

## СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М.Н. Денисова, И.Н. Павлов, В.В. Будаева, Г.В. Сакович

*Исследованы структурно-размерные характеристики волокон образцов гидротропной целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса. Выявлены общие закономерности, присущие волокнистым полуфабрикатам недревесного происхождения и принципиальные отличия свойств образцов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных гидротропным способом. Установлено, что полуфабрикаты мискантуса и плодовых оболочек овса относятся к коротковолокнистым видам, поэтому требуются мягкие условия размола с целью фибриллирования и исключения укорачивания волокон. Определено, что до размола показатель отношения длины к ширине у волокон целлюлозы мискантуса (49) превышает значение для волокон целлюлозы плодовых оболочек овса (13). Выявлено, что в процессе размола значение грубости волокон снижается в два раза как для целлюлозы мискантуса, так и для целлюлозы плодовых оболочек овса.*

*Ключевые слова: мискантус, плодовые оболочки овса, гидротропный способ, целлюлоза, структурно-размерные характеристики волокна*

### ВВЕДЕНИЕ

Основным полуфабрикатом для производства бумаги является целлюлоза – продукт варки растительного сырья с химическими реагентами. Бумагу можно изготовить из любого волокнистого сырья, поэтому на сегодняшний день в качестве источников целлюлозы рассматривают коноплю, кенаф, джут, багассу, пеньку, сорго, солому злаковых, стебли кукурузы, сизаль и др. [1–5].

Известно, что волокна стеблей однолетних растений отличаются небольшой длиной и наличием в них клеток неволокнистого строения. Из них вырабатывают целлюлозу, полуцеллюлозу и механическую массу с выходом от 35 до 70 % традиционными способами. Однолетние растения используются в производстве бумаги в сочетании с длиноволокнистыми полуфабрикатами. Лубяные волокна однолетних растений, таких как лен, конопля, джут, рами, кенаф, гампи, митсумата и кодзу отличаются большой длиной и высокой прочностью и используются для изготовления прочной беленой целлюлозы [1].

Научно-исследовательские работы по получению волокнистых полуфабрикатов направлены на поиск новых экологически чистых технологий переработки растительного сырья. Авторы [2–4] предлагают выделение волокнистых полуфабрикатов из недревесного сырья органосольвентной и пероксидной делигнификацией с демонстрацией возможности получения лабораторных образцов бумаги из стеблей кенафа, сорго, кукурузы и соломы пшеницы.

Целью настоящей работы является исследование структурно-размерных характеристик волокон образцов целлюлозы, полученных гидротропным способом из мискантуса и плодовых оболочек овса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали мискантус китайский (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Andersson) (Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск) [6] и плодовые оболочки овса – отходы переработки овса (*Avéna satíva*) из различных хозяйств Бийского района, предоставленные ЗАО «Бийский элеватор». В условиях гидротропной варки [7] (варочный реагент – 35 %-ный раствор  $C_6H_5COONa$ , температура 180 °С, продолжительность 5 ч, модуль 10:1) получены образцы целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса. Количество гидротропных варок каждого вида сырья – 5 операций. Гидротропная делигнификация сырья проведена в универсальной термобарической установке объемом 2,3 л.

Массовые доли (м.д.):  $\alpha$ -целлюлозы, целлюлозы по Кюршнеру, золы, кислотонерастворимого лигнина, пентозанов в исходном сырье и целлюлозе определены по стандартным методикам анализа [8] и приведены в таблицах 1, 2.

Образцы целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOLGSM 840 (Япония).

Исследование структурно-размерных характеристик волокон образцов гидротропной целлюлозы выполнено на базе профильного Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (ИТЦ САФУ), г. Архангельск. Определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы проведено на автоматическом анализаторе L&W Fiber Tester [9]. Размол влажных образцов целлюлозы проведен в стандартных условиях в центробежном размалывающем аппарате Jokro Mill до степени помола 30 °ШР. Результаты исследования волокон целлюлозы до и после размола представлены в таблице 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведен химический состав образцов исходного сырья – мискантуса и плодовых оболочек овса.

По химическому составу используемое в работе сырье близко к наиболее распространенным представителям недревесного сырья (соломе пшеницы, тростнику), отличается от древесины лиственных пород меньшим содержанием лигнина (у древесины 21 %) и большим содержанием золы (у древесины 0,5 %) [4].

Таблица 1 – Химический состав мискантуса и плодовых оболочек овса

Вид сырья	Массовая доля*, %			
	целлюлозы по Кюршнеру	лигнина	золы	пентозанов
Мискантус	52,1	18,6	4,8	21,3
Плодовые оболочки овса	44,7	18,1	4,6	30,8

\* – в пересчете на абсолютно сухое сырье

В процессе гидротропной варки мискантуса и плодовых оболочек овса получены образцы целлюлозы, основные характеристики которых сведены в таблицу 2. Образцы целлюлозы представляют собой волокнистую массу серо-коричневого цвета. Гидротропная делигнификация мискантуса и плодовых оболочек овса позволяет получить целлюлозу, сопоставимую с целлюлозой древесины после сульфатной варки [10] по содержанию лигнина (5,4–5,6 %) и пентозанов (7,6–7,9 %).

По данным РЭМ волокна мискантуса и плодовых оболочек овса имеют принципиальные отличия. Основную массу целлюлозы мискантуса составляют протяженные тонкие, зачастую лентообразные волокна с характерными элементами продольного закручивания и заостренными концами. Волокна разнообразны по форме и величине от коротких до удлиненных, что объясняется использовани-

ем в работе всей наземной части растения. Волокна целлюлозы плодовых оболочек овса более однородны по составу, представлены в виде коротких и широких волокон-пластин.

Ранее в работах [7, 11, 12] нами отмечалось, что волокна гидротропной целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса имеют в основном ленточное строение. Известно [13], что из волокон ленточного строения обычно получается плотная прочная бумага с сомкнутой поверхностью, поэтому можно предположить, что из указанных видов сырья возможно получить плотные листы бумаги.

Определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы, выделенной гидротропным способом, а также исследование процесса размола образцов целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса и изготовление бумажных отливок (лабораторных образцов бумаги) выполнено впервые.

Таблица 2 – Основные характеристики образцов целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса

Техническая целлюлоза	Массовая доля*, %			
	α-целлюлозы	лигнина	золы	пентозанов
Мискантус	83,9	6,2	3,0	6,5
Плодовые оболочки овса	82,7	6,4	3,1	7,1

\* – в пересчете на абсолютно сухое сырье

Существенное влияние на качество бумаги оказывают размеры и форма волокон целлюлозы [14], поэтому перед отливкой бумаж-

ных листов из того или иного вида растительного сырья проводятся исследования основных структурно-размерных характеристик волокон

## СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

полуфабриката для прогнозирования свойств получаемой бумаги. Так как основным сырьем бумажной промышленности является древесина, то характеристики волокон древесной цел-

люлозы изучены подробно, в отличие от волокон полуфабрикатов из недревесного сырья. В таблице 3 приведены размеры волокон целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса.

Таблица 3 – Структурно-размерные характеристики волокон образцов гидротропной целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса

Свойства волокон	Вид сырья			
	До размола		После размола	
	Мискантус	Плодовые оболочки овса	Мискантус	Плодовые оболочки овса
Средняя длина, мм	0,920	0,389	0,667	0,395
Средняя ширина, мкм	18,7	29,3	19,3	30,7
Доля мелочи, %	25,0	23,2	70,2	26,8
Грубость, мкг/м	118,0	294,3	53,5	124,4
Средний угол излома, градусы	60,5	46,6	48,0	40,0
Число изломов на 1 мм	1,166	0,812	0,992	0,714
Число изломов на одно волокно	1,022	0,416	0,760	0,360
Число больших изломов на 1 мм	0,496	0,203	0,253	0,110
Число больших изломов на волокно	0,435	0,104	0,194	0,056
Средний индекс излома	3,162	1,883	2,420	1,550
Средняя длина сегментов, мм	0,630	0,420	0,604	0,417

Согласно полученным данным длина волокон целлюлозы мискантуса составляет 0,9 мм, что сопоставимо с длиной волокон лиственной целлюлозы (0,8–1,2 мм), это значение примерно в три раза меньше для волокон целлюлозы из хвойной древесины [1]. Средняя ширина волокон гидротропной целлюлозы также сопоставима с целлюлозой лиственных пород древесины (например, осиной (22 мкм), тополем (26 мкм)). Волокна целлюлозы плодовых оболочек овса значительно короче волокон целлюлозы мискантуса, но превышают последние по ширине, это объясняется морфологическими особенностями данного вида сырья – плодовые оболочки представляют собой короткие пластинки, покрывающие зерно.

Таким образом, установлено, что исследуемые в настоящей работе образцы целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса относятся к коротковолокнистым полуфабрикатам. Показатель отношения длины к ширине у волокна целлюлозы мискантуса (49) превышает данное значение для волокон целлюлозы плодовых оболочек овса (13), что предполагает лучшие бумагообразующие свойства у первого полуфабриката. Известно [14], что волокна коротковолокнистых полуфабрикатов являются тонкими и гибкими, что оказывает влияние на сцепление волокон при формировании бумажного листа.

Применение коротковолокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги способст-

вует равномерности вырабатываемой бумаги, повышению показателей сопротивлений бумаги выщипыванию и истиранию [13].

Известно, что целлюлоза из недревесного сырья содержит больше мелочи, чем древесная целлюлоза (доля мелочи около 5 %) [14]. Мелочь включает короткие паренхимные клетки, а также частицы волокон, образующиеся в результате их повреждения при измельчении сырья перед варкой. Доля мелочи в исследуемых образцах целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса составляет 25 %, но после размола значения различаются: 70 % для мискантуса и 27 % для плодовых оболочек овса.

Вспомогательным параметром, характеризующим свойства волокна, является грубость. Исследуемые волокна гидротропной целлюлозы имеют высокое значение грубости, диапазон грубости волокон древесных полуфабрикатов составляет до 100 мкг/м [15]. Считается, что чем длиннее волокно, тем большим значением грубости оно характеризуется [14]. Однако, в нашем случае с этим утверждением нельзя согласиться. Длина волокон целлюлозы мискантуса значительно превышает длину волокон целлюлозы плодовых оболочек овса, хотя значение грубости для исследуемых образцов имеет обратную зависимость.

Выполнено исследование волокон на общее число изломов, число больших изломов, расчет среднего угла изломов и средней длины сегментов. Авторами [2] при исследовании тех

же характеристик на целлюлозе из пшеничной соломы, показаны значительно меньшие значения числа изломов, приходящиеся на 1 мм или целое волокно. Таким образом, тонкие и гибкие волокна целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса еще более подвержены изгибам и изломам, чем соломенная целлюлоза, которая по этим характеристикам в свою очередь уступает древесной целлюлозе. Значение средней длины сегментов волокон целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса ниже (0,6 мм и 0,4 мм), чем у соломенной (0,8 мм) и древесной целлюлозы (1,1 мм) [2].

Основной целью размола принято считать возможность формирования из волокнистой массы бумажного полотна с требуемыми свойствами. Размол позволяет получить более однородную волокнистую массу, что в свою очередь увеличивает плотность изготавливаемой бумаги. Во время размола происходит укорочение волокон под разными углами, внешнее и внутреннее фибриллирование, истирание, поверхностное расщепление волокон. Расщепление волокон облегчается в присутствии гемицеллюлоз, которые создают аморфные участки [14]. Таким образом, вследствие размола неизбежно возрастает содержание обрывков волокон в полуфабрикате, что подтверждается повышением доли мелочи в гидротропной целлюлозе мискантуса до 70 %. Доля мелочи в целлюлозе плодовых оболочек овса после размола выросла незначительно. Наблюдается снижение средней длины волокон в результате размола в образце, полученном из мискантуса. Хотя средняя ширина волокна в процессе размола увеличилась в обоих образцах целлюлозы, что вероятно связано с извлечением паренхимных клеток, которые и оказали влияние на это значение.

Как отмечает автор [15] размол полуфабрикатов не оказывает очевидного влияния на грубость древесных волокон, так как под действие гидромеханических усилий волокна практически не расщепляются вдоль своей оси, а в основном укорачиваются. Полученные нами результаты свидетельствуют о значительном снижении грубости волокна в процессе размола, в частности, в два раза для мискантуса и плодовых оболочек овса. Вероятно, при механическом воздействии волокна целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса в отличие от древесных претерпевают изменения и расщепляются вдоль своей оси, приобретая еще более тонкую структуру. В процессе размола незначительно снижается угол и число изломов, приходящихся на 1 мм или одно волокно.

## ВЫВОДЫ

Впервые проведено исследование структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы, полученных гидротропным способом из мискантуса и плодовых оболочек овса. Полученные результаты позволили выявить как общие закономерности, присущие волокнистым полуфабрикатам недревесного происхождения так и принципиальные отличия свойств образцов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных гидротропным способом. Показано, что исследуемые полуфабрикаты относятся к коротковолокнистым. Вследствие этого, чтобы избежать существенного укорачивания волокон требуются мягкие условия размола. В отличие от плодовых оболочек овса доля мелочи в процессе размола значительно возрастает для образца целлюлозы мискантуса и достигает 70 %. Выявлено, что в процессе размола значение грубости волокон снижается в два раза как для целлюлозы мискантуса, так и для целлюлозы плодовых оболочек овса.

Получены лабораторные образцы бумаги из образцов гидротропной целлюлозы, будут определены их прочностные характеристики.

Авторы выражают благодарность сотрудникам профильного Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (ИТЦ САФУ) в проведении исследований структурно-размерных характеристик волокон гидротропной целлюлозы.

*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. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М., 2006. – 696 с.
2. Пен, Р. З. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 4. Размол волокнистой массы и прочность листа / Р. З. Пен, Я. В. Казаков, Н. В. Каретникова, И. А. Вшивкова // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 59–63.
3. 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.
4. Барбаш, В. А. Органосольвентная делигнификация стеблей кукурузы / В. А. Барбаш, С. Ф. Примаков, И. В. Трембус, Ю. Н. Нагорная // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 271–278.

тельного сырья. – 2012. – № 1. – С. 45–50.

5. Hurter, V. Nonwood fibers offer potential opportunity for papermakers / V. Hurter // TAPPI Journal. – 2014. – V. 13, № 6. – P. 5–6.

6. Шумный, В. К. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* – Andersson) как перспективный источник целлюлозо-содержащего сырья / В. К. Шумный, С. Г. Вепрев, Н. Н. Нечипоренко, Т. Н. Горячкова, Н. М. Слынько, Н. А. Колчанов, С. Е. Пельтек // Информационный вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122–126.

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

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

9. 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.

10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч. II. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

11. Денисова, М. Н. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее / М. Н. Денисова, А. Г. Огиенко, В. В. Будаева // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 19–27.

12. Денисова, М. Н. Исследование сырья и гидротропных целлюлоз методом растровой электронной микроскопии / Молодежь и наука на Севере: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции, 22–26 апреля 2013 г., г. Сыктывкар. – В 2 т. / Коми научный центр УрО РАН. – Сыктывкар: Редакционно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН, 2013. – Т. 2. – С. 16–18.

13. Фляте, Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов / Д. М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 440 с.

14. 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 пром-сть, 1983. – 456 с.

15. Дернов, А. И. Комплексная оценка свойств волокон и межволоконных взаимодействий в структуре целлюлозных материалов: диссертация ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Северный (Арктический) федеральный университет им. И.В. Ломоносова. Архангельск, 2014.

**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.

**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), будaeva@ipcet.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.