

## Влияние щелочной обработки целлюлозы на ее структуру и морфологию

*Н.М. Антонова, А.И. Симонов, И.С. Линьков*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им.  
М.И. Платова, Новочеркасск*

**Аннотация:** Рассмотрено влияние щелочи NaOH на структуру и морфологию целлюлозы. Методами рентгеноспектрального микроанализа и электронной микроскопии установлено, что обработка древесной целлюлозы водными растворами NaOH позволяет понизить содержание лигнина в целлюлозе и значительно улучшить топографию волокон. Проведен сравнительный анализ образцов алкалицеллюлозы, полученных при обработке щелочью NaOH с концентрациями 13,7 % и 12,3 % при продолжительности процесса 5,5 часов, температуре 124 °С. Установлено, что при рассмотренных концентрациях NaOH, из исходной целлюлозы удаляется, соответственно, ~75 % и 50 % лигнина. Результаты инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о возрастании аморфизации алкалицеллюлозы. Лучшей морфологической однородностью и меньшим содержанием лигнина обладает алкалицеллюлоза, сформированная при концентрации NaOH 13,7 %.

**Ключевые слова:** древесная целлюлоза, химическая обработка, щелочность, лигнин, рентгеноспектральный микроанализ, электронная микроскопия.

### Введение

Целлюлоза и ее производные являются основными функциональными добавками для изготовления широкого ассортимента продукции. Выполняя роль армирующих добавок в композитах, стабилизаторов в строительных смесях, такие добавки имеют большой потенциал развития благодаря низкой плотности, теплоизоляционным свойствам, высокому удельному модулю прочности, более низкой стоимостью, чем синтетические аналоги [1]. Физико-химические свойства композитов на основе природного сырья [2] зависят как от способов активации, так и от особенностей исходного сырья, его происхождения – от древесных волокон до водорослей. Для модификации целлюлозных волокон и изменения ее физико-химических свойств существует две группы методов, направленных на поверхностную и химическую обработку целлюлозы [3]. Так, возможность поверхностной модификации целлюлозы путем механической обработки рассмотрена в работе [4]. Для получения целлюлозных материалов высокого качества

---

авторы предлагают [5] алгоритм расчета мельниц при механической обработке целлюлозы.

Наиболее востребованным и доступным методом химической модификации целлюлозы является ее щелочная обработка - мерсеризация. Она позволяет повысить однородность формируемого продукта и увеличить реакционную способность целлюлозы, ее доступность для химических реагентов. В реакциях ксантогенирования целлюлозы [6] в водных растворах NaOH, модификация зависит от концентрации щелочи, температурных режимов и структуры исходного сырья. В настоящее время производители производных целлюлозы вынуждены корректировать режимы взаимодействия целлюлозы с NaOH с учетом особенностей используемого сырья. В России таким сырьем преимущественно служит древесная целлюлоза. Поэтому установление влияния щелочи на реакционную доступность и однородность формируемой щелочной целлюлозы (алкалицеллюлозы) из древесного сырья является актуальной задачей. В настоящей работе рассмотрена структурная модификация целлюлозы при различных концентрациях раствора щелочи NaOH.

**Цель исследования.** Установить влияние водного раствора щелочи NaOH разной концентрации на состав и морфологию древесной целлюлозы хвойных пород для получения щелочной целлюлозы с оптимальными характеристиками.

**Задачи исследования.** С помощью рентгеноспектрального микроанализа и инфракрасной спектроскопии изучить элементный состав и структуру исходной и формируемой целлюлозы. Оценить методами растровой электронной микроскопии морфологические особенности исходной и щелочной целлюлозы.

## Материалы и методы

Исследовались образцы сульфатной беленой целлюлозы из хвойных пород древесины (ОАО «Группа «Илим») до и после щелочной обработки. Образцы исходной и щелочной целлюлозы для исследования представлены ФКП «Комбинат «Каменский». Морфологические исследования проводились с помощью микроскопа Quanta 200, рентгеновский микроанализ - с помощью системы EDAX Genesis XVS 30 (ЦКП «Нанотехнологии», ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова). Инфракрасные спектры (ИК - спектры) получали на ИК-Фурье спектрофотометре ФТ-08, Люмэкс, в области  $800-4000 \text{ см}^{-1}$  (оборудование ОАО «Каменскхимволокно»). Результаты спектрального и микроскопического анализа исходной целлюлозы приведены на рисунке 1. Условия обработки исходной целлюлозы приведены в таблице 1. Используются режимы, обоснованные в работе [7].

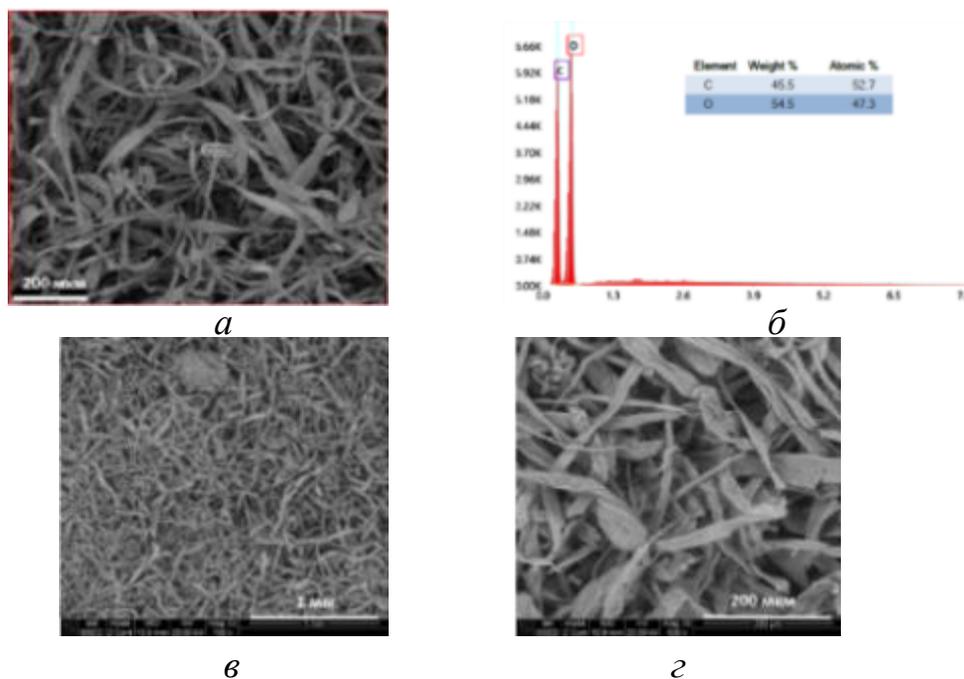


Рис. 1. – Исходная целлюлоза: элементный анализ (а-б), электронная микроскопия (в-г)

Образец содержит элементы кислород, углерод (рис. 1, а-б). Волокна распределены сравнительно однородно, длина составляет ~350 мкм, поперечная ширина волокон ~55 мкм, строение прозенхимное (рис. 1, в-г).

Таблица № 1

Условия обработки целлюлозы щелочью NaOH

Образец, номер	1	2
Температура (°C)	124	124
Длительность (часы)	5,5	5,5
Концентрация NaOH, %	12,3	13,7

### Результаты и обсуждение

На рисунках 2 и 3 показаны результаты спектрального и микроскопического анализа щелочной целлюлозы.

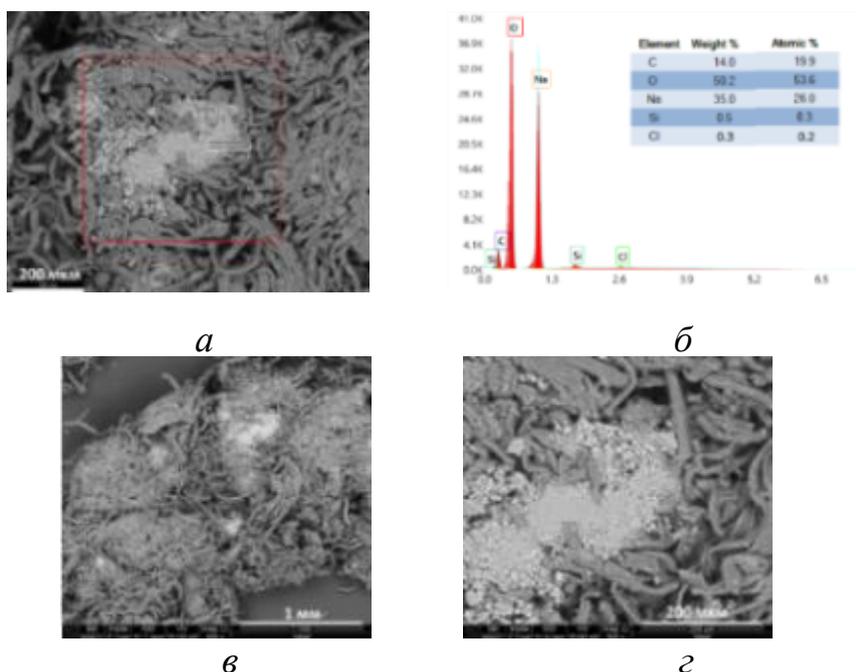


Рис. 2. – Щелочная целлюлоза (12,3 %): элементный анализ (а-б), электронная микроскопия (в-г)

При добавлении щелочи в целлюлозу формируются компактные клубки (рис. 2-3). На волокнах и между волокнами щелочной целлюлозы имеются агрегаты-включения. Как известно, такими агрегированными включениями могут быть алкогольаты клетчатки и молекулярные соединения целлюлозы и гидроксида натрия. Под действием щелочи происходит набухание и разрыхление волокон. Как показано в работе [8], причиной такого разрыхления служат потери лигнина в процессе обработки щелочью. В ряде работ [8, 9] авторы сообщают об увеличении удельной поверхности волокон после щелочной обработки. По мере возрастания концентрации NaOH однородность распределения волокон возрастает, наблюдается уменьшение поперечных размеров волокон (рис. 2, 3). Это наблюдение вполне коррелирует с выводами работы [10].

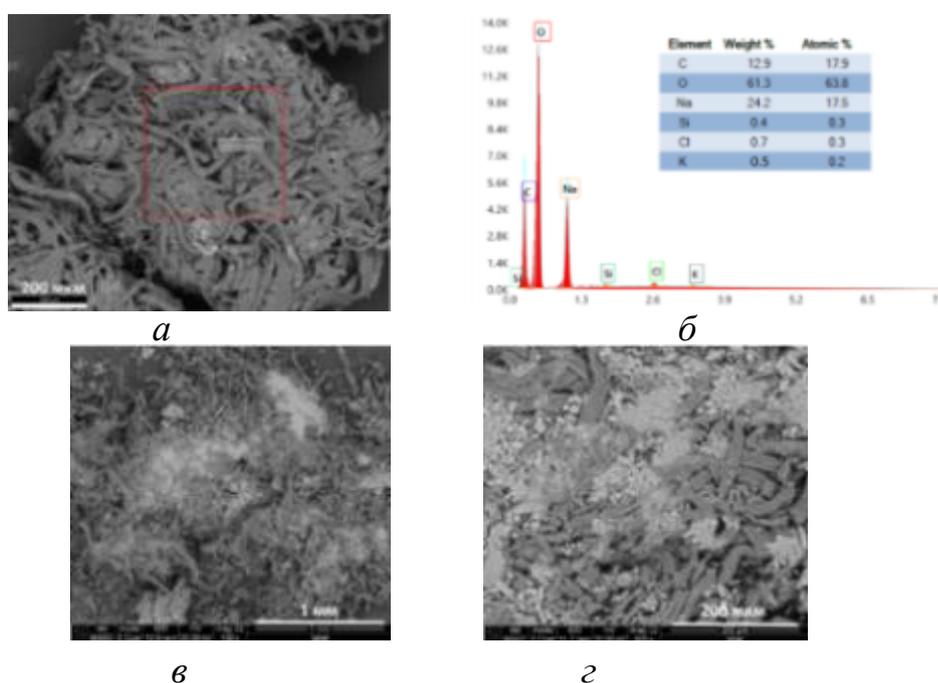


Рис. 3. – Щелочная целлюлоза (13,7 %): элементный анализ (а-б), электронная микроскопия (в-г)

Данные микроанализа SEM-EDAX показали, что в составах щелочных образцов целлюлозы преобладают элементы углерод, кислород, натрий. EDAX-анализ позволяет оценить соотношение углерод-кислород в образцах целлюлозы. Чем выше содержание углерода относительно кислорода, тем больше лигнина в образце [9]. На рисунке 4 представлена оценка соотношения C/O в исходной целлюлозе, и образцах, обработанных щелочью. По мере увеличения концентрации щелочи в процессе обработки целлюлозы количества лигнина в образцах падает, достигая наименьшего значения  $C/O=0,21$ . Лигнин является частью восковых компонентов на поверхности волокон целлюлозы [8]. Меньшее содержание лигнина предполагает увеличение шероховатости поверхности волокон, улучшает связи как между волокнами, так и при взаимодействии с химическими реагентами. Наилучшие показатели по содержанию лигнина у образца целлюлозы, обработанного NaOH с концентрацией 13,7 %: количества лигнина, по сравнению с исходным уменьшается в 4 раза.

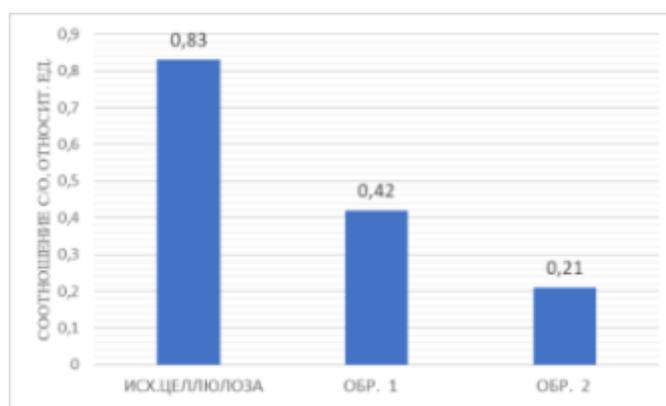


Рис. 4. – Соотношения C/O в исходной и обработанной щелочью целлюлозе

Для определения степени упорядоченности целлюлозы в исходном состоянии и после обработки щелочью сравнивали ИК-спектры образцов. Оценку производили по методу Нельсона и О'Коннора [11].

Нельсон и О'Коннор в 80-х годах прошлого столетия исследовали полосы с хорошим разрешением в целлюлозных материалах, характеризующие динамику изменения структурной упорядоченности целлюлозы, подвергнутой воздействию химических реагентов. Согласно выводам этой работы в настоящем исследовании рассматривали отношения  $A_{1429}/A_{900}$  (индекс 1) и  $A_{1372}/A_{2900}$  (индекс 2), позволяющие по величине оптической плотности полос поглощения ( $A$ ) определить степень упорядоченности целлюлозы. Интенсивность межмолекулярных и внутримолекулярных связей (индекс симметрии) оценивалась по ширине левой и правой полос поглощения в области  $3000-3800\text{ см}^{-1}$ , по методике, изложенной в [6]. Полученные ИК-спектры приведены на рисунке 5. В таблице 2 показаны результаты расчета спектров. Кардинального изменения положений максимумов поглощения на спектрах не наблюдается, они достаточно типичны для целлюлозы до и после мерсеризации. Имеется сдвиг максимума в области  $3000-3800\text{ см}^{-1}$ , образцов, обработанных щелочью, в высокочастотную область. Эта область характеризует полосы валентных колебаний ОН-групп [6], для исходной целлюлозы приходится на  $3384\text{ см}^{-1}$ , для щелочных образцов на  $3410-3406\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, количество более сильных водородных связей в целлюлозе после мерсеризации уменьшается, что способствует разрыхлению и большей структурной однородности продукта.

Расчет индекса симметрии подтверждает это заключение – в исходной целлюлозе преобладают сильные межмолекулярные силы, индекс симметрии равен 0,66. При обработке NaOH 13,7 % он возрастает до 1,00 (таблица 2). Доля внутримолекулярных водородных связей в этом случае равна доле межмолекулярных водородных связей.

Расчет степени упорядоченности на основании представленных спектров показывает, что по мере увеличения концентрации щелочи при

---

обработке целлюлозы, степень ее упорядоченности понижается (таблица 2).  
Целлюлоза частично переходит в аморфное состояние.

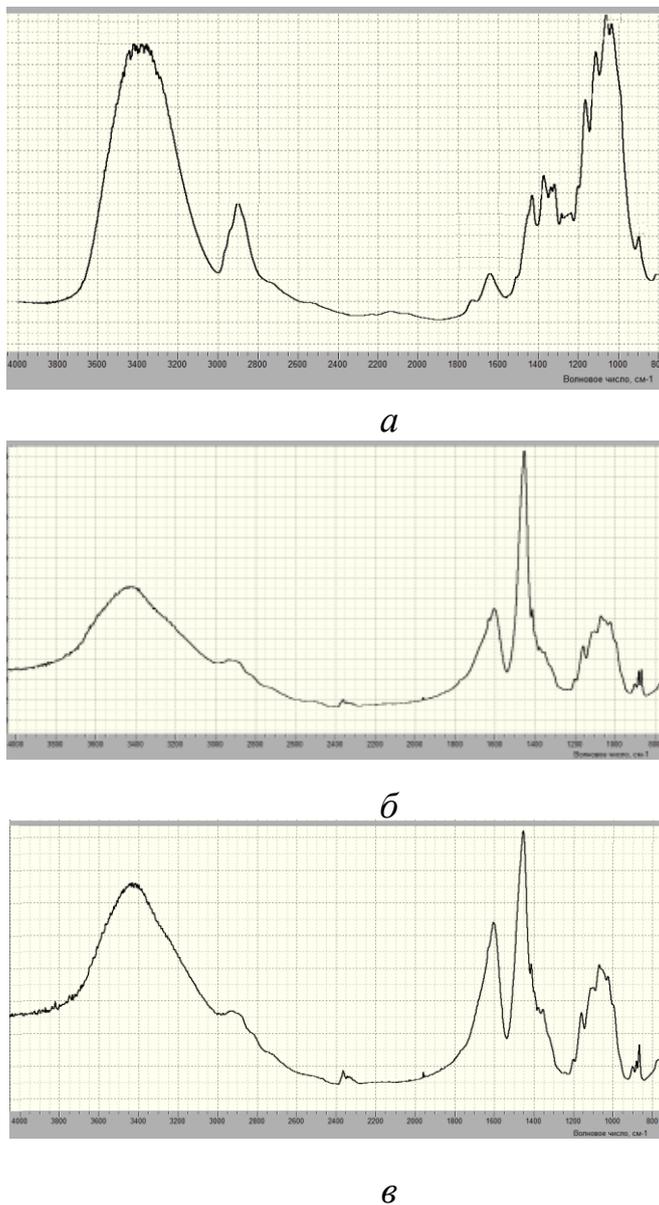


Рис. 5. – ИК-спектры целлюлозы: исходной (*а*), обработанной NaOH 12,3% и 13,7% (*б-в*)

Таблица № 2

Изменение степени упорядоченности целлюлозы при обработке NaOH

Образец, номер	Степень упорядоченности		Индекс симметрии
	Индекс 1	Индекс 2	
Целлюлоза в исходном состоянии	1,5	0,8	0,66
1	1,3	0,7	0,91
2	1,1	0,4	1,00

### Заключение

Проведенное исследование свидетельствует, что мерсеризация целлюлозы раствором NaOH с концентрацией 13,7 % позволяет улучшить топографию волокон и эффективнее удалить лигнин, чем при концентрации NaOH 12,3 %. Изменение соотношения С/О говорит об уменьшении содержания лигнина в образцах целлюлозы по сравнению с исходной на 75% и 50%, соответственно.

### Литература

1. Thakur M. K., Gupta R. K., Thakur V. K. Surface modification of cellulose using silane coupling agent // Carbohydrate polymers, 2014, Т. 111. pp. 849-855.
2. Колганова Е. Н., Крупеня Е. Ю., Шишкина А. П. Перспективы применения гранулированных сред из природных материалов для повышения качества поверхностей под покрытия // Упрочняющие технологии и покрытия, 2022, Т. 18. № 11(215). С. 489-493.
3. Анпилова А. Ю., Масталыгина Е. Е., Храмева Н. П., Попов А. А. Способы модификации целлюлозы при разработке полимерных композиционных материалов (Обзор) // Химическая физика, 2020, Т. 39. № 1. С. 66-74.

4. Антонова Н. М., Пузанова А. С., Небрат А. А. Сравнительный анализ структуры листовой и модифицированной целлюлозы // Инженерный вестник Дона, 2020, № 3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2020/6381](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2020/6381).

5. Чашилов Д. В., Манухина К. С., Злочевский Л. А., Павлов И. Н. Оценка удельной энергии разволокнения при механической обработке листовой целлюлозы применительно к расчёту мельницы ударного действия // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал, 2023, Т. 10. № 3. С. 14-19.

6. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.

7. Антонова Н. М., Неелова И. А., Лисниченко И. А. Комплексный подход к расчету влияния технологических параметров на реологические свойства Na-КМЦ для буровых растворов // Инженерный вестник Дона, 2018, № 3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089).

8. Wirawan W. A., Choiron M. A., Muslimin M., Zulkarnain A., Budiarto B. W. Effect of chemical treatment on the physical and thermal stability of Hibiscus Tiliaceus Bark Fiber (HBF) as reinforcement in composite // Results in Engineering, 2023, 18. URL: [scencedirect.com/science/article/pii/S2590123023002281](https://scencedirect.com/science/article/pii/S2590123023002281).

9. Kobayashi K., Kimura S., Togawa E., Wada M. Crystal transition from Na-cellulose IV to cellulose II monitored using synchrotron X-ray diffraction // Carbohydrate polymers, 2011, 83(2). pp. 483-488.

10. Sabarinathan P., Rajkumar K., Annamalai V. E., Vishal K. Characterization on chemical and mechanical properties of silane treated fish tail palm fibres // International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163. pp. 2457-2464.

11. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose // J.Appl. Polym. Sci. 1964, V. 8, pp. 1311-1324.

### References

1. Thakur M. K., Gupta R. K., Thakur V. K. Carbohydrate polymers, 2014, T. 111. pp. 849-855.
2. Kolganova E. N., Krupenya E. Yu., Shishkina A. P. Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya, 2022, T. 18. № 11(215). pp. 489-493.
3. Anpilova A. Yu., Mastalygina E. E., Hrameeva N. P., Popov A. A. Himicheskaya fizika, 2020, T. 39. № 1. pp. 66-74.
4. Antonova N. M., Puzanova A. S., Nebrat A. A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2020. № 3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2020/6381](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2020/6381).
5. Chashchilov D. V., Manuhina K. S., Zlochevskij L. A., Pavlov I. N. Mashinostroenie: setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal, 2023, T. 10. № 3. pp. 14-19.
6. Petropavlovskij G.A. Gidrofil'nye chastichno zameshchennye efiry cellyulozy i ih modifikaciya putem himicheskogo sshivaniya. [Hydrophilic partly substituted cellulose ethers and their modification by means of chemical cross-linking.] L.: Nauka, 1988. 298 p.
7. Antonova N. M., Neelova I. A., Lisnichenko I. A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5089).
8. Wirawan W. A., Choiron M. A., Muslimin M., Zulkarnain A., Budiarto B. W. Results in Engineering, 2023, 18. URL: [scimedirect.com/science/article/pii/S2590123023002281](https://scimedirect.com/science/article/pii/S2590123023002281).
9. Kobayashi K., Kimura S., Togawa E., Wada M. Carbohydrate polymers, 2011, 83(2). pp. 483-488.



10. Sabarinathan P., Rajkumar K., Annamalai V. E., Vishal K. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163. pp. 2457-2464.
11. Nelson M.L., O'Connor R.T. J.Appl. Polym. Sci, 1964, V. 8, pp. 1311-1324.

**Дата поступления: 18.02.2024**

**Дата публикации: 31.03.2024**