

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОЙ

А.А. Беушев, Ю.Г. Скурыдин, Е.М. Скурыдина, О.С. Беушева, В.В. Коньшин

Методом широкоугольной рентгеновской дифракции проанализирован характер изменений в кристаллической структуре лигноцеллюлозного комплекса древесины лиственницы, подвергнутой взрывному автогидролизу и последующему горячему прессованию в композиционный материал. Обнаружено, что уменьшение степени кристалличности гидролизованного материала по сравнению с исходной древесиной составляет до 30 %, эффективные размеры кристаллитов уменьшены на 20 %. Горячее прессование гидролизованной древесной массы с целью получения композиционного материала не приводит к дальнейшим изменениям в кристаллической структуре.

Ключевые слова: взрывной автогидролиз, древесина лиственницы, целлюлоза, рентгеноструктурный анализ, степень кристалличности.

ВВЕДЕНИЕ

Значимой проблемой последних лет является накопление большого количества отходов, не имеющих применения в объемах, достаточных для их полной и полезной утилизации. Актуальной задачей является разработка технологий, позволяющих преобразовывать крупнотоннажные отходы в полезные для человека материалы. Примером отходов такого рода могут служить разнообразные продукты переработки древесины, такие как щепа, кора, опилки и т.п. Одним из направлений их использования является создание композиционных материалов, в том числе без применения связующих веществ. Все работы, направленные на создание новых технологических материалов из древесины и усовершенствование уже известных технологий следует считать значимыми и перспективными.

Одним из способов, предлагаемых в рамках решения обозначенной проблемы, является технология создания композиционных материалов из отходов растительного происхождения, подвергнутых предобработке методом взрывного автогидролиза. В процессе баротермической обработки происходит глубокая трансформация клеток растительной ткани, приводящая к появлению в ее составе реакционноспособных групп, способных вступать в реакцию поликонденсации в процессе последующего горячего прессования без использования вводимых извне связующих веществ [1–4]. Получаемые композиционные материалы характеризуются высокими качественными показателями, и могут быть использованы в качестве аналогов древесностружечных и древесноволокнистых плит [3–

6]. Многочисленные патенты и публикации свидетельствуют о перспективности метода взрывного автогидролиза для получения материалов различного назначения [5–13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основе исследований, выполненных в рамках данной работы, лежит изучение закономерностей процессов, происходящих в структуре древесины лиственницы при баротермической обработке и последующем горячем прессовании. Методом для изучения структурных изменений, происходящих в кристаллических областях древесной ткани при баротермической обработке, и композиционном материале, полученном на ее основе, был выбран рентгеноструктурный анализ. Использование термомеханических методов не позволяет в полной мере проследить изменение соотношения между кристаллической и аморфной составляющими древесного комплекса. Особую актуальность этот вопрос приобретает после проведения гидролитической обработки, когда изменения в структуре материала носят радикальный характер.

Методом широкоугольной рентгеновской дифракции получены сведения о степени кристалличности, размерах, дефектности и ориентации кристаллитов. Особое значение рентгеноструктурный анализ приобретает при исследовании структуры новых композитных материалов, что, несомненно, повышает достоверность выводов об их строении.

Хорошо известно, что кристаллическую часть комплекса древесной ткани составляет целлюлоза [14]. Целлюлозе свойственен полиморфизм, когда она может находиться в

нескольких кристаллических модификациях (целлюлоза I, II, III, IV, X), отличающихся друг от друга, как параметрами кристаллической решетки, так и рядом прочих характеристик – числом мономерных единиц в ячейке, плотностью кристаллической фазы и конформационным состоянием цепи [15]. Основной модификацией являются целлюлоза I, обычно находящаяся в растениях (так называемая природная целлюлоза), а также целлюлоза II (гидратцеллюлоза), получаемая из природной при ее растворении и последующем высаживании [16, 17].

Различие в параметрах кристаллической решетки и расположении плоскостей обуславливают существенное различие дифракционных картин от образцов, содержащих целлюлозу разной модификации или их смесь [18]. На рисунке 1 показана рентгеновская дифрактограмма природной целлюлозы I по [14]. При отражении рентгеновского луча природной целлюлозой в интервале углов 2θ от 10 до 30°, дифракционная кривая (рисунок 1) имеет несколько пиков разной интенсивности, представляющих собой рефлексы рентгеновской дифракционной картины от разных плоскостей кристаллической решетки и являющиеся критерием перехода от беспорядка к порядку в расположении молекул [14]. Сопоставление экспериментальных дифрактограмм композиционного материала с представленными на рисунке 1 и с данными работы [18] позволяет сравнивать кристаллическую часть исследуемых веществ с разными модификациями целлюлозы.

Для исследований были подготовлены образцы исходной древесины лиственницы, древесины лиственницы после баротермической обработки методом взрывного автогидролиза, а также гидролизованной древесины, подвергнутой горячему прессованию в композиционный материал. Из измельченного лигноцеллюлозного образца готовились таблетки диаметром 15 мм и толщиной 2 мм.

Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы получены с использованием дифрактометра ДРОН-6. Длина волны выделенного излучения 0,154051 нм. Выбор медного антикатаода обусловлен оптимальностью длины волны его излучения, исходя из условия, что длина волны не должна быть во много раз меньше размеров молекул вещества. Никелевый фильтр позволяет весьма существенно подавить белое излучение и характеристическую линию K_{β} ($CuK_{\alpha}/CuK_{\beta} = 600/1$). Образцы исследовали «на отражение», что позволяет существенно снизить поглощение материалом рентгеновского излучения [19].

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2016

Рабочее напряжение составляло 25 кВ, сила анодного тока 12 мА. Рентгенограммы снимали в диапазоне чувствительности 1×10^3 имп/с. Размер щели рентгеновской трубки 0,1 и 8 мм, размер щели детектора 8 мм. Интервал углов 2θ – от 10 до 60°. Для определения степени кристалличности была применена методика, заимствованная из [15, 18, 20].

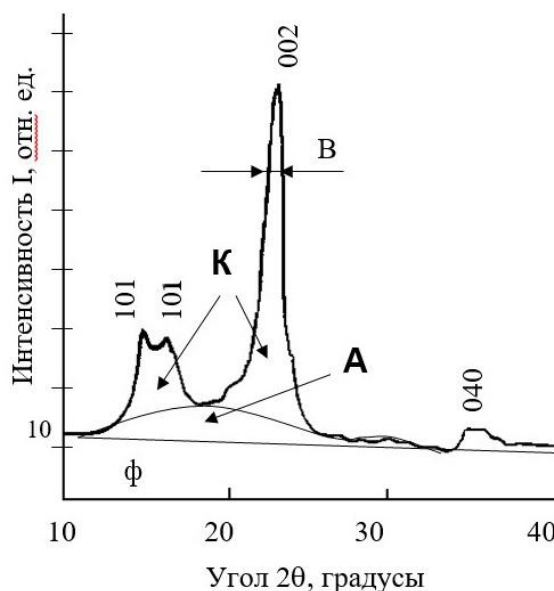


Рисунок 1 – Дифрактограмма целлюлозы I (по [19])

Для определения размеров кристаллитов был использован известный метод Шерера [21], основанный на применении формулы, связывающей размеры кристаллитов с расширением линии:

$$B = \frac{\lambda}{h \cos \theta},$$

где B – размер кристаллита; λ – длина волны; h – полуширина соответствующего кристаллического пика; θ – брегговский угол.

При определении размеров кристаллитов использовался наиболее интенсивный рефлекс от плоскости (002) кристаллической решетки целлюлозы.

Следует отметить, что описываемым способом определяются лишь эффективные размеры кристаллитов целлюлозы, так как методика не учитывает вклада дефектов в уширение рефлексов [19]. При этом точность оценки размеров кристаллитов зависит от многих факторов, определяющих ширину, профиль и возможность четкого выделения линий. Ошибка таких измерений составляет не более 2 нм [15].

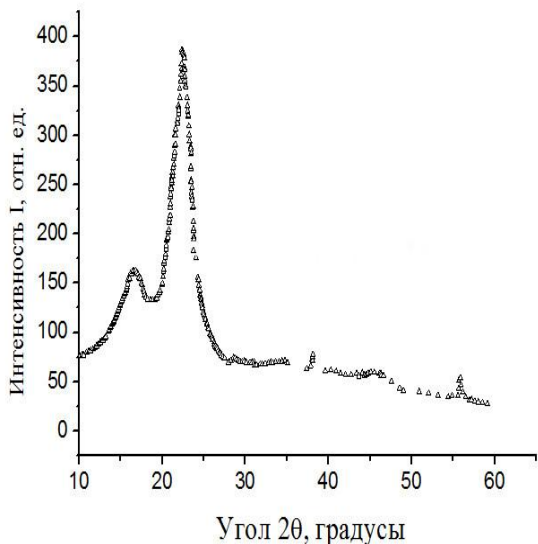


Рисунок 2 – Дифрактограмма исходной древесины лиственницы

На рисунке 2 изображена дифрактограмма древесины лиственницы в исходном состоянии. Очевидно, что в состав этой древесины входит целлюлоза I, дифракция от кристаллических областей которой дает два пика при малых углах $2\theta = 15,6-15,9$ и 22° , что хорошо согласуется с многочисленными литературными данными [14]. Остальные компоненты существуют только в аморфном состоянии.

Наибольший интерес представляет нахождение важнейшего параметра, характеризующего структуру древесины и материалов, получаемых на ее основе – степени кристалличности. Сопоставлением площадей пиков рассеивания рентгеновских лучей от кристаллических (К) и аморфных (А) областей были определены степени кристалличности древесины. Для исходной лиственницы это показатель оказался равным $\chi = 56 \pm 5 \%$. Анализ литературных данных не позволяет с точностью определить степень кристалличности для данной породы древесины. Из источников [14, 22, 23] известно, что природная целлюлоза имеет степень кристалличности, изменяющуюся в весьма широких пределах – от 25 до 80 %. Таким образом, полученный результат соответствует известным данным и служит «отправной точкой» для последующего анализа структурных изменений в древесном комплексе при различных вариантах обработки. По утверждению авторов работы [24], если композитный материал достаточно глубоко закристаллизован, переход его компонентов в высокоэластическое состояние практически подавляется, и в широком

диапазоне температур он не может быть обнаружен с использованием традиционных методов. Поэтому для оценки степени кристалличности и выявления возможных «скрытых» процессов расстекловывания компонентов, целесообразно получить рентгенограмму образцов после каждой стадии воздействия (обработки), приводящей к радикальному изменению морфологии и молекулярного строения древесины.

При обработке древесины перегретым паром высокого давления, в лигноцеллюлозном комплексе происходят интенсивные химические превращения, сопровождающиеся гидролитической деструкцией ряда компонентов, входящих в ее состав, а также физико-механические изменения, обусловленные разрушением морфологической структуры древесины [3, 4, 25–28]. Однако имеющиеся на настоящий момент сведения не позволяют сделать однозначных выводов о влиянии взрывного автогидролиза на степень кристалличности. Для прояснения картины, на примере древесины лиственницы были проведены дополнительные исследования.

По данным широкоугольной рентгеновской дифракции (рисунок 3), в древесине лиственницы, подвергнутой воздействию взрывного автогидролиза при температуре 200°C , в соответствии с общепринятой методикой расчета, ее степень кристалличности несколько снижается ($\chi = 37 \pm 5 \%$). Не исключено, что это связано с температурой обработки древесины. В частности, в работе [14], утверждается, что степень кристалличности при термообработке сначала увеличивается, а затем снижается.

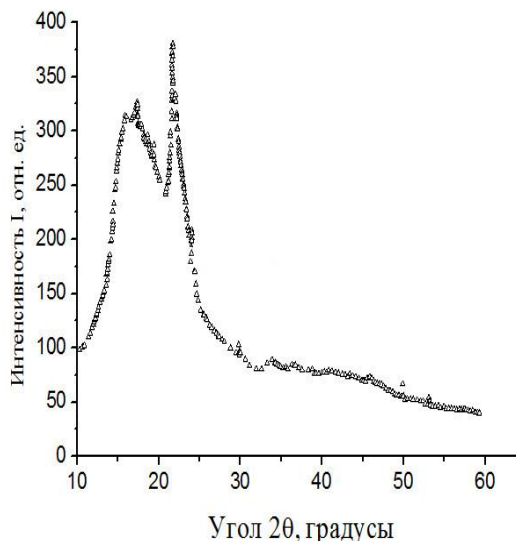


Рисунок 3 – Дифрактограмма древесины лиственницы после взрывного автогидролиза
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2016

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Температура, при которой достигается максимальное значение степени кристалличности, зависит также и от влажности образца.

Следует предполагать, что наблюдаемое уменьшение степени кристалличности связано с уменьшением конформационной однородности целлюлозных цепей при одновременном значительном увеличении дефектности кристаллов, что неоднократно наблюдалось ранее другими авторами [14, 18, 19, 21]. Расчеты показывают некоторое уменьшение эффективных размеров кристаллитов после взрывного автогидролиза (таблица 1). Вероятной причиной этого является разрушение

части крупных кристаллитов и, как следствие, увеличение доли мелких в общем объеме упорядоченной части [19]. Наблюдаемое уменьшение степени кристалличности можно объяснить также увеличением доли аморфной части лигноцеллюлозного комплекса за счет температурной деструкции или аморфизации части целлюлозы. При этом процесса полной аморфизации не происходит, так как баротермическая обработка выполнялась при температуре, существенно ниже температуры, при которой осуществляется переход древесной целлюлозы в аморфную фазу, и составляющей порядка 270 °С [4].

Таблица 1 – Рентгеновская степень кристалличности и эффективные размеры кристаллитов исходной древесины, древесины после взрывного автогидролиза, а также после взрывного гидролиза и горячего прессования

Материал	Степень кристалличности, %	Размеры кристаллитов, нм
Исходная древесина лиственницы	56±5	5,0±0,1
Гидролизованная древесина лиственницы	37±5	3,9±0,1
Композит из гидролизованной древесины лиственницы	37±5	3,9±0,1

Полученные результаты свидетельствуют о том, что физико-химические превращения, происходящие при баротермической обработке древесины, затрагивают участки макроцепей целлюлозы в кристаллических областях лишь в том случае, если температура обработки приближается к температуре разложения целлюлозы. Немаловажным является также факт присутствия воды в исходной древесине, что вносит вклад в погрешность определения степени кристалличности. Изменение размеров кристаллитов в лигноцеллюлозном материале является, вероятно, результатом начала деструкции целлюлозной составляющей при соответствующей температуре обработки.

При горячем прессовании волокнистой массы, полученной взрывным автогидролизом, редуцирующие вещества и фрагменты лигнина, участвуя в реакции поликонденсации, образуют нерастворимые высокомолекулярные соединения, являющиеся связующим агентом в получаемом композитном материале [29].

На рисунке 4 показана картина рентгеновской дифрактограммы древесины лиственницы после двух стадий обработки – автогидролиза при температуре 200 °С и горячего прессования при температуре 140 °С. На дифрактограмме также зарегистрирован полный спектр

отражений, принадлежащих целлюлозе I. Характерно, что в этом материале полностью сохранена кристаллическая фаза, присущая гидролизованной древесине ($\chi = 3 \pm 5 \%$).

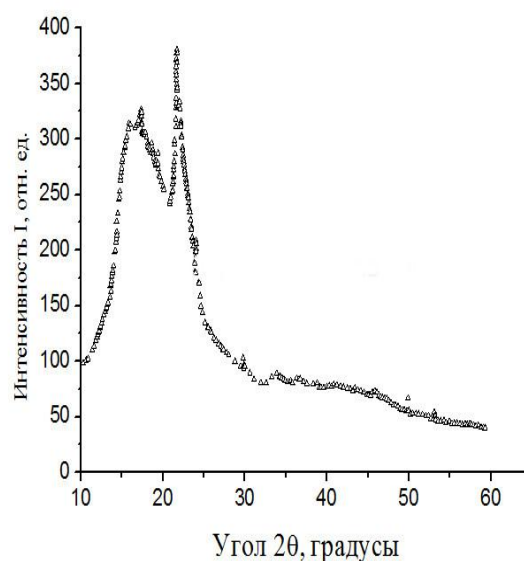


Рисунок 4 – Дифрактограмма древесины лиственницы после автогидролиза и горячего прессования

Сохранение степени кристалличности связано с неизменностью конформационной

однородности целлюлозных цепей при одно-временной неизменности дефектности кристаллов (таблица 1). Разрушения кристаллитов в общем объеме упорядоченной части не выявлено. Следовательно, в процессе горячего прессования гидролизованной древесной массы не происходит заметного увеличения доли аморфной части лигноцеллюлозного комплекса, так как температура прессования не превышает температуры термодеструкции и аморфизации целлюлозы.

Полученные результаты показывают, что физико-химические превращения, происходящие в процессе взрывного автогидролиза древесины лиственницы, лишь в относительно небольшой степени затрагивают кристаллическую часть. Снижение степени кристаллическости по сравнению с исходной древесной составляет порядка 30 %, наблюдается незначительное уменьшение размеров кристаллитов. Последующее горячее прессование гидролизованной древесной массы не затрагивает участков макроцепей целлюлозы в кристаллических областях. Каких-либо изменений в степени кристаллическости и размерах кристаллитов не наблюдается. Основные изменения в молекулярной структуре материала при его горячем прессовании должны связаны с аморфной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скурыдин, Ю. Г. Плитные композиционные материалы из отходов сельскохозяйственного производства / Ю. Г. Скурыдин, Б. Н. Салин, О. В. Старцев // Композиты – в народное хозяйство России (Композит'97) Международная научно-техническая конференция: тезисы докладов. Министерство общего и профессионального образования РФ, Сибирское отделение академии инженерных наук РФ, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. – 1997. – С. 49–50.
2. Скурыдин, Ю. Г. Технология производства и свойства новых древесных композиционных материалов / Ю. Г. Скурыдин, Б. Н. Салин, О. В. Старцев // Перспективные материалы, технологии, конструкции. Сборник научных трудов. – 1998. – С. 406–410.
3. Скурыдин, Ю. Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Ю. Г. Скурыдин. – Барнаул, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2000.
4. Скурыдина, Е. М. Разработка технологии композиционных материалов на основе древесины и полимерных : дис. ... канд. техн. наук. : 05.17.06 / Е. М. Скурыдина. – Барнаул, 2006. – 170 с.
5. Патент РФ 2277554, МПК: C08L97/02, B27K9/00, B27N3/04. Пресс-композиция для изготовления композиционных материалов с повышенными эксплуатационными показателями // Скурыдин Ю. Г.,

Старцев О. В. – № 2277554. Дата регистрации : 28.06.2004.

6. Беушева, О. С. Изучение структуры древесины лиственницы методом динамического механического анализа / О. С. Беушева, Н. П. Мусько, Ю. Г. Скурыдин // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 297–299.

7. Патент РФ 2314195, МПК: B27N3/02. Способ получения влагостойких композитных плит из растительных отходов и полиэтилена // Скурыдин Ю. Г., Скурыдина Е. М. – № 2314195. Дата регистрации : 14.02.2005.

8. Патент РФ 2440234, МПК: В 27 N 3 00, В 27 K 9 00. Способ получения изоляционных композитных плит из растительных отходов // Скурыдин Ю. Г., Скурыдина Е. М. – № 2440234. Дата регистрации : 17.05.2010.

9. Беушева, О. С. Влияние условий прессования на свойства плитных материалов, изготовленных из гидротермически обработанной древесины лиственницы / О. С. Беушева, Е. М. Скурыдина, М. М. Чемерис, Н. П. Мусько, Ю. Г. Скурыдин // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2006. – № 5. – С. 48–50.

10. Патент РФ 96106520, МПК7 C 08 L 97/02. Способ получения пресс-композиции на основе гидролизованного лигнина / Горбач С. П. – № 96106520/04 ; заявл. 03.04.96 ; опубл. 20.07.98.

11. Бобров, Ю. А. Взрывной способ получения древесной массы / Ю. А. Бобров, В. А. Жалина. – Электронный журнал. – Режим доступа к тексту: <http://www.drevesina.com/materials.htm#a8/b57/>, свободный.

12. Трофимов, А. Н. Моделирование процесса «Автогидролиз – взрыв» / А. Н. Трофимов, А. М. Белоусов // Ползуновский вестник. – 2003. – № 1-2. – С. 135–137.

13. Закис, Г. Ф. Высокотемпературный автогидролиз древесины. Функциональный анализ березового лигнина автогидролиза / Г. Ф. Закис, П. П. Эриньш, Б. Я. Нейберте, С. В. Хохолко // Химия древесины. – 1990. – № 4. – С. 70–75.

14. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер; перевод с англ. ; [Предисл. А. А. Леоновича]. – М. : Лесная промышленность, 1988. – 512 с.

15. Мартынов, М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина. – Л. : Химия, 1972. – 96 с.

16. Кленкова, Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Н. И. Кленкова. – Л. : Наука, 1976. – 368 с.

17. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М. : Химия, 1972. – 520 с.

18. Иоелович, М. Я. Определение содержания целлюлозы II рентгенографическим методом внутреннего стандарта / М. Я. Иоелович, Г. П. Веверис // Химия древесины. – 1983. – № 2. – С. 10–14.

19. Иоелович, М. Я. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы / М. Я. Иоелович, Г. П. Веверис // Химия древесины. – 1985. – № 6. – С. 30.

20. Скурыдин, Ю. Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отхо-

дов древесины после взрывного гидролиза : дис. ... канд. техн. наук. : 05.23.05 / Ю. Г. Скурыдин. – Барнаул, 2000.

21. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Технология химической переработки древесины» / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб. : Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия, 1999. – 628 с.

22. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М. : Лесн. Пром-сть, 1978. – 368 с.

23. Гордон, Л. В. Технология и оборудование лесохимических производств : учебник для техникумов / Л. В. Гордон, С. О. Скворцов, В. И. Лисов. – 5-е изд., перераб. – М. : Лесн. Пром-сть, 1988. – 360 с.

24. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров: в 2 т. / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. Т. 1, Атомно-молекулярный уровень. – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.

25. Эриньш, П. П. Влияние гидротермической обработки на свойства древесинного вещества / П. П. Эриньш, И. Ф. Кулькевица // Химия древесины. – 1990. – № 4. – С. 3–9.

26. Overend, R. P. Fractionation of lignocelluloses by steam aqueous pretreatments / R. P. Overend, E. Chornet // Philos. Trans. Roy. Soc. London. – 1987. – Vol. A 321, № 1561. – P. 523–536.

27. Эриньш, П. П. Влияние гидротермической обработки на свойства древесинного вещества. 1. Березовая древесина / П. П. Эриньш, И. Ф. Кулькевица // Химия древесины. – 1990. – № 4. – С. 3–9.

28. Эриньш, П. П. Влияние гидротермической обработки на свойства древесинного вещества. 2. Сосновая древесина / П. П. Эриньш, И. Ф. Кулькевица // Химия древесины. – 1990. – № 6. – С. 61–65.

29. Startsev, O. V. Barothermal hydrolysis of wood in presence of mineral acids / O. V. Startsev, B. N. Salin, Yu. G. Skurydin. – Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 370, № 5. – С. 638–641.

Беушев А.А., к.х.н., директор института биотехнологии, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: baa7@list.ru.

Скурыдин Ю.Г., к.т.н., доцент кафедры вычислительной техники и электроники, Алтайский государственный университет, e-mail: skuridin@mc.asu.ru.

Скурыдина Е.М., к.т.н., доцент кафедры информационных технологий, Алтайский государственный педагогический университет, e-mail: skudem@rambler.ru.

Беушева О.С., к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: vadandral@mail.ru.

Коньшин В.В., д.х.н., заведующий кафедрой «Химическая технология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: vadandral@mail.ru.