

ОСОБЕННОСТИ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА

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

Проведены исследования бумагообразующих свойств образцов целлюлозы, полученных гидротропным и комбинированным способами из мискантуса сорта Сорановский, в результате которых установлено, что лабораторные образцы бумаги, полученные из влажных образцов целлюлозы, характеризуются разрывной длиной в диапазоне 2775–3050 м с преимуществом гидротропной целлюлозы, сопротивлением к продавливанию в узком диапазоне 86–90 кПа, при этом длина волокна гидротропной целлюлозы (0,667 мм) в 1,4–1,7 раза больше, чем у образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом (0,385–0,470 мм). Показано, что образцы бумаги, полученные из целлюлозы комбинированного способа, характеризуются более высокой деформативностью, в частности, установлены более высокие значения жесткости при растяжении (802 кН/м против 312 кН/м), разрушающего напряжения (77 МПа против 16 МПа) и разрушающей деформации (18,11 % против 1,23 %). Обоснован вывод о перспективности российского мискантуса в качестве сырья для отдельных видов бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности.

Ключевые слова: мискантус, гидротропный способ, комбинированный способ, целлюлоза, бумагообразующие свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что способность волокон целлюлозы к образованию прочных связей может быть использована для обеспечения специфических свойств конкретных сортов бумаги [1]. В связи с многообразием потребности в бумажной продукции исследователи и технологи ведут интенсивные поиски новых видов сырья для получения целлюлозы, рассматривая недревесные виды растений: лен, стебли хлопчатника, джут, кенаф, сорго сахарный [2], солому ржи, ячменя, пшеницы, риса и тростника, энергетическое растение – мискантус [3]. Известно, что зарубежные виды мискантуса уже используются в качестве перспективного сырья для бумажной промышленности [4]. В 1983 году украинские ученые Кроткевич П.Г. с коллегами [5] использовали побеги четырехлетних растений *Miscanthus sinensis Andersson* из Киевского ботанического сада АН УССР для выделения целлюлозы натронным способом и установили, что характеристики целлюлозы соответствуют требованиям стандартов для производства бумаги. В 2006 году сотрудниками Института цитологии и генетики СО РАН (г. Новосибирск) [6] была выведена авторская форма мискантуса сорта Сорановский (веерник китайский *Miscanthus sinensis Andersson*), с измененной структурой корневой системы, образующей длинные побеги с ростовыми

почками и быстро колонизирующей почвенное пространство, создавая сплошную и ровную плантацию мискантуса. С 2013 года в соответствии с государственным реестром селекционных достижений, допущенных к использованию, мискантус сорта Сорановский является технической культурой, источником целлюлозосодержащего сырья, пригодным к возделыванию во всех регионах России.

Целью данной работы являлся анализ возможности использования волокон целлюлозы из мискантуса сорта Сорановский [7] в бумажной промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись целлюлозы, полученные из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами. Гидротропный способ заключается в варке измельченного сырья в 35 %-ном растворе бензоата натрия в автоклаве при избыточном давлении (1,0 МПа) [8]. Комбинированный способ заключается в последовательной обработке сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты при температуре 90–96 °С при атмосферном давлении.

Анализ физико-химических свойств целлюлозы: зольности, массовой доли (м.д.) остаточного (кислотонерастворимого) лигнина,

м.д. α-целлюлозы, м.д. пентозанов с использованием Fe-орсинового реактива, степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене проводили по стандартным методикам [9].

Исследование бумагообразующих свойств целлюлозы проводили в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ (г. Архангельск). Для определения структурно-размерных характеристик волокон [10] образцы целлюлозы № 1Г, 2Г и 5К были представлены во влажном состоянии, образцы № 3К и 4К – в сухом. Фракционный состав целлюлозы по волокну проводили на приборе Fiber Tester. Размол образцов целлюлозы проводили в центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) Jokro Mill. Изготовление лабораторных образцов массой 75 г/м² производили на листоотливном аппарате системы «Rapid-Köthen», процесс размола контролировали путем определения степени помола массы.

Показатели качества лабораторных образцов определяли по стандартным методам: толщину образца – на приборе ТМБ-5-А с цифровым блоком регистрации (ГОСТ 27015-86); прочность на разрыв и удлинение при растяжении – на приборе Тест-система 105 (ГОСТ 13525.1-79); сопротивление продавливанию – на приборе Lorentzen&Wettr Bursting Strength Tester-CODE180 (ГОСТ 13525.8-86).

Таблица 1 – Физико-химические свойства образцов целлюлозы, выделенных из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами

Обозначение образцов, способ получения целлюлозы, год сбора урожая	М.д. α-целлюлозы, %	М.д. лигнина, %	Зольность, %	М.д. пентозанов, %	СП
1Г-гидротропный, урожай 2009	84,1	6,1	3,1	6,0	–
2Г-гидротропный, урожай 2014	–	6,4	3,1	5,8	–
3К-комбинированный, урожай 2011	91,5	2,6	0,4	10,1	950
4К- комбинированный, урожай 2012	89,4	1,5	0,3	9,4	980
5К -комбинированный, урожай 2013	89,7	1,6	0,3	3,4	990
6К -комбинированный, общая партия урожаяев 2013-2014 гг.	87,4	1,1	0,6	4,5	960
Примечание: СП – степень полимеризации целлюлозы					

Комбинированный способ сочетает делигнифицирующее действие разбавленного раствора гидроксида натрия и последующее окислительно-делигнифицирующее действие раствора азотной кислоты при температуре, близкой к кипению реакционной массы, приводящее в результате к удалению остаточного лигнина, но при этом проявляется и гидролизующее действие азотной кислоты на целлюлозу [13]. Поэтому, оптимизация условий про-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства образцов целлюлозы, выделенных из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами, представлены в таблице 1.

Образцы целлюлозы, выделенные из мискантуса, характеризуются высоким выходом в обоих случаях, а именно: 42,4 % для гидротропного способа варки и 42,2 % для комбинированного в пересчете на исходное сырье. Целлюлоза, полученная гидротропным способом, характеризуется повышенным содержанием нецеллюлозных компонентов, которые в сумме составляют 15,2–15,3 %, в то время как в химическом составе образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом, сумма нецеллюлозных компонентов составляет 5,3–13,1 %, из которых большая доля приходится на пентозаны, которые, как известно [11], характеризуются особыми бумагообразующими свойствами. Несмотря на избыточное давление гидротропный способ выделения целлюлозы относится к «мягким» методам обработки недеревесного сырья, при котором концентрированный раствор бензоата натрия избирательно делигнифицирует сырье, сохраняя степень полимеризации нативной целлюлозы, но применение высокой температуры при варке способствует химическому гидролизу гемицеллюлоз, обеспечивая снижение содержания последних в целевой целлюлозе [12].

ведение обеих стадий обработки комбинированного способа для мискантуса может обеспечить высокий выход целлюлозы с минимальным содержанием остаточного лигнина.

В таблице 2 представлены структурно-размерные характеристики волокон после размола четырех из шести образцов, образец № 2Г и № 6К – в настоящее время в процессе испытаний.

Таблица 2 – Структурно-размерные характеристики волокон целлюлозы мискантуса после размола

Структурно-размерная характеристика (после размола)	Обр. № 1Г (влажный)	Обр. № 3К (сухой)	Обр. № 4К (сухой)	Обр. № 5К (влажный)
Средняя длина, мм	0,667	0,470	0,385	0,427
Средняя ширина, мкм	19,3	23,1	23,6	18,4
Средний фактор формы, %	87,9	85,3	86,4	89,2
Грубость, мкг	53,5	148,2	51,1	–
Число больших изломов на мм	0,253	0,284	0,224	–
Число больших изломов на волокно	0,194	0,160	0,125	–

Сравнивая структурно-размерные характеристики образцов целлюлозы между собой, следует отметить, что значения большинства характеристик близки, за исключением средней длины волокна, которая у гидротропного образца (0,667 мм) в 1,4–1,7 раза больше, чем у образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом (0,385–0,470 мм). Этот факт можно объяснить более жесткими параметрами воздействия комбинированного способа на сырье, приводящими к укорачиванию нативного волокна. Тем не менее, можно утверждать, что полученные характеристики длина волокна 0,385–0,667 мкм и ширина волокна 18,4–23,6 мкм являются индивидуаль-

ными для данного вида сырья – мискантуса. Аналогичные выводы можно сделать по характеристике средний фактор формы 85,3–89,2 %. Следует отметить, что необходимо проводить исследования подобного рода только на влажных образцах целлюлозы, избегая процессов усадки волокон во время сушки, которые, в свою очередь, могут привести к искаженным результатам. Тем не менее, из указанных размолотых образцов были изготовлены лабораторные образцы бумаги и определены их прочностные показатели.

В таблице 3 приведены основные показатели качества лабораторных образцов бумаги из целлюлозы мискантуса.

Таблица 3 – Основные показатели качества лабораторных образцов бумаги из целлюлозы мискантуса

Показатели качества	Обр. № 1Г (влажный)	Обр. № 3К (сухой)	Обр. № 4К (сухой)	Обр. № 5К (влажный)
Средняя толщина образца, мкм	140,0	323,4	96,5	282,8
Плотность, г/см ³	0,531	0,464	0,827	0,653
Разрывная длина, м	3050	350	3200	2775
Сопротивление продавливанию, кПа	86	74,3	68	90
Сопротивление раздиранию, мН	282	–	130	–
Жесткость при растяжении, кН/м	312,0	24,8	410,0	801,6
Работа разрушения, Дж/м ²	17,51	77,4	10,79	22,62
Разрушающее напряжение, МПа	16,08	1,67	26,51	76,82
Разрушающая деформация, %	1,23	16,97	0,76	18,11

Как следует из представленных в таблице 3 результатов, экспериментальные образцы бумаги из мискантуса (за исключением обр. № 3К с необоснованно низкими значениями) в сравнении с бумагой из древесной целлюлозы характеризуются более низкими показателями прочности: разрывная длина 2775–3200 м, сопротивление продавливанию 68–90 кПа, сопротивление к раздиранию 130–282 мН, что можно объяснить особенностями

анатомического строения и химического состава исходного растительного сырья.

Сравнение образцов № 1Г и № 5К между собой свидетельствует о том, что несмотря на более высокое значение средней длины волокна гидротропной целлюлозы (0,667 мм против 0,427 мм), образцы бумаги имеют близкие значения сопротивления продавливанию: 86 и 90 кПа, соответственно. Однако, обнаружены большие различия в

значениях показателя жесткость при растяжении 312 кН/м из гидротропной целлюлозы и 802 кН/м из целлюлозы, полученной комбинированным способом. Гораздо более высокими значениями разрушающего напряжения и разрушающей деформации характеризуется образец бумаги из целлюлозы № 5К: 77 МПа против 17 МПа и 18,11 % против 1,23 %, соответственно. Известно, что бумага, обладающая повышенными показателями деформативности, может быть востребована для особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкий след повреждения. Таким образом, показано, что способ выделения целлюлозы из мискантуса может определить такое фундаментальное свойство волокна, как способность к связеобразованию, в частности обнаружено, что волокна гидротропной целлюлозы более прочные и способны сформировать образец бумаги с меньшей толщиной образца (140 мкм против 283 мкм), но с большим значением разрывной длины (3050 м против 2775 мкм).

Как известно [14], бумагу, даже очень высокого качества, можно изготовить из любого волокнистого сырья, но при этом следует иметь в виду, что многие виды волокнистого сырья содержат значительное количество нецеллюлозных компонентов, которые увеличивают непроизводительный расход реактивов, вторым недостатком недревесного сырья является сезонная доступность и проблема хранения его запасов. Данное замечание по поводу недостатков не может быть распространено на мискантус сорта Сорановский, поскольку установлено, что содержание целлюлозы в нем достигает 45–57 % [15, 16]. Продолжительность плодоношения плантации мискантуса сорта Сорановский весьма длительная в течение 5–25 лет. Опытным путем установлено, что в процессе хранения (2008–2015 гг.) биомасса мискантуса не подвержена гниению при складировании под навесами подобно льну-долгунцу. Таким образом, данный вид сырья может стать предпочтительным для бумажной промышленности в регионах, в которых лес расположен в природоохранных и заповедных зонах, например, в Алтайском крае. Результаты аналогичных исследований образцов целлюлозы № 2Г и № 6К будут приведены в следующих работах.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования бумагообразующих свойств образцов целлюлозы, полученных гидротропным и комбинированным способами из мискантуса сорта Сорановский,

в результате которых установлено, что лабораторные образцы бумаги, полученные из влажных образцов целлюлозы, характеризуются разрывной длиной в диапазоне 2775–3050 м с преимуществом гидротропной целлюлозы, сопротивлением к продавливанию в узком диапазоне 86–90 кПа, при этом длина волокна гидротропной целлюлозы (0,667 мм) в 1,4–1,7 раза больше, чем у образцов целлюлозы, полученных комбинированным способом (0,385–0,470 мм).

Обнаружено, что образцы бумаги, полученные из целлюлозы комбинированного способа, характеризуются более высокой деформативностью, в частности, установлены более высокие значения жесткости при растяжении (802 кН/м против 312 кН/м), разрушающего напряжения (77 МПа против 17 МПа) и разрушающей деформации (18,11 % против 1,23 %).

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о перспективности российского мискантуса в качестве сырья для отдельных видов бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП. Справочное руководство: пер. с фин. А. М. Кряжев. – АВ Lorentzen & Wettre. BOX 4, SE-16493, KISTA, Sweden, 2008. – 133 с.
2. Барбаш, В. А. Бумага и картон из стеблей кенафа и сорго сахарного / В. А. Барбаш, И. В. Трембус, Н. Н. Оксентюк // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 271–278.
3. Hurter, B. Nonwood fibers offer potential opportunity for papermakers / B. Hurter // TAPPI journal. – 2014. – V. 13, № 6. – P. 5–6.
5. Jones, M. B. Miscanthus: For Energy and Fibre. / M. B. Jones, M. Walsh // Published by Earthscan. – 2001. – 192 p.
6. Кроткевич, П. Г. Морфологические особенности и химический состав *Miscanthus sinensis* Anderss. как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности / П. Г. Кроткевич, К. И. Шумейко, Л. А. Волошина, Е. Н. Нестерчук, И. И. Петрунь // Растительные ресурсы. – 1983. – Т. XIX, Вып. 3. – С. 321–323.
7. Шумный, В. К. Новая форма Мискантуса китайского (веечника китайского, *Miscanthus sinensis* – Anderss.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья / В. К. Шумный, С. Г. Вепрев, Н. Н. Нечипоренко, Т. Н. Горячкова, Н. М. Слынько, Н. А. Колчанов, С. Е. Пельтек // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122–126.

8. Гисматулина, Ю. А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года / Ю. А. Гисматулина // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 1–1. – С. 47–50.

9. Денисова, М. Н. Характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве / М. Н. Денисова, В. В. Будаева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2013. – Т. 21, № 5. – С. 545–549.

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

11. Синчук, А. В. Структурно-размерные характеристики волокон макулатуры марки МС-5Б / А. В. Синчук, Ю. В. Севастьянова, Т. Н. Манахова, М. А. Молодцова // *Целлюлоза, бумага, картон*. – 2015. – № 1. – С. 64–66.

12. Иванов, С. Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. – М., 2006. – С. 20.

13. Denisova, M. N. Pulps isolated from Miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate / M. N. Denisova, V. V. Budaeva, I. N. Pavlov // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – 32 (2). – P. 202–205. DOI: 10.1007/s11814-014-0371-1.

14. Хабаров, Ю. Г. Деполимеризация конденсированных лигнинов под действием азотной кислоты / Ю. Г. Хабаров, Д. Е. Лахманов // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2014. – № 5 (341). – С. 173–181.

15. Кларк, Дж. Технология целлюлозы. Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка на бумагу, методы испытаний: пер. с англ. А. В. Оболенской и Г. А. Пазухиной. – М.: Лесная пром-сть, 1983. – 456 с.

16. Gismatulina, Yu. A. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus / Yu. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, S. G. Veprev, G. V. Sakovich, V. K. Shumny // *Russian Journal of Genetics: Applied Research*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 60–68.

17. Гисматулина, Ю. А. Химический состав разных морфологических частей мискантуса урожая 2014 года / Ю. А. Гисматулина // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2. – С. 4897–4900.

Будаева В.В., кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), *budaeva@ipcet.ru*, тел. (3854) 30-59-85.

Севастьянова Ю.В., кандидат технических наук, доцент, директор Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, *u-sevastyanova@yandex.ru*, тел. (8182) 65-00-92.

Гисматулина Ю.А., младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), *julja.gismatulina@rambler.ru*, тел. (3854) 30-59-85.

Золотухин В.Н., кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), *budaeva@ipcet.ru*, тел. (3854) 30-59-85.

Денисова М.Н., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), *aniram-1988@mail.ru*, тел. (3854) 30-59-85.

Павлов И.Н., кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), *rawlowin@mail.ru*, тел. (3854) 30-59-85.

Сакович Г.В., доктор технических наук, академик РАН, научный руководитель, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), *admin@ipcet.ru*, тел. (3854) 30-59-55.