

УДК 677.014.82

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ МАКУЛАТУРЫ. II. ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ГИДРОГЕЛИ С ВЫСОКОЙ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ БУМАЖНОЙ МАКУЛАТУРЫ В ДМАА/LiCl \*

© *А.М. Михаилиди<sup>1\*\*</sup>, Н.Е. Котельникова<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия)

Разработан эффективный процесс переработки бумажной макулатуры – отходов бумаги и картона – при растворении в системе N,N-диметилацетамид/хлорид лития (ДМАА/LiCl) и регенерации из растворов для получения гидрогелей. Предварительную обработку макулатуры проводили путем терморазволокнения макулатурной массы в воде и гомогенизации для получения волокнистых образцов. Растворение волокнистых материалов проводили двумя способами, отличающимися температурой процесса и способом введения реагентов. Регенерацию из растворов осуществляли путем спонтанного гелирования без применения антирастворителей, при комнатной температуре и атмосферном давлении, в результате получены гидрогели, отличающиеся по цветности и прозрачности в зависимости от вида исходного сырья. Охарактеризованы физико-химические свойства гидрогелей. Показано, что они стабильны в водной среде, способны удерживать значительное количество воды (более 4000 масс.%) и являются пористыми системами, что было подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии. Методом широкоугольного рентгеновского рассеяния установлено, что кристаллографическая структура исходных образцов макулатуры соответствует целлюлозе структурной модификации I. Регенерированные образцы в виде лиофильно-высушенных гидрогелей имеют структуру целлюлозы II. Функциональный состав по данным ИК-Фурье спектроскопии и элементный состав, исследованный с помощью энерго-дисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, характеризуют лиофильно-высушенные гидрогели как целлюлозные образцы, содержащие небольшое количество неорганических примесей. Полученные гидрогели имеют систему сквозных пор разного размера, что предопределяет возможность их использования в качестве адсорбентов и активных матриц.

*Ключевые слова:* гидрогель, отходы, целлюлоза, рентгеноструктурный анализ, морфология.

### Введение

Проблема утилизации отходов является одной из самых актуальных экологических проблем современности. Только в России в 2017 году образовалось 6.2 млрд т отходов и эта цифра ежегодно увеличивается. Из этого количества около 12 млн т составили бумажные отходы, пригодные для переработки (макулатура), из которых около 3.2 млн т было собрано и использовано (коэффициент извлечения составил 27%),

---

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

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

а остальное отправили на полигоны для захоронения (рис. 1 электронного приложения) [1]. Проблема отходов не только экологическая, но и экономическая. Захоронение, как и сжигание отходов, – это потери ресурсов для производства новых продуктов.

---

\* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprtm.2021039269s

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

Под макулатурой обычно понимают целлюлозосодержащие отходы производства бумаги и картона, а также продукцию из них, которые могут быть переработаны в волокнистые материалы. Утилизация бумажной макулатуры основана на свойствах бумаги и картона, а именно, составе и распределении основных компонентов. Бумага и картон представляют собой однослойные или многослойные листы, состоящие из целлюлозных волокон с добавлением различных химических веществ, которые используются для улучшения таких свойств, как непрозрачность, яркость и/или блеск листов, а также их механических свойств.

Источником целлюлозы для бумаги и картона в основном является древесина, основные компоненты которой – целлюлоза (от 45 до 56 мас.%) и лигнин (от 19 до 28 масс.%), однако используют и другие растения, например, хлопок, рис, морские водоросли и т.д., состав которых отличается от древесины. Функцией лигнина является обеспечение прочности в растительном материале. Несмотря на важнейшую роль лигнина в растениях, он не играет существенной функции в производстве бумаги и картона. Тем не менее его определенное количество допустимо в бумажных и картонных изделиях, не предназначенных для длительного хранения (газетная бумага, гофрированный картон).

Структурное отличие картона от бумаги заключается в том, что целлюлозные волокна в нем толще и соединены более жестко. Картон имеет большую плотность, чем бумага, и редко является однослойным: как правило, он состоит из двух-четырех склеенных слоев, которые устойчивы к деформации и обладают барьерными свойствами.

Целлюлоза, извлеченная из макулатуры, в том числе из тех ее фракций, в которых волокна значительно деформированы (т.н. вторичные волокна), может быть использована не только для производства новой бумаги или картона, но и для других целей. Из вторичных волокон могут быть получены эфиры целлюлозы [2], волокнистые наполнители для производства цемента [3] и композиционные материалы [4].

Одно из современных направлений использования макулатуры – получение наноматериалов, в частности, нанокристаллической, нанофибриллярной и микрофибриллярной целлюлозы. В литературе последних лет этому вопросу посвящено большое количество публикаций [5–7]. В большинстве случаев наноцеллюлозу (НЦ) получают из макулатуры путем кислотного гидролиза с использованием предварительной щелочной обработки и отбеливания. Кислотный гидролиз зачастую комбинируют с механической обработкой, которая во многих случаях требует сложного аппаратного оформления и большого расхода электроэнергии, или с ферментативным гидролизом.

Новым направлением переработки макулатуры низкого качества является ее растворение с последующей регенерацией и получением гидрогелей (ГГ) и аэрогелей (АГ) [8, 9]. Применение бумажной макулатуры для получения биodeградируемых и экологически безвредных гидро- и аэрогелей было впервые описано в 2000 г., о чем было сообщено в докладе Университета Сингапура (the National University of Singapore) в 2015 г. [10]. Аэрогели (АГ), полученные из макулатуры, имеют перспективные свойства: макропористую структуру, чрезвычайно легкий вес (~0.04 г/см<sup>3</sup>), хорошие механические свойства, гибкость, высокую абсорбционную способность, низкую теплопроводность и способность к самоочищению [8].

Способы получения АГ разнообразны и в большинстве случаев адаптированы для их последующего применения. Одним из популярных методов является растворение бумажной макулатуры в ионных жидкостях. Так, Jip и соавторы синтезировали АГ из макулатуры без предварительной обработки методом регенерации из растворов и лиофильной сушки при использовании в качестве растворителя 1-аллил-3-метимидазолия хлорида ([Amim][Cl]) [11]. Синтезированный АГ был обработан триметилхлорсиланом, после чего он приобрел гидрофобные, но олеофильные свойства. Это позволило использовать АГ для адсорбции органических растворителей, например, хлороформа, что является перспективным для очистки сточных вод. В исследовании [12] для получения АГ из газетной макулатуры применили, в отличие от работы [11], многостадийный процесс переработки. На первом этапе макулатуру подвергали обработке химическими реактивами для удаления краски и клея, затем последовательно обрабатывали раствором NaOH и подкисленным раствором хлорита натрия NaClO<sub>2</sub>, после чего диспергировали в ионной жидкости [Amim][Cl] и центрифугировали. На последнем этапе суспензию целлюлозы подвергали диализу, промывали водой и лиофилизировали для получения АГ. В результате АГ обладал высокими сорбционными свойствами по отношению к маслам и органическим растворителям и фильтрующей способностью.

Как видно из приведенных примеров, растворение макулатуры в ионных жидкостях позволяет получать АГ с удовлетворительными характеристиками, однако высокая стоимость ионных жидкостей уменьшает ценность исследований. Поэтому для переработки макулатуры низкого качества представляется более

целесообразным использовать традиционные для целлюлозосодержащих материалов растворители, которые также приобрели популярность в последние годы.

Одним из основных методов получения АГ является растворение макулатуры в системе NaOH/мочевина, являющейся доступным растворителем, с последующей сублимацией, сушкой в сверхкритических условиях [10] или серией последовательных замораживаний-оттаиваний [8]. Для биоконверсии макулатуры в лабораторных условиях часто применяют ферментативную обработку, однако в промышленных масштабах это может оказаться низкопроизводительным и экономически неоправданным. Feng с соавторами также использовали растворитель NaOH/мочевина [13] для получения суперлегкого АГ путем растворения макулатуры, регенерации с помощью антирастворителя этанола и последующих повторяющихся циклов замораживания-оттаивания. Полученные АГ имели плотность 0.03–0.1 г/см<sup>3</sup> и адсорбционную способность, превышающую в 9–20 раз их собственный вес.

Одним из недостатков метода растворения бумажных отходов в традиционных для целлюлозы растворителях является то, что макулатура не растворяется полностью, поскольку содержит значительное количество примесей. Zhang отметил, что в прозрачном растворе целлюлозы после набухания в системе NaOH/тиомочевина/мочевина присутствовали нерастворимые фракции, однако количественные данные по растворимости не были приведены [14]. При использовании системы растворителей NaOH/мочевина Fridrihsone и соавторы сообщили, что папиросная, фильтровальная, газетная бумага и картон не растворялись полностью [15]. Авторам не удалось определить растворимость, поскольку при набухании в растворителе целлюлоза образует гели, что делает невозможным выделение сухого остатка. Был сделан вывод о том, что, несмотря на то, что систему NaOH/мочевина успешно использовали для растворения целлюлоз различного происхождения, для растворения таких материалов, как бумага и картон, содержащих примеси, требуется модификация метода.

Таким образом, переработка бумажной макулатуры для получения вторичных материалов и их функционализации является перспективным направлением, преследующим как экономические, так и экологические цели. Однако большинство материалов получают трудоемкими методами, которые для их осуществления требуют существенных затрат времени, материальных вложений и энергетических ресурсов.

Растворяющая система N,N-диметилацетамид/хлорид лития (DMAA/LiCl) используется для прямого растворения целлюлоз различного происхождения. В предыдущих работах авторы данного исследования применили DMAA/LiCl для успешного растворения большого массива целлюлоз (хлопковой, различных видов древесных целлюлоз, целлюлозы льна) [16] с последующей регенерацией супернабухших гидрогелей из растворов [17].

Растворение бумажной макулатуры в этой системе, однако, применяли ограниченно. Так, в патенте описана утилизация макулатуры из гладкой и блестящей бумаги (waste glassine), полученной из древесной целлюлозы и употребляемой для принтерной печати или получения бумажных изделий специального назначения, путем растворения в DMAA/LiCl с последующей регенерацией [18]. Растворение осуществляли в несколько стадий, начиная с активации макулатуры при нагревании с растворами перманганата калия и DMAA и последующего растворения в DMAA/LiCl при комнатной температуре в течение 15 ч, после чего суспензию нагревали и выдерживали при температуре 88 °С ~3 ч. Из образовавшегося прозрачного и стабильного раствора получали регенерированные волокна или пленки, которые имели хорошие механические характеристики.

Данное исследование преследует цель изучить возможность создания эффективного экологичного и экономичного метода растворения бумажной макулатуры различных видов в системе DMAA/LiCl и получения целлюлозных гидрогелей из растворов. Изучение влияния других факторов, а именно, вида макулатуры, температуры и способов растворения и регенерации из растворов для получения конечных продуктов является составной частью данного исследования. Большое внимание также уделено изучению физико-химических и морфологических свойств регенерированных из растворов образцов.

### **Экспериментальная часть**

*Материалы и использованные реагенты.* В качестве исследуемых материалов использовали бумажную макулатуру низкого и среднего качества: газетную бумагу МС-8В (Г) как без печати, так и с черно-

белой печатью, серую упаковочную бумагу и различные виды картона МС-6Б (К): мелованный белый трехслойный картон, белый двухслойный картон без покрытия, серый двухслойный картон, белый фильтровальный картон. В таблице 1 представлены символы и номера образцов макулатуры. Часть образцов была использована только с целью изучения возможности получения растворов и регенерации гидрогелей из растворов. Другая часть была подвергнута, кроме этого, детальному физико-химическому исследованию получаемых материалов.

Использовали безводный LiCl классификации ч.д.а. («Fluka», Германия), ДМАА, ч. («НеваРеактив», Россия), этанол, х.ч. («Вектон», Россия), дистиллированную воду двукратной перегонки. Другие реактивы также имели классификацию ч. или ч.д.а.

#### Методы растворения макулатуры и получения гидрогелей

**Предварительная обработка образцов макулатуры.** Важными этапами растворения целлюлозных образцов в растворителе ДМАА/LiCl являются предварительная обработка образцов и условия растворения, такие как состав растворителя и температура растворения. Образцы макулатуры измельчали и подвергали термообработке в горячей воде при перемешивании в течение 1–2 ч (рис. 1, слева) при массовом соотношении (жидкостном модуле) макулатура:вода 1 : 200, после чего воду отфильтровывали на воронке Бюхнера. Полученные волокнистые суспензии дополнительно измельчали с помощью стационарного гомогенизатора в течение 1 мин. После термообработки производили последовательную замену растворителей (активацию) путем промывания суспензии этанолом и ДМАА, после чего образец оставляли на ночь в ДМАА, а затем повторно промывали ДМАА (рис. 1, слева) и удаляли избыток ДМАА фильтрованием. Полученные волокнистые образцы (ВО) использовали для растворения.

Таблица 1. Образцы использованной бумажной макулатуры

Шифр	Исходные образцы	Вид и количество слоев
1 (К-5)	картон	белый фильтровальный
2 (К-3)		белый, 2 слоя
3 (К-2)		белый, 3 слоя, мелованный
4 (Г-4)	газетная бумага	серая
5 (Г-3)		серая, с печатью
6 (Г-5)		серая
7 (Г-6)	упаковочная бумага	серо-коричневая

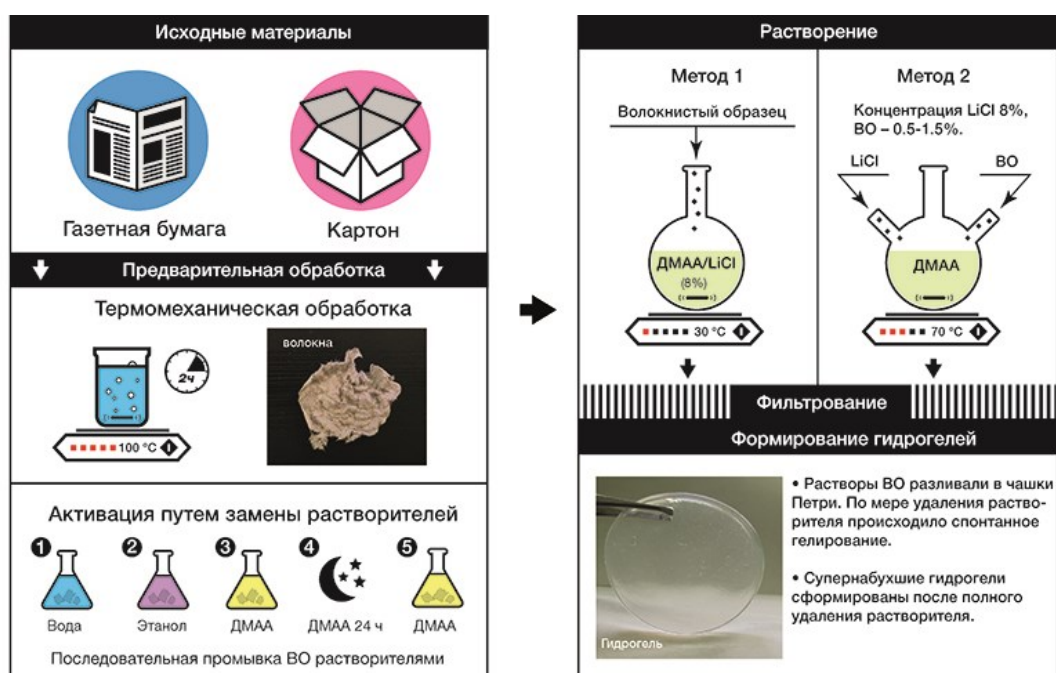


Рис. 1. Схематическое изображение процессов предварительной обработки бумажной макулатуры (слева) и получения гидрогелей (справа)

*Растворение волокнистых образцов и формование гидрогелей.* Растворение ВО проводили двумя методами (рис. 1, справа), адаптированными на основании основного метода, разработанного и описанного в публикации [17]:

**метод I:** в предварительно приготовленную растворяющую систему ДМАА/LiCl (с содержанием 8 масс.% LiCl в смеси) добавляли навеску ВО для достижения концентрации от 0.5 до 1.5 масс.% и проводили постоянное перемешивание при комнатной температуре (25 °С), растворение проходило в течение 3–4 ч;

**метод II:** в предварительно нагретый до 70 °С ДМАА последовательно добавляли навески ВО и LiCl до достижения содержания 8 масс.% LiCl и от 0.5 до 1.5 масс.% ВО в смеси и проводили растворение при постоянном перемешивании при той же температуре, растворение проходило в течение 1 ч.

Таким образом, методы отличались тем, что в первом из них волокнистые образцы помещали в заранее приготовленный растворитель и растворение проводили при комнатной температуре. Во втором методе растворение ВО и образование растворяющей системы происходило одновременно и при повышенной температуре. Растворение по первому методу проходило в более длительный период, чем по второму методу.

Регенерацию образцов из растворов и получение гидрогелей (ГГ) осуществляли в несколько этапов. Растворы ВО в ДМАА/LiCl разливали в чашки Петри и оставляли при комнатной температуре на 5-7 сут. Сосуды с растворами закрывали воздухопроницаемым покрытием для устранения возможности загрязнений. Как и в случае растворения целлюлозных образцов, по мере удаления растворителя происходило концентрирование растворов, увеличение их вязкости и образование новых дисперсных фаз в виде однородных гелей. Гели многократно промывали последовательно горячей и холодной дистиллированной водой до полного удаления растворителя, и таким образом молекулы растворителя замещались молекулами воды. В результате были сформированы супернабухшие ГГ, которые были стабильны при хранении в воде без изменения формы, размеров и прозрачности. Формирование ГГ происходило при атмосферных условиях, без изменения температуры и добавления осадителя или других соединений. Для сохранения ГГ в набухшем состоянии их хранили под слоем дистиллированной воды в закрытых сосудах. Для получения образцов в твердофазном состоянии их высушивали лиофильно на установке FreeZone 74000 Series (Labconco, США).

*Изучение свойств гидрогелей*

Растворимость образцов определяли гравиметрическим методом по разнице между исходной навеской образца и промытым и высушенным до постоянного веса остатком на фильтре, который получали после фильтрования растворов, используя уравнение [17]:

$$D, \% = \frac{W_1 - W_0}{W_1} \cdot 100,$$

где  $D$  – растворимость, масс.%,  $W_1$  – масса образца ВО для приготовления раствора, г,  $W_0$  – масса высушенного остатка на фильтре, г.

Равновесное содержание воды (PCB) рассчитывали по уравнению [19]:

$$PCB, \% = \frac{m_s - m_f}{m_f} \cdot 100,$$

где  $m_s$  – масса набухшего геля для лиофильной сушки, г,  $m_f$  – масса лиофильно-высушенного образца, г.

Пористость гидрогеля  $P(t)$ , т.е. объем, занимаемый порами, вычисляли по следующему уравнению [20]:

$$P(t), \% = 1 - \frac{m_f}{P \cdot L \cdot \rho} \cdot 100,$$

где  $m_f$  – масса лиофильно-высушенного образца, г;  $P$  – площадь поверхности гидрогеля, см<sup>2</sup>;  $L$  – толщина ГГ, см;  $\rho$  – плотность целлюлозы ( $\rho = 1.561$  г/см<sup>3</sup>).

*Физико-химическая характеристика исходных и регенерированных образцов методами широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШРР), ИК-Фурье спектроскопии (ИК-спектроскопия) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).* Надмолекулярную структуру образцов исследовали с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния (рентгеновской дифракции). Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния получали на дифрактометре с применением монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$  излучения ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ) в университете Хельсинки. Для детектирования использовали двумерную пластину MAR345 (Marresearch

GmbH, Германия). Измерения проводили в геометрии на пропускание. Степень кристалличности оценивали с помощью Amorphous fitting method [20], предусматривающего учет вклада аморфной составляющей в дифракционную картину, поперечные размеры кристаллитов – по формуле Шеррера [21].

Для характеристики функционального состава образцов использовали метод ИК-Фурье спектроскопии. Спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 88 (Германия). Регистрацию спектров гидрогелей проводили на отражение с использованием микроприставки ATR НПВО.

Микроскопические характеристики поверхности исследуемых образцов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55VP (ZEISS, Германия). Визуализацию образцов замороженных гидрогелей осуществляли с помощью криоприставки PP2000 (Quorum, Великобритания). Образцы быстро охлаждали в жидком азоте, затем раскаливали в вакууме, после чего проводили напыление платиной при температуре  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в вакуумной установке катодного распыления Q150T ES (Quorum, Великобритания). Съемку проводили при температуре  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Одновременно со съемкой для определения элементного состава образцов проводили энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ (ЭДРА) с помощью системы микроанализа INKA Energy с детектором X-Max 80 (Jeol Ltd. Oxford Instr., Германия), интегрированной в сканирующий электронный микроскоп. Особенностью метода является то, что полученные значения содержания элементов являются усредненными, поскольку анализируется не весь образец целиком, а выбранные части, т.е. результаты не являются общими для образца в целом. Тем не менее полученные данные дают представление об изменении элементного состава исходных образцов при различных воздействиях.

Цифровые фотографии образцов получали с помощью фотокамеры Nikon D3400 (Таиланд). Съемку проводили при нормальном освещении.

### **Обсуждение результатов**

*Характеристика исходных образцов, растворов волокнистых образцов в ДМАА/LiCl и гидрогелей.* Согласно результатам ЭДРА, представленным в таблице 2, исходные образцы картона и газеты (без печати), несмотря на количественные различия, содержат углерод, водород и кислород, причем их количество в среднем близко количеству этих элементов в образцах растительной целлюлозы. Различия наблюдаются в содержании неорганических элементов. Так, в образце газетной бумаги присутствует Са в количестве 4.65 вес.%, количество всех неорганических элементов в сумме составляет 5.17 вес.%. Содержание неорганических элементов в картоне выше, чем в бумаге. Так, Са присутствует в количестве 4.02 вес.%, Na – в количестве 2.36 вес.%, азот – в количестве 1.50 вес.%. Общее количество неорганических элементов составляет 9.42 вес.%. Неорганические элементы, присутствующие в образцах, входят в составе красителей и вспомогательных материалов, используемых при изготовлении и печати газет и картона.

В таблице 3 представлены растворимость ВО макулатуры в ДМАА/LiCl и характеристика полученных гидрогелей. Растворимость образцов составляет от 21 до 100 масс.%. Наименее растворим образец газетной бумаги, растворение которого проводили без предварительного размола при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  по методу I (Г-4), наибольшую растворимость имеет образец фильтровального картона (К-5) (растворение с предварительным размолотом по методу I). Порошковые целлюлозы растительного происхождения, представленные в таблице для сравнения, имеют такую же высокую растворимость. Растворение ВО в ДМАА/LiCl зависит от ряда факторов, в основном от размола образцов при предварительной обработке и метода растворения. Так, после размола растворимость образцов бумаги повышается в два раза до 42% (Г-6). То же наблюдается для образца картона, который растворяли после дополнительного размола при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  по методу I (К-5). Отметим, что все виды картона растворяются в большей степени, чем образцы бумаги, что, по-видимому, связано с их различной поверхностной и внутренней структурой. Так, структура фильтровального картона, имеющего наибольшую (100 вес.%) растворимость, отличается рыхлостью и, соответственно, хорошей проницаемостью. Образцы многослойного картона (К-2 и К-3), особенно мелованные, т.е. обработанные пигментом мелом  $\text{CaCO}_3$ , имеющие проклеенные слои и отличающиеся повышенными показателями жесткости и плотности, имеют мелкопористую структуру и более низкую проницаемость [22]. Поэтому растворимость этих образцов ниже, чем фильтровального картона (50–55%, растворение по методу II). Метод растворения также оказывает влияние на растворимость. Как было указано выше, методы растворения отличались температурой процесса и порядком введения реагентов. Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что, в целом, метод I, несмотря на большую длительность процесса, оказывается более эффективным для растворения ВО макулатуры. Таким образом, разработанные ранее методы получения гидрогелей из растворов целлюлоз были адаптированы к особенностям макулатурной массы, что позволило применить этот метод для растворения волокнистых образцов бумажной макулатуры.

Следует отметить, что итоговая концентрация полученных растворов после удаления нерастворившегося остатка находится в пределах 0.3–1.0 масс.%, что существенно меньше, чем при растворении растительных целлюлоз, растворимость которых достигала 99.5 масс.% (табл. 3). Растворы волокнистых образцов газетной бумаги и картона в ДМАА/LiCl отличаются как по прозрачности, так и по цветности. Соответственно, ГГ, полученные из растворов, отличаются по этим же показателям (рис. 2 электронного приложения). Цвет и прозрачность растворов и ГГ находятся в достаточно широком диапазоне – от бесцветного и прозрачного до темно-зеленого и коричневого опалесцирующего. Зеленую окраску, по-видимому, придает краситель в смеси с сажой, которые добавляют для углубления цвета при печати газет. Желтую и светло-коричневую окраску, вероятно, определяет остаточный лигнин в образцах. В целом, полученные данные показывают, что цвет ГГ зависит как от вида исходного сырья, так и от пигментов, красителей и других компонентов, в том числе нецеллюлозных, применяемых при изготовлении бумаги и картона.

Важными показателями функциональных гидрогелей являются водоудерживающая способность и пористость. Равновесное содержание воды в гидрогелях, полученных из ВО газеты, составляет 1435 и 3717 масс.%, РСВ в ГГ, полученных из растворов ВО картона, от 1646 до 4574 масс.% (табл. 3). Полученные значения РСВ ВО макулатуры отличаются от аналогичных значений для гидрогелей хлопковой, лиственной и льняной порошковых целлюлоз (табл. 3). Часть ГГ имеет значения РСВ ниже, а ГГ двух из исследованных образцов ВО макулатуры (К-4 и Г-4) – выше, чем для растительных целлюлоз. Пористость гидрогелей, полученных из макулатурного сырья, составляет от 96.3 до 98.9%, что находится в пределах значений пористости для ГГ растительных целлюлоз [23]. Результаты определения РСВ в гидрогелях свидетельствуют о том, что гидрогели являются супернабухшими системами с высокой пористостью.

Изучение растворимости волокнистых образцов макулатуры в ДМАА-LiCl и характеристик гидрогелей, полученных из растворов, позволяет сделать следующие выводы.

1. Наиболее эффективным способом растворения является метод I. Несмотря на большую продолжительность процесса, проведение растворения при температуре 25 °С позволяет исключить затраты на нагрев реакционной смеси.

2. Предварительный размол макулатуры на стадии предобработки в жидкой фазе способствует лучшему растворению всех видов бумажной макулатуры и более полному удалению вспомогательных веществ из бумаги или картона.

Таблица 2. Элементный состав бумажной макулатуры и лиофильно-высушенных гидрогелей, вес. %

Образец	C	O	H*	N	S	Na	Ca	Cl	Si	Mg	Неорганические элементы
<b>Газетная бумага</b>											
Исходный	52.97	35.88	5.98	0.00	0.31	0.03	4.65	0.16	0.01	0.01	5.17
ЛФГ	52.09	38.03	6.80	0.00	0.31	0.13	0.33	1.97	0.22	0.12	3.08
<b>Картон</b>											
Исходный	50.45	34.73	5.40	1.50	0.39	2.36	4.02	0.43	0.71	0.01	9.42
ЛФГ	50.97	36.86	5.43	0.81	0.30	0.78	2.02	1.74	0.65	0.44	6.74

\*Концентрация водорода рассчитана, исходя из состава остальных компонентов.

Таблица 3. Растворимость ВО макулатуры в ДМАА/LiCl и характеристика полученных гидрогелей

Шифр	Т, °С и метод растворения	Размол	Растворимость, D, %	Характеристика гидрогелей	
				PCB, %	Пористость, P <sub>i</sub> , %
К-2	70 (II)	нет	–	–	96.26±0.05
К-3	70 (II)	да	50±5	2913±25	98.26±0.11
К-4	70 (II)	да	55±5	4574±18	–
К-5	25 (I)	да	100±2	1646±15	–
Г-3	25 (I)	нет	–	–	–
Г-4	25 (I)	нет	21±4	3717±21	98.87±0.28
Г-5	70 (II)	нет	25±6	1435±20	97.08±0.32
Г-6	25 (I)	да	42±5	–	–
ГГ <sub>х.ц.</sub> *	–	–	98.4±0.8	2000±31	86.8±0.1
ГГ <sub>л.ц.</sub> *	–	–	99.5±0.5	2500±38	98.9±0.2
ГГ <sub>д.ц.</sub> *	–	–	99.8±0.2	2800±35	97.4±0.1

\*ГГ<sub>х.ц.</sub>, ГГ<sub>л.ц.</sub> и ГГ<sub>д.ц.</sub> – гидрогели хлопковой, льняной и древесной порошковых целлюлоз [26] представлены для сравнения.

3. Растворимость образцов ВО в растворителе в оптимальных условиях достигает 42 и 55 масс.% для ВО газеты и картона соответственно.

4. Высокие величины РВС и пористости полученных гидрогелей свидетельствуют о том, что гидрогели являются супернабухшими системами с высокой пористостью.

*Идентификация структуры и кристалличность исходных образцов и гидрогелей.* Для идентификации структуры исходных образцов макулатуры и изучения ее изменений при растворении и получении гидрогелей использовали газетную бумагу Г-5 и картон К-3 (табл. 2). Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (КИРР) представлены на рисунке 2. Положение дифракционных максимумов определяется направлениями кристаллографической ячейки целлюлозы и указано далее в квадратных скобках. КИРР образца бумаги содержит 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  $2\theta \sim 14.8^\circ$  [1-10] и  $\sim 16.5^\circ$  [110] четко разделены, образуя два не перекрывающихся рефлекса (рис. 2а). На КИРР образца картона при сохранении общей картины рассеяния и положения основных рефлексов в области углов  $2\theta \sim 22.9^\circ$  и  $\sim 34.9^\circ$  имеются различия в области дифракционного максимума  $2\theta \sim 16.5^\circ$ , который является суперпозицией двух рефлексов, аналогичных тем, которые имеются на КИРР бумаги. Кроме того, присутствует рефлекс средней интенсивности в области  $29.0^\circ$ , который свидетельствует о наличии кристаллических примесей, по-видимому, нецеллюлозного характера в образце (рис. 2б). Степень кристалличности исходного образца картона составляет 33.2%, газеты – 22.6%. Столь низкие значения кристалличности связаны с методом расчета (Amorphous fitting method) [20]. При использовании для расчета широко применяемого метода Сегала [24], лишь частично учитывающего вклад аморфной части в дифракционную картину, значения кристалличности существенно выше. Так, кристалличность газетной бумаги при расчете по методу Сегала составляет 50%, картона – 65%. Поперечные размеры (ширина) кристаллитов картона и бумаги составляют соответственно  $52 \text{ \AA}$  [110] и  $41 \text{ \AA}$  [110].

Рентгенографическое исследование изменений кристалличности исходных образцов при образовании гидрогелей и их последующем высушивании на примере образца картона иллюстрируется на рисунке 3. Кривая интенсивности рентгеновского рассеяния набухшего гидрогеля в диапазоне  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $45^\circ$  не содержит рефлексов кристаллической целлюлозной решетки, поэтому оценить кристаллические параметры целлюлозы в ГГ невозможно (рис. 3б). Аналогичные результаты были получены нами и для ГГ бумаги, при этом впервые подобные результаты были нами зафиксированы при исследовании гидрогелей лиственной и льняной лигноцеллюлоз, полученных при растворении в ДМААLiCl и регенерации из растворов [17].

Лиофильная сушка приводит к изменению кристаллографической структуры целлюлозы в гидрогеле. На КИРР лиофильно-высушенного образца (рис. 3в) наиболее интенсивным рефлексом является пик в области  $2\theta \sim 20.0^\circ$  [110], однако рефлекс в области  $2\theta \sim 21.0^\circ$  [020], характерный для структуры целлюлоз, регенерированных из растворов, не проявляется, по-видимому из-за перекрывания рефлексов [110] и [020]. Рефлекс по направлению [1-10] сдвигается в область более низких углов и находится при  $2\theta \sim 12.5^\circ$ . Рефлекс в области  $\sim 35.0^\circ$  сохраняется и отсутствует рефлекс в области  $\sim 29.0^\circ$ . Положение рефлексов и их интенсивность в целом соответствуют структурной модификации целлюлозы II, что также совпадает со структурными параметрами ЛФГ, регенерированных из растворов волокон растительной целлюлозы в ДМАА/LiCl [20] и целлюлозных образцов, полученных мерсеризацией природной целлюлозы или путем ее растворения в различных растворителях [25]. Кристалличность ЛФГ картона составляет 26.2% [110], ЛФГ газеты – 22.1% (Amorphous fitting method). Существенно также, что кристалличность лиофильно-высушенных образцов ниже кристалличности исходных бумаги и картона.

Поперечные размеры (ширина) кристаллитов составляют  $32 \text{ \AA}$  [110] и  $24 \text{ \AA}$  [110] для ЛФГ картона и газеты соответственно, что существенно ( $\sim$  на 40%) меньше, чем исходных образцов. Отметим при этом, что достаточно надежное определение размеров кристаллитов, несмотря на перекрывание рефлексов [110] и [020], было возможно для образца ЛФГ бумаги, для аналогичного образца картона размер кристаллитов недостаточно точен ввиду слияния указанных рефлексов и невозможности их надежной деконволюции (рис. 3в). Аналогичный результат был получен при обработке целлюлозы различными растворителями (ацетон в смеси с водой, ТГФ, HCl). После обработки целлюлозы смесями ацетона с водой при различных соотношениях компонентов уменьшение размеров кристаллитов происходило на 8%, а при обработке другими рас-



творителями уменьшение было существенно больше [26]. В работе [27] при предобработке волокон древесной целлюлозы с размером кристаллитов 4.2 нм ионной жидкостью тетрабутилфосфония ацетат ( $[\text{P}4444][\text{OAc}]$ ), а также при растворении в ней наблюдалось небольшое уменьшение размеров кристаллитов регенерированных образцов при предобработке (до 3.7 нм) и значительное (до 2.4 нм) при растворении и регенерации из растворов. Аналогичные результаты были получены в работе [28] при изучении процесса разделения фаз при растворении биополимеров – МКЦ, Avicell PH 101 и  $\alpha$ -целлюлозы – в двух ионных жидкостях – 1-бутил-3-метилимидазолий ацетате ( $[\text{Bmim}][\text{OAc}]$ ) и в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате ( $[\text{Emim}][\text{OAc}]$ ) – и регенерации из растворов в виде пленок. Авторы установили, что при трансформации целлюлозы I в целлюлозу II в результате растворения при различных температурах и регенерации с использованием воды в качестве антирастворителя, помимо уменьшения кристалличности исходных образцов, во всех случаях происходит уменьшение размеров кристаллитов от 4.0 нм в исходных образцах до 2.0 нм в регенерированных пленках вплоть до получения почти полностью аморфизованных образцов. Таким образом, полученные нами результаты уменьшения размеров кристаллитов ГГ, регенерированных из растворов ВО макулатуры, практически совпадают с описанными в литературе. Сам феномен доказывает перестройку кристаллов целлюлозы (целлюлозы I) и их рекристаллизации в другую форму (целлюлозу II) и объясняется, по-видимому, разными причинами, самыми важными из которых являются разрушение части крупных кристаллитов (или их полное разрушение вплоть до аморфизации) и, как следствие, увеличение доли мелких [29], а также деструкция целлюлозных цепей в растворе, приводящая к уменьшению их размеров и большей подвижности. Последнее важно для перегруппировки цепей, которые были расположены параллельно друг другу и имели одинаковое направление в целлюлозе I, для изменения направления части цепей в антипараллельном направлении в целлюлозе II (рис. 3 электронного приложения) [30].

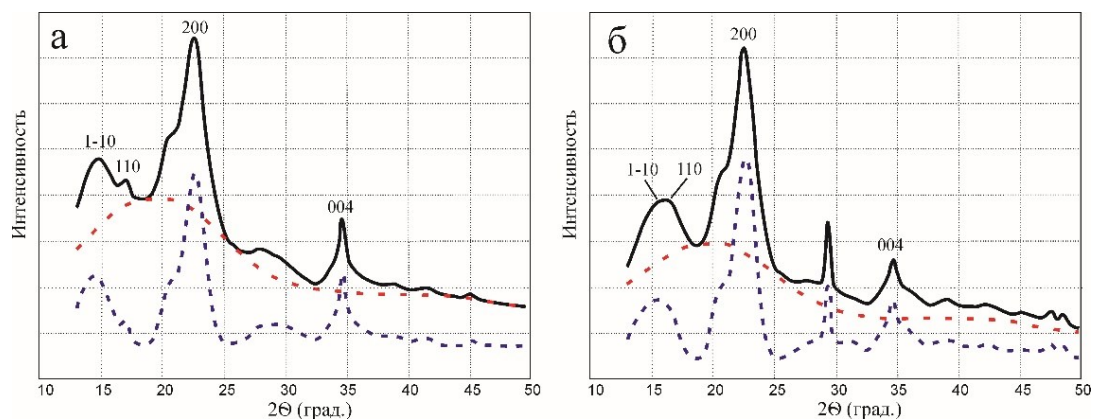


Рис. 2. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния исходных образцов и их деконволюция, *a* – газетная бумага Г-5, *б* – картон К-3. Черные – экспериментальные КИРР, синие – рефлексы кристаллической дифракции, красные – аморфное рассеяние. Цифры у рефлексов соответствуют направлениям кристаллографической ячейки целлюлозы

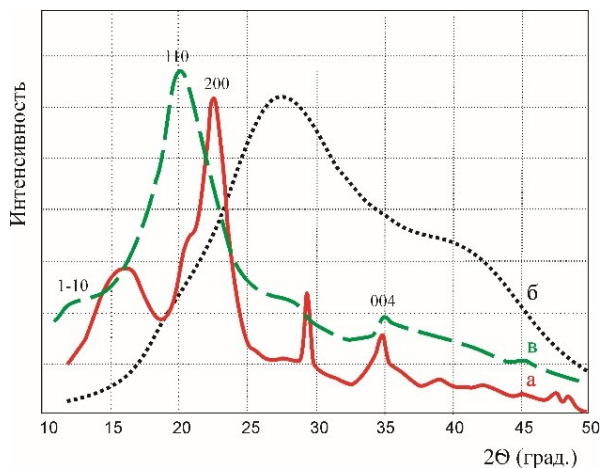


Рис. 3. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния: *a* – исходного картона, *б* – набухшего ГГ, полученного из раствора ВО картона в ДМАА/LiCl, *в* – лиофильно-высушенного гидрогеля ВО картона

Обращают на себя внимание некоторые отличия рентгеновских дифрактограмм от таковых для многих описанных целлюлозных образцов со структурой целлюлозы II. В большинстве случаев соотношение интенсивности рефлексов  $[110]/[020] \leq 1$ , т.е. интенсивность рефлекса  $[020]$  выше или равна интенсивности рефлекса  $[110]$ . В нашем случае рефлексы перекрываются. Имеется ряд публикаций с подобными результатами. Так, дифрактограммы, аналогичные тем, которые представлены выше, были получены для волокон Lyocell, подвергнутых гидролизу в  $\text{HCOOH}/\text{HCl}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 8 ч [31]. Отметим при этом, что исходный материал (волокна Lyocell) изначально имел структуру целлюлозы II. При исследовании структурных изменений МКЦ «Авицел», имеющей высокую кристалличность и структуру целлюлозы I, и холоцеллюлозы бамбука, не содержащей лигнина, под действием ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида ( $[\text{C4min}]\text{Cl}$ ) были также получены результаты, близкие к представленным нами [32]. Для обеих целлюлоз появление интенсивного рефлекса в области  $2\theta \sim 20.5^\circ$  авторы связывают с трансформацией целлюлозы I в целлюлозу II. В случае высококристаллической МКЦ интенсивность этого рефлекса превышала интенсивность рефлекса  $2\theta \sim 22.5^\circ$ . Кроме того, не наблюдали появления рефлекса  $2\theta \sim 12.5^\circ$ , что определяется не только трансформацией структуры целлюлозы I в целлюлозу II, но также и удалением части аморфной составляющей. Однако в случае холоцеллюлозы был отмечен сдвиг всех трех основных рефлексов в сторону более низких  $2\theta$  и образования новых с  $2\theta \sim 12.5^\circ$  и  $20.5^\circ$ , относящихся к направлениям  $[1-10]$  и  $[020]$  в структуре целлюлозы II.

Таким образом, структурные изменения в обоих образцах при растворении, последующей регенерации, формировании супернабухших гидрогелей и лиофильного высушивания проходят в несколько этапов: от структуры целлюлозы I (исходный образец) к полностью структурно неупорядоченному образцу (раствор) до гидрогеля и частично упорядоченного образца (лиофильное высушивание ГГ) со структурой целлюлозы II (рис. 4 электронного приложения).

*Морфология поверхности исходных образцов и лиофильно-высушенных ГГ.* Морфология поверхности и микроархитектура исходных образцов и лиофильно-высушенных ГГ были исследованы с помощью СЭМ. На рисунке 4 показаны изображения поверхности исходных образцов и ЛФГ, полученных из растворов после регенерации. Поверхность образца исходной газеты имеет неплотно упакованную структуру с частичной ориентацией волокон, расположенных не только на поверхности, но и в приповерхностных слоях (рис. 4а). При большем увеличении на поверхности волокон различимы элементы фибриллярной структуры. Диаметр волокон находится в пределах 17–60 мкм, видны отдельные волокна с элементами пористой структуры, причем поры являются сквозными и их размеры находятся в пределах от 1 до 15 мкм. Отметим, что значительная часть волокон в приповерхностном слое образует сплошные массивные образования, не разделенные на отдельные волокна, что делает невозможным их количественную оценку. Поверхность ЛФГ (рис. 4б, образец Г-4) имеет полностью разупорядоченную структуру, однако хорошо развитая пористая система со сквозными порами, размер которых существенно меньше размеров пор в исходном образце, отчетливо проявляется. Размер пор в ЛФГ находится в пределах от 250 до 450 нм.

Поверхность образца исходного картона имеет менее упакованную структуру, чем поверхность газеты, и при большем увеличении проявляется волокнистое строение у части структурных элементов, большинство которых расположено без ориентации. Они выглядят рыхлыми и более эластичными по сравнению со структурными элементами газеты, часть из них изогнута или свернута (рис. 4в). Диаметр волокон находится в пределах от 10 до 25 мкм, однако имеются отдельные волокна с диаметром до 100 мкм (на переднем плане). На поверхности волокон и в приповерхностных слоях элементы пористой структуры встречаются очень редко, при этом размеры пор находятся в пределах от 1 до 2 мкм. Поверхность ЛФГ (рис. 4г, образец К-4), как и в случае высушенного ГГ, полученного из ВО газеты, имеет полностью разупорядоченную структуру. В результате образования ГГ и его высушивания образуется большое количество сквозных пор, пронизывающих весь объем образца и существенно различающихся по размерам. Размеры самых маленьких пор 30–40 нм, размеры самых крупных доходят до 4 мкм. Из представленных результатов следует, что размеры пор ЛФГ ВО газеты (250–450 нм) в основном меньше размеров пор ЛФГ картона (30–4000 нм). Таким образом, получение гидрогелей способствовало образованию системы сквозных пор разного размера в лиофильно-высушенных образцах. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что полученные образцы ГГ и ЛФГ будут обладать высокими сорбционными свойствами, и это предопределяет возможность их использования в качестве адсорбентов и активных матриц.

Анализ элементного состава ЛФГ с помощью ЭДРА (табл. 2) показывает, что содержание углерода при переходе от исходной макулатуры к ЛФГ в обоих образцах находятся в тех же пределах, что и исходных образцах. Количество неорганических элементов в ЛФГ обоих образцов существенно уменьшается. ЛФГ суммарно содержат 3.08 вес.% и 6.74 вес.% неорганических элементов в ЛФГ, полученных из ВО газеты и картона соответственно. Указанные результаты показывают, что при растворении макулатурной бумаги и картона, формировании гидрогелей и их высушивании получены образцы по химическому составу в целом соответствующие целлюлозе, содержащей небольшое количество неорганических примесей, но их количество существенно меньше, чем в исходных образцах. Таким образом, лиофильно-высушенные гидрогели являются химически более «чистыми», чем исходные образцы бумажной макулатуры.

*Функциональный состав исходных образцов и лиофильно-высушенных гидрогелей.* ИК-Фурье спектроскопию использовали для характеристики функционального состава и химической «чистоты» исходных образцов и гидрогелей Г-3 и К-2 (рис. 5). ИК-спектры исходных образцов свидетельствуют о высоком содержании целлюлозы и наличии полос поглощения, характерных для целлюлозы I. Полосы поглощения в спектрах и их соответствие функциональным группам (в скобках) приводятся ниже на примере исходного образца макулатуры картона и ГГ, регенерированного из раствора картона (рис. 5, спектры в и г соответственно), согласно работам [33, 34]:  $\sim 1005$   $\nu(\text{C-H})$ ,  $\sim 1035$   $\nu(\text{C-O})$ ,  $\sim 1050$   $\nu(\text{C-OH})$ ,  $\sim 1104$   $\nu(\text{C-O-C})$ ,  $\sim 1180$   $\nu(\text{C-C})$ ,  $\sim 1235$   $\delta(\text{C-OH}, \text{C-C}, \text{C-O} \text{ и } \text{C=O} \text{ в лигнине})$ ,  $\sim 1262$   $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\sim 1317$   $\delta(\text{C-H})$ ,  $\sim 1365$   $\delta(\text{C-H})$ , дублет  $\sim 1425$   $\delta(\text{C-H})$  и  $\sim 1450$   $\delta(\text{C-H})$ ,  $\sim 1645$  (адсорбированная вода),  $\sim 1735$   $\nu(\text{C=O})$ , дублет  $\sim 2853$   $\nu(\text{CH}_2)$  и  $\sim 2916$   $\nu(\text{C-H})$ ,  $\sim 3335$   $\nu(\text{OH})$ . Исходные образцы содержат также лигнин и гемицеллюлозу, однако соответствующие полосы в ИК-спектрах  $\sim 1235$   $\delta(\text{C-OH}, \text{C-C}, \text{C-O} \text{ и } \text{C=O} \text{ в лигнине})$  слабо выражены. В спектре образца ГГ, регенерированного из раствора в ДМАА/LiCl, имеется как сходство, так и отличия от спектра исходного образца. Четкое разрешение полос поглощения, особенно в диапазоне  $600\text{--}1800$   $\text{cm}^{-1}$ , позволяет без конволюции идентифицировать полосы поглощения. В спектре ГГ имеются следующие полосы поглощения:  $\sim 1043$   $\nu(\text{C-OH})$  (смещение по сравнению со спектром исходного образца),  $\sim 1105$   $\text{cm}^{-1}$ , полоса  $1634$   $\text{cm}^{-1}$  (смещение в сторону более низких частот и более низкая интенсивность), более четко проявляется полоса поглощения в области  $1180$   $\text{cm}^{-1}$ , существенно уменьшаются полосы  $1235$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1262$   $\text{cm}^{-1}$  и  $1317$   $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует об удалении части лигнина и гемицеллюлоз, существенно возрастает интенсивность полосы  $1371$   $\text{cm}^{-1}$ , а дублет из двух полос  $\sim 1425$  и  $\sim 1450$   $\text{cm}^{-1}$  в спектре исходного образца трансформируется в полосу  $1453$   $\text{cm}^{-1}$ . Заметно значительное увеличение интенсивности полосы  $1747$   $\text{cm}^{-1}$ , которая в спектре целлюлозы I обычно находится в области  $\sim 1730\text{--}1740$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})$ , что, по-видимому, свидетельствует о дополнительном окислении с образованием карбоксильных групп при растворении и регенерации ГГ. Отметим, что в спектре ГГ, полученного из раствора газетной бумаги (рис. 5, спектр б), образование этих групп не выявлено.

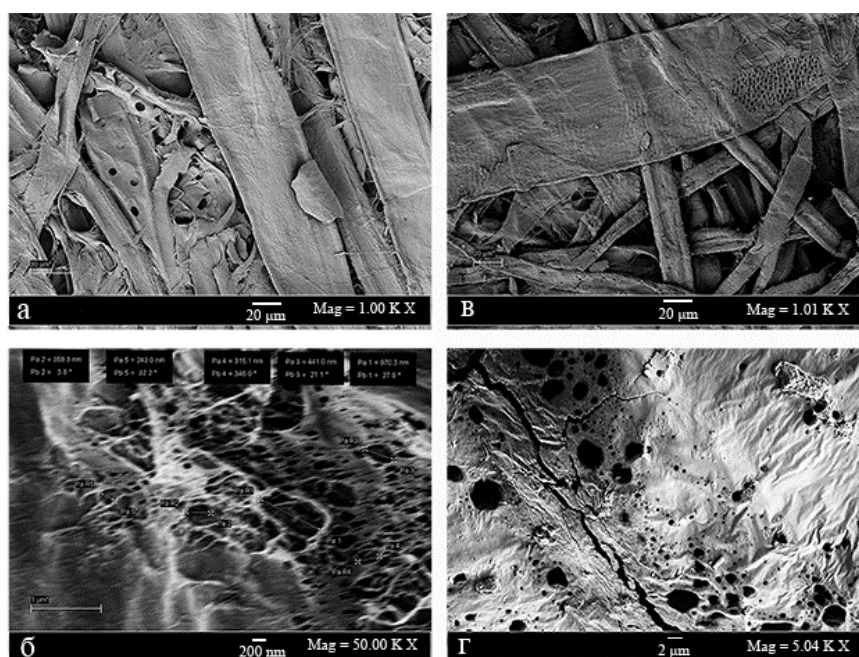


Рис. 4. СЭМ фотографии бумаги: (а) исходного образца, (б) лиофильно-высушенного гидрогеля; и картона: (в) исходного образца, (г) лиофильно-высушенного гидрогеля

В области 2800–3600 см<sup>-1</sup> наблюдается меньше изменений в спектрах ГГ по сравнению с областью 600–1800 см<sup>-1</sup>. Дублет ~ 2853 ν(CH<sub>2</sub>) и ~ 2916 см<sup>-1</sup> в исходном образце претерпевает превращение в одну полосу с максимумом 2892 см<sup>-1</sup>. Форма полосы поглощения ОН-групп также изменяется, заметно небольшое ее расширение, что свидетельствует о разупорядочивании структуры в регенерированных образцах. Аналогичные данные были получены и при сравнении спектров исходного образца макулатуры бумаги и ГГ, регенерированного из раствора ВО бумаги. Изменения, наблюдаемые в спектре ГГ, согласуются с результатами, описанными в опубликованных работах [31, 33–35]. Так, в работе [35] при анализе ИК-спектров наночастиц целлюлозы II, выделенных после растворения хлопковой целлюлозы в растворе 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида, было показано, что подобные сдвиги полос поглощения в спектрах наночастиц объясняются трансформацией структуры исходной целлюлозы I в структуру целлюлозы II. Таким образом, полученные с помощью ИК-спектроскопии результаты показывают, что ГГ являются образцами целлюлозы II, а исчезновение некоторых полос поглощения, относящихся к присутствию лигнина и гемицеллюлоз в исходных образцах, свидетельствует о том, что ГГ имеют более высокую химическую «чистоту» и более четкое разрешение полос поглощения в диапазоне 600–1800 см<sup>-1</sup>, чем исходные образцы.

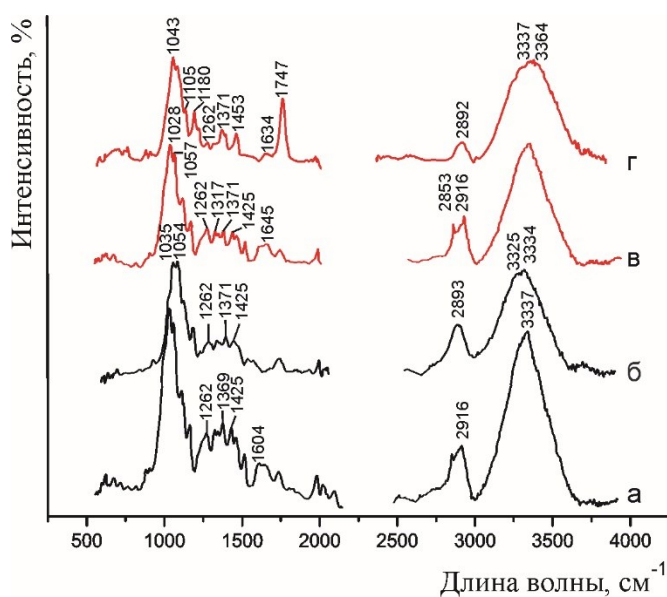


Рис. 5. ИК-Фурье спектры газетной бумаги (а) и картона (б) и гидрогелей, сформованных из растворов Г-3 (б) и К-2 (е) соответственно

### Заключение

1. Впервые разработан эффективный и экономичный метод получения гидрогелей из макулатуры бумаги и картона.
2. Изучено растворение образцов макулатуры в растворяющей системе ДМАА/LiCl и разработаны условия регенерации образцов из растворов и получения гидрогелей.
3. Впервые получены стабильные гидрогели из растворов макулатуры, которые имеют высокое равновесное содержание воды (более 4000%) и пористую структуру (пористость до 98.9%).
4. Методом широкоугольного рентгеновского рассеяния показано, что кристаллографическая структура исходных образцов макулатуры соответствует целлюлозной модификации I. Надмолекулярная структура лиофильно-высушенных гидрогелей соответствует кристаллографической ячейке целлюлозы II.
5. Согласно ИК-Фурье спектроскопии, функциональный состав лиофильно-высушенных гидрогелей соответствует целлюлозе II, а элементный состав, согласно ЭДРА, – целлюлозе, содержащей небольшое количество неорганических примесей.
6. Лиофильно-высушенные гидрогели имеют систему сквозных пор разного размера, что предопределяет возможность их использования в качестве эффективных адсорбентов и активных матриц.

Авторы выражают благодарность Sh. Karim Saurov (Университет Хельсинки, Финляндия) за регистрацию рентгеновских дифрактограмм, к.х.н., с.н.с. Н.Н. Сапрыкиной (ИВС РАН, Санкт-Петербург) за съемку и первичный анализ образцов с помощью СЭМ и ЭДРА и н.с. Е.Н. Власовой (ИВС РАН, Санкт-Петербург) за регистрацию ИК-спектров.

**Список литературы**

1. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. Доклад НИУ ВШЭ. М.: Центр развития, 2018. 87 с.
2. Ünlü C.H. Carboxymethylcellulose from recycled newspaper in aqueous medium // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 97. N1. P. 159. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.039.
3. Hospodarova V., Stevulova N., Briancin J., Kostelanska K. Investigation of waste paper cellulosic fibers utilization into cement based building materials // *Buildings.* 2018. Vol. 8. N43. P. 1. DOI: 10.3390/buildings8030043.
4. Pang S.C., Chin S.F., Yih V. Conversion of cellulosic waste materials into nanostructured ceramics and nanocomposites // *Adv. Mat. Lett.* 2011. Vol. 2. N2. P. 118. DOI: 10.5185/amlett.2011.1203.
5. Campano C., Miranda R., Merayo N., Negro C., Blanco A. Direct production of cellulose nanocrystals from old newspapers and recycled newsprints // *Carbohydr. Polym.* 2017. Vol. 173. P. 489. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.05.073.
6. Tang Y., Shen X., Zhang J., Guo D., Kong F., Zhang N. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 125. P. 360. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.063.
7. Daniai W.H., Majid Z.A., Muhiid M.N.M., Triwahyono S., Bakar M.B., Ramli Z. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 118. P. 165. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.072.
8. Nguyen S.T., Feng J., Kai Ng Sh., Wong J.P.W., Tan V.B.C., Duong H. M. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels // *Colloids and Surfaces, Ser. A.* 2014. Vol. 445. P. 128. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.015.
9. Duong H.M., Le D.Kh., Thai Q.B., Luu Th.Ph., Do N.H. Advanced thermal properties of carbon-based aerogels // *Thermal behaviour and applications of carbon-based nanomaterials.* Amsterdam: Elsevier, 2020. Pp. 221–269. DOI: 10.1016/b978-0-12-817682-5.00009-x.
10. Cellulose aerogels from recycled waste: Reports. Climate technology centre & network. National University of Singapore, 2015.
11. Jin C., Han S., Li J., Sun Q. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for adsorbents // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 123. N5. P. 150. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.056.
12. Fan P., Yuan Y., Ren J., Yuan B., He Q. et al. Facile and green fabrication of cellulose based aerogels for lampblack filtration from waste newspaper // *Carbohydr. Polym.* 2017. Vol. 162. P. 108. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.015.
13. Feng J.D., Nguyen S.T., Duong H.M. Recycled paper cellulose aerogel synthesis and water absorption properties // *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 936. P. 938. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.936.938.
14. Zhang Sh., Zhang F., Jin L., Liu B., Mao Y., Ya L.J. Preparation of spherical nanocellulose from waste paper by aqueous NaOH/thiourea // *Cellulose.* 2019. Vol. 26. P. 5177. DOI: 10.1007/s10570-019-02434-9.
15. Fridrihsone V., Zoldners J., Skute M., Grinfelds U., Filipova I., et al. Dissolution of Various Cellulosic Materials and Effect of Regenerated Cellulose on Mechanical Properties of Paper // *Key Eng. Mater.* 2019. Vol. 800. P. 138. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.800.138.
16. Kotelnikova N.E., Bykhovtsova Yu.V., Mikhailidi A.M., Saprykina N.N. Comparative Study of Powder Cellulose in DMAA–LiCl Dissolution Methods and Chemical Properties of the Samples Regenerated from Solutions // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* 2015. Vol. 41. N7. P. 700. DOI: 10.1134/s1068162015070067.
17. Kotelnikova N.E., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V. Preparation of cellulose hydrogels via self-assembly in DMAc/LiCl solutions and study of their properties // *Polymer Science, Ser. A.* 2017. Vol. 59. N1. P. 76. DOI: 10.1134/s0965545x17010084.
18. Patent 101649574B (CN). Method for recycling waste glassine / Sh. Fu, R. Wang, W. Zhang, Ch. Liang. – 2010.
19. Мартакова Ю.В. Гидрогели на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2018. 153 с.
20. Karim Saurov Sh., Mikhailidi A., Svedstrom K., Kotelnikova N. Comparative study of powder celluloses and cellulose hydrogels with a WAXS method. An impact of measurement technique and computation on interpreting results // *Cellulose Chem. Technol.* 2019. Vol. 53. N9–10. P. 885. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.86.
21. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse.* Berlin, 1918. Pp. 98–100.
22. Варепо Л.Г. Исследование структуры бумаги и картона // *Фундаментальные исследования.* 2007. №12-2. С. 279.
23. Mikhailidi A., Karim Saurov Sh., Andersson S., Kotelnikova N. Lignocellulose fibers elaborating super-swollen three-dimensional cellulose hydrogels from solution in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride // *TAPPI J.* 2018. Vol. 17. N2. P. 81. DOI: 10.32964/tj17.02.81.
24. 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 // *Text. Res. J.* 1959. Vol. 29. N10. P. 786. DOI: 10.1177/004051755902901003.
25. Mansikkamäki P., Lahtinen M., Rissanen K. Structural Changes of Cellulose Crystallites Induced by Mercerisation in Different Solvent Systems // *Cellulose.* 2005. Vol. 12. P. 233. DOI: 10.1007/s10570-004-3132-1.
26. Awadel-Karim S., Nazhad M. M., Paszner L. Factors Affecting Crystalline Structure of Cellulose during Solvent Purification Treatment // *Holzforschung.* 1999. Vol. 53. N1. P. 1. DOI: 10.1515/hf.1999.001.

27. del Cerro D.R., Koso T.V., Kakko T., King A.W.T., Kilpeläinen I. Crystallinity reduction and enhancement in the chemical reactivity of cellulose by non-dissolving pre-treatment with tetrabutylphosphonium acetate // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 5545. DOI: 10.1007/s10570-020-03044-6.
28. Wittmar A.S.M., Koch D., Prymak O., Ulbricht M. Factors Affecting the Nonsolvent-Induced Phase Separation of Cellulose from Ionic Liquid-Based Solutions // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. N42. P. 27314. DOI: 10.1021/acso-mega.0c03632.
29. Беушев А.А., Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М., Беушева О.С., Коньшин В.В. Рентгеноструктурный анализ гидролизованной древесины лиственницы // *Ползуновский вестник*. 2016. №2. С. 192.
30. Konturri E. Lecture 2. CHEM-E2140 - Cellulose-Based Fibres. Aalto University. Finland, 2015.
31. Yan Ch.-F., Yu H.-Y., Yao J.-M. One-step extraction and functionalization of cellulose nanospheres from lyocell fibers with cellulose II crystal structure // *Cellulose*. 2015. Vol. 22. P. 3773. DOI: 10.1007/s10570-015-0761-5.
32. Ling Zh., Chen Sh., Zhang X., Takabe K., Xu F. Unraveling variations of crystalline cellulose induced by ionic liquid and their effects on enzymatic hydrolysis // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. 10230. DOI: 10.1038/s41598-017-09885-9.
33. 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. N4. P. 269. DOI: 10.1179/sic.2003.48.4.269.
34. Neto W.P.F., Putaux J.-L., Mariano M., Ogawa Y., Otaguro H., Pasquini D., Dufresne A. Comprehensive morphological and structural investigation of cellulose I and II nanocrystals prepared by sulphuric acid hydrolysis // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. N79. P. 76017. DOI: 10.1039/c6ra16295a.
35. Han J., Zhou Ch., French A.D., Han G., Wu Q. Characterization of cellulose II nanoparticles regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 94. P. 773. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.003.

*Поступила в редакцию 4 марта 2021 г.*

*После переработки 28 апреля 2021 г.*

*Принята к публикации 18 мая 2021 г.*

**Для цитирования:** Михаириди 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/jcrpm.2021039269.

Mikhailidi A.M.<sup>1\*</sup>, Kotelnikova N.Ye.<sup>2</sup> FUNCTIONAL MATERIALS FROM PAPER WASTES. II. CELLULOSE HYDROGELS WITH HIGH WATER RETENTION CAPACITY OBTAINED FROM SOLUTIONS OF WASTE PAPER IN DMAC/LiCl

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. B. Morskaya, 18, St. Petersburg, 191186 (Russia), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

<sup>2</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 (Russia)

An efficient process for recycling paper and cardboard wastes via dissolution in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride (DMAC/LiCl) system and regeneration from solutions to obtain hydrogels has been developed. Pretreatment of waste paper has been carried out by thermal defibrillation of waste paper in water and homogenization to obtain fibre samples. The dissolution of fibre materials has been performed in two ways varying the process temperature and the way the reagents have been introduced. Regeneration from solutions has been carried out by spontaneous gelation without the use of antisolvents, at room temperature and atmospheric pressure. As a result, hydrogels were obtained which differed in color and transparency depending on feedstock. The physico-chemical properties of the hydrogels have been characterized. It has been shown that they were stable in an aqueous medium, capable of retaining a significant amount of water (over 4000 wt.%), and were porous systems which has been confirmed by scanning electron microscopy. According to a wide-angle X-ray scattering, the crystallographic structure of the pristine waste paper samples corresponded to a structural modification of cellulose I. Regenerated samples as freeze-dried hydrogels had the structure of cellulose II. A functional and an elemental composition studied with FTIR spectroscopy and an energy-dispersive X-ray microanalysis characterized these hydrogels as the cellulose samples containing small amount of inorganic impurities. The resulting hydrogels had a system of through pores of different sizes, and this predetermined their use as adsorbents and active matrices.

**Keywords:** hydrogels, waste, cellulose, X-ray diffraction analysis, morphology.

### References

1. Volkova A.V. *Rynok utilizatsii otkhodov. Doklad NIU VShE*. [Waste disposal market. HSE report]. Moscow, 2018, 87 p. (in Russ.).
2. Ünlü C.H. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 97, no. 1, p. 159. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.039.
3. Hospodarova V., Stevulova N., Briancin J., Kostelanska K. *Buildings*, 2018, vol. 8, no. 43, p. 1. DOI: 10.3390/buildings8030043.
4. Pang S.C., Chin S.F., Yih V. *Adv. Mat. Lett.*, 2011, vol. 2, no. 2, p. 118. DOI: 10.5185/amlett.2011.1203.
5. Campano C., Miranda R., Merayo N., Negro C., Blanco A. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 173, p. 489. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.05.073.
6. Tang Y., Shen X., Zhang J., Guo D., Kong F., Zhang N. *Carbohydr. Polym.*, 2015, vol. 125, p. 360. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.063.
7. Danial W.H., Majid Z.A., Muhid M.N.M., Triwahyono S., Bakar M.B., Ramli Z. *Carbohydr. Polym.*, 2015, vol. 118, p. 165. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.072.
8. Nguyen S.T., Feng J., Kai Ng Sh., Wong J.P.W., Tan V.B.C., Duong H.M. *Colloids and Surfaces, Ser. A.*, 2014, vol. 445, p. 128. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.015.
9. Duong H.M., Le D.Kh., Thai Q.B., Luu Th.Ph., Do N.H. *Thermal behaviour and applications of carbon-based nanomaterials*. Amsterdam: Elsevier, 2020, pp. 221–269. DOI: 10.1016/b978-0-12-817682-5.00009-x.
10. *Cellulose aerogels from recycled waste: Reports*. Climate technology centre & network, national University of Singapore, 2015.
11. Jin C., Han S., Li J., Sun Q. *Carbohydr. Polym.*, 2015, vol. 123, no. 5, p. 150. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.056.
12. Fan P., Yuan Y., Ren J., Yuan B., He Q. et al. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 162, p. 108. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.015.
13. Feng J.D., Nguyen S.T., Duong H.M. *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 936, p. 938. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.936.938.
14. Zhang Sh., Zhang F., Jin L., Liu B., Mao Y., Ya L.J. *Cellulose*, 2019, vol. 26, p. 5177. DOI: 10.1007/s10570-019-02434-9.
15. Fridrihsone V., Zoldners J., Skute M., Grinfelds U., Filipova I. et al. *Key Eng. Mater.*, 2019, vol. 800, p. 138. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.800.138.
16. Kotelnikova N.E., Bykhovtsova Yu.V., Mikhailidi A.M., Saprykina N.N. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2015, vol. 41, no. 7, p. 700. DOI: 10.1134/s1068162015070067.
17. Kotelnikova N.E., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V. *Polymer Science, Ser. A*, 2017, vol. 59, no. 1, p. 76. DOI: 10.1134/s0965545x17010084.
18. Patent 101649574B (CN). 2010.
19. Martakova Yu.V. *Gidrogeli na osnove rastitel'nykh tsellyuloz i ikh kompozity s nanochastitsami serebra: Dis. ... kand. khim. nauk*. [Hydrogels based on plant celluloses and their composites with silver nanoparticles: Dis. ... Cand. chem. sciences]. Syktyvkar, 2018, 153 p. (in Russ.).
20. Karim Saurov Sh., Mikhailidi A., Svedstrom K., Kotelnikova N. *Cellulose Chem. Technol.*, 2019, vol. 53, no. 9–10, p. 885. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.86.

\* Corresponding author.

21. Scherrer P. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. Berlin, 1918, pp. 98–100.
22. Varepo L.G. *Fundamental'nyye issledovaniya*, 2007, no. 12-2, p. 279. (in Russ.).
23. Mikhailidi A., Karim Saurov Sh., Andersson S., Kotelnikova N. *TAPPI J.*, 2018, vol. 17, no. 2, p. 81. DOI: 10.32964/tj17.02.81.
24. Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. *Text. Res. J.*, 1959, vol. 29, no. 10, p. 786. DOI: 10.1177/004051755902901003.
25. Mansikkamäki P., Lahtinen M., Rissanen K. *Cellulose*, 2005, vol. 12, p. 233. DOI: 10.1007/s10570-004-3132-1.
26. Awadel-Karim S., Nazhad M.M., Paszner L. *Holzforschung*, 1999, vol. 53, no. 1, p. 1. DOI: 10.1515/hf.1999.001.
27. del Cerro D.R., Koso T.V., Kakko T., King A.W.T., Kilpeläinen I. *Cellulose*, 2020, vol. 27, p. 5545. DOI: 10.1007/s10570-020-03044-6.
28. Wittmar A.S.M., Koch D., Prymak O., Ulbricht M. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 42, p. 27314. DOI: 10.1021/acso-mega.0c03632.
29. Beushev A.A., Skurydin Yu.G., Skurydina Ye.M., Beusheva O.S., Kon'shin V.V. *Polzunovskiy vestnik*, 2016, no. 2, p. 192. (in Russ.).
30. Konturri E. *Lecture 2. CHEM-E2140 - Cellulose-Based Fibres*. Aalto University, Finland, 2015.
31. Yan Ch.-F., Yu H.-Y., Yao J.-M. *Cellulose*, 2015, vol. 22, p. 3773. DOI: 10.1007/s10570-015-0761-5.
32. Ling Zh., Chen Sh., Zhang X., Takabe K., Xu F. *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, 10230. DOI: 10.1038/s41598-017-09885-9.
33. Garside P., Wyeth P. *Studies in Conservation*, 2003, vol. 48, no. 4, p. 269. DOI: 10.1179/sic.2003.48.4.269.
34. Neto W.P.F., Putaux J.-L., Mariano M., Ogawa Y., Otaguro H., Pasquini D., Dufresne A. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 79, p. 76017. DOI: 10.1039/c6ra16295a.
35. Han J., Zhou Ch., French A.D., Han G., Wu Q. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 94, p. 773. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.003.

Received March 4, 2021

Revised April 28, 2021

Accepted May 18, 2021

**For citing:** Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 83–98. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021039269.