

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

© Е.В.Удоратина, В.А.Демин

Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар

Поступило в Редакцию 4 сентября 2006 г.

Получен и охарактеризован лигноцеллюлозный порошковый материал из вторичного сырья (макулатуры). Макулатура частично гидролизована пероксимоносерной кислотой. Изучены физико-химические свойства, функциональный состав и ИК спектры полученных образцов. По данным ИК спектров проведена оценка параметров надмолекулярной структуры.

Интерес к использованию волокнистого вторичного материала (макулатуры) для производства различных видов бумажной продукции неуклонно растет. Переработка макулатуры в бумагу и картон сокращает водопотребление, выделение вредных выбросов в воздушную среду и, главное, сберегает многие гектары лесных массивов. Актуальным представляется поиск новых направлений использования макулатуры.

Химическая и физическая структура вторичных волокон претерпевает в процессе переработки (измельчения и сушки) необратимые изменения. Большая часть пор и капилляров разрушается, поверхность волокна сжимается и ороговеет, это препятствует набуханию волокна [1]. Механические свойства бумаги из вторичного сырья ухудшаются. Вместе с тем макулатурное волокно представляет интерес как сырье для получения порошковых материалов (ПМ).

В последние годы порошковые целлюлозы находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Их используют в качестве наполнителей, стабилизаторов, связующих, фильтрационных материалов и хроматографических сред. Порошковые материалы могут быть получены из различного сырья, в том числе из небеленой целлюлозы и древесных масс, содержащих лигнин и лигноуглеводный комплекс, путем воздействия на него гидролитических и окислительных реагентов, вызывающих частичную деструкцию целлюлозы до «предельных» значений степени полимеризации.

Небеленое целлюлозное волокно, содержащее лигнин, применяется для изготовления различных видов картона и может быть включено в композицию газетной бумаги. Поэтому использованную картонную тару и газеты можно рассматривать в качестве вторичного сырья для получения лигноцеллюлозного порошкового материала.

Целью проведенного исследования было определение возможности утилизации упаковочного картона и

газетной бумаги в качестве целлюлозного сырья для получения порошковых форм целлюлозы и порошковых лигноцеллюлозных сорбентов.

Экспериментальная часть

Исходный предварительно измельченный материал подвергали гидролизу пероксимоносерной кислотой (ПМС), полученной смешением пергидроля и концентрированной серной кислоты, в растворе, содержащем 10% H_2SO_4 и 1% H_2O_2 . Температура обработки составляла 100°C, продолжительность – 3–4 ч, гидромодуль – 1:30. Полученный материал промывали до нейтральной реакции, инклюдировали смесью ацетон:спирт = 1:1 и высушивали на воздухе. Высушенные образцы подвергали размолу для придания однородности [2].

Полученные лигноцеллюлозные порошковые материалы были охарактеризованы методом функционального анализа, который проводили по общепринятым в химии древесины методикам. Содержание карбоксильных групп определяли хемосорбционным методом, основанным на обменной реакции СООН-групп с 0.2 моль·л⁻¹ раствором ацетата кальция [3]. Навеску сырья после декатионирования (обработки 0.1 моль·л⁻¹ раствором соляной кислоты в течение 1 ч при комнатной температуре, промывки дистиллированной водой) и сушки до абсолютно сухого состояния заливали раствором ацетата кальция до концентрации массы 1% и выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре. Потенциометрическое титрование раствора пробы после отделения материала на фильтре Шотта проводили гидроксидом натрия концентрацией 0.05 моль·л⁻¹ до рН 7.80 (значение рН исходного 0.2 моль·л⁻¹ раствора ацетата кальция).

Содержание карбонильных групп определяли методом оксимирования, заключающимся во взаимодействии образца с гидроксиламином солянокислым, в результате чего образуется оксим и эквивалентное

количество соляной кислоты, которое определяли потенциометрическим титрованием раствором гидроксида натрия [4]. Декатионированную навеску абсолютно сухого исследуемого образца выдерживали 2 ч при комнатной температуре в свежеприготовленном спиртовом растворе солянокислого гидроксил-амина концентрацией $0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, отфильтровывали и оттитровывали раствором $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH до pH 3.25–3.30 исходного раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Содержание карбоксильных и карбонильных групп (%) рассчитывали по формуле

$$X = \frac{VNM \cdot 100}{g},$$

где V – объем раствора титранта (мл), пошедший на титрование пробы; N – нормальность раствора титранта ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); M – молекулярная масса карбоксильных и карбонильных групп соответственно ($\text{г} \times \text{моль}^{-1}$); g – навеска абсолютно сухого материала (мг).

Погрешность определения составляла около 3%. Степень полимеризации (СП) порошковых материалов рассчитывали по их характеристической вязкости в растворах кадоксена с использованием зависимости $[\eta] = \text{СП}^{0.94} \cdot 7.1 \cdot 10^{-3}$ [5].

Для изучения доступности функциональных групп лигноцеллюлозных порошковых материалов исследовали их электроповерхностные характеристики. Полный поверхностный заряд лигноцеллюлозных порошков (ЛЦП) $q_{\text{макс}}$ измеряли методом обратного потенциометрического титрования и рассчитывали согласно методике [6]. К 2%-ной суспензии порошка в растворе электролита ($1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaCl) добавляли 1 мл $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствор HCl и титровали $5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствором NaOH.

Надмолекулярная структура полученных порошковых материалов была охарактеризована с помощью ИК спектроскопии (Фурье-спектрометр MIR 8000). Образцы запрессовывали в таблетки бромид калия. Обработку спектров проводили методом базисных линий и нормировали по внутреннему стандарту – полосе 2900 см^{-1} (C–H валентные колебания в метильных и метиленовых группах) [7]. Среднеквадратичная ошибка при расчетах относительной оптической плотности для каждой полосы поглощения составила $\pm 5\%$.

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические характеристики ЛЦП, полученных из различных видов сырья, включая макулатуру (газеты и картон). Выход целевых продуктов из вторичного сырья составил 63–66%. Для сравнения приведены характеристики товарной микрокристаллической целлюлозы из хлопкового сырья (г. Бийск).

Наименьшее содержание функциональных групп –

карбонильных и карбоксильных – наблюдается в образце микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), который таким образом представляет собой наиболее инертный (по ионогенным группам) материал. Лигноцеллюлозные порошки из термохимической древесной массы (ТММ) и из газетной бумаги (макулатуры) содержат наибольшее количество карбоксильных и карбонильных групп (1.4–1.8% COOH- и 0.4–0.6% CHO-групп). Значительно количество функциональных групп в ЛЦП из макулатуры-картона (0.80% COOH-, 0.25% CHO-групп) и немного, почти как в обычной небеленой целлюлозе, в ЛЦП из хвойной и лиственной небеленых целлюлоз. По-видимому, содержание функциональных групп в образце тем больше, чем больше в исходном сырье количество лигнинсодержащих полуфабрикатов, т.е. древесной массы, в которой содержание лигнина может достигать 30–33%. Используемая обработка приводит к разрушению волокнистой структуры исходного сырья и деструкции целлюлозы, о чем говорят небольшие значения степени полимеризации полученных продуктов (от 200 и менее).

Чем больше содержится в порошковом материале карбоксильных групп, тем выше полный поверхностный заряд его частиц $-q_{\text{макс}}$. Наименьший заряд поверхности во всем интервале значений pH водной суспензии имеет образец из небеленой лиственной сульфатной целлюлозы: $-q_{\text{макс}} \sim 5620 \text{ Кул} \cdot \text{г}^{-1}$ (при pH 9). Величина отрицательного заряда поверхности ЛЦП, полученного из картона, больше почти в 4.5 раза и составляет при этом же значении pH $-q_{\text{макс}} = 26400 \text{ Кул} \cdot \text{г}^{-1}$. В 1.4–1.5 раза больше предыдущего значения отрицательный заряд у ЛЦП из ТММ и га-

Таблица 1

Физико-химические свойства лигноцеллюлозных порошков

Образец	Содержание групп, %		СП	$-q_{\text{макс}} \times 10^{-3}$, Кул·г ⁻¹
	COOH	CHO		
ЛЦП:				
из картона	0.80	0.25	150	26.40
из газеты	1.81	0.39	145	40.51
из лиственной небеленой целлюлозы	0.23	0.11	140	5.62
из хвойной небеленой целлюлозы	0.28	0.10	220	–
из ТММ	1.42	0.57	120	37.59
МКЦ	0.14	0.04	250	–

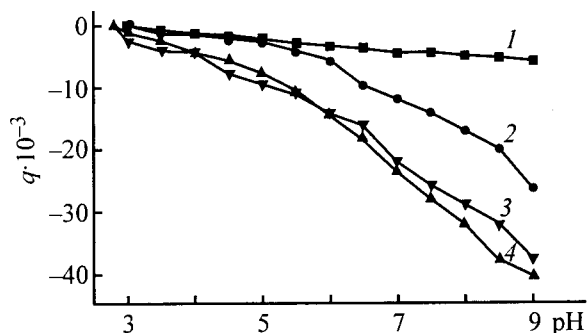


Рис. 1. Зависимость полного поверхностного заряда q ($\text{Кул} \cdot \text{г}^{-1}$) от вида ЛЦП и величины pH водной суспензии. ЛЦП: 1 – из небеленой лиственной сульфатной целлюлозы, 2 – из картона, 3 – из термомеханической массы, 4 – из газеты.

зеты ($-q_{\text{макс}}$ 37 590 и 40 507 $\text{Кул} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно). Графически зависимость величины отрицательного заряда поверхности от вида ЛЦП и величины pH водной суспензии представлена на рис. 1.

На рис. 2 приведены ИК спектры лигноцеллюлозных порошков из термомеханической древесной массы (1) и макулатурного сырья – газеты (2), картона (3). В ИК спектрах отмечены характерные полосы целлюлозы. В области валентных колебаний OH-групп присутствует широкая полоса с максимумом около 3400 см^{-1} . Значительную интенсивность имеет также полоса около 2900 см^{-1} . В области $900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ расположены полосы поглощения сложной конфигурации с несколькими максимумами.

Полученные образцы содержат остаточный лигнин и гемицеллюлозы. О присутствии этих компонентов свидетельствуют соответствующие полосы поглощения. Гемицеллюлозы можно распознать по полосе при 1730 см^{-1} (валентные колебания C=O-групп в сложноэфирных группировках) [7], лигнин – по по-

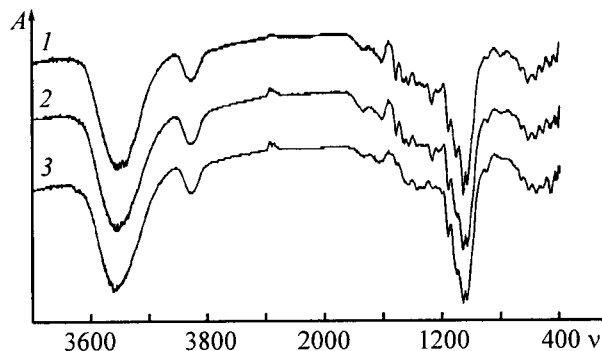


Рис. 2. ИК спектры лигноцеллюлозных порошковых материалов.

A – пропускание, ν – волновое число (см^{-1}).
1 – ТММ; макулатура: 2 – газета, 3 – картон.

лосам при $1595\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, соответствующим скелетным колебаниям бензольного кольца и характеристической полосе 1460 см^{-1} (деформационные колебания C–H-групп) [8].

Установлено, что в полученных образцах почти все гидроксилы включены в водородную связь, о чем судят по характеристике полосы поглощения в области $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ (ν_{OH}). Для анализа данной полосы поглощения используют значения положения максимума $\nu_{\text{OH}}(\text{макс})$, значения индекса симметрии alb (отношение левой и правой частей ширины полосы поглощения, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум), значения отношения оптических плотностей в областях 3570 и 3330 см^{-1} D_{3570}/D_{3330} , характеризующих форму полосы ν_{OH} [9].

В табл. 2 приведены характеристики состояния гидроксильных групп и относительные оптические плотности некоторых аналитических полос поглощения. Для сравнения приведены данные для небеленой лиственной целлюлозы и МКЦ.

Максимум полосы поглощения валентных колебаний

Таблица 2

Изменение частот и интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах порошковых целлюлоз из различного сырья

Вид ЛЦП	Характеристика состояния гидроксильных групп			Относительные оптические плотности аналитических полос поглощения	
	$\nu_{\text{OH}}(\text{макс}), \text{ см}^{-1}$	$alb(\nu_{\text{OH}})$	D_{3570}/D_{3330}	D_{1375}/D_{2900}	D_{1430}/D_{900}
Целлюлоза небеленая	3432	0.83	0.76	1.39	1.27
МКЦ	3430	0.69	0.48	1.41	2.08
ТММ	3430	0.70	0.33	1.52	2.69
Газета	3434	0.60	0.44	1.46	3.30
Картон	3449	0.64	0.59	2.02	2.65

ОН-групп в приведенных спектрах почти не изменяется. Наименьший индекс симметрии a/b (ν_{OH}) 0.60 имеет образец из газеты, что свидетельствует о плотной сетке прочных водородных связей, наибольший – образец из ТММ, т.е. образец характеризуется достаточно рыхлой сеткой водородных связей.

По отношению оптических плотностей при 1375 (деформационные колебания СН-групп) и при 2900 см^{-1} определяют индекс упорядоченности (аналог индекса кристалличности по рентгенодифрактометрии). У порошковых материалов он выше, чем у небеленой целлюлозы. Это означает, что при гидролизе уменьшается доля аморфной части, а доля кристаллической – соответственно увеличивается. В большей степени это наблюдается у ЛЦП из картона.

О содержании кристаллической и аморфной частей в образцах можно судить также по отношению полосы при 1430 см^{-1} (деформационные колебания CH_2 -групп), соотносящейся с кристаллическими областями, и полосы 900 см^{-1} – с аморфными (валентные колебания С–О в аморфной области). Наблюдается увеличение этого отношения от 1.27 у исходной целлюлозы до 2.08 у «классической» МКЦ (табл. 2), что свидетельствует об увеличении кристаллической фазы, т.е. о формировании более упорядоченной структуры МКЦ. В образцах ЛЦП из макулатурного сырья индекс кристалличности больше, чем у МКЦ (2.65–3.30).

Выводы

1. Лигноцеллюлозные порошковые материалы, полученные из макулатурного сырья различного происхождения, обладают различными физико-химическими свойствами.
2. Методом химического анализа показано, что по-

лученные препараты характеризуются высоким содержанием карбоксильных и карбонильных групп – 0.80–1.81 и 0.25–0.57% соответственно. Они имеют существенно большую ионообменную активность поверхностных функциональных групп (–COOH в первую очередь), чем порошки из целлюлозы.

3. На основе анализа ИК спектров лигнинсодержащих порошковых материалов показано, что при гидролизе исходного макулатурного сырья и термомеханической древесной массы формируется более реакционноспособная микрокристаллическая структура, чем у микрокристаллической целлюлозы из хлопкового сырья.

Список литературы

- [1] Дулькин Д.А., Южанинова Л.А., Миронова В.Г., Спиридонов В.А. // Лесн. журн. 2005. № 1–2. С. 104–122.
- [2] Демин В.А., Филатов Б.Н., Герман Е.В., Павлова И.Н. // Химия древесины и лесохимия: Тр. Коми НЦ УрО РАН. 1993. № 129. С. 40–46.
- [3] Оболенская А.В., Ельцинская З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [4] Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 222 с.
- [5] Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 1. С. 176.
- [6] Чернобережский Ю.М., Кизим А.И., Кашипова И.В. и др. // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 2. С. 404–405.
- [7] Н.Г.Базарнова, Е.В.Карпова, И.Б.Катраков и др. Методы исследования древесины и ее производных: Учеб. пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
- [8] Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 232 с.
- [9] Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.