УДК 66.094.9

СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА

[1]Гисматулина Ю.А., [2]Севастьянова Ю.В., [1]Будаева В.В., [1]Золотухин В.Н.

[1]ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru;
[2]Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, e-mail: y-sevastyanova@yandex.ru

Целью данной работы являлось определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы, полученной двухстадийной последовательной обработкой разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты из российского мискантуса. Выход целлюлозы из мискантуса составлял 42,2%. Полученная целлюлоза имела следующие характеристики: длина волокна 0,385 мм, ширина 23,6 мкм и фактор формы 86,4%. В ходе данной работы были получены лабораторные образцы бумаги со следующими показателями качества: разрывная длина 3200 м, сопротивление продавливанию 68 кПа, сопротивление раздиранию 130 мН, что свидетельствует о возможности использования данной целлюлозы для получения особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкую высечку. Установлено, что целлюлоза из мискантуса может быть пригодна для получения особых сортов бумаги.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, целлюлоза, кислотонерастворимый лигнин, альфа-целлюлоза, степень полимеризации, размеры целлюлозных волокон, лабораторные образцы бумаги

STRUCTURAL-DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF MISCANTHUS PULP

[1]Gismatulina Y.A., [2]Sevastyanova Y.V., [1]Budaeva V.V., [1]Zolotukhin V.N.

[1]Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru;
[2]Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, e-mail: y-sevastyanova@yandex.ru

The object of our study was Miscanthus of SB RAS Miscanthus sinensis variety (Miscanthus sinensis Andersson) cultivated in Altai Krai in 2013. The present work is directed towards determinating structural-dimensional properties of the fibers of a pulp derived from Russian Miscanthus by two-stage sequential treatment with sodium hydroxide and nitric acid solutions: fiber length 0,385 mm, width 23,6 µm, and form factor 86,4%. Laboratory paper specimens were ontained with the following quality attributes: breaking length 3200 m, bursting strength 68 kPa, and tear resistance 130 mN, indicating the possibility of using this pulp to produce special grades of paper whose breaking assures accurate cutting.

Keywords: Miscanthus var. Soranovskii, pulp, acid-insoluble lignin, α-cellulose, degree of polymerization, pulp fiber dimensions, laboratory paper specimens

Основным сырьем для производства бумаги является древесная целлюлоза. Однако в связи с проблемой вырубки леса исследователями и технологами ведутся интенсивные поиски новых видов целлюлозосодержащего сырья для получения целлюлозы и на ее основе бумаги и различных бумажных изделий.

В ранних работах была показана возможность использования мискантуса сорта Сорановский в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья [3]. Кроме того, в ИПХЭТ СО РАН имеются работы по успешному выделению целлюлозы из мискантуса [1, 4, 9].

Целью данной работы является определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы из мискантуса сорта Сорановский и рассмотрение возможности использования волокон для получения особых сортов бумаги.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась целлюлоза, полученная из мискантуса сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерника китайского, выращенного на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН в 2013 году [3]. Способ получения основан на двухстадийном процессе последовательной обработки измельченного сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты при температуре 90–96 °С при атмосферном давлении [4].

Анализ целлюлозы: зольность, массовая доля (м.д.) остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. α-целлюлозы, м.д. пентозанов с использованием Fe-орсинового реактива и степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене проводили по стандартным методикам [10]. Число Каппа определяли согласно ГОСТ 10070-74 (ИСО 302-81). Определение белизны целлюлозы проводили на спектрофотометре типа «Эльрефо» согласно ГОСТ 30437-96 (ИСО 3688-71). Морфологию поверхности волокон целлюлозы перед размолом изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOLGSM 840 (Япония) после напыления Pt толщиной слоя 1–5 нм.

Фракционный состав целлюлозы по волокну проводили на приборе Fiber Tester. Для микрофотографирования волокон использовали универсальный микроскоп проходящего и отраженного света для медико-биологических исследований серии «Axio

Imager» (окрашивающий реактив Херцберга (раствор хлор-цинк-йода).

Размол образцов проводился в центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) Jokro Mill, процесс размола контролировали путем определения степени помола массы по Шоппер-Риглеру.

Для определения стандартных показателей механической прочности в лабораторных условиях изготовлялись образцы массой 75 г/м². Изготовление лабораторных образцов производилось на листоотливном аппарате системы «Rapid-Köthen» согласно ГОСТ 14363.4−89.

Показатели качества лабораторных образцов определяли по стандартным методам, соответствующим ГОСТ: 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&Wettre Bursting Strength Tester-CODE180 (ГОСТ 13525.8-86).

Результаты исследования и их обсуждение

Целлюлоза из мискантуса представляла собой однородную мелковолокнистую массу с серым оттенком, в которой отсутствовали элементы непрореагировавшего сырья. Характеристики полученной целлюлозы представлены в табл. 1.

Как следует из представленных результатов, из мискантуса с м.д. целлюлозы 47,8 % может быть получена целлюлоза с высоким выходом – 42,2 % в пересчете на сырье или 88,2 % в пересчете на нативную целлюлозу. Высокие значения содержания α-целлюлозы 89 % и СП 990 свидетельствуют о значительной доле высокомолекулярной части. Низкое содержание кислотонерастворимого лигнина и золы обусловлено делигнифицирующим действием гидроксида натрия и обескремнивающим действием азотной кислоты соответственно. Число Каппа – 2,3 сопоставимо с содержанием кислотонерастворимого лигнина – 1,45 %. Кроме того, поскольку разбавленные растворы азотной кислоты при кипячении обладают отбеливающим эффектом [5], была определена белизна целлюлозы, которая составила 60 %.

Размол сухого образца целлюлозы после 12 ч выдерживания в щелочной среде производился до 53 °ШР. На рис. 1 представлены фотографии волокон целлюлозы до размола (а), массы после размола (б) и размолотого образца (в).

Таблица 1

Характеристики целлюлозы

Характеристика	Зольность*, %	Массовая доля*, %			СП
		лигнин	α-целлюлоза	пентозаны	
Значение	0,34 ± 0,05	1,45 ± 0,05	89,4 ± 0,5	9,4 ± 0,5	990 ± 10

Примечания. * – в пересчете на а.с.с., СП – степень полимеризации.

а) *б)* *в)*

Рис. 1. Фотография волокон целлюлозы до размола (а), массы после размола (б) и размолотого образца (в)

Таблица 2

Структурно-размерные характеристики целлюлозы

Образец	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Грубость, Дг	Число больших изломов	
					на мм	на волокно
Масса после размола	0,385	23,6	86,4	51,1	0,224	0,125

Рис. 2. Фото мискантуса, целлюлозы, полученной из него, и лабораторного листа бумаги

Волокна целлюлозы из мискантуса характеризуются неоднородной формой различной по длине и ширине, что обусловлено, прежде всего, тем, что сырье состоит из двух разных морфологических частей растения: прочного стебля – полой соломины и плоского гибкого листа в соотношении примерно 60:40. Вероятно, что мелкие тонкие волокна выделены из листа. Образец после размола представляет собой фрагменты волокон с оборванными концами, каждый из фрагментов сохраняет волокнистую структуру и дефекты на поверхности. Данная микрофотография образца после размола имеет сходство по форме и неоднородности волокон с микрофотографией промышленной целлюлозной фракцией лиственной беленой целлюлозы (фракция 0,16) [7].

В табл. 2 представлены структурно-размерные характеристики целлюлозы.

Волокна целлюлозы из мискантуса обладают небольшой длиной и достаточной грубостью 51 Дг, например, для волокон из лиственной целлюлозы нормального выхода данный показатель находится в диапазоне от 55 Дг до 70 Дг. Несмотря на небольшую относительную длину волокна необходимо отметить деформированность волокон: число изломов 0,224 на 1 мм.

Средняя длина волокна (0,385 мм), средняя ширина (23,6 мкм) и средний фактор формы (86,4 %) целлюлозы из мискантуса сопоставимы с волокнами промышленной целлюлозной фракции (0,434 мм, 22,2 мкм и 90,1 % соответственно) [7] и волокнами из пшеничной соломы (0,509–0,577 мм, 16,8–17,8 мкм и 86,3–90,7 %) [2]. Кроме того, образцы волокон мискантуса близки к либриформным волокнам лиственных пород древесины по средней длине и ширине [7].

Установлено, что при размоле до 45 и более °ШР у целлюлозы мискантуса происходит существенное снижение длины волокна, – до 0,4 мкм, при этом ширина волокна практически не изменяется, что свидетельствует о слабой способности волокон к фибрилляции в данных условиях.

На рис. 2 приведены фото мискантуса, целлюлозы, полученной из него, и лабораторного листа бумаги.

В табл. 3 приведены основные показатели качества лабораторного образца бумаги, полученного из мискантуса. Как следует из представленных данных, лабораторные образцы бумаги характеризуются более низкими, в сравнении с древесными целлюлозами, показателями прочности: разрывная длина 3200 м, сопротивление продавливанию 68 кПа, сопротивление раздиранию 130 мН, что обусловлено природой исходного сырья, поскольку показатели сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию в существенной мере зависят от длины волокна [8]. Однако при достаточно низких значениях разрушающего напряжения (26,5 Дж/м^2) и работы разрушения (10,8 МПа) образцы обладают сравнительно высокими показателями деформации 0,76 %.

Таблица 3

Основные показатели качества лабораторного образца бумаги, полученного из мискантуса

Показатели качества	Значение
Средняя толщина образца, мкм	96,5
Плотность, г/см^3	0,827
Разрывная длина, м	3200
Сопротивление продавливанию, кПа	68
Сопротивление раздиранию, мН	130
Жесткость при растяжении, кН/м	410
Работа разрушения, Дж/м^2	10,79
Разрушающее напряжение, МПа	26,51
Разрушающая деформация, %	0,76

Следует отметить, что при определении стандартным методом такого фундаментального свойства как способность к связеобразованию, характеризующимся показателем межволоконных сил связи, даже при выборе минимальной площадки образец разрушается без возможности определения данной характеристики. Данный факт свидетельствует о возможности использования данной целлюлозы для получения особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкую высечку.

Результаты, представленные в работе, были получены из высушенного образца целлюлозы, что привело к заниженным показателям качества лабораторных образцов бумаги. Согласно рекомендации работы [6] следует продолжить исследования в данной области, исключив стадию высушивания образца целлюлозы перед размолом.

Выводы

Исследован химический состав целлюлозы из мискантуса. Определены структурно-размерные характеристики сухого образца целлюлозы из мискантуса: длина волокна – 0,385 мм, ширина – 23,6 мкм и фактор формы – 86,4 %. Получены лабораторные образцы бумаги из данного образца целлюлозы со следующими показателями качества: разрывная длина – 3200 м, сопротивление продавливанию – 68 кПа, сопротивление раздиранию – 130 мН. Отмечен невысокий уровень показателей прочности, что обусловлено характеристиками исходного сырья и стадиями подготовки полуфабриката. Установлено, что целлюлоза из мискантуса может быть пригодна для получения особых сортов бумаги.

Список литературы

1. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Вепрев С.Г., Шумный В.К. Показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях из мискантуса // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 162–168.

2. 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.

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

4. Гисматулина Ю.А. Анализ качества целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6–6. – С. 1195–1198.

5. Демин В.А. Теоретические основы отбелки целлюлозы. – СПб.: СПбГЛТУ, 2013. – 100 с.

6. 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.

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

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

9. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25–32.

10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.

References

1. Budaeva V.V., Gismatulina Ju.A., Zolotuhin V.N., Sakovich G.V., Veprev S.G., Shumnyj V.K. Pokazateli kachestva celljulozy, poluchennoj azotnokislym sposobom v laboratornyh i opytno-promyshlennyh uslovijah iz miskantusa // Polzunovskij vestnik. 2013. no. 3. pp. 162–168.

2. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V. Svojstva peroksidnoj celljulozy iz odnoletnih rastenij. 3. Razmernye harakteristiki volokon iz pshenichnoj solomy // Himija rastitelnogo syrja. 2013. no. 2. pp. 37–41.

3. Gismatulina Ju.A. Issledovanie himicheskogo sostava miskantusa sorta Soranovskij urozhaja 2013 goda // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 1–1. pp. 47–50.

4. Gismatulina Ju.A. Analiz kachestva celljulozy, poluchennoj kombinirovannym sposobom iz miskantusa urozhaja 2013 goda // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 6–6. pp. 1195–1198.

5. Demin V.A. Teoreticheskie osnovy otbelki celljulozy. SPb.: SPbGLTU, 2013. 100 p.

6. Dernov A.I., Djakova E.V., Gurev A.V. Ocenka prochnosti volokon v strukture celljulozno-bumazhnyh materialov. Kosvennye metody ispytanij // Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federalnogo universiteta. Serija: Estestvennye nauki. 2012. no. 4. pp. 98–107.

7. Ivleva A.R., Kanarskij A.V., Kazakov Ja.V., Okulova E.O. Vzaimosvjaz morfologicheskih i adsorbcionnyh svojstv celljulozy listvennyh porod drevesiny // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17, no. 23. pp. 208–212.

8. Klark Dzh. Tehnologija celljulozy (nauka o celljuloznoj masse i bumage, podgotovka massy, pererabotka v bumagu, metody ispytanij) / Per. s ang. A.V. Obolenskoj, G.A. Pazuhinoj. M.: Lesnaja prom-st, 1983. 456 p.

9. Mitrofanov R.Ju., Budaeva V.V., Denisova M.N., Sakovich G.V. Gidrotropnyj metod poluchenija celljulozy iz miskantusa // Himija rastitelnogo syrja. 2011. no. 1. pp. 25–32.

10. Obolenskaja A.V., Elnickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy. M.: Jekologija, 1991. pp. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.

Рецензенты:

Ильясов С.Г., д.х.н., заместитель директора по научной работе, ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск;

Демин В.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой ЦБП, лесохимии и промышленной экологии Сыктывкарского лесного института (филиал Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета), г. Сыктывкар.

Работа поступила в редакцию 15.04.2015.