

УДК 664.182.6

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ РАСТВОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДМАА – LiCl И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ОБРАЗЦОВ

© *Н.Е. Котельникова*^{*1}, *Ю.В. Быховцова*², *А.М. Михаириди*³, *Н.Н. Сапрыкина*¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: nkotel@mail.ru

²Институт химии Коми научного Центра Уральского отделения РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: yu1a100287@mail.ru

³Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, ул. Б. Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

Проведено сравнительное изучение двух методов растворения порошковых лигноцеллюлоз, полученных из древесных лигноцеллюлоз и коротковолокнистых льняных отходов, в ДМАА – LiCl. Показано, что значение СП_v образцов и содержание лигнина существенно влияют на их растворимость. Чем ниже эти показатели, тем выше растворимость образцов. Растворимость порошковых образцов, полученных из древесных лигноцеллюлоз, существенно не различается при растворении обоими способами. В результате растворения частицы порошковых образцов разрушаются в продольном направлении на фибриллярном уровне, на молекулярном уровне также происходит дополнительная деструкция. Регенерированные из растворов образцы являются нерастворимыми, но имеют высокие величины равновесного набухания (от 250 до 490%), что объясняется тем, что частицы образцов различной формы обладают развитой системой пор.

Ключевые слова: порошковые целлюлозы, растворение, ДМАА – LiCl, регенерация, набухание, СЭМ.

Введение

В предыдущей публикации [1] нами было изучено растворение порошковых лигноцеллюлоз различного природного происхождения в растворителе ДМАА – LiCl и влияние степени полимеризации и содержания лигнина на растворение, а также получение регенерированных образцов из растворов и их физико-химические свойства. Было показано, что определяющими факторами растворения лигноцеллюлоз в этом растворителе являются степень «чистоты» целлюлозы и ее степень полимеризации. С использованием методов широкоугольного рентгеновского рассеяния, спектроскопии ¹³C ЯМР высокого разрешения в твердой фазе и ИК-Фурье спектроскопии были исследованы надмолекулярная структура, функциональный состав исходных образцов и изменения, происходящие при растворении и последующей регенерации из растворов.

Котельникова Нина Ефимовна – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, тел.: +7 (812) 328-85-63, e-mail: nkotel@mail.ru

Быховцова Юлия Владимировна – младший научный сотрудник, тел.: +7 (812) 21-99-61, e-mail: yu1a100287@mail.ru

Михаириди Александра Михайловна – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: +7 (911) 709-19-01, e-mail: amikhailidi@yahoo.com

Сапрыкина Наталья Николаевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: +7 (812) 328-09-73, e-mail: elmic@hq.macro.ru

Одними из самых важных вопросов растворения целлюлозных образцов в растворителе ДМАА-LiCl являются предварительная обработка образцов и условия растворения, а именно, состав растворителя и температура растворения. В качестве предварительных обработок применяли деполимеризацию образцов, щелочную обработку, обработку инертными газами и др. [2–4]. Методы растворения представлены в основном двумя разновидностями, принципами

* Автор, с которым следует вести переписку.

ально различающимися температурой при растворении. В одном случае приготовление растворителя и растворение целлюлозных образцов в широком диапазоне молекулярных масс проводили при температурах от 100 до 165 °С [5, 6]. По другому способу образцы активировали, подвергая набуханию при суспендировании в воде с последующим вытеснением ее сменой растворителей (метанолом, другими спиртами или ДМАА) [7–10]. Затем растворение проводили при комнатной температуре. Для получения растворов с низкими концентрациями достаточно 1 ч при комнатной температуре. Раствор, в котором концентрация целлюлозы достигала 15%, получали при той же температуре в течение 24–48 ч. Во многих случаях использовали комбинации этих двух методов.

При применении различных методов растворения свойства получаемых растворов и конечных продуктов, выделяемых из растворов после регенерации, заметно различаются. Таким образом, разнообразие приемов, предшествующих растворению целлюлозных образцов в этом растворителе, свидетельствует о том, что продолжается поиск оптимальных условий растворения для получения конечных продуктов с заданными свойствами.

Данное исследование посвящено сравнению двух методов растворения порошковых лигноцеллюлоз, выделенных из различных растительных объектов, в ДМАА – LiCl. Особое внимание уделено изучению влияния на растворимость таких факторов, как степень полимеризации образцов, содержание лигнина, состав растворителя, температура растворения, а также изучению морфологических и химических свойств регенерированных из растворов образцов.

Экспериментальная часть

Льняное волокно (ЛВ) и образцы отбеленных древесных лиственной и хвойной лигноцеллюлоз были использованы для получения порошковых образцов. Коротковолокнистое льняное волокно (лен межеумок) является отходом масляничного производства. Древесные лигноцеллюлозы получены сульфатной варкой на Сыктывкарском лесопромышленном комплексе («Монди СЛПК») [11]. Целлюлоза льна, которую использовали для сравнения при растворении, получена из льняного волокна в лабораторных условиях методом щелочной варки с последующей отбелкой пероксидом водорода. Целлюлозы были подвергнуты гидролитической деструкции в 10% водных растворах азотной, серной, соляной и пероксиуксусной кислот, которую проводили в одинаковых экспериментальных условиях в течение 2 ч при гидромодуле 1 : 10 и температуре 100 °С. Промывку образцов после гидролиза, сушку, определение характеристической вязкости и средневязкостной SP_v проводили по стандартным методикам [12], содержание α -целлюлозы определяли растворением образца в 17,5% растворе гидроксида натрия и содержание лигнина (СЛ) — сернокислотным методом в модификации Комарова [12]. В результате гидролиза получены образцы лигноцеллюлоз в виде порошков. Оптические фотографии, полученные с помощью фотокамеры Canon Power Shot A3400 IS и дающие макроскопическую визуализацию образцов, представлены на рисунке 1 (образцы на 1 и 2).

Порошковые образцы лигноцеллюлозы из льняного волокна (ЛЦ), лиственной (ДЛЦ) и хвойной (ДХЦ) лигноцеллюлоз использовали для растворения в ДМАА – LiCl. Для того чтобы оценить, не происходит ли изменения функционального состава лигноцеллюлоз в растворителе, предварительно определяли набухание целлюлозы в ДМАА. Для этого образцы выдерживали в растворе ДММА при температурах 20, 50, 100 и 165 °С (температура кипения ДМАА) в течение 4 ч, после чего их отделяли от растворителя, сушили на воздухе и анализировали на ИК-Фурье спектрометре IR-Prestige-21 («Shimadzu», Япония). ИК-Фурье спектры регистрировали на отражение. Образцы для съемки прессовали в таблетки с бромидом калия.

Для растворения порошковых образцов в ДМАА – LiCl применяли два способа. По первому методу (далее метод I) растворение образцов проводили по методикам, описанным в работах [7, 13] и модернизированных нами применительно к используемым образцам. Методика приготовления растворителя и растворения: навеску воздушно сухой порошковой лигноцеллюлозы в количестве, соответствующем необходимой концентрации в растворе, помещали в реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, приливали 100 см³ ДМАА и с помощью нагревательного элемента поднимали температуру ДММА до 165 °С (температура кипения). Кипячение полученной смеси продолжали 30 мин. В суспензию навески с ДМАА при перемешивании добавляли LiCl (8% от веса ДММА), после чего в течение 4 ч продолжали перемешивание содержимого в колбе на магнитной мешалке без нагревания до растворения образца.

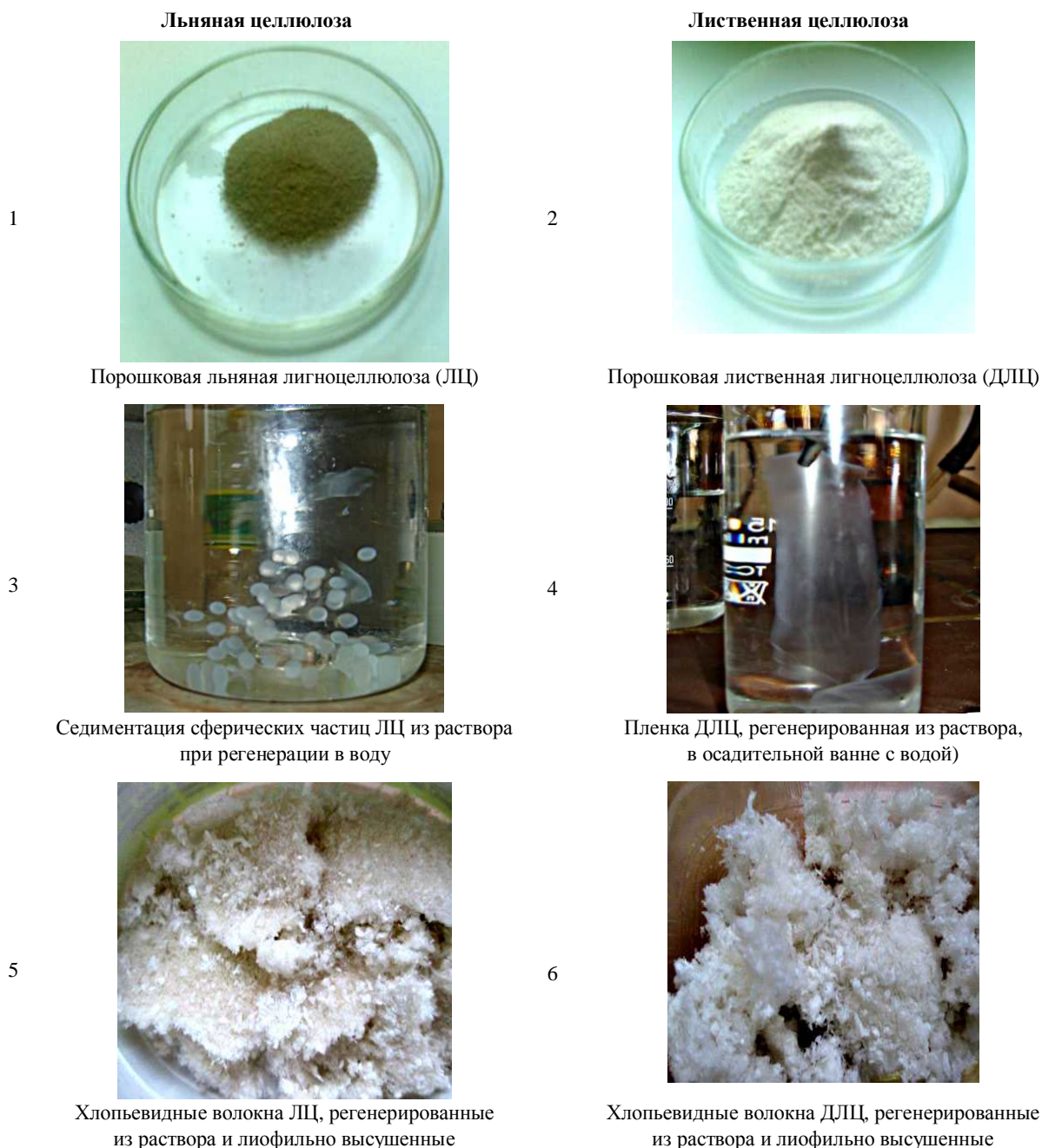


Рис. 1. Макроскопическая характеристика образцов

По второму методу (далее метод II), описанному в [2, 14], образец воздушно сухой лигноцеллюлозы суспендировали в 200 мл воды на магнитной мешалке в течение 2 ч. Избыток воды удаляли фильтрацией, после чего образец промывали маленькими порциями этанола (2–3 раза), спирт вытесняли ДМАА. Образец помещали в стеклянную колбу с притертой пробкой, в которую добавляли 4 мл ДМАА, и выдерживали в течение ночи, после чего избыток ДМАА удаляли фильтрацией. Далее к образцу добавляли заранее приготовленный растворитель ДМАА – LiCl, который содержал 8,0 вес. % LiCl, в количестве, соответствующем необходимой концентрации целлюлозы, и помещали сосуд на магнитную мешалку без нагревания. Растворение образцов происходило в течение 12–14 ч.

Изучение растворимости ЛЦ и ДЛЦ в зависимости от концентрации LiCl проводили в растворах ДМАА – LiCl, приготовленных по методам I и II. Количество LiCl варьировали от 4 до 10% при растворении ЛЦ и от 1 до 10% при растворении ДЛЦ (по методу II). Растворимость образцов определяли весовым методом по разнице между исходной навеской целлюлозы и промытым на фильтре и высушенным остатком, который получали после фильтрования растворов.

Регенерацию образцов из растворов осуществляли специально разработанными для этой цели методами. Использовали растворы образцов порошковых лигноцеллюлоз из льняного волокна и лиственной лигноцеллюлозы, полученных при гидролизе исходных лигноцеллюлоз в HNO_3 (рис. 1.-1-2). Для получения образцов в виде сферических частиц (капсул) (рис. 1.4) раствор целлюлозы переносили в делительную воронку, которую помещали над сосудом с осадительной ванной, установленным на магнитной мешалке. Условия регенерации, т.е. вязкость и дозирование поступающего раствора из делительной воронки в осадительную ванну, были подобраны таким образом, чтобы получить образцы, состоящие из частиц нужного вида. При получении пленок раствор наносили поливом на стеклянную подложку, подсушивали и переносили в осадительную ванну. Состав осадительной ванны изменяли, применяя в качестве среды дистиллированную воду, ацетон, этиловый спирт или смесь *этиловый спирт – вода* (1 : 1 по объему). Образцы отделяли от растворов, многократно промывали, применяя смену растворителей (горячая дистиллированная вода, этиловый спирт, дистиллированная вода) и сушили на воздухе при комнатной температуре или в вакууме при температуре 40 °С.

В качестве альтернативного метода получения регенерированных образцов из растворов использовали лиофильное высушивание на установке Laboratory Freeze Dryer Alpha 2-4 LD plus (Martinchris, ФРГ). В результате получали образцы в виде хлопьевидных волокон из растворов порошковых лигноцеллюлоз 1% концентрации (рис. 1.-5-6).

Для определения величины равновесного набухания высушенных регенерированных образцов навески помещали в водные среды с различными значениями pH (2,0, 6,0 и 10,0) и выдерживали в течение суток при температуре 22 °С. Жидкостной модуль 100. Дистиллированную воду использовали в качестве стандарта с pH 6,0, растворы с pH 2,0 и 10,0 готовили разбавлением дистиллированной воды концентрированными HCl и NaOH. Контроль pH осуществляли на pH метре pH-150 МИ (ООО «ИТ», Россия). Образцы после набухания отделяли от растворов на фильтрах Шотта при постоянном вакууме, взвешивали и сушили до постоянного веса. Величины равновесного набухания (РН, г раствора/г навески) определяли по уравнению: $\text{РН} = (\text{W}_2 - \text{W}_1) / \text{W}_1$, где W_2 и W_1 – массы набухшего образца и навески соответственно [15]. Из величины РН рассчитывали также относительное количество раствора, адсорбированного ангидроглюкозным звеном целлюлозы (АЗЦ) (моли раствора/моль АЗЦ).

Для того чтобы оценить, происходит ли деструкция образцов при растворении и регенерации, определяли значения характеристической вязкости регенерированных образцов в кадоксене [11] и рассчитывали степень их полимеризации.

Микроскопические характеристики поверхности исследуемых образцов получали с использованием сканирующих электронных микроскопов Jeol JSM-35CF [1] и Supra 55VP (Zeiss, ФРГ). Образцы применяли в высушенном виде, их подвергали напылению в атмосфере аргона с использованием золотой мишени.

Применяли безводный LiCl классификации чда (Fluka, ФРГ), ДМАА – классификации ч (НеваРеактив, Россия). Другие реактивы также имели классификацию ч. или ч.д.а.

Обсуждение результатов

ИК-Фурье спектроскопическое исследование набухания образцов ЛЦ, ДЛЦ и ДХЦ в ДММА в диапазоне температур 20–165 °С показало, что изменений в функциональном составе образцов не происходит.

Влияние степени полимеризации образцов лигноцеллюлозы и содержания лигнина в них на растворимость. В таблице представлены некоторые характеристики и растворимость исходных и порошковых образцов в ДМАА – LiCl. Льняное волокно имело $\text{СП}_v = 2130$ и содержало лигнин в количестве 10,0%, лиственная и хвойная лигноцеллюлозы имели $\text{СП}_v = 650$ и 1200 и содержали лигнин в количестве 9,3 и 8,7% соответственно.

Растворимость исходных образцов заметно различается. ЛВ ($\text{СП}_v = 2130$, $\text{СЛ} = 10,0\%$) практически не растворяется в ДМАА – LiCl. Растворимость исходной ДЛЦ ($\text{СП}_v = 650$, $\text{СЛ} = 9,3\%$) является достаточно высокой и составляет 80%. Исходная хвойная лигноцеллюлоза имеет величину СП_v , равную 1200 и $\text{СЛ} = 8,7$, и сильно набухает в растворе ДМАА – LiCl. Учитывая, что различие в СЛ в исходных образцах не слишком велико, очевидно, что растворимость исходных образцов определяется их величиной СП_v : чем больше СП_v , тем ниже растворимость. Так, растворимость образца льняной целлюлозы, СП_v которого ниже в 4 раза, чем ЛВ, а СЛ ниже более чем в 30 раз, составляет 54,0% (по методу I), что связано также с очисткой от смол и жиров льняного волокна при варке.

Характеристика исходных образцов и порошковых лигноцеллюлоз и их растворимость в ДМАА – LiCl при растворении по двум методам. Концентрация LiCl в растворителе 8%. Концентрация порошковых лигноцеллюлоз в растворе от 1 до 3%

Образец/гидролиз в кислотах	Содержание, %		СП _v	Растворимость в ДМАА-LiCl, %	
	лигнина	α-целлюлозы		Метод I	Метод II
Льняное волокно исходное (ЛВ)	10,0	67,0	2130	не растворяется, набухает	не растворяется
Льняная целлюлоза	0,3	94,8	530	54,0	набухает
Порошковая ¹ ЛЦ/HNO ₃	3,4/0,1 ²	88,4	270 / 115 ³	97,7	99,5
Порошковая ¹ ЛЦ/H ₂ SO ₄	8,8	88,5	270	80	51,5
Порошковая ¹ ЛЦ/HCl	10,0	88,2	240	80	77,9
Порошковая ¹ ЛЦ/CH ₃ COOH	1,6	52,0	380	100	89,8
Древесная листовая лигноцеллюлоза	9,3	73,1	650	80	83,3
Порошковая ДЛЦ/HNO ₃	4,0/0,4 ²	79,5	240 / 126 ³	98,7	99,8
Древесная хвойная лигноцеллюлоза	8,7	87,5	1200	сильно набухает	сильно набухает
Порошковая ДХЦ/HNO ₃	7,5	82,2	220	100	99,0

Примечания. ¹Порошковые образцы получены из льняного волокна; ²Содержание лигнина в регенерированном из раствора образце; ³СП_v регенерированного образца. Растворы были получены по методу II.

В результате гидролитической деструкции и значительного снижения СП_v и уменьшения СЛ растворимость порошковых образцов существенно возрастает. При этом растворимость порошковых образцов из льняного волокна по методу I в некоторых случаях выше, чем по методу II, растворимости порошковых образцов ДЛЦ и ДХЦ близки по обоим методам.

Таким образом, для достижения полной растворимости образцов при растворении по двум методам необходимо снижение СП_v и уменьшение содержания примесей и лигнина в образцах. При одинаковой степени очистки образцов оба показателя существенно влияют на их растворимость.

Влияние способа регенерации на морфологическую структуру регенерированных образцов. Морфологическая структура порошковых лигноцеллюлоз претерпевает существенные изменения в процессе растворения и выделения регенерированных образцов. В порошковых лигноцеллюлозах волокна имеют в основном палочкообразную форму. Частицы волокон ЛЦ (рис. 2-1), поперечные размеры которых широко варьируют от 20 до 120 мкм, состоят из более мелких жестких волокон размером 8–15 мкм, расположенных параллельно друг другу. Поверхностная структура волокон не является строго упорядоченной. Волокна ДЛЦ (рис. 2-2) значительно короче, их поперечные размеры не превышают 25 мкм, значительное количество волокон имеет трубчатую форму. Наружная и внутренняя поверхности волокон не имеют выраженной фибриллярной структуры.

Морфологические элементы образцов, регенерированных из растворов в ДМАА – LiCl в виде сферических частиц, имеют форму агломерированных «клубков», размер которых для обоих образцов близок и составляет 1000–1200 мкм (рис. 2.-3-4). На поверхности «клубков» полностью отсутствуют параллельные фибриллярные фрагменты, аналогичные наблюдаемым в образцах ЛЦ и ДЛЦ. При большем увеличении, однако, видно, что частицы образованы рыхлыми фибриллярными элементами, скрученными по спирали, при этом их поверхность имеет высокую пористость (рис. 2.-5-6). Размеры пор — от 1 до 20 мкм в диаметре (рис. 2-5) для регенерированного образца ЛЦ и существенно меньше — от 20 до 200 нм для регенерированного образца ДЛЦ (рис. 2-6). Толщина фибриллярных нитей, образующих «клубки», различается. Так, более тонкие фибриллы со средней толщиной ~4 мкм наблюдаются у образца ЛЦ, у образца ДЛЦ их толщина составляет ~8 мкм. Таким образом, палочкообразные волокна исходных порошковых образцов при растворении и последующей регенерации претерпевают дальнейшую деструкцию на фибриллярном уровне в продольном направлении, поскольку толщина фибрилл уменьшается в несколько раз по сравнению с фибриллами в исходных образцах.

Поверхность регенерированных из растворов хлопьевидных волокон имеет морфологическую структуру, заметно отличающуюся от морфологической структуры сферических частиц (рис. 2.-7-8). Частицы, образующие волокна, имеют вид пластинчатых образований, на которых полностью отсутствуют фибриллярные фрагменты. При большем увеличении видны фрагменты, имеющие систему развитых пор, размеры которых составляют от 100 до 900 нм для регенерированного образца ЛЦ и от 20 до 200 нм для регенерированного образца ДЛЦ.

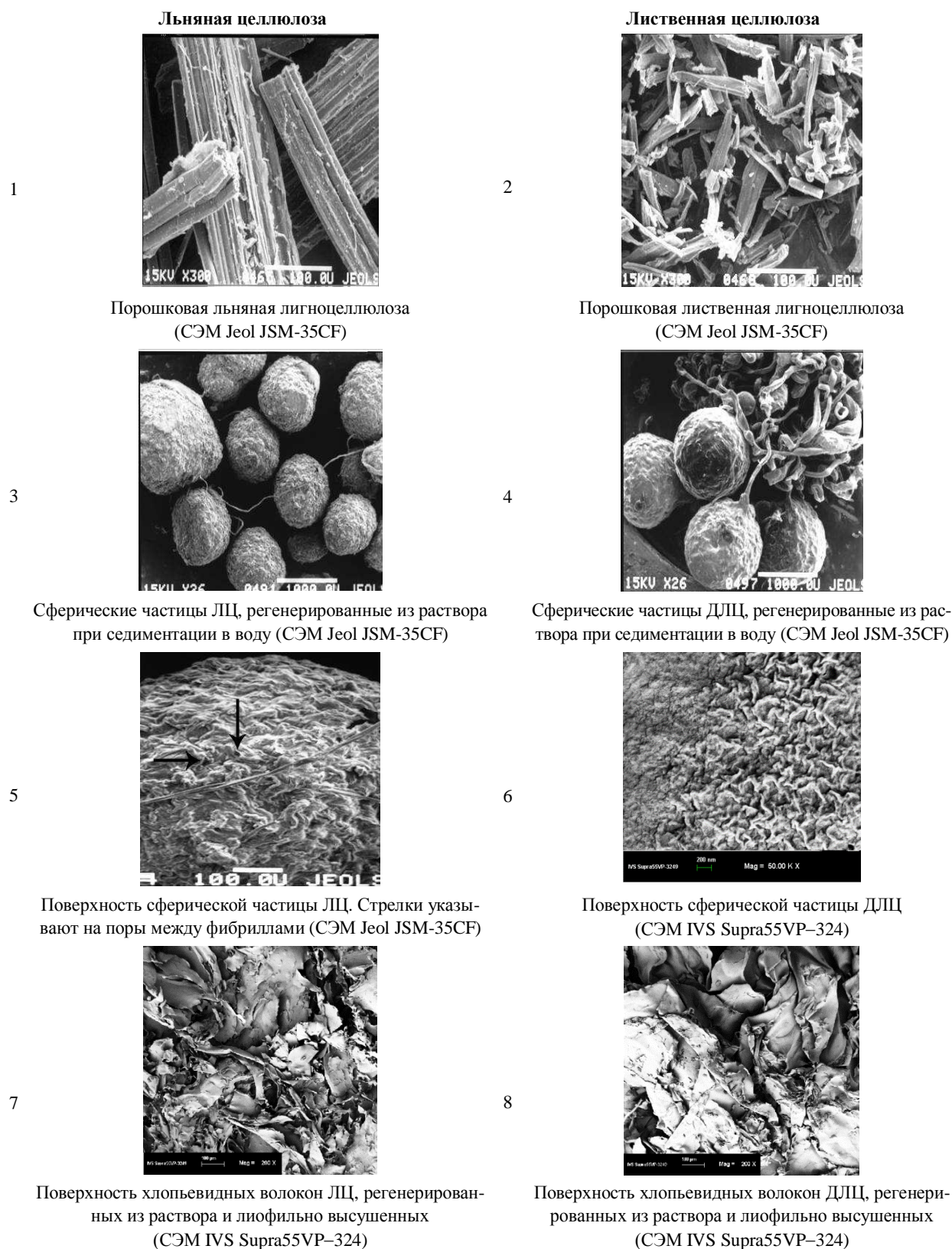


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образцов

Влияние состава растворителя на растворимость образцов. Эксперименты проводили на порошковых образцах ЛЦ и ДЛЦ, полученных в результате гидролитической деструкции исходных образцов в растворе азотной кислоты.

На рисунке 3 представлены диаграммы растворимости образцов ЛЦ в ДМАА–LiCl при растворении по методам I (1) и II (2) в зависимости от концентрации LiCl в растворителе, на рисунке 4 – аналогичные диаграммы для образцов ДЛЦ. Концентрацию LiCl варьировали от 1,0 до 10,0%.

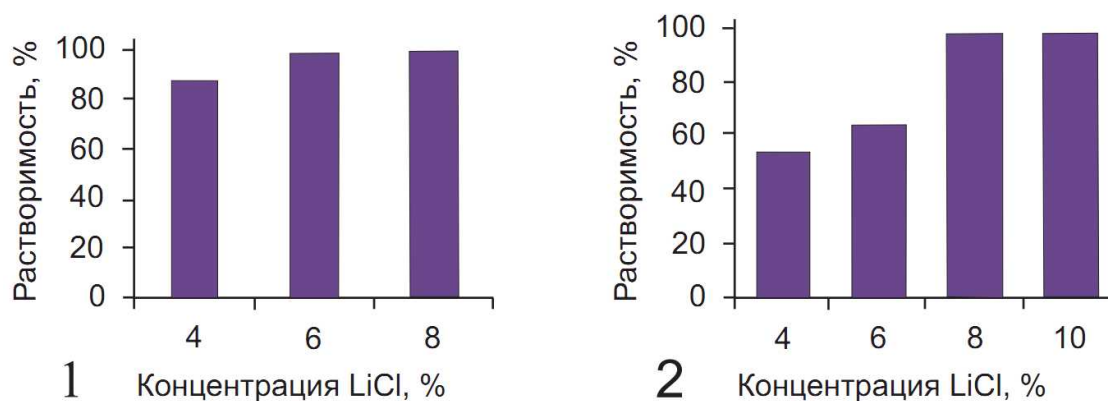


Рис. 3. Диаграммы растворимости образцов ЛЦ в зависимости от концентрации LiCl в растворителе. 1 – растворение по методу I, 2 – по методу II

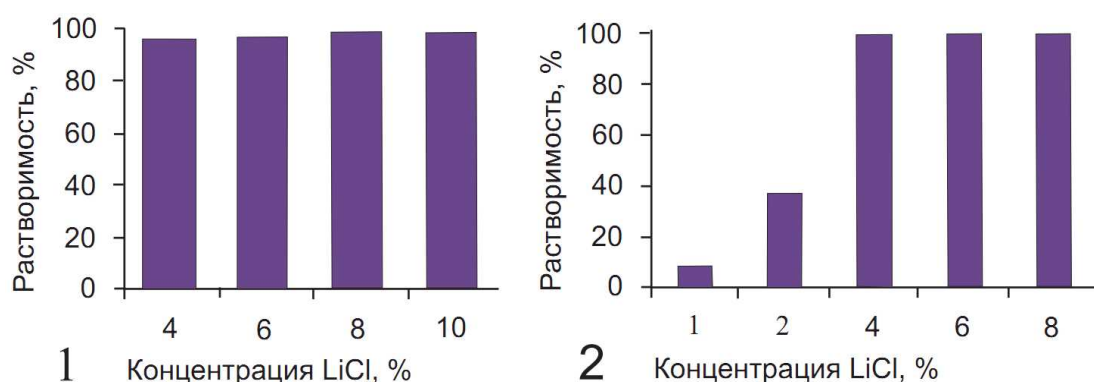


Рис. 4. Диаграммы растворимости образцов ДЛЦ в зависимости от концентрации LiCl в растворителе. 1 – растворение по методу I, 2 – по методу II

Растворимость ЛЦ (рис. 3) зависит от концентрации LiCl в растворителе. При растворении по методу I растворимость достигает 97,7% при концентрации LiCl 8%, а при растворении по методу II растворимость достигает 97,5% уже при концентрации LiCl 6%. При уменьшении концентрации LiCl в растворе до 1 и 2% растворимость ЛЦ резко падает. Так, при концентрации LiCl 2% растворимость ЛЦ составляет 16,1%, а при концентрации 1% образец сильно набухает, растворения не происходит.

Растворимость ДЛЦ (рис. 4) в интервале концентраций LiCl 4–10% мало зависит от концентрации LiCl в растворителе. При растворении по методу I растворимость достигает 97,5% при концентрации LiCl 4%, при этом увеличение концентрации LiCl в растворителе в 2,5 раза практически не влияет на растворимость ДЛЦ. При растворении по методу II растворимость достигает 100% при той же 4% концентрации LiCl. Однако при уменьшении концентрации LiCl в растворе до 1 и 2% растворимость ДЛЦ заметно падает. Так, при концентрации LiCl 2% растворимость ДЛЦ составляет 37,5%, а при концентрации 1–8,3%.

Различие в растворимости двух исследованных образцов невозможно объяснить с учетом надмолекулярной структуры порошковых целлюлоз, поскольку, как было показано в [16], рентгеновская кристалличность и функциональный состав ЛЦ и ДЛЦ существенно не различаются. Нет существенных различий также и в степени полимеризации и содержании лигнина (табл.). Существенное влияние на растворимость может оказывать морфологическая структура порошковых образцов. Как было показано с помощью СЭМ, элементы морфологической структуры (волокна) ЛЦ имеют палочкообразную форму и объединены в жесткий каркас, который трудно поддается воздействию. Для набухания и растворения волокон ЛЦ требуется дополнительное разрушение жесткого каркаса. Элементы морфологической структуры ДЛЦ существенно меньше по размеру, многие из них имеют трубчатую форму, их внутренняя структура обнажена. Проникновение растворителя во внутреннюю структуру волокна, набухание и последующее растворение в этом случае облегчено по сравнению с ЛЦ.

Влияние вида осадительной ванны на растворимость регенерированных образцов. Применение осадительной ванны при регенерации оказывает влияние на некоторые макроскопические характеристики регенерированных образцов. При осаждении в этиловый спирт и водно-спиртовую ванну образцы оставались

прозрачными, а в воде приобретали белый опалесцирующий оттенок. По-видимому, это связано с вытеснением LiCl из оставшегося в образце растворителя и/или высаливанием LiCl из комплекса с целлюлозой.

Растворимость регенерированных образцов была исследована в следующих средах: в дистиллированной воде, 17,5% водном растворе гидроксида натрия, этиловом спирте, ацетоне, толуоле, ДМАА – LiCl, 86% растворе H_3PO_4 и 72% растворе H_2SO_4 . Было показано, что образцы, регенерированные в виде сферических частиц и пленок, независимо от осадительной среды, не растворяются в воде, гидроксиде натрия, этиловом спирте, ацетоне, гидролизуются в растворе H_2SO_4 и частично (на 80–90%) растворяются в растворе H_3PO_4 . Образцы, регенерированные из ацетона и этилового спирта, набухают в толуоле, в то время как образцы, регенерированные из воды, не подвергаются набуханию. В отличие от сферических частиц, образцы, регенерированные в виде хлопьевидных волокон, набухают в воде и 17,5% растворе NaOH. Следует также отметить, что, независимо от среды высаживания, все образцы после промывания и высушивания не растворяются в растворителе ДМАА – LiCl, что может свидетельствовать о возникновении химических связей между структурными звеньями или макромолекулами регенерированных образцов. При образовании таких связей, т.е. фактически при создании трехмерной структуры, растворимость полученных образцов должна быть низкой, но способность к набуханию может сохраняться. Для подтверждения этого предположения была определена растворимость регенерированных образцов в кадоксене в течение суток при температуре 0 °С. Было показано, что независимо от метода получения растворов только образцы в виде хлопьев растворимы в кадоксене, и это позволило определить степень их полимеризации. Образцы в виде капсул и пленок не растворяются в нем. Образец регенерированной ЛЦ в виде хлопьев, полученных по методу II, имел величину $СП_v$ равную 115 ($СП_v$ ЛЦ до растворения 270, табл.), а образец регенерированной ДЛЦ, полученный по тому же методу, — $СП_v$ 126 ($СП_v$ до растворения 240, табл.). Регенерированные образцы из растворов, полученных по методу I, имели еще более низкие значения $СП_v$. По-видимому, именно деструкцией, происходящей в большей степени при растворении по методу I, и объясняется несколько более высокая растворимость порошковых образцов. Отметим также, что содержание лигнина в регенерированных образцах значительно снизилось по сравнению с ЛЦ и ДЛЦ (3,4 и 4,0% соответственно) — до 0,1% в регенерированном образце ЛЦ и до 0,4% в регенерированном образце ДЛЦ (табл.). Таким образом, полученные результаты показывают, что при растворении и регенерации из растворов степень «чистоты» регенерированных образцов возрастает, и дополнительная деструкция происходит не только на фибриллярном уровне (по результатам СЭМ), но также и на молекулярном уровне.

Набухание регенерированных образцов в средах с различными значениями pH. Величины равновесного набухания (РН) зависят от формы частиц, получаемых из растворов образцов. Так, наибольшие РН имеют образцы в виде хлопьев, РН образцов в виде сферических частиц несколько ниже. Для обоих видов образцов РН зависят от pH среды. Наибольшие значения РН получены при набухании образца, регенерированного из ДЛЦ, в среде с pH=10,0 (4,9 г/г), при набухании в среде с pH 2,0 РН ниже (3,7 г/г), наименьшие величины РН получены в среде с pH=6,0 (3,2 г/г). Полученные данные свидетельствуют о том, что регенерированные образцы могут быть отнесены к так называемым smart-материалам: их химические свойства зависят от способа регенерации, а набухание образцов существенно зависит от pH среды. Эта особенность регенерированных образцов, получаемых в различной форме, позволит, в принципе, использовать их для различных целей при решении широкого круга практических задач.

Отметим, что величины РН регенерированных образцов находятся в тех же пределах или несколько выше, чем величины РН образцов порошковых микрокристаллических целлюлоз (МКЦ), подвергнутых диспергированию в гидроксилсодержащих средах с помощью механических или ультразвуковых воздействий [17, 18]. МКЦ, не подвергнутая диспергированию, имеет величины РН, зависящие от ее растительного происхождения, существенно ниже (50–70%). Как известно, образование гелеобразных дисперсий МКЦ при диспергировании объясняется развитием ее поверхности, доступной для дисперсионной среды, а также влиянием частиц МКЦ на агрегативную устойчивость молекул среды. Высокие величины равновесного набухания образцов, регенерированных из растворов в ДМАА – LiCl, объясняются, по-видимому, тем, что частицы образцов, имеющие форму «клубков» и волокон, обладают высокой пористостью. При этом поры не являются сквозными, что позволяет удерживать в массе значительное количество «прочно связанной» воды. При расчете РН в молях раствора, приходящееся на моль целлюлозы (ангидроглюкозное звено целлюлозного образца), для регенерированных образцов получаем значения от ~22 до ~48 молей. Это означает, что одна гидроксильная группа целлюлозного звена удерживает от ~7 до ~16 молей раствора, причем этот показатель выше для образцов, регенерированных из растворов ДЛЦ.

Выводы

1. При сравнении двух методов растворения порошковых лигноцеллюлоз в ДМАА-LiCl показано, что значение $СП_v$ образцов и содержание лигнина в обоих случаях существенно влияют на их растворимость. Чем ниже эти показатели, тем выше растворимость образцов.

2. При растворении по методу I растворимость порошковых образцов из льняного волокна в некоторых случаях выше, чем по методу II. Растворимость порошковых образцов ДЛЦ и ДХЦ существенно не отличается при растворении обоими способами.

3. Частицы порошковых образцов в результате растворения претерпевают деструкцию в продольном направлении на фибриллярном (метод СЭМ), молекулярном уровне также происходит дополнительная деструкция (по вязкости растворов регенерированных образцов в кадоксене).

4. Регенерированные из растворов образцы являются нерастворимыми, но имеют высокие величины равновесного набухания, что объясняется тем, что частицы образцов в форме «клубков» и волокон обладают развитой пористой системой.

Авторы выражают благодарность Dr. Anje Potthast (BOKU, Vienna) за полезную консультацию и Т.П. Щербаковой (Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар) за помощь в экспериментальной работе и участие в обсуждении.

Список литературы

1. Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В., Щербакова Т.П. Растворение порошковой целлюлозы в системе ДМАА – LiCl. Физико-химические характеристики регенерированных образцов // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, №1. С. 105–113.
2. Henniges U., Kostic M., Borgards A., Rosenau T., Potthast A. Dissolution behaviour of different celluloses // Biomacromolecules. 2011. Vol. 12, N4. Pp. 871–877.
3. Schelosky N., Röder T., Baldinger T. Molecular mass distribution of cellulosic products by size exclusion chromatography in DMAc/LiCl // Das Papier. 1999. Vol. 53. N12. Pp. 728–738.
4. Röder T., Morgenstern V.B., Glatter O. Light-scattering studies on solutions of cellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride // Lenzinger Berichte. 2000. N97. Pp. 97–101.
5. Kongala Sirisha devi, Mathur V. K., Nayak S. K., Mohanty S., Kumar M. Homogeneous esterification of cellulose and characterization of cellulose esters // Der Pharma Chemica. 2009. Vol. 1, N2. Pp. 296–303.
6. Ciacco G. T., Morgado D. L., Frollini E., Possidonio S., El Seoud O.A. Some aspects of acetylation of untreated and mercerized sisal cellulose // J. Braz. Chem. Soc. 2010. Vol. 21, N1. Pp. 71–77.
7. Potthast A., Rosenau Th., Sixta H., Kosma P. Degradation of cellulosic materials by heating in DMAc/LiCl // Tetrahedron Lett. 2002. N43. Pp. 7757–7759.
8. Henniges U., Schiehser S., Rosenau Th., Potthast A. Cellulose Solubility: Dissolution and Analysis of "Problematic" Cellulose Pulps in the Solvent System DMAc/LiCl // Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification. ACS Symp. Series. 2010. Vol. 1033. Ch. 9. Pp. 165–177.
9. Potthast A., Rosenau Th., Buchner R., Röder Th., Ebner G., Bruglachner H., Sixta H., Kosma P. The cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide/lithium chloride revisited: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability // Cellulose. 2002. N9. Pp. 41–53.
10. Ishii D., Tatsumi D., Matsumoto T. Effect of Solvent Exchange on the Solid Structure and Dissolution Behavior of Cellulose // Biomacromolecules. 2003. Vol. 4, N5. Pp. 1238–1243.
11. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. 2011. N3. С. 33–42.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
13. Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы. Минск, 1991. 275 с.
14. Dupont A.-L. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions // Polymer. 2003. N44. Pp. 4117–4126.
15. Kundakci S., Karadağ E., Üzümlü Ö.B. Investigation of swelling/sorption characteristics of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi IPNs with PEG as biopotential sorbent // J. Encapsulation & Adsorption Sci. 2011. N1, Pp. 7–22.
16. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 5–14.
17. Battista A.O. Colloidal macromolecular phenomenon // Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 53, N2. Pp. 151–173.
18. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. Феноменологическая модель тонкого строения нативной целлюлозы на основе исследований гетерогенной и гомогенной деструкции // Химия древесины. 1984. N6. С. 23–35.

Поступило в редакцию 2 марта 2013 г.

Kotel'nikova N.E.^{1*}, Bykhovtsova Yu.V.², Mikhailidi A.M.³, Saprikina N.N.¹ COMPARATIVE STUDY OF POWDER CELLULOSE DISSOLUTION METHODS IN DMAA-LiCl AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE REGENERATED SAMPLES

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi av., 31, St. Petersburg, 199004 (Russia), e-mail: nkotel@mail.ru

²Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaia st., 48, Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: ylya100287@mail.ru

³Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, ул. Б. Морская, 18, St. Petersburg, 191186 (Russia), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

Comparative study of two methods to dissolve powder lignocelluloses obtained from wood lignocelluloses and short flax fibres in DMAA LiCl was performed. DP values and lignin content in the samples significantly affect the solubility. The lower these values, the higher solubility of the samples. Solubility of the powder samples from wood lignocelluloses is similar independently on both methods. The particles of the samples under dissolution undergo degradation in the longitudinal direction at the fibrillar and at the molecular levels. The samples regenerated from solutions seem to be insoluble but exhibit high swelling capacities (from 250 to 490%). It could be explained that differently shaped particles have a developed system of pores.

Keywords: Powder cellulose, dissolution, DMAA-LiCl, regeneration, swelling, SEM.

References

1. Kotel'nikova N.E., Bykhovtsova Yu.V., Shcherbakova T.P. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2013, vol. 86, no. 1, pp. 105–113. (in Russ.).
2. Henniges U., Kostic M., Borgards A., Rosenau T., Potthast A. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, no.4, pp. 871–877.
3. Schelosky N., Röder T., Baldinger T. *Das Papier*, 1999, vol. 53, no. 12, pp. 728–738.
4. Röder T., Morgenstern V.B., Glatter O. *Lenzinger Berichte*, 2000, no. 97, pp. 97–101.
5. Kongala Sirisha devi, Mathur V.K., Nayak S.K., Mohanty S., Kumar M. *Der Pharma Chemica*, 2009, vol. 1, no. 2, pp. 296–303.
6. Ciacco G.T., Morgado D.L., Frollini E., Possidonio S., El Seoud O.A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, vol. 21, no. 1, pp. 71–77.
7. Potthast A., Rosenau Th., Sixta H., Kosma P. *Tetrahedron Lett.*, 2002, no. 43, pp. 7757–7759.
8. Henniges U., Schiehser S., Rosenau Th., Potthast A. *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*. ACS Symp. Series, 2010, vol. 1033, ch. 9, pp. 165–177.
9. Potthast A., Rosenau Th., Buchner R., Röder Th., Ebner G., Bruglachner H., Sixta H., Kosma P. *Cellulose*, 2002, no. 9, pp. 41–53.
10. Ishii D., Tatsumi D., Matsumoto T. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, no. 5, pp. 1238–1243.
11. Shcherbakova T.P., Kotel'nikova N.E., Bykhovtsova Yu.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 3, pp. 33–42. (in Russ.).
12. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
13. Grinshpan D.D. *Nevodnye rastvoriteli tselliulozy*. [Nonaqueous solvents cellulose.]. Minsk, 1991, 275 p. (in Russ.).
14. Dupont A.-L. *Polymer*, 2003, no. 44, pp. 4117–4126.
15. Kundakci S., Karadağ E., Üzümlü Ö.B. *J. Encapsulation & Adsorption Sci.*, 2011, no. 1, pp. 7–22.
16. Shcherbakova T.P., Kotel'nikova N.E., Bykhovtsova Yu.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 2, pp. 5–14. (in Russ.).
17. Battista A.O. *Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 53, no. 2, pp. 151–173.
18. Petropavlovskii G.A., Kotel'nikova N.E. *Khimiia drevesiny*, 1984, no. 6, pp. 23–35. (in Russ.).

Received March 2, 2013

* Corresponding author.