

УДК 676.038.22/677.014.84

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ МАКУЛАТУРЫ. IV. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА, НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ БУМАЖНОЙ МАКУЛАТУРЫ, РАСТИТЕЛЬНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ*

© А.М. Михаириди^{1**}, В.И. Маркин², Н.Е. Котельникова³

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Б. Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

²Алтайский государственный университет, ул. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: markin@chemwood.asu.ru

³Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: nketel@mail.ru

Методами ИК-Фурье спектроскопии, ¹³С ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе, широкоугольного рентгеновского рассеяния и сканирующей электронной микроскопии провели сравнительное исследование надмолекулярной структуры, физико-химических свойств и морфологии порошковых целлюлоз (ПЦ), полученных из макулатурной массы газетной бумаги и картона, растительных целлюлоз и нетрадиционного сырья. Показано, что функциональный состав ПЦ близок к составу древесных ПЦ и соответствует высокоочищенным целлюлозным образцам. Кристаллографическая структура порошковых образцов соответствует структуре целлюлозы I. Кристалличность и поперечные размеры кристаллитов составляют 39.4 и 40.2% и 45 Å [110] и 54 Å [110] для ПЦ бумаги и картона соответственно, что значительно превышает аналогичные значения для исходных образцов макулатуры. Сравнительный анализ результатов СЭМ показал существенное сходство волокон ПЦ различного происхождения. Результаты изучения физико-химических свойств выделенных из макулатуры ПЦ позволяют прогнозировать их конкурентное применение по сравнению с растительными ПЦ.

Ключевые слова: отходы макулатуры, порошковая целлюлоза, ИК-Фурье спектроскопия, ¹³С ЯМР спектроскопия, широкоугольное рентгеновское рассеяние, сканирующая электронная микроскопия.

Введение

Использование отходов бумажного производства для получения порошковых целлюлоз (ПЦ) требует многоступенчатой обработки макулатурной массы, которая является трудоемкой и экономически затратной,

Михаириди Александра Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии полиграфического производства, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, e-mail: amikhailidi@yahoo.com

Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: markin@chemwood.asu.ru

Котельникова Нина Ефимовна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: nketel@mail.ru

а выход ПЦ в большинстве случаев невысокий [1]. В одном из предыдущих исследований авторы представили результаты получения низковолокнистых порошковых целлюлозных продуктов из макулатурной массы отходов газетной бумаги и картона (далее – ПЦ бумаги и картона) [2]. Процесс переработки макулатуры состоял из двух стадий: предварительной обработки и кислотного гидролиза. Предваритель-

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20220110598s

** Автор, с которым следует вести переписку.

ная обработка включала терморазволокнение макулатурной массы в воде, мацерацию водным раствором NaOH и отбелку водным раствором H₂O₂. Кислотный гидролиз предварительно обработанной макулатуры проводили в разбавленном растворе азотной кислоты. Порошковые целлюлозы, выделенные из макулатуры, полученные с высоким выходом (46.7 и 48.9 масс.% из макулатуры бумаги и картона соответственно), имели высокую степень чистоты, что было показано методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) [2]. Морфологическая структура ПЦ и их модификация путем получения функциональных гидрогелей представлена в публикациях [3, 4].

Задачей данной части исследования является получение детальных физико-химических характеристик низковолокнистых ПЦ, выделенных из макулатурной массы газетной бумаги и картона, с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии, ¹³C ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе, широкоугольного рентгеновского рассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Исследование проводили в сравнении с литературными данными об аналогичных характеристиках образцов ПЦ, выделенных из растительных целлюлоз и нетрадиционного сырья.

Экспериментальная часть

Для выделения ПЦ использовали бумажную макулатуру, а именно отходы газетной бумаги с черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона. Получение ПЦ проводили, как описано в [2].

Для анализа физико-химических свойств образцов ПЦ использовали методы ИК-Фурье и ¹³C ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе (далее ¹³C ЯМР спектроскопии), широкоугольного рентгеновского рассеяния (рентгеновского фазового анализа, РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ИК-Фурье спектры образцов регистрировали на спектрометре Vertex-70 (Bruker, Germany) с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения «Pike» (призма с углом 45° из материала ZnSe) (НПВО). Разрешение 4 см⁻¹, число сканов 40. При регистрации спектров НПВО вводили поправку, учитывающую глубину проникновения излучения в зависимости от длины волны.

Спектры ¹³C ЯМР высокого разрешения в твердой фазе регистрировали на спектрометре AVANCE-II-500WB (Bruker, Germany) на частоте 125 МГц. Образцы помещали в HRMAS циркониевые роторы объемом 50 мкл, спектры получали при 20 °С с вращением образца под магическим углом со скоростью 4–5 кГц с использованием методики прямого возбуждения с развязкой 50 КГц. Химические сдвиги (далее хим. сдвиги) приведены относительно тетраметилсилана. Отнесение хим. сдвигов и их соответствие атомам углерода выполнили для всех компонентов спектров согласно работам [5, 6].

Кристаллическую структуру образцов целлюлозы характеризовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Рентгеновские исследования проводили в просвечивающем режиме с герметичной рентгеновской медной трубкой на широкоугольном рентгеновском дифрактометре с применением монохроматизированного CuK_α излучения (1.541 Å). Для детектирования использовали двумерную пластину MAR345 (Marresearch GmbH, Germany). Длина рассеивающего вектора составляла 0.3–3 Å при использовании калибровочного образца LaB₆. Порошковые образцы измельчали и помещали в алюминиевые кольца для измерений. Степень кристалличности образцов рассчитывали с учетом интенсивности поглощения аморфных стандартов с помощью Amorphous fitting method, средний поперечный размер кристаллитов (λ) – по пику, отнесенному к [002] плоскости целлюлозной ячейки, с использованием уравнения Шеррера [7].

Электронная микроскопия целлюлозы является важным инструментом, позволяющим характеризовать морфологические особенности поверхности и приповерхностных слоев волокон и их изменения при химических и механических обработках. Микроскопические характеристики исследуемых образцов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SUPRA 55VP (ZEISS, Germany).

Изображения экспериментальных образцов получены с помощью цифровой фотокамеры при нормальном освещении.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены цифральные фотографии исходного образца отходов макулатуры бумаги и ПЦ, выделенной после гидролиза отходов (рис. 1а и б соответственно). Полученные образцы ПЦ из макулатуры бумаги имели равномерную серо-желтую или желто-зеленую окраску и морфологическую структуру,

заметно отличающуюся от исходных образцов. Для сравнения на рисунке 1 представлено изображение образцов ПЦ, выделенных из древесной хвойной целлюлозы (в), а также из нетрадиционного растительного сырья – оболочки плодов индийского хлебного дерева (джекфрут) (з) [8]. Визуальное сравнение показывает сходство ПЦ, выделенных из растительного сырья (древесины и плодов фруктового дерева) и макулатуры бумаги. Отличием является цвет порошка макулатуры, значительно более интенсивно окрашенного. Это связано с дополнительной очисткой в жестких условиях растительных целлюлоз (делигнификацией, отбеливанием), зачастую приводящей к существенной деструкции и деполимеризации порошковых целлюлоз.



Рис. 1. Дигитальные изображения исходного образца газетной бумаги (а), порошковой целлюлозы, выделенной из отходов бумаги (б) и образцов порошковых целлюлоз, полученных из древесной хвойной целлюлозы (в) и оболочки плодов индийского хлебного дерева [8] (з)

Функциональный состав исходных образцов макулатуры и порошковых целлюлоз. ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе. Анализ ИК-спектров исходных образцов макулатуры и ПЦ (данные представлены в Электронном приложении к статье (далее Прил.) 1 и в таблице 1) показал, что в спектрах исходных образцов газетной бумаги и картона наличие характерных для целлюлозы 1 интенсивных полос поглощения в области $1000\text{--}1200$ и $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о высоком содержании целлюлозы (Прил. 1а и б соответственно). В спектрах также имеются полосы поглощения в области $1200\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, связанные с присутствием лигнина и гемицеллюлоз, при этом некоторые из них, например, $\sim 1235\text{ см}^{-1}$ $\delta(\text{C-OH, C-C, C-O и C=O в лигнине})$ – слабо выражены (малоинтенсивны). Ряд других полос поглощения, которые также относятся к функциональным группам лигнина и других сопутствующих примесей, например, $\sim 1735\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=O})$, заметно выражены, несмотря на небольшую интенсивность. Наличие этих полос поглощения, по-видимому, объясняется присутствием ацетильных и сложноэфирных уроновых групп, содержащихся в лигнине и гемицеллюлозах. Отметим, что количество указанных полос поглощения, положение и интенсивность в спектрах исходных образцов макулатуры очень близки. Большинство полос поглощения в спектрах и их соответствие функциональным группам приведено в таблице 1 (согласно работам [9–14]) и тексте, при этом частоты (в виде перечислений в таблице 1), отличаются по величине.

Основные полосы поглощения в спектрах образцов исследуемых ПЦ, выделенных из макулатуры (Прил. 1, в и г), находятся в следующих областях: $\sim 895\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания C1-N и асимметричные колебания β -глюкопиранозных звеньев), 1035 см^{-1} (ПЦ газеты) и 1030 см^{-1} (ПЦ картона) $\nu(\text{валентные C-O})$, 1050 см^{-1} $\nu(\text{валентные C-O})$, 1104 см^{-1} $\nu(\text{асимметричные валентные C-O-C колец})$, 1180 см^{-1} (ПЦ газеты) и 1160 см^{-1} (ПЦ картона) $\nu(\text{валентные изгибные C-C})$, 1235 см^{-1} $\delta(\text{C-OH, C-C, C-O и C=O в лигнине})$ – отсутствует в спектрах ПЦ в отличие от спектров исходных образцов), 1262 см^{-1} $\delta(\text{CH}_2 \text{ в лигнине})$ – также отсутствует в спектрах ПЦ, однако выражена в спектрах исходных образцов), 1317 см^{-1} $\delta(\text{деформационные C-N})$, $1333\text{--}1335\text{ см}^{-1}$ $\delta(\text{деформационные плоскостные OH})$, 1369 см^{-1} (ПЦ газеты) и 1371 см^{-1} (ПЦ картона) $\nu(\text{валентные C-N})$, 1425 см^{-1} , дублет $1427\text{--}1428$ и $1450\text{--}1455\text{ см}^{-1}$ $\delta(\text{симметричные изгибные плоскостные N-C-N и OCH})$, 1645 см^{-1} (основной максимум дублета в обоих спектрах – OH в адсорбированной воде). Полоса поглощения в области 1735 см^{-1} $\nu(\text{C=O})$ свидетельствует о присутствии незначительного количества функциональных групп лигнина, однако интенсивность этой полосы очень мала по сравнению со спектрами исходных образцов. В области $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ имеются интенсивные полосы поглощения с основными максимумами для образцов 2893 и 2898 см^{-1} ν (асимметричные валентные, C-N, CH_2 и OH), 3337 и 3336 см^{-1} ν (валентные

меж- и внутримолекулярные ОН связи), которые являются суперпозициями нескольких полос, выделение которых возможно только с помощью деконволюции. Обращает на себя внимание появление заметного плеча в области 3275 см^{-1} (ПЦ газеты) и 3270 см^{-1} (ПЦ картона) полосы поглощения $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, значительно менее выраженного в спектрах исходных образцов, которое можно отнести к колебаниям ОН связей в целлюлозах I α и/или I β [14]. Положение основного максимума $3336\text{--}3337\text{ см}^{-1}$ соответствует наличию внутримолекулярных ОН связей.

Таким образом, в отличие от исходных образцов, полученные ПЦ, выделенные как из отходов бумаги, так и картона, заметно делигнифицированы, и их спектры характерны для ПЦ высокой степени очистки. Об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения в области $1235\text{--}1282\text{ см}^{-1}$ и низкая интенсивность полосы 1317 см^{-1} .

Для сравнения с исследуемыми образцами порошковых целлюлоз литературные данные в таблице 1 приведены также для ПЦ, выделенных из целлюлоз различного природного происхождения: стандартной целлюлозы I [9], целлюлозы эвкалипта [10] целлюлозы льна [15], конопли, джута, сисаля и хлопковой целлюлозы [11–13], целлюлозы бамбука [14]. В Прил. 1, д и е также представлены спектры ПЦ, выделенных из древесной лиственной сульфатной целлюлозы и целлюлозы льна [15], не содержащих примесей и загрязнений, аналогичных тем, которые содержали образцы ПЦ, выделенные из отходов макулатуры [2]. Из представленных результатов ИК-спектроскопии образцов ПЦ, выделенных из макулатуры бумаги, и их сравнения с аналогичными результатами для традиционных образцов ПЦ следует, что положение основных полос, их интенсивность и форма в спектрах исследуемых ПЦ близки этим показателям для традиционных целлюлоз. Отметим, что некоторые различия имеются в спектре образца ПЦ, полученного из отходов льняного волокна (Прил. 1, е), что объясняется, по-видимому, особенностью выделения порошковых целлюлоз из льняного волокна и инструментальными причинами (различной приборной базой при регистрации спектров).

Таблица 1. Характеристические частоты и спектральное отнесение полос поглощения в ИК-спектрах стандартных образцов целлюлозы I, растительных порошковых целлюлоз [9–15] и исследуемых образцов ПЦ, выделенных из макулатуры

Частота, см^{-1}	Спектральное соответствие полос поглощения функциональным группам и/или колебаниям	Источник порошковой целлюлозы			
		макулатура бумаги	макулатура картона	лиственная сульфатная целлюлоза [15]	льняная целлюлоза [15, 18]
1	2	3	4	5	6
893, 895, 898	групповые асимметричные деформационные C1–H в β -гликозидных связях	895	895	899	910
1028, 1035	валентные C–O в первичных ОН группах	1035	1030	–	1030
1055, 1058–1060	валентные C–O во вторичных ОН группах целлюлозы	1050	1053	1043	1050
1104, 1111	асимметричные валентные C–O–C колец	1104	1104	1109	1100
1155, 1158, 1163	асимметричные валентные изгибные C–C в целлюлозе и гемицеллюлозах	1180	1160	1197	1190
1205–1241	деформационные изгибные плоскостные ОН	–	–	–	–
1235	деформационные C–OH, C–C, C–O и C=O	1235 в лигнине, слабо выражена		малоинтенсивна	
1262	деформационные CH ₂ в лигнине	не выражена в спектрах		1261 – очень малоинтенсивна	
1282	деформационные изгибные C–H	не выражена в спектрах		1280 – очень малоинтенсивна	
1315–1320, 1317	деформационные C–H	1317	1315	1319	–
1336	деформационные плоскостные ОН	1333	1335	1332	1330
1375, 1372	деформационные валентные C–H в целлюлозе и гемицеллюлозах	1369	1371	1367	1390
1420, 1425, 1432	асимметричные деформационные плоскостные N–C–H и O–C–H	1427	1428	1427	1430
1455, 1484	асимметричные изгибные плоскостные N–C–H и O–C–H	1450	1455		1450

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
1635, 1637, 1644	ОН адсорбированной в целлюлозе воды	1645 (основной максимум)	1645 (основной максимум)	1624	1640
1735, 1740	валентные С=О карбоновых кислот лигнина	1735	1735	–	1730
2853	асимметричные валентные СН ₂	–	–	–	–
2900, 2904–2916	межмолекулярные асимметричные валентные СН, СН ₂ и ОН	2893	2898	2899	2800, 2900
2944–2945	валентные С-Н, связанные водородными связями	–	–	–	–
2970	валентные С-Н, связанные водородными связями	–	–	–	–
3240, 3270	валентные ОН, связанные водородными связями в целлюлозе Iα и/или Iβ	3275	3270	–	–
3285	валентные ОН, связанные водородными связями, вода	–	–	–	–
3350, 3300–3370	межмолекулярные валентные ОН, связанные водородными связями	3337	3336	3367 3381	3380
3405	межмолекулярные валентные ОН, связанные водородными связями	–	–	3404	3427

Высокая степень очистки ПЦ подтверждена также методом ¹³С ЯМР спектроскопии. Для сравнения в Приложении 2 представлены ¹³С ЯМР спектры образцов ПЦ, полученных из древесных хвойной и лиственной целлюлоз [15], в таблице 2 – значения хим. сдвигов в спектрах образцов ПЦ.

Как следует из данных, приведенных в Прил. 2 и табл. 2, хим. сдвиги в спектрах всех образцов целлюлозы находятся в областях 105 м.д. (атомы С1), 83-89 м.д. (атомы С4), 72-75 м.д. (атомы С2,3,5) и 63-65 м.д. (атомы С6) [16]. Сравнение спектров ПЦ, полученных из различных исходных материалов, показывает, что положение хим. сдвигов ПЦ, выделенных из макулатуры бумаги, мало отличается от хим. сдвигов растительных ПЦ. Кроме того, они также не отличаются по количеству сигналов, их интенсивности и разрешению от хим. сдвигов в спектрах древесных хвойной и лиственной ПЦ, а также других ПЦ, исследованных ранее [15, 16].

В таблице также представлены хим. сдвиги для очищенных и обработанных волокон бамбука, положение которых свидетельствует о том, что целлюлоза волокон бамбука, согласно литературным данным [14], является суперпозицией структурных модификаций целлюлоз Iα и Iβ. Аналогичные результаты были получены и для других видов ПЦ. Совпадение большинства показателей хим. сдвигов в спектрах ПЦ, выделенных из образцов макулатуры, древесных хвойной и лиственной целлюлоз и волокон бамбука позволяет высказать предположение о том, что целлюлоза, содержащаяся в ПЦ из отходов макулатуры, также содержит структурные модификации целлюлоз Iα и Iβ.

Таблица 2. Химические сдвиги в спектрах ¹³С ЯМР образцов ПЦ, выделенных из макулатуры, древесных хвойной и лиственной порошковых целлюлоз [15] и волокон бамбука [14]

Источник порошковой целлюлозы	Химические сдвиги, м.д.			
	С1	С4	С2, 3, 5	С6
Макулатура бумаги	105.38	89.17	75.17	65.37
		83.61	72.70	
			71.77	
Макулатура картона	105.26	89.14	75.23	66.31
		84.20	72.54	
			71.80	
Древесная хвойная целлюлоза	105.40	89.43	72.19	63.24
		84.00	73.00	
			75.38	
Древесная лиственная целлюлоза	105.72	89.43	72.25	62.92
			72.50	
		84.96	75.38	
Волокна бамбука (целлюлоза Iα и Iβ)	105.60	89.40	–	64.90
	104.00	83.90		65.40

Таким образом, согласно двум спектроскопическим методам химический состав ПЦ из макулатуры аналогичен составу ПЦ, полученных из очищенного и отбеленного растительного сырья, и соответствует спектрам целлюлозы структурной модификации I.

Надмолекулярная структура исходных образцов и порошковых целлюлоз. Широкоугольное рентгеновское рассеяние. Рентгенографическую структуру образцов исследовали с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (КИРР) исходных образцов и ПЦ представлены в Приложении 3. Каждому дифракционному максимуму соответствуют направления кристаллографической ячейки целлюлозы (в квадратных скобках).

КИРР исходных образцов бумаги и картона содержат интенсивные рефлексы, характерные для кристаллической структуры целлюлозы I в области углов $2\theta \sim 22.9^\circ$ [200] и $\sim 34.9^\circ$ [004]. Дифракционные максимумы средней интенсивности при $2\theta \sim 14.8^\circ$ [$\bar{1}10$] и $\sim 16.5^\circ$ [110] являются суперпозицией двух перекрывающихся рефлексов как в случае КИРР бумаги (Прил. 3, а), так и в случае КИРР картона. В последнем случае также присутствует рефлекс средней интенсивности в области $2\theta 29.0^\circ$, обусловленный наличием кристаллических примесей нецеллюлозного характера (Прил. 3, б). Величины индексов кристалличности (K_p) исходных образцов газеты и картона, рассчитанные с помощью Amorphous fitting method [7], составляют 22.6 и 33.2% соответственно (табл. 3). Поперечные размеры (ширина) кристаллитов картона и бумаги составляют, соответственно, 52 Å [110] и 41 Å [110].

КИРР порошковых образцов отличаются от КИРР исходных образцов (Прил. 3), несмотря на то, что положение основных рефлексов не меняется. Так, в отличие от КИРР исходного образца бумаги, на КИРР образца ПЦ бумаги четко выявляются два неперекрывающихся рефлекса [$\bar{1}10$] и [110]. Аналогичные изменения, однако в меньшей степени, видны и на КИРР порошковой целлюлозы картона. Существенным отличием КИРР ПЦ картона является отсутствие рефлекса в области $2\theta 29.0^\circ$, что указывает на очистку образца исходного картона от нецеллюлозных примесей при гидролизе для получения ПЦ. Величины индексов кристалличности (K_p) и поперечные размеры кристаллитов составляют 39.4 и 40.2% и 44 Å [110] и 54 Å [110] для ПЦ бумаги и картона соответственно (табл. 3). Для сравнения в таблице представлены аналогичные величины для образцов ПЦ, полученных из растительных – хлопковой и древесной хвойной – целлюлоз.

Таким образом, предобработка и гидролиз исходных образцов макулатуры при получении ПЦ приводит к увеличению кристалличности и поперечных размеров кристаллитов ПЦ, что аналогично наблюдаемым ранее изменениям параметров для ПЦ растительных целлюлоз (табл. 3). Отметим, что величины этих параметров выше для исходных и порошковых образцов из макулатуры картона. Заметное увеличение кристалличности образца ПЦ (на 75.9%), полученной из макулатуры бумаги, является необычным и превышает значения этого параметра для всех исследованных ранее образцов. Полученные результаты показывают, что предобработка и гидролиз исходных образцов макулатуры приводит к существенным изменениям таких параметров кристаллографической ячейки целлюлозы, как величины кристалличности и размер кристаллитов, несмотря на то, что, в целом, надмолекулярная структура целлюлозы I исходных образцов макулатуры в порошковых образцах сохраняется. Это объясняется удалением лигнина, гемицеллюлоз и неорганических примесей при обработках исходных образцов в сочетании с кислотным гидролизом, в результате которого удаляется аморфная часть целлюлозной структуры, что приводит к суммарному повышению кристалличности ПЦ и увеличению совершенства этой полиморфной модификации.

Таблица 3. Кристалличность и размеры кристаллитов исходных и порошковых образцов макулатуры, хлопковой [14] и древесной хвойной целлюлоз [14]

Источник порошковой целлюлозы	Кристалличность, K_p , %			Поперечные размеры кристаллитов, λ , Å [110]		
	Исходная	Порошковая целлюлоза	Увеличение, %	Исходная	Порошковая целлюлоза	Увеличение, %
Макулатура бумаги	22.4	39.4	75.9	41.0	44.0	7.3
Макулатура картона	33.2	40.2	27.1	52.0	54.0	3.8
Хлопковая целлюлоза	68.4*	82.1*	20.6	43.4	65.7	51.4
Древесная хвойная целлюлоза	66.2*	79.2*	19.7	41.5	43.8	5.5

*Расчет произведен по методу Сегала [17].

Сравнение морфологической структуры порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры и полученных из различных источников. В данном разделе представлены визуальные характеристики волокон ПЦ, выделенных из макулатуры, полученные методом СЭМ, и для сравнения – СЭМ фотографии различных ПЦ, выделенных из растительных целлюлозных волокон – из отходов льна [18], целлюлозы хлопка [19], осины и тополя [20], а также из нетрадиционного сырья – из оболочки кукурузных початков, [21] древесной зелени сосны [22], отходов хлопчатобумажной ткани промышленного производства [23], а также промышленно производимой порошковой целлюлозы Avicel 105 [24] (рис. 2, 3). При небольших увеличениях (до 1000×) образцы ПЦ, выделенные из макулатурной массы газеты и картона, в сравнении с ПЦ, выделенными из других источников, демонстрируют общие черты. Так, частицы ПЦ полидисперсны и имеют широкое распределение по размерам. Волокна в большинстве случаев имеют форму трубок с внутренними полостями, а поверхность целлюлозных волокон сглажена и не имеет упорядоченной фибриллярной структуры, характерной для исходных целлюлозных образцов. Наличие полостей особенно заметно при больших увеличениях >2000× на рисунке 3. Как известно, форма частиц является важным фактором, определяющим плотность материала и его пористость, поскольку частицы большего размера в основном имеют меньшую пористость. Образцы ПЦ состоят из частиц существенно меньшего размера как по ширине, так и наиболее существенно по длине, чем волокна исходных природных целлюлоз, поэтому количество межволоконных полостей в волокнах ПЦ значительно больше, что является важным фактором, определяющим высокую сорбционную способность ПЦ. Условный размер пор находится в диапазоне 1–3 мкм для обоих порошковых целлюлоз.

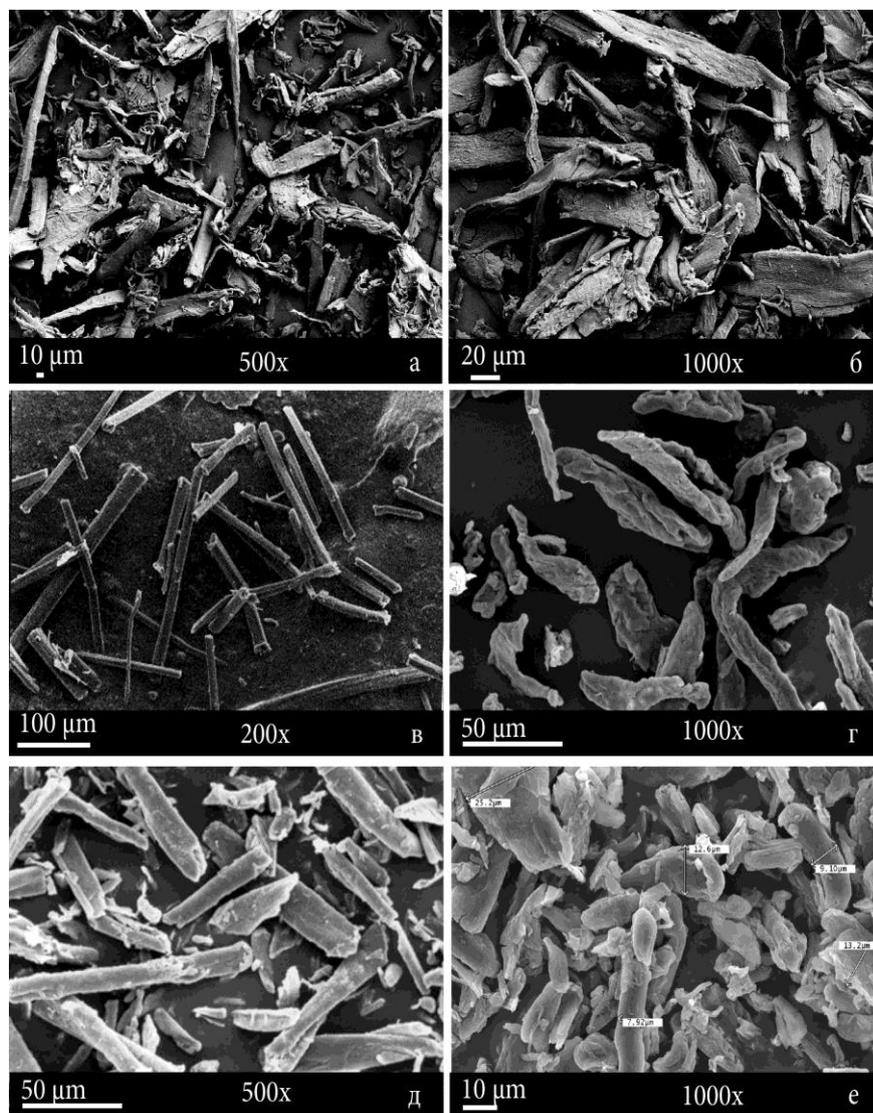


Рис. 2. СЭМ фотографии порошковых целлюлоз, выделенных из макулатурной массы газеты (а) и картона (б), отходов льна (в), оболочки кукурузных початков [21] (г), отходов хлопчатобумажной ткани [23] (д) и Avicel 105 [24] (е) при увеличениях 200–1000×

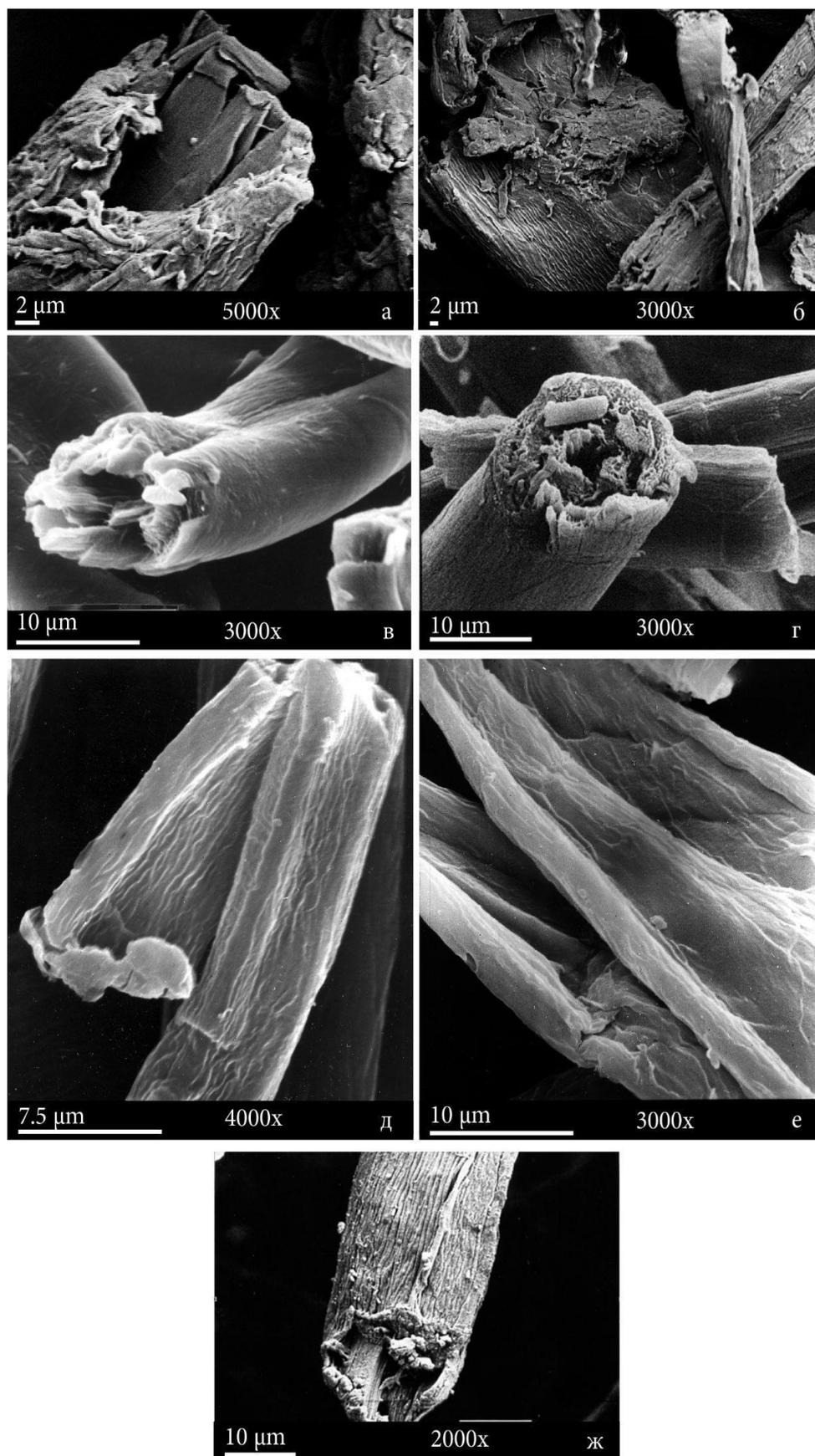


Рис. 3. СЭМ фотографии порошковых целлюлоз, выделенных из макулатурной массы газеты (а) и картона (б), целлюлозы хлопка [19] (в), льна [18] (г), осины [20] (д), тополя [20] (е), древесной зелени сосны [22] (ж) при увеличениях > 2000×

Исследование визуальных характеристик и сравнительный анализ представленных результатов, полученных методом СЭМ при различных увеличениях, свидетельствует о том, что ПЦ, выделенные из бумажной макулатуры, имеют значительное сходство с ПЦ, выделенными из других, как традиционных растительных целлюлоз, так и из нетрадиционного сырья. Так, поверхность волокон во многих случаях содержит остатки неупорядоченной фибриллярной структуры (рис. 3), и, как было упомянуто выше, большинство волокон имеют трубчатую форму и внутренние полости. Внутренняя поверхность в некоторых случаях также содержит остатки фибриллярной структуры. К числу отличающихся образцов относятся ПЦ, выделенные из макулатуры картона и целлюлозы тополя (рис. 3, б и е): волокна этих образцов полностью развернуты во многих случаях и не сохраняют трубчатую форму, что, по нашему мнению, может способствовать более высокому уровню сорбционных свойств таких волокон. По-видимому, это связано, с меньшей плотностью структуры исходных образцов по сравнению с другими образцами.

Выводы

Из представленных результатов сравнительного исследования физико-химических свойств образцов порошковой целлюлозы, полученных из отходов макулатурной массы газеты и картона, и характеристик порошковых целлюлоз, выделенных из традиционных и нетрадиционных источников растительного сырья, можно сделать следующие выводы.

1. По результатам ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР спектроскопии функциональный состав порошковых целлюлоз близок к составу древесных порошковых целлюлоз и соответствует высокоочищенным целлюлозным образцам.

2. Кристаллографическая структура порошковых образцов соответствует структуре целлюлозы I. Величины индексов кристалличности (K_p) и поперечные размеры кристаллитов составляют 39.4 и 40.2% и 45 Å [110] и 54 Å [110] для ПЦ бумаги и картона соответственно.

3. Сравнительный анализ результатов СЭМ показал существенное сходство волокон ПЦ различного происхождения. Порошковые целлюлозы, выделенные из бумажной макулатуры, состоят из палочкообразных трубчатых волокон, содержащих глубокие полости и сохраняющих отдельные элементы пространственной фибриллярной сетки с остатками пор. Условный размер пор находится в диапазоне 1–3 мкм для обоих порошковых целлюлоз.

Полученные результаты позволяют прогнозировать конкурентное применение порошковых целлюлоз в тех же целях, что и ПЦ, выделенных из растительных целлюлоз. Это даст возможность, в принципе, сократить использование дорогостоящей древесины, а также энергетические и экономические затраты, сопровождающие многоступенчатую обработку целлюлозы при получении порошковых целлюлоз.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Sh.K. Saurov (Университет Хельсинки, Финляндия) (регистрация рентгеновских дифрактограмм), М.В. Мокееву (регистрация ^{13}C ЯМР спектров) и сотрудникам ИВС РАН (Санкт-Петербург) к.х.н., ст.н.с. Н.Н. Сапрыкиной (съёмка с помощью СЭМ) и н.с. Е.Н. Власовой (регистрация ИК-спектров).

Список литературы

1. Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E. Chapter 4. Horizons for future sustainability: From trash to functional cellulose fibres in "Sustainability of Biomass through Bio-based Chemistry" (1st ed.), ed. by V. Popa. Boca Raton: CRC Press, 2021. Pp. 91–130. DOI: 10.1201/9780429347993-4.
2. Михайлиди А.М., Karim Saurov Sh., Маркин В.И., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. I. От отходов бумаги и картона к высококачественным целлюлозным волокнам // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 27–35. DOI: 10.14258/jcprm.2018023693.
3. Михайлиди А.М., Сапрыкина Н.Н., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. III. Сравнительное исследование морфологии порошковых целлюлоз и целлюлозных гидрогелей // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 83–94. DOI: 10.14258/jcprm.2021049483.
4. Михайлиди А.М., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. II. Целлюлозные гидрогели с высокой водоудерживающей способностью, полученные из растворов бумажной макулатуры в ДМАА/LiCl // Химия растительного сырья. 2021. №3. С. 83–98. DOI: 10.14258/jcprm.2021039269.
5. Larsson P.T., Hult E.L., Wickholm K., Pettersson E., Iversen T. CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 1999. Vol. 15, no. 1. Pp. 31–40. DOI: 10.1016/s0926-2040(99)00044-2.

6. Maunu S., Liitiä T., Kauliomäki S., Hortling B., Sundquist J. Carbon-13 CP/MAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps // *Cellulose*. 2000. Vol. 7, no. 2. Pp. 147–159. DOI: 10.1023/A:1009200609482.
7. Karim Saurav Sh., Mikhailidi A., Svedström K., Kotelnikova N. Comparative study of powder celluloses and cellulose hydrogels by waxes method. impact of measurement technique and computation on variability of results // *Cellulose Chem. Technol.* 2019. Vol. 53, no. 9-10. Pp. 885–896. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.86.
8. Trilokesh C., Uppuluri K.B. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Article 16709. DOI: 10.1038/s41598-019-53412-x.
9. Carrillo F., Colom X., Sunol J.J., Saurina J. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres // *European Polym. J.* 2004. Vol. 40. Pp. 2229–2234. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.
10. Yuan L., Wan J., Ma Y., Wang Y., Huang M., et al. The content of different hydrogen bond models and crystal structure of Eucalyptus fibers during beating // *Bioresources*. 2013. Vol. 8, no. 1. Pp. 717–734. DOI: 10.15376/biores.8.1.717-734.
11. Kim H.J., Liu Y., French A.D., Lee Ch.M., Kim S.H. Comparison and validation of Fourier transform infrared spectroscopic methods for monitoring secondary cell wall cellulose from cotton fibers // *Cellulose*. 2018. Vol. 25, no. 1. Pp. 49–64. DOI: 10.1007/s10570-017-1547-8.
12. Garside P., Wyeth P. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy I: Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance // *Studies in Conservation*. 2003. Vol. 48, no. 4. Pp. 269–275. DOI: 10.1179/sic.2003.48.4.269.
13. He J., Tang Y., Wang Sh.Y. Differences in Morphological Characteristics of Bamboo Fibres and other Natural Cellulose Fibres: Studies on X-ray Diffraction, Solid State ¹³C-CP/MAS NMR, and Second Derivative FTIR Spectroscopy Data // *Iranian Polymer Journal*. 2007. Vol. 16, no. 12. Pp. 807–818.
14. Sun Y., Lin L., Deng H., Li J., He B., et al. Structural changes of Bamboo cellulose in formic acid // *BioResources*. 2008. Vol. 3, no. 2. Pp. 297–315.
15. Щербачева Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. надмолекулярная структура и химический состав образцов // *Химия растительного сырья*. 2012. № 2. С. 5–14.
16. Елкин А.Ю., Кольцов А.И., Котельникова Н.Е. Петропавловский Г.А., Сазанов Ю.Н. Применение метода ¹³C ЯМР высокого разрешения в твердой фазе для исследования полиморфных модификаций, продуктов гидролиза и термолита целлюлозы // *Методы исследования целлюлозы: тез. докл. науч. семинара*. 1988. Рига. С. 61–65.
17. Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer // *Textile Res. J.* 1959. Vol. 29, no. 10. Pp. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003.
18. Leppänen K., Andersson S., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N., et al. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering // *Cellulose*. 2009. Vol. 16. Pp. 999–1015. DOI: 10.1007/s10570-009-9298-9.
19. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Погодина Т.Е. Свойства целлюлозы с деструктурированной формой волокон // *Химия древесины*. 1983. №6. С. 68–72.
20. Hou Y., Kotelnikova N.E., Petropavlovsky G.A. Hydrolytic degradation and properties of bleached and unbleached celluloses of deciduous wood species (aspen and poplar) // *Chemistry and Industry of Forest Products*. 1990. Vol. 10, no. 2. Pp. 59–68.
21. Suvachitanont S., Ratanapan P. Evaluation of microcrystalline cellulose from corn cob for development to the pharmaceutical industry // *TICHe International Conference*. November 10–11, 2011 at Hatyai, Songkhla, Thailand. Paper Code: ms012. <https://chem.eng.psu.ac.th/tiche2011/TICHE/data/paper/international/ms/oral/ms012.pdf>
22. Kotelnikova N.E., Vasil'eva V.V., Shpeneva N.N., Aleksandrova D.A., Lavrent'ev V.K., Saprykina N.N. Preparation of cellulose from pine needles, spruce needles, and cedar wood // *Abstr. Int. Symp. «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems»*. St. Petersburg, Russia, 2005. P-076.
23. Chuayjuljit S., Su-Uthai C., Tunwattanaseree C., Charuchinda S. Preparation of microcrystalline cellulose from waste-cotton fabric for biodegradability enhancement of natural Rubber Sheets // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009. Vol. 28, no. 10. Pp. 1245–1254. DOI: 10.1177/0731684408089129.
24. Gaudreault R., Whitehead M.A., van de Ven T.G.M. Salt Necessary for PEO-Cofactor Association: The Role of Molecular Modelling in PEO Flocculation Mechanisms // *First Applied Pulp & Paper Molecular Modelling Symposium (FAPP-MMS 2005)* at: McGill University, Montreal, Canada, Aug. 2005. Pp. 154–193.

Поступила в редакцию 22 октября 2021 г.

После переработки 15 января 2022 г.

Принята к публикации 17 января 2022 г.

Для цитирования: Михаилиди А.М., Маркин В.И., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы из отходов макулатуры. IV. Сравнительное исследование функционального состава, надмолекулярной структуры и морфологии порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, растительных целлюлоз и нетрадиционного сырья // *Химия растительного сырья*. 2022. №1. С. 93–104. DOI: 10.14258/jcrpm.20220110598.

Mikhailidi A.M.^{1*}, Markin V.I.², Kotelnikova N.E.³ FUNCTIONAL MATERIALS FROM WASTE PAPER. IV. COMPARATIVE STUDY OF FUNCTIONAL COMPOSITION, SUPRAMOLECULAR STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF POWDER CELLULOSES ISOLATED FROM WASTE PAPER, PLANT CELLULOSES AND UNCONVENTIONAL RAW MATERIALS

¹St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, B. Morskaya st., 18, St. Petersburg, 191186, Russia, e-mail: amikhailidi@yahoo.com

²Altai State University, Lenina st., 61, Barnaul, 656049, Russia

³Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, Bol'shoy av. 31, St. Petersburg, 199004, Russia

A comparative study of the supramolecular structure, physico-chemical properties and morphology of powder celluloses (PCs) obtained from the waste paper of newsprint and cardboard, plant cellulose and unconventional raw materials was conducted using the methods of FTIR spectroscopy, high-resolution ¹³C NMR spectroscopy in the solid phase, wide-angle X-ray scattering and scanning electron microscopy (SEM). According to the results of FTIR and ¹³C NMR spectroscopy, the functional composition of PCs is similar to that of wood PCs and matches highly purified cellulose samples. The crystallographic structure of powder samples corresponds to the structure of cellulose I. The crystallinity and transverse dimensions of crystallites are 39.4% and 40.2% and 45 Å [110] and 54 Å [110] for PC from newsprint paper and cardboard, respectively. These values considerably exceed the analogous values for the initial waste paper samples. A comparative analysis of the SEM results showed a significant similarity of PCs fibers of different origin. The results of the study of the physico-chemical properties of PCs isolated from waste paper make it possible to predict their competitive application in comparison with plant PCs.

Keywords: waste paper, powder cellulose, FTIR transform spectroscopy, ¹³C NMR spectroscopy, wide-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy.

References

- Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E. Chapter 4. Horizons for future sustainability: From trash to functional cellulose fibres in "Sustainability of Biomass through Bio-based Chemistry" (1st ed.), ed. by V. Popa. Boca Raton: CRC Press, 2021, pp. 91–130. DOI: 10.1201/9780429347993-4.
- Mikhailidi A.M., Karim Saurov Sh., Markin V.I., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 27–35. DOI: 10.14258/jcprm.2018023693. (in Russ.).
- Mikhailidi A.M., Saprykina N.N., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 83–94. DOI: 10.14258/jcprm.2021049483. (in Russ.).
- Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 83–98. DOI: 10.14258/jcprm.2021039269. (in Russ.).
- Larsson P.T., Hult E.L., Wickholm K., Pettersson E., Iversen T. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1999, vol. 15, no. 1, pp. 31–40. DOI: 10.1016/s0926-2040(99)00044-2.
- Maunu S., Liittä T., Kauliomäki S., Hortling B., Sundquist J. *Cellulose*, 2000, vol. 7, no. 2, pp. 147–159. DOI: 10.1023/A:1009200609482.
- Karim Saurov Sh., Mikhailidi A., Svedström K., Kotelnikova N. *Cellulose Chem. Technol.*, 2019, vol. 53, no. 9-10, pp. 885–896. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.86.
- Trilokesh C., Uppuluri K.B. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9. Article 16709. DOI: 10.1038/s41598-019-53412-x.
- Carrillo F., Colom X., Sunol J.J., Saurina J. *European Polym. J.*, 2004, vol. 40, pp. 2229–2234. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.
- Yuan L., Wan J., Ma Y., Wang Y., Huang M., et al. *Bioresources*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 717–734. DOI: 10.15376/biores.8.1.717-734.
- Kim H.J., Liu Y., French A.D., Lee Ch.M., Kim S.H. *Cellulose*, 2018, vol. 25, no. 1, pp. 49–64. DOI: 10.1007/s10570-017-1547-8.
- Garside P., Wyeth P. *Studies in Conservation*, 2003, vol. 48, no. 4, pp. 269–275. DOI: 10.1179/sic.2003.48.4.269.
- He J., Tang Y., Wang Sh.Y. *Iranian Polymer Journal*, 2007, vol. 16, no. 12, pp. 807–818.
- Sun Y., Lin L., Deng H., Li J., He B., et al. *BioResources*, 2008, vol. 3, no. 2, pp. 297–315.
- Shcherbakova T.P., Kotelnikova N.Ye., Bykhovtsova YU.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 2, pp. 5–14. (in Russ.).
- Yelkin A.Yu., Koltsov A.I., Kotelnikova N.Ye., Petropavlovskiy G.A., Sazanov Yu.N. *Methods for the study of cellulose: Abstracts of the report of the scientific seminar*, 1988, Riga. Pp. 61–65. (in Russ.).
- Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. *Textile Res. J.*, 1959, vol. 29, no. 10, pp. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003.
- Leppänen K., Andersson S., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N., et al. *Cellulose*, 2009, vol. 16, pp. 999–1015. DOI: 10.1007/s10570-009-9298-9.
- Petropavlovskiy G.A., Kotelnikova N.Ye., Pogodina T.Ye. *Khimiya drevesiny*, 1983, no. 6, pp. 68–72. (in Russ.).
- Hou Y., Kotelnikova N.E., Petropavlovsky G.A. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 1990, vol. 10, no. 2, pp. 59–68.
- Suvachitanont S., Ratanapan P. *TICHe International Conference*. November 10–11, 2011 at Hatyai, Songkhla, Thailand. Paper Code: ms012. <https://chem.eng.psu.ac.th/tiche2011/TICHE/data/paper/international/ms/oral/ms012.pdf>
- Kotelnikova N.E., Vasil'eva V.V., Shpeneva N.N., Aleksandrova D.A., Lavrent'ev V.K., Saprykina N.N. *Abstr. Int. Symp. «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems»*. St. Petersburg, Russia, 2005. P-076.

* Corresponding author.

23. Chuayjuljit S., Su-Uthai C., Tunwattanaseree C., Charuchinda S. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009, vol. 28, no. 10, pp. 1245–1254. DOI: 10.1177/0731684408089129.
24. Gaudreault R., Whitehead M.A., van de Ven T.G.M. *First Applied Pulp & Paper Molecular Modelling Symposium (FAPPMMS 2005)* at: McGill University, Montreal, Canada, Aug. 2005, pp. 154–193.

Received October 22, 2021

Revised January 15, 2021

Accepted January 17, 2021

For citing: Mikhailidi A.M., Markin V.I., Kotelnikova N.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 93–104. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220110598.