

Казаков Яков Владимирович родился в 1966 г., окончил в 1990 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет 14 научных трудов в области деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СТЕНКИ ВОЛОКНА ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОЦЕССЕ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

Приведены результаты ИК-Фурье спектроскопического анализа изменений компонентного состава волокнистого полуфабриката и структуры его компонентов в процессе сульфатной варки.

The results of IR-Furie spectroscopic analysis of variations in component composition of fibrous semi-finished product and structure of its components in the process of sulphate pulping are presented.

Свойства технической целлюлозы для производства бумаги во многом определяются химическим составом и физической структурой стенки волокна, которые обусловлены морфологическим строением древесины, а также видом и интенсивностью теплового и химического воздействия в процессе делигнификации [4].

По рентгеноструктурным данным [7] целлюлоза является полуупорядоченным полиморфным полимером. Существование целлюлозы разной структуры подтверждается также методами колебательной и ЯМР спектроскопии [1, 2]. Кристаллиты природной целлюлозы имеют элементарную ячейку типа 1 ($C1$), а кристаллиты мерсеризованной целлюлозы — ячейку типа 2 ($C2$). Различия упаковки полимерных цепей в упорядоченных областях структур $C1$ и $C2$ отражают особенности конформационного строения их макромолекул, которые, в значительной мере, определяются различиями в пространственной организации их систем внутри- и межмолекулярных водородных связей [6]. Кроме упорядоченных областей, целлюлоза содержит и неупорядоченные, при этом с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии и многоканальной спектроскопии комбинационного рассеяния света было экспериментально установлено, что конформационные различия макромолекул в неупорядоченных областях целлюлоз $C1$ и $C2$ также сохраняются [3].

Проведенные ранее исследования процесса перехода целлюлозы $C1$ в $C2$ позволили выявить в мерсеризованных волокнах спектральные признаки упорядоченных областей целлюлозы $C2_{уп}$ и характерные для неупорядоченных областей признаки, содержание которых можно описывать параметром $C2_{неуп}$ [8]. Если полностью мерсеризованная древесная или хлопковая целлюлоза являются двухкомпонентной модификационно однородной системой, в которой все макромолекулы имеют одну и ту же конформацию $C2$, то в колебательных спектрах целлюлозных волокнистых полуфабрикатов древесного и хлопкового происхождения, помимо нативной целлюлозы, проявляются целлюлозоподобные компоненты с конформацией макромолекул, несколько отличной от конформации макромолекул $C1$, которые по спектральному сходству с $C2_{неуп}$ назвали также «неупорядоченной целлюлозой $C2_{неуп}$ ». Было

также обнаружено определенное сходство спектров выделенных гемицеллюлоз со спектрами $C2_{\text{неуп}}$. По сравнению с хлопковой целлюлозой содержание этого компонента в технической целлюлозе намного выше и составляет почти половину её углеводного комплекса.

В общем случае физическую структуру целлюлозной матрицы можно рассматривать как суперпозицию целлюлозы модификаций $C1$ и $C2$ со своими упорядоченными и неупорядоченными областями:

$$C = C1 + C2 = (C1_{\text{уп}} + C1_{\text{неуп}}) + (C2_{\text{уп}} + C2_{\text{неуп}}),$$

где в состав компонента $C2_{\text{неуп}}$ могут входить также гемицеллюлозы и другие углеводные компоненты. Компонент $C2_{\text{уп}}$ присутствует преимущественно в целлюлозе, обработанной концентрированными растворами щелочей. Каждый структурный компонент характеризуется своим набором физико-химических и механических свойств, поэтому свойства матрицы во многом будут определяться относительным содержанием ее компонентов. Применение специального математического обеспечения для обработки спектральных данных позволяет вычислить относительное содержание каждого из этих структурных компонентов и, тем самым, получить важную информацию о структуре и свойствах целлюлозных материалов. Определенный вклад в формирование свойств технической целлюлозы вносят и такие сокомпоненты углеводного комплекса, как лигнин и остаточная вода. Метод ИК-Фурье спектроскопии обладает достаточно высокой чувствительностью не только для анализа конформационного и фазового структурного состояния целлюлозных макромолекул, но также и определения содержания остаточного лигнина и воды в широком диапазоне их концентраций.

Настоящая работа, выполненная на кафедре физики СПбГТУРП и на кафедре технологии ЦБП АГТУ, имела цель изучить изменения компонентного состава и структуры основных составляющих стенки волокна в процессе делигнификации хвойной древесины сульфатным способом.

На основании анализа спектров поглощения, снятых на спектрометре IFS-113v фирмы «Брукер» (Германия) в спектральном диапазоне $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} , приведено описание изменений структуры и компонентного состава древесной целлюлозы (углеводной части, остаточного лигнина и остаточной воды) в процессе сульфатной варки с использованием следующих параметров: $C1_{\text{уп}}$ и $C1_{\text{неуп}}$ — относительное содержание упорядоченных и неупорядоченных областей, образованных макромолекулами нативной целлюлозы (конформация $C1$); $C2_{\text{неуп}}$ — относительное содержание целлюлозных макромолекул с конформацией, отличной от конформации макромолекул нативной целлюлозы, а также других поли- и олигосахаридов; M_0 (1512 см^{-1}) — относительное содержание остаточного лигнина (величина нулевого момента полосы поглощения с максимумом у 1512 см^{-1}); M_0 (H_2O) — относительное содержание остаточной воды (величина нулевого момента полосы поглощения с максимумом у 1645 см^{-1} после пятичасового вакуумирования образцов); M_1 (H_2O) — степень связывания молекул остаточной воды компонентами системы (величина первого момента — положение центра тяжести, см^{-1} , этой спектральной полосы); M_2 (H_2O) — степень структурной однородности молекул остаточной воды (величина второго момента полосы поглощения, см^{-1}).

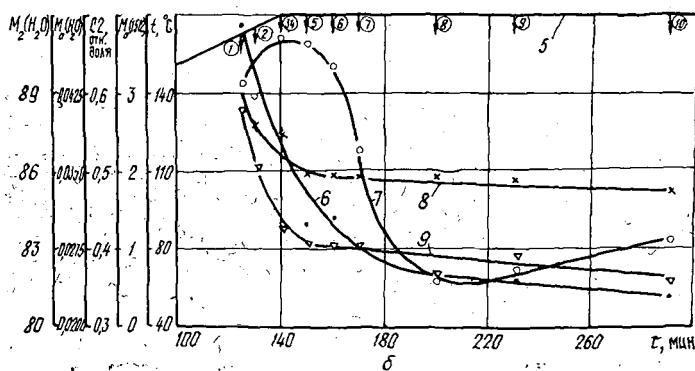
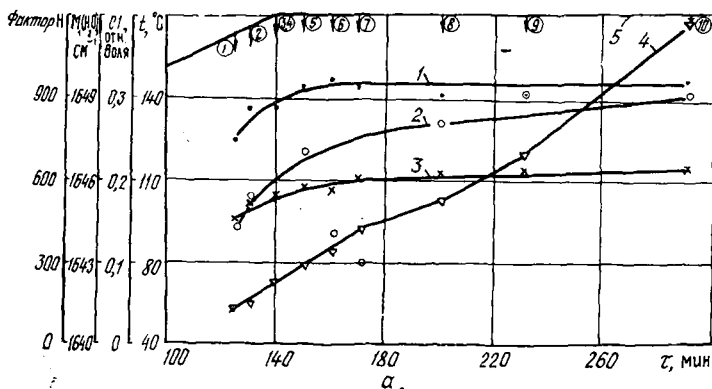
В лаборатории АГТУ были проведены сульфатные варки еловой древесины в 2-литровых автоклавах с белым щелоком, который отобран в варочном цехе Соломбальского ЦБК, по заданному температурному графику. Для эксперимента использовали технологическую щепу после фракционирования на анализаторе АЛГ-М с сита, имеющего диаметр

Результаты количественного анализа изменений состава и структуры основных компонентов стенки волокна хвойной древесины в процессе сульфатной варки

Но- мер образ- ца	Углеводы			Лигнин		Остаточная вода			Фак- тор Н
	$C1_{уп}$	$C1_{неуп}$	$C2_{неуп}$	$M_0(1512)$	Число Каппа	$M_0(H_2O)$	$M_1(H_2O)$	$M_2(H_2O)$	
1	0,152	0,246	0,602	3,80	54,6	0,0408	1644,3	89,3	128
2	0,171	0,285	0,544	3,20	51,9	0,0355	1645,4	88,9	152
3	0,182	0,278	0,562	2,50	43,5	0,0334	1645,4	90,3	211
4	0,173	0,287	0,540	2,10	35,1	0,0295	1643,0	91,1	226
5	0,190	0,310	0,496	1,30	32,5	0,0280	1647,0	90,9	289
6	0,186	0,320	0,496	1,40	30,8	0,0280	1644,0	90,0	337
7	0,200	0,311	0,489	1,00	27,4	0,0280	1643,0	86,8	421
8	0,205	0,301	0,493	0,67	22,9	0,0250	1648,0	81,8	515
9	0,210	0,301	0,489	0,61	20,8	0,0270	1649,0	82,2	690
10	0,210	0,317	0,473	0,39	20,7	0,0240	1649,0	83,4	1160

Примечание. Размёрности приведены в тексте.

отверстий 20 мм. Щепка не содержала сучков и гнили, имела хороший отруб. Расход активной щелочи на варку составлял 18 % при степени сульфидности белого щелока 30 %. Изменяя продолжительность стоян-



Изменение компонентного состава стенки древесного волокна в процессе сульфатной варки: а — 1 — $C1_{неуп}$; 2 — $M_1(H_2O)$; 3 — $C1_{уп}$; 4 — фактор Н; 5 — температура; б — 6 — $M_0(1512)$; 7 — $M_2(H_2O)$; 8 — $C2_{неуп}$; 9 — $M_0(H_2O)$ (цифры в кружках обозначают номер образца в таблице)

ки на конечной температуре (170 °С) от 0 до 120 мин, получали целлюлозу с различной степенью делигнификации. В таблице приведены результаты спектроскопического анализа десяти образцов волокнистых полуфабрикатов, а также значения числа Каппа. По данным анализа в исследованных образцах компонент C_2 отсутствовал.

Данные, приведенные в таблице и на рисунке, показывают, что в процессе делигнификации происходит направленное изменение компонентного состава стенок древесного волокна и конформационно-фазового структурного состояния макромолекул целлюлозной матрицы. Удаление лигнина в ходе варки сопровождалось уменьшением содержания компонента C_2 (коэффициент корреляции $k = 0,96$) и возрастанием относительного содержания структурных компонентов нативной целлюлозы $C_{1уп}$ ($k = -0,95$) и $C_{1неуп}$ ($k = -0,88$). Целлюлозная матрица становилась более гомогенной, при этом наблюдалась тенденция нативной целлюлозы к «рекристаллизации». Так, относительное содержание упорядоченных областей нативной целлюлозы в углеводном комплексе исследованного небеленого полуфабриката в ходе рассмотренного процесса делигнификации увеличилось примерно на треть и составило 21 %; доля неупорядоченной нативной целлюлозы возросла до 32 %; доля части углеводного остатка, описываемого параметром $C_{2неуп}$, снизилась до 47 %.

Результаты определения содержания остаточного лигнина в образцах целлюлозы химическим и спектроскопическим методами обнаруживают тесную корреляцию ($k = 0,98$) и позволяют получить уравнение регрессии для вычисления числа Каппа с использованием данных спектроскопии:

$$\text{Число Каппа} = 16,15 + 10,11 M_0 (1512 \text{ см}^{-1}).$$

Обращает на себя внимание более широкий диапазон изменений значений спектроскопического параметра M_0 (1512 см^{-1}), оценивающего относительное содержание остаточного лигнина по сравнению с данными химического анализа. При изменении числа Каппа в рассмотренном ряду образцов в 2,5 раза спектральный параметр изменяет свое значение почти на порядок.

Важным сокомпонентом древесного вещества является связанная вода. Результаты спектроскопического анализа полосы деформационных колебаний молекул воды в спектральном диапазоне $1600 \dots 1700 \text{ см}^{-1}$ позволяют получить новую информацию о состоянии остаточной воды в небеленом целлюлозном волокнистом полуфабрикате. Величина параметра M_0 (H_2O), характеризующего относительное содержание остаточной воды, в процессе делигнификации уменьшается примерно на 40 % симбатно с уходом лигнинного ($k = 0,88$) и углеводного $C_{2неуп}$ ($k = 0,87$) компонентов. При этом наблюдается описываемое параметром M_2 (H_2O) сужение контура этой спектральной полосы, что свидетельствует о тенденции упорядочения структурной организации молекул связанной воды. Одновременно с этим поведение параметра M_1 (H_2O) указывает на сдвиг полосы в высокочастотную область спектра. Все это позволяет предположить, что в ходе делигнификации удалается часть наиболее прочно связанной, по-видимому с уходящими гемицеллюлозами, воды. Оставшиеся в небеленом полуфабрикате молекулы воды характеризуются несколько меньшей энергией связи, но являются более структурно организованными. Анализ данных таблицы указывает также на существование корреляции значений параметра фактора Н с параметрами $C_{1уп}$ ($k = 0,76$), M_0 (1512 см^{-1}) ($k = -0,75$), M_2 (H_2O) ($k = -0,74$). Этот интегральный показатель, характеризующий влияние температуры и продолжительности варки, де-

монстрирует меньшую тесноту связи с исследуемыми характеристиками, чем содержание лигнина в образцах.

Данные проведенных исследований позволяют на количественном уровне подтвердить некоторые высказанные ранее соображения об особенностях надмолекулярной структуры технической целлюлозы. Так, можно предположить, что спектральный параметр $S2_{неуп}$ описывает целлюлозные макромолекулы, находящиеся на поверхности микрофибрилл и фибрилл (по некоторым оценкам их доля может составлять 42 % [5]), конформация которых отличается от конформации полимерных цепей нативной целлюлозы и которые вместе с гемицеллюлозами, олигосахаридами и др. углеводными компонентами могут входить в состав межфибриллярного вещества. Внутренние области микрофибрилл и фибрилл, по-видимому, сформированы из менее дефектных цепей макромолекул нативной целлюлозы, образующих свои упорядоченные $S1_{уп}$ и неупорядоченные $S1_{неуп}$ участки. При этом значения структурного параметра, характеризующего относительное содержание упорядоченных макромолекул нативной целлюлозы в волокнах хлопковой и технической целлюлозы, различаются примерно в три раза. Подобного рода различия характерны также для параметра $S2_{неуп}$ [9]. Высокие значения параметра $S2_{неуп}$ и относительно низкие $S1_{уп}$ для исследованной древесной целлюлозы свидетельствуют о структурной неоднородности и дефектности ее макромолекул. Фазовое состояние и совершенство надмолекулярной организации структуры целлюлозной матрицы определяются уровнем конформационной однородности и взаимной пространственной упорядоченности укладки макромолекулярных цепей. При этом очевидно, что целлюлоза, имеющая более совершенную структуру, должна обладать более высокими эксплуатационными свойствами.

Результаты работы демонстрируют широкие возможности ИК-Фурье спектроскопии как неразрушающего экспресс-метода для оценки изменения состава и структуры основных компонентов стенки волокна целлюлозы в процессе делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Блоквелл Д., Маршессо Р. / Целлюлоза и ее производные. Т. 1 / Под ред. Н. Байкльза и Л. Сегала.— М.: Мир, 1974.— С. 9—43. [2]. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных.— Минск: Наука и техника, 1983.— 296 с. [3]. Исследование целлюлозных материалов методом колебательной спектроскопии / П. М. Валов, Д. А. Сухов, С. Ю. Маслов, А. Н. Жилкин // Бум. пром-сть.— 1989.— № 2.— С. 26—28. [4]. Клеточная стенка древесины и ее изменение при химическом воздействии / И. И. Бейнарт, Н. Н. Ведерников, В. С. Громов и др.— Рига: Зинатне, 1972.— 509 с. [5]. Основные представления о волокнах, применяемых в бумажной промышленности: Материалы симпозиума.— М.: Гослесбумиздат, 1962.— 95 с. [6]. Сухов Д. А., Жилкин А. Н., Валов П. М. Полосы OH- и SH- валентных колебаний макромолекул ориентированных целлюлозных волокон по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // Журнал прикладной спектроскопии.— 1990.— Т. 52, № 5.— С. 830—835. [7]. Эллефсен О., Теннесен Б. Целлюлоза и ее производные. Т. 1 / Под ред. Байкльза и Л. Сегала.— М.: Мир, 1974.— С. 154—182. [8]. Cellulose structure in relation to paper properties / D. A. Sukhov, A. N. Zhilkin, P. M. Valov, O. A. Terentiev // Tappi Journal.— 1991.— V. 74, N 3.— P. 201—204. [9]. Sukhov D. A., Derkacheva O. Yu., Privalov V. I. Cellulose structure-properties relationships // Cellulosics: Materials for selective separations and other technologies.— Ed.: J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Ellis Horwood Ltd., 1993.— P. 185—194.

Поступила 3 июня 1994 г.