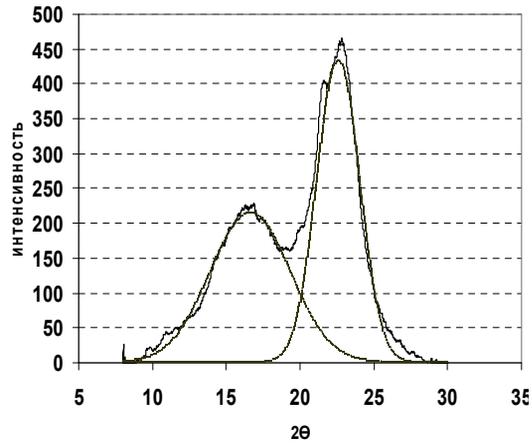
Продолжительность, мин	Выход водорастворимых продуктов, мас. %	
	Суммарный	В том числе, редуцирующих веществ
0	3,6	0,3
5 ¹	15,4	6,3
10 ¹	14,9	6,0
30 ¹	14,2	5,7
45 ¹	14,5	5,7
30 ²	13,8	3,5

1 – гидромодуль 12,5; 2 – гидромодуль 6.

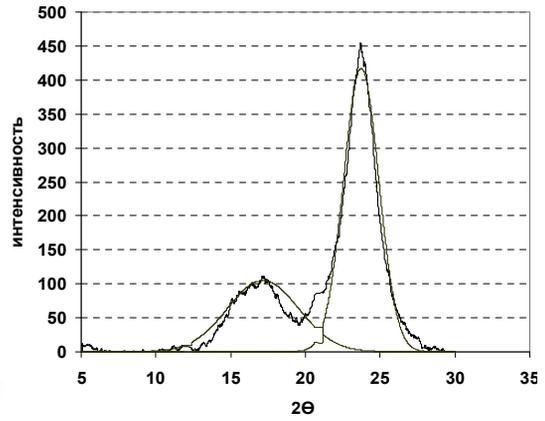
Таблица 2. Состав продуктов гидролиза мехобработанной древесины осины 2 %-й HCl

Продолжительность гидролиза, мин	ЛГПС, мас. %	ТГПС, мас. %	Остаточный лигнин, мас. %	¹ Нередуцируемые вещества, мас. %
Исходная древесина				
60	7,2	46,1	20,4	26,3
180	26,4	37,5	19,6	18,5
600	27,1	34,2	13,2	25,5
Древесина активирована в АГО-2 30 мин при гидромодуле 12,5				
30	21,3	43,9	20,1	14,7
60	31,5	34,8	16,3	17,4
120	40,8	26,2	15,3	17,7
180	43,1	23,8	14,3	18,8
600	54,5	15,6	9,0	20,9
Древесина активирована в АГО-2 30 мин при гидромодуле 6				
600	58,3	13,1	9,2	19,4

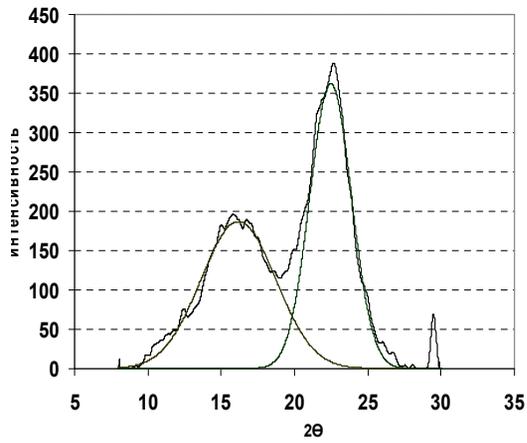
1 – Выход нередуцируемых веществ рассчитывался как разность: 100 мас. % – содержание мас. % (лигнин + ЛГПС + ТГПС).



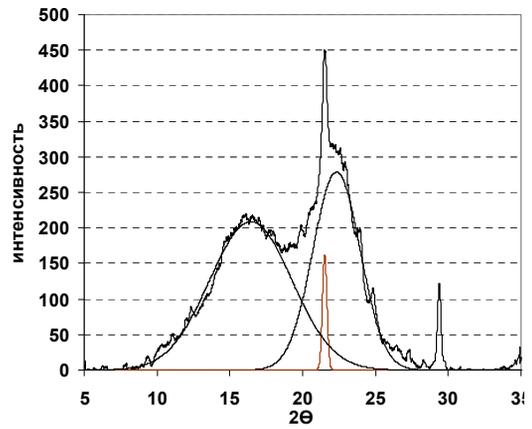
а



б



в



г

Рис. Вид дифракционных максимумов и их разделение: а – древесина осины, б – целлюлоза Красноярского ЦБК, в – древесина осины после мехобработки в АГО-2 в течение 30 мин при гидромодуле 12,5; г – древесина осины после мехобработки в АГО-2 в течение 30 мин при гидромодуле 6

Таблица 3. Параметры надмолекулярной структуры образцов древесной биомассы, рассчитанные из спектров РФА

Образец	Параметры		
	Индекс кристалличности	Отношение интенсивность/полуширина пика с индексом 002	Размер кристаллита по Шерреру L_m (нм)
Целлюлоза	0,88	165	5,63
Исходная осина	0,50	129	4,69
Осина, активирована 15 мин при гидромодуле 12,5	0,67	120	4,83
Осина, активирована 30 мин при гидромодуле 12,5	0,68	108	4,71
Осина, активирована 30 мин при гидромодуле 6	0,37	73	4,12
Остаток после гидролиза в HCl в течение 10 ч осины, активированной 30 мин при гидромодуле 12,5	0,80	124	5,00
Остаток после кипячения в воде осины, активированной 30 мин при гидромодуле 6	0,69	96	4,59

изменения, вероятно, могут быть связаны с растворением части аморфной составляющей древесины в воде в процессе активации (см. табл. 1). Уменьшение гидромодуля в процессе активирования приводит к значительному снижению индекса кристалличности, размера кристаллита и отношения интенсивности пика к его полуширине. Полученные результаты, по-видимому, связаны с более интенсивным механическим воздействием на структуру древесины в этих условиях и уменьшением количества аморфных компонентов, перешедших в раствор.

Гидролиз мехактивированных образцов сопровождается увеличением индекса кристалличности твердого остатка и размеров кристаллитов. Одновременно увеличивается величина отношения интенсивности к полуширине пика с индексом 002. Наблюдаемые закономерности указывают на то, что гидролизу и растворению подвергаются в первую очередь рентгеноаморфные компоненты лигноцеллюлозной матрицы. Полученные

результаты согласуются с литературными данными, полученными для целлюлозы пшеницы и кукурузы [19], хлопковой целлюлозы и целлюлозы древесины сосны [22, 23].

Выводы

Показано, что механохимическое активирование древесины осины в аппарате АГО-2 в водной среде приводит к увеличению содержания легкогидролизуемых полисахаридов до 58 мас. %, при одновременном снижении содержания трудногидролизуемых полисахаридов и лигнина до 13 и 9 мас. % от массы исходной древесины соответственно. Наибольший эффект был достигнут при использовании гидромодуля, равного 6.

Установлено, что механохимическое активирование древесины осины оказывает заметное влияние на ее надмолекулярную структуру, определенную по данным РФА. Наименее структурно упорядоченные образцы со среднестатистическим размером кристаллитов 4,12 нм и индексом кристал-

личности 0,37 получены активацией при гидромодуле 6.

Обработка мехактивированных образцов древесины 2 %-й HCl сопровождается увеличением индекса кристалличности твердого

остатка, размеров кристаллитов и отношения интенсивности к полуширине пика с индексом 002, что указывает на протекание гидролиза преимущественно рентгеноаморфных участков лигноцеллюлозной матрицы.

Список литературы

1. O'Sullivan A.C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*. 1997. V.4. P.173-207.
2. Алешина А.А. и др. Современные представления о строении целлюлозы. *Химия растительного сырья*. 2001. №1. С.5-36.
3. French A.D., Holwley P. Comparisons of structures proposed for cellulose. *Cellulose*. 1989. P.159-167.
4. Алашкевич Ю.Д., Набиева А.А., Ковалев В.И. Размол волокнистых материалов в ножевых размалывающих машинах. Красноярск: СибГТУ, 2007. 82 с.
5. Чалов Н.В. и др. Сборник трудов ВНИИГС. 1964. Вып. 12. 87 с.
6. Базарнова Н.Г., Коринова В.Ю. Метилирование древесины осины диметилсульфатом. *Химия растительного сырья*. 2000. №4. С.103-104.
7. Кузнецова С.А. и др. Интенсификация процесса водной экстракции арабиногалактана из древесины лиственницы. *Химия растительного сырья*. 2005. №1. С.53-58.
8. Ананьина И.В. Сульфоалкилирование лигноуглеводных материалов: Дис. канд. хим. наук. СПб., 2007. 128 с.
9. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 383 с.
10. Ivanov M.A., Kosaya A.L. Rapid X-ray diffraction technique for determination of crystallinity of cellulose materials. *J. Appl. Polym. Ser.* 1975. V.19. P.2353-2357.
11. Магдалев Е.Т., Сопин В.Ф., Вершинин Л.И. Рентгенофазный анализ целлюлозы. Методы исследования целлюлозы. Рига, 1988. С.19-22.
12. Шашилова А.А. Методические аспекты рентгенофазного анализа целлюлозы. Методы исследования целлюлозы. Рига, 1988. С.4-7.
13. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., 1963. 372 с.
14. Binotto A.P., Murphey W.K., Cutter B.E. X-ray diffraction studies of cellulose from bark and Wood. *Wood and Fiber*. 1971. V. №3. P.179-184.15. Петрова В.В. Рентгенография целлюлозы. Петрозаводск, 1994. 37 с.
16. Секушин Н.А., Кочева Л.С., Демин В.А. Количественный рентгеноструктурный анализ модифицированных целлюлоз. *Химия растительного сырья*. 1999. №1. С.59-64.
17. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами. *Химия древесины*. 1987. №5. С.72-80.
18. Уайз Л.Э., Джан Э.С. Химия древесины: Пер. с англ. Т.1. М., 1959. 608 с.
19. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного сырья с помощью химической обработки. *Химия растительного сырья*. 2009. №2. С.53-57.
20. Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и полимеров. М., 1980. 160 с.

21. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
22. Иванов М.А., Шашилов А.А., Королев М.И. Анализ рассеяния рентгеновских лучей целлюлозой при $2\theta=32^\circ$ для Си-излучения. Химия древесины. 1980. №5. С. 5-11.
23. Иоелович М.Я., Тупурейне А.Д., Веверис Г.П. Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах. Химия древесины. 1989. №5. С.3-6.

Variation a Structural Order of Aspen Wood During its Mechanochemical Activation and Hydrilysisa

**Sergei V. Baryshnikov^a,
Victor I. Sharyпов^a, Anatoly M. Zhyzhaev^a,
Natalia G Beregovtsova^a and Boris N. Kuznetsov^{a,b}**
^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K.Markx st, Krasnoyarsk, 660049 Russia*
^b *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

It was shown, mechanochemical treatment of aspen wood in aqueous medium with planetary activator mill type AGO – 2leads to increase in activated samples yield of easy – hydrolyzed polysaccharides by 2,2 times, to decrease in residual lignin in 2,1times and heavy hydrolyzed polysaccharides by 2,8 times as compare to an initial wood.

According to X-ray data, the activation and the following hydrolysis processes are considerably influenced on the supramolecular structure of lignocelluloses matrix.

Keywords: aspen wood, mechanochemical treatment, hydrolysis, structure variation.
