

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЕ ВОЛОКНА

В.В. Будаева, М.Н. Денисова, И.Н. Павлов, Ю.А. Гисматулина, Г.В. Сакович

Исследование физико-химических особенностей образцов гидротропной целлюлозы и структурно-размерных характеристик ее волокна, полученных из легковозобновляемых видов недревесного сырья (мискантуса и плодовых оболочек овса) выполнено впервые. Полученные результаты позволили выявить как общие закономерности, так и принципиальные отличия свойств образцов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса, обусловленные использованием «мягкого» варочного реактива – консервирующей пищевой добавки – бензоата натрия. Получены образцы для фундаментального изучения структурно-размерных характеристик волокон и определены лабораторных свойств образцов бумаги, которые будут выполнены в профильном центре ИТЦ «СТПБС» САФУ имени М.В. Ломоносова с целью обоснования индивидуальности недревесных волокон в способности формировать специфические виды бумаги.

Ключевые слова: мискантус, плодовые оболочки овса, гидротропный способ, целлюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научной литературе особое внимание уделяется разработке новых способов извлечения холоцеллюлозы (пульпы) из легковозобновляемых видов древесного (быстрорастущие тополь, осина, генетически модифицированные деревья) и недревесного сырья: широко распространенных видов сельскохозяйственных отходов и травянистых растений. Возможность получения бумаги из недревесного сырья привлекает многих исследователей в связи с природной морфологией недревесных волокон, характеризующихся небольшими размерами, тонкой структурой, особой гибкостью и непрочностью [1]. При этом рассматриваются различные способы извлечения волокна, которые исключают реализованные в промышленности серо- и хлорсодержащие реактивы, но как правило, являются проблемными на стадии внедрения в промышленность.

Результаты исследования переработки пшеничной соломы перексуснокислым и сульфатным способами в волокнистые полуфабрикаты приемлемого выхода и качества представлены в работах [2, 3]. В более ранней работе [4] представлена технология переработки топинамбура в целлюлозу, пригодную для получения бумаги и дальнейшей химической модификации. Авторы зарубежных статей [5, 6] рассматривая в качестве недревесных источников целлюлозы сахарный тростник, бамбук, солому злаковых и т.п.,

показали, что бумага и картон могут быть получены из льна, конопли, джута, кенафа, хлопка, сизаля, абаки, причем указанные виды сырья были использованы как в качестве единственного компонента, так и при сочетании двух или более недревесных источников.

Экспериментально подтверждена возможность использования волокнистых полуфабрикатов, полученных щелочно-сульфитно-спиртовым способом из стеблей кенафа и сорго сахарного [7], в композиции бумаги для печати, картона, а также для бумаги и картона для гофрирования.

В приведенных выше исследованиях отсутствуют примеры использования в качестве варочного реагента консервирующей пищевой добавки – бензоата натрия. Гидротропный способ получения целлюлозы в современное время вновь позиционируется как экологически безопасный [8]. Результаты изучения особенностей гидротропной варки недревесного сырья на модели российского мискантуса и плодовых оболочек овса являются авторскими ИПХЭТ СО РАН и защищены патентом РФ 2456394, публикациями [9-12], в которых доказано, что гидротропная целлюлоза может быть использована в качестве исходного сырья для химической и биотехнологической трансформации.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических особенностей образцов гидротропной целлюлозы и структурно-размерных характеристик ее волокна,

полученных из легковозобновляемых видов недревесного сырья на модели мискантуса и плодовых оболочек овса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись образцы целлюлозы, полученные гидротропной делигнификацией из мискантуса сорта Сорановский и плодовых оболочек овса по технологии [12], согласно которой стебли мискантуса предварительно измельчали, а плодовые оболочки промывали горячей водой для удаления белковой мучки.

Гидротропная делигнификация была проведена на универсальном варочном устройстве [13]. Условия делигнификации: 35 %-ный раствор бензоата натрия, модуль 10:1, температура процесса 180 °С, продолжительность 5 ч. Количество гидротропных варок каждого вида сырья – 5 операций. После промывок образцы технической целлюлозы были усреднены, часть высушена для анализа, остальная часть во влажном состоянии отправлена в ИТЦ «СТПБС» САФУ имени М.В. Ломоносова (г. Архангельск) для изучения структурно-размерных характеристик волокон и определения прочностных свойств лабораторных образцов бумаги.

Определение массовой доли (м.д.) α-целлюлозы, м.д. кислотонерастворимого лигнина, м.д. золы, м.д. пентозанов, а также степени полимеризации целлюлозы проводилось по стандартным методикам анализа целлюлозы [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что химические составы мискантуса и плодовых оболочек овса отличаются более высоким содержанием целлюлозы в мискантусе. Тем не менее, условия гидротропной делигнификации были выполнены одинаковыми. Фундаментальная значимость подобного рода исследований обусловлена выявлением общего характера и особенностей природного волокна из указанных видов сырья в сравнении с общеизвестными примерами целлюлозосодержащих материалов, а также обнаружением химической способности бензоата натрия растворять нативный лигнин без негативного разрушения целлюлозы в прочных природных матрицах мискантуса и плодовых оболочек овса. Результаты определения физико-химических свойств полученных образцов целлюлозы из двух видов сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства образцов гидротропной целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса

Вид сырья	α-целлюлоза, %	Лигнин, %	Зола, %	Пентозаны, %	Степень полимеризации
Целлюлоза из мискантуса	84	6,1	3,1	6,0	1700
Целлюлоза из плодовых оболочек овса	82	6,5	3,1	7,5	1640

Как следует из представленных в таблице данных, физико-химические свойства образцов целлюлозы из двух видов сырья характеризуются близкими значениями содержания α-целлюлозы, кислотонерастворимого лигнина, золы и пентозанов. В целом сумма нецеллюлозных компонентов не превышает 15 % в обоих случаях. Степень полимеризации целлюлозы в исследуемых образцах мало отличается друг от друга: 1700 для мискантуса и 1640 для плодовых оболочек овса. Необходимо отметить, что на примере других видов недревесного сырья [7] содержание лигнина в технической целлюлозе на уровне 6-7 % может обеспечить высокие качественные характеристики волокна.

В тоже время внешний вид образцов целлюлозы принципиально отличается, в частности, длиноволокнистая масса из мискантуса характеризуется высокой неоднородностью образца в отличие от мягкой и пластичной на ощупь целлюлозы из плодовых оболочек овса.

Сравнительное исследование образцов целлюлозы методом растровой электронной микроскопии [10] дополнительно подтвердило, что в отличие от примерно одинаковых по размерам волокон из плодовых оболочек овса волокна мискантуса имеют не только различную длину и ширину, но и форму, включая как плоские пластинки, так и длинные волокна лентообразной формы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЕ ВОЛОКНА

Известно, что любое растительное волокно может быть использовано для производства бумаги [15]. Но для реальной оценки бумагообразующих свойств конкретной целлюлозы необходимо изучение структурно-размерных характеристик волокон и определения прочностных свойств лабораторных образцов бумаги. Очень важно, чтобы образцы целлюлозы не подвергались сушке предварительно такого рода исследованиям, поскольку известно, что во время сушки волокна необратимо меняют форму. Именно поэтому, оценку бумагообразующих свойств любых волокон рекомендуют проводить во влажном состоянии [16, 17]. Разработанная в САФУ им. М.В. Ломоносова (г. Архангельск) методология комплексной оценки характеристик качества целлюлозно-бумажных материалов на всех стадиях реального технологического процесса, использование характеристик деформативности при растяжении целлюлозно-бумажных материалов для повышения достоверности оценки качества, теоретическая концепция влияния базовых характеристик волокна и макроструктуры листа на деформационное поведение при растяжении волокнистых целлюлозно-бумажных материалов [18] до определенного момента использовалась только для древесных видов сырья. В настоящее время данная методология была успешно применена к целлюлозе, полученной из мискантуса комбинацией последовательной обработки разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты [19].

Поэтому, есть предположения, что сравнительное исследование структурно-размерных характеристик образцов гидротропной целлюлозы из российского мискантуса и плодовых оболочек овса позволит определить области использования бумагообразующих свойств данных волокон.

ВЫВОДЫ

Впервые проведено исследование физико-химических особенностей образцов гидротропной целлюлозы и структурно-размерных характеристик ее волокна, полученных из легковозобновляемых видов недревесного сырья (мискантуса и плодовых оболочек овса). Полученные результаты позволили выявить как общие закономерности, так и принципиальные отличия свойств образцов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса, обусловленные использованием «мягкого» варочного реактива – консервирующей

пищевой добавки – бензоата натрия. Получены образцы целлюлозы из обоих видов сырья с близкими физико-химическими свойствами, которые направлены для фундаментального изучения структурно-размерных характеристик волокон и определения прочностных свойств лабораторных образцов бумаги в ИТЦ «СТПБС» САФУ имени М.В. Ломоносова с целью обоснования индивидуальности недревесных волокон в способности формировать специфические виды бумаги.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Главного управления экономики и инвестиций Алтайского края в рамках научного проекта № 15-43-04062 «p_сибиря_a».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грант Ю. Лабораторный справочник по производству целлюлозы и бумаги. – М., 1965. – 421 с.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Свойства пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. – С. 219.
3. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 3. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 37-41.
4. Рахманбердиев Г.Р., Муродов М.М. Разработка технологии получения целлюлозы из растений топинамбура (*helianthus tuberosus L*) пригодной для химической переработки // «Иктисодиёт ва инновационтехнологиялар» илмий электрон журнали. – 2011. – № 2. – С. 1-11.
5. Hurter V. Nonwood fibers offer potential opportunity for papermakers // TAPPI Journal. – 2014. – V. 13, No 6. – P. 5-6.
6. Troy Runge, Chunhui Zhang. Co-cooking nonwoods with hardwoods // TAPPI Journal. – 2014. – V. 13, No 6. – P. 19-24.
7. Барбаш В.А., Трембус И.В., Оксентюк Н.Н. Бумага и картон из стеблей кенафа и сорго сахарного // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 271-278.
8. Gabov K., Fardim P., Gomes F. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards green biorefinery // Bioresources. – 2013. – V. 8, № 3. – P. 3518-3531.
9. Сакович Г.В., Будаева В.В., Денисова М.Н., Макарова Е.И., Павлов И.Н., Якушева А.А., Золотухин В.Н., Скиба Е.А., Обрезкова М.В., Берещинова М.Н. Фундаментальные исследования гидротропной целлюлозы: способ получения, характеристики, ферментативный гидролиз // Вестник Алтайской науки. – 2014. – № 1 (19). – С. 170-174.

10. Корчагина А.А., Денисова М.Н., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Синтез производных гидротропной целлюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22, № 5. – С. 461-468.

11. Макарова Е.И., Денисова М.Н., Павлов И.Н., Будаева В.В., Сакович Г.В. Глюкозный гидролизат из гидротропной целлюлозы мискантуса (влияние «Tween 80») // Известия академии наук. Серия химическая. – 2014. – № 9. – С. 2156-2159.

12. Денисова М.Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: диссертация ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014.

13. Pavlov I.N., Denisova M.N., Makarova E.I., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Versatile Thermobaric Plant and Production of Hydrotropic Cellulose Therein // Cellulose chemistry and technology. – В печати.

14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

15. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка в бумагу, методы испытаний) / Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесная промышленность, 1983. – 456 с.

16. Дернов А.И., Дьякова Е.В., Гурьев А.В. Оценка прочности волокон в структуре целлюлозно-бумажных материалов. Косвенные методы испытаний // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки. – 2012. – № 4. – С. 98-107.

17. Ивлева А.Р., Канарский А.В., Казаков Я.В., Окулова Е.О. Взаимосвязь морфологических и адсорбционных свойств целлюлозы листовых пород древесины // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17, №23. – С. 208-212.

18. Казаков Я.В. Характеристики деформативности как основополагающий критерий в оценке качества целлюлозно-бумажных материалов... на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.21.03 / Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. Архангельск, 2015.

19. Гисматулина Ю.А., Севастьянова Ю.В., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Структурно-размерные характеристики целлюлозы из мискан-

туса // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 3523-3526.

Будаева В.В. – к.х.н., доцент, заведующая лабораторией биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-85, budaevadogipcet.ru.

Денисова М.Н. – к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-85, aniram-1988dogmail.ru.

Павлов И.Н. – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-85, rawlow-indogmail.ru.

Гисматулина Ю.А. – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-85, julia.gismatulinadogrambler.ru.

Сакович Г.В. – академик РАН, научный руководитель ИПХЭТ СО РАН, советник РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-55, admindogipcet.ru