

ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА АЛЕШИНА
кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
aleshina@psu.karelia.ru

ИННА ВЛАДИМИРОВНА ЛЮХАНОВА
инженер кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
luhanova@yandex.ru

ВЕРА ВЛАДИМИРОВНА БУДАЕВА
кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий, Сибирское отделение РАН (г. Бийск)
budaeva@ipcet.ru

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ ЗОЛОТУХИН
кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий, Сибирское отделение РАН (г. Бийск)
ipcet@mail.ru

РОМАН ЮРЬЕВИЧ МИТРОФАНОВ
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий, Сибирское отделение РАН (г. Бийск)
ipcet@mail.ru

ГЕННАДИЙ ВИКТОРОВИЧ САКОВИЧ
доктор технических наук, академик РАН, советник РАН, научный руководитель Института проблем химико-энергетических технологий, Сибирское отделение РАН (г. Бийск)
admin@ipcet.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НЕДРЕВЕСНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Проведены рентгенографические исследования целлюлозы из мискантуса китайского и шелухи овса. Кристалличность образцов целлюлозы была определена по методу Руланда. Размер кристаллитов рассчитывался по формуле Шеррера. Методом полнопрофильного анализа проведено уточнение параметров элементарной ячейки. Установлено, что предложенные в данной работе способы получения целлюлозы из необработанных образцов мискантуса и шелухи не оказывают значительного влияния на атомную структуру выделенной из них целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, рентгенографические исследования, щелочная делигнификация, мискантус, шелуха овса

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является поиск альтернативных источников целлюлозы недревесного происхождения. Одним из перспективных возобновляемых источников недревесного сырья является мискантус китайский, который может составить достойную конкуренцию древесине по такому параметру, как скорость роста [6].

Другим неисчерпаемым источником недревесной целлюлозы могут быть «концентрируемые» отходы растениеводства в виде соломы и плодовых оболочек злаков. Особый интерес вызывают плодовые оболочки (шелуха), которые являются официальным сырьем для получения фурфурола. Впервые они были исследованы в качестве перспективного источника целлюлозы для химической переработки в Институте проблем химико-энергетических технологий

Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск) [4].

Актуальность исследований мискантуса, шелухи злаков и целлюлоз, полученных из них, методами рентгенографического анализа связана с тем фактом, что технология получения целлюлозы из растительного сырья и свойства полимера обуславливаются в первую очередь его молекулярной структурой. Таким образом, полученная информация об атомном строении и степени кристалличности исследуемых образцов позволит обосновать не только выбор методов выделения целлюлозы, но и способность новых целлюлоз к химической модификации.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Исследовались образцы мискантуса китайского (далее – мискантуса) и шелухи овса (далее – шелухи) в исходном состоянии. Образцы

целлюлозы были получены в результате двух видов обработки исходных объектов: 1) двухстадийного процесса щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой (при атмосферном давлении) (ЩД + АК); 2) делигнификации в автоклаве и отбелики перекисью водорода в щелочной среде (Д + О) [5]. Образцы были предоставлены ИПХЭТ СО РАН.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-6.0 в геометрии на отражение в CuK_α излучении с монохроматизацией падающих лучей кристаллом пиролитического графита, установленного в первичных лучах. Сканирование рентгеновских дифракционных картин осуществлялось в интервале углов рассеяния 2θ от 3 до 145° с шагом $0,1^\circ$. Время регистрации интенсивности в точке – 20 с.

Для исключения влияния условий съемки на дифракционную картину был проведен расчет интенсивностей рассеяния в электронных единицах (эл. ед.) при нормировке на состав $\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10}$. В измеренные в эксперименте распределения интенсивности рассеяния $I_{\text{изм}}(S)$ ($S = 4\pi \cdot \sin\theta / \lambda$ – длина дифракционного вектора, θ – угол скольжения, λ – длина волны падающего излучения) были введены поправки на рассеяние воздухом, поляризацию и поглощение. Подробно методика обработки экспериментальных данных изложена в [3].

Из интегральных интенсивностей отражений и диффузного фона аморфной составляющей рентгенограмм рассчитывались значения степени кристалличности (СК) по методу Руланда: $\text{СК} = (I - I_a) / I$, где I – суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами, I_a – интенсивность рассеяния аморфной фазой. Из ширины дифракционных линий по формуле Шеррера [7] рассчитывались размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (областей кристалличности) в направлении нормали к отражающим плоскостям [7]. Контуры линий аппроксимировались по Гауссу.

Для решения проблемы расчета кристаллографических характеристик целлюлозы, периодов и углов элементарной ячейки был успешно применен метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда) [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены картины рассеяния исходными образцами в сравнении с рентгенограммой, рассчитанной по координатам атомов моноклинной целлюлозы I β , на которой указаны индексы наиболее интенсивных отражений данной фазы. Видно, что в области значений S от $0,5$ до 2 \AA^{-1} интенсивности рассеяния шелухой резко занижены вследствие размытия отра-

жений. Это означает, что в шелухе велика доля аморфной составляющей. Расчет степени кристалличности показал, что для мискантуса СК равна 46 %, а для шелухи она вдвое ниже и составляет 23 % (табл. 1).

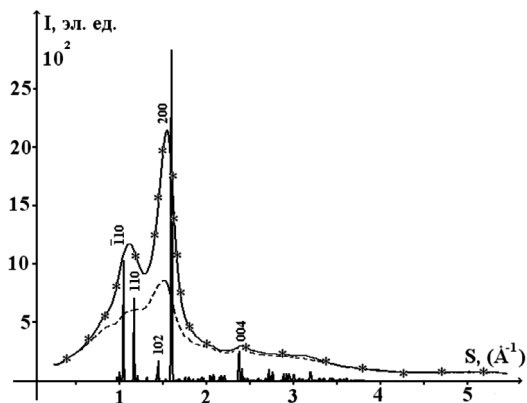


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцами в исходном состоянии: * – мискантус; --- шелуха; ————— теоретическая рентгенограмма целлюлозы I β

Кривые распределения интенсивности рассеяния от образцов целлюлозы, полученных в результате обработки исходных объектов, приведены на рис. 2.

Из рис. 2б видно, что картина рассеяния образцом делигнифицированной шелухи принимает вид, характерный для рассеяния целлюлозными объектами [2]. Анализ кривых распределения интенсивности рассеяния целлюлозами, выделенными из мискантуса и шелухи (рис. 2в, г) двумя разными способами, показывает, что в обоих случаях интенсивность рассеяния целлюлозой, полученной из шелухи, в области наиболее сильных отражений ниже, чем интенсивность рассеяния целлюлозой, полученной из мискантуса.

В табл. 1 представлены результаты расчета СК и размеров ОКР для исходных образцов мискантуса, шелухи и полученных из них целлюлоз.

Таблица 1

Степень кристалличности и размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях

Образец	СК, %	Размер кристаллитов D (Å) в направлениях					
		[$\bar{1}10$]	[110]	[102]	[100]	[001]	
Исходное сырье (необработанное)	мискантус	46	38	43	50	34	30
	шелуха овса	23	–	–	–	24	46
ЩД + АК	мискантус	65	34	38	49	43	46
	шелуха овса	62	38	43	49	38	60
Д + О	мискантус	67	38	42	50	38	40
	шелуха овса	64	42	43	49	43	60

Погрешность: $\Delta k = \pm 5 \%$, $\Delta D = 5 \text{ \AA}$.

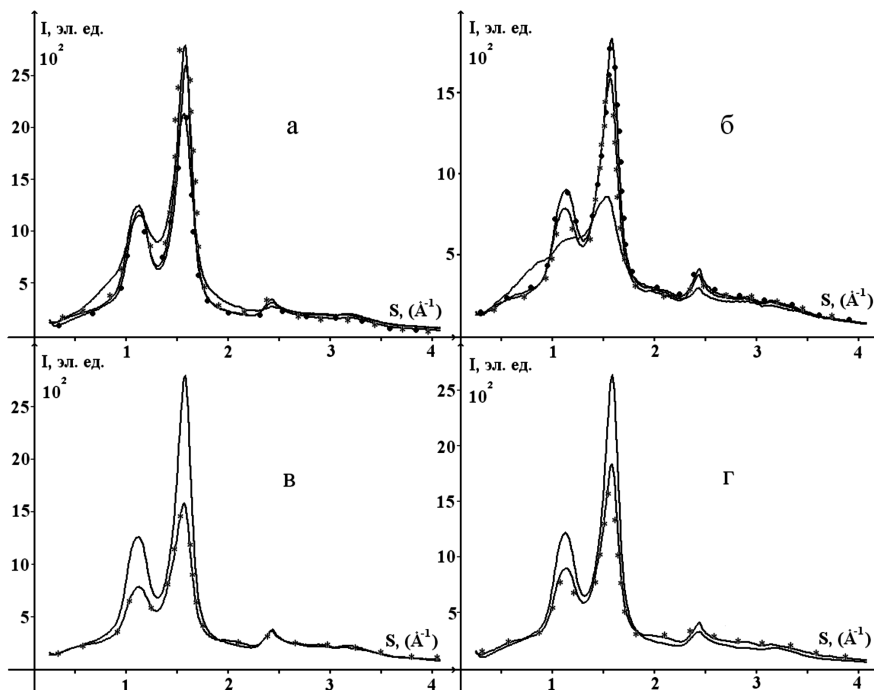


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцами мискантуса (а), шелухи (б):
 —●—●— в исходном состоянии; *—*—* после щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой;
 —●—●— после делигнификации и отбелки. Щелочная делигнификация и обработка азотной кислотой (в)
 и делигнификация с отбелкой (г): — мискантус; *—*—* шелуха

Как видно из табл. 1, СК целлюлоз, полученных в результате делигнификации мискантуса и шелухи, практически одинакова и лежит в интервале 62–67 %, то есть способ выделения целлюлозы не влияет на величину ее СК.

Размеры ОКР, рассчитанные из ширины отражения (200), определяют величину поперечного сечения элементарной фибриллы целлюлозы, а расчет ОКР из ширины отражения (004) позволяет определить ее длину.

Размеры ОКР целлюлозной составляющей исходного мискантуса и выделенной из него обоими способами целлюлозы в направлениях $[110]$, $[110]$, $[102]$ в пределах погрешности эксперимента не зависят от состояния образца. В направлении $[100]$ размер ОКР целлюлозы, полученной из мискантуса путем щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой при атмосферном давлении, возрастает в 1,3 раза, а размер ОКР целлюлозы, полученной из мискантуса путем щелочной делигнификации в автоклаве и отбелки перекисью водорода, – в 1,1 раза по сравнению с таковым для исходного образца. Аналогично размер ОКР в направлении $[001]$ возрастает в 1,5 раза для целлюлозы, полученной из мискантуса путем щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой при атмосферном давлении, и в 1,3 раза для целлюлозы, полученной из мискантуса путем щелочной делигнификации в автоклаве и отбелки перекисью водорода. Следовательно, наибольшая длина элементарных фибрилл целлюлозы, полученной

из мискантуса, наблюдается при ее выделении путем щелочной делигнификации и обработке азотной кислотой при атмосферном давлении.

В необработанном (исходном) состоянии толщина элементарной фибриллы целлюлозной составляющей шелухи всего 24 Å (3 периода элементарной ячейки), что на 10 Å меньше, чем для целлюлозной составляющей мискантуса. Однако длина элементарной фибриллы целлюлозной составляющей шелухи в 1,5 раза больше, чем длина элементарной фибриллы целлюлозной составляющей мискантуса: 46 и 30 Å соответственно. Толщина элементарных фибрилл целлюлоз, полученных делигнификацией шелухи, в пределах погрешности совпадает с толщиной элементарных фибрилл целлюлоз, полученных делигнификацией мискантуса (табл. 1). Длина же элементарных фибрилл целлюлоз, полученных из шелухи, составляет 60 Å, что соответствует ~ 6 периодам с элементарной ячейки целлюлозы, то есть целлюлозные цепи в направлении оси волокна состоят из 6 целлобиозных остатков. Этот размер не зависит от способа выделения целлюлозы из шелухи. У целлюлозы, полученной из мискантуса путем щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой при атмосферном давлении, целлюлозные цепи в направлении оси волокна состоят из 4,5 целлобиозных остатков, а у целлюлозы, полученной из мискантуса путем щелочной делигнификации в автоклаве и отбелки перекисью водорода, – из 4.

Было установлено, что модель атомной структуры кристаллической составляющей целлюлозы всех исследованных образцов соответствует антипараллельной упаковке целлюлозных цепочек и описывается моноклинной элементарной ячейкой. Результаты расчета кристаллографических характеристик приведены в табл. 2.

Таблица 2

Периоды a , b , c и угол моноклинности γ элементарной ячейки, значение весового фактора R_{wp} , рассчитанные из рентгенограмм исследованных образцов

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	γ (°)	R_{wp} , %
Исходный мискантус	8,12	7,78	10,54	96,3	4,40
Мискантус (ЩД + АК)	8,08	7,86	10,54	95,7	5,55
Мискантус (Д + О)	8,06	7,86	10,54	95,7	5,54
Шелуха овса (ЩД + АК)	8,09	7,74	10,54	96,0	4,28
Шелуха овса (Д + О)	8,10	7,78	10,57	95,4	5,00

$$\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm 0,03 \text{ \AA}, \Delta \gamma = \pm 0,1^\circ.$$

Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что у кристаллической составляющей целлюлозы, выделенной из мискантуса, по

сравнению с исходным состоянием возрастает период b и уменьшаются период a и угол моноклинности γ . Значения кристаллографических характеристик полученной из мискантуса целлюлозы не зависят от способа делигнификации.

Для целлюлозной составляющей исходной шелухи в силу ее низкого содержания в образце не удается рассчитать значения размеров элементарной ячейки. Периоды и угол моноклинности элементарной ячейки, рассчитанные для выделенной из шелухи целлюлозы, по своим значениям близки к таковым для целлюлозной составляющей исходного мискантуса.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа данных целлюлоз подтверждают возможность получения высококачественной целлюлозы из нетрадиционных источников (мискантуса российского происхождения и шелухи злаков), а также обуславливают достаточную реакционную способность новых целлюлоз к этерификации с образованием простых и сложных эфиров [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Филатов А. С., Фофанов А. Д., Глазкова С. В., Подойникова М. В. Исследование структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов // Исследовано в России. 2002. С. 2237–2243 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/203.pdf>
2. Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Рентгенографические исследования и моделирование структуры целлюлоз и лигнинов древесных растений // Гелес И. С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. Петрозаводск: КНЦ РАН, 2007. С. 169–211.
3. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1987. 85 с.
4. Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Современные проблемы технической химии: Материалы докладов Всероссийской науч.-техн. и метод. конф. Казань: Изд-во КГТУ, 2009. С. 275–281.
5. Будаева В. В., Сакович Г. В. Нетрадиционные целлюлозы для технической химии // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 2011. С. 281–295.
6. Шумный В. К. и др. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* – Anders) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Информационный вестник ВОГиС. 2010. Т. 14. № 1. С. 122–126.
7. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // Cellulose. 2005. № 12. P. 563–576.