



ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)

A close-up photograph of a cluster of bright red berries, possibly hawthorn or dog rose, heavily coated in a thick layer of white frost or snow. The background is blurred, showing more of the same scene.

ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

4 • 2021

УДК 676.038.22/677.014.84

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ МАКУЛАТУРЫ.

III. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

© А.М. Михаилиди^{1*}, Н.Н. Сапрыкина², Н.Е. Котельникова²

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

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: nkotel@mail.ru

Впервые проведено сравнительное изучение морфологии гидрогелей, регенерированных из растворов отходов бумаги и картона в ДМАА/LiCl, исходных образцов и порошковых целлюлоз, выделенных из макулатуры. В обоих случаях 2 серии, состоящие из 4 образцов – исходного образца отходов бумаги или картона, порошковой целлюлозы, набухшего гидрогеля и лиофильно-высушенного гидрогеля, исследовали с помощью СЭМ. Показано, что лиофильно-высушенные гидрогели являются пористыми системами с большим количеством сквозных пор разного размера. Количество, размер и форма пор так же, как и их доступность, заметно различаются. Размер пор в лиофильно-высушенных гидрогелях из отходов бумаги составляет 30–50 нм. Размер самых мелких пор в лиофильно-высушенных гидрогелях отходов картона находится в диапазоне 30–40 нм, однако размер больших пор достигает 4 мкм. Исходя из результатов исследования сделан вывод о том, что лиофильно-высушенные гидрогели будут иметь удовлетворительные сорбционные свойства, но ввиду различной морфологии пористой системы в целом, доступность образцов будет различной.

Ключевые слова: морфология, бумажная макулатура, порошковые целлюлозы, гидрогели.

Введение

В настоящее время одной из главных задач современного общества является борьба с загрязнением окружающей среды, в том числе бумажными и пластиковыми отходами. В Российской Федерации в 2017 году образовалось 6.2 млрд т отходов, за два года прирост общего числа отходов составил 20%, достигнув 7.75 млрд т [1], при этом ~12 млн т от общего количества составила бумажная макулатура. В качестве вторсырья было утилизировано ~3.2 млн т бумажных отходов, остальную часть подвергли захоронению [2]. Таким образом, большую часть пригодной для переработки макулатуры утилизируют устаревшим и бесперспективным способом, создавая как экологические, так и экономические проблемы, связанные с потерей потенциальных ресурсов для производства новых продуктов. Однако в Российской Федерации существует большой потенциал для переработки макулатуры, так как мощности для ее переработки превышают объем предлагаемой макулатуры на 1 млн т в год [3].

В России существуют три группы макулатуры: А, Б, В [4]. В группу А (высокое качество) входят

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

Сапрыкина Наталья Николаевна – старший научный сотрудник, e-mail: elmic@hq.mascro.ru

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

белая немелованная бумага для печати и письма и бумага из сульфатной небеленой целлюлозы, важным показателем которых служит отсутствие печати на них. В группу Б (среднее качество) включают гофрированный картон и прочие виды картона с печатью, а также использованные книги, журналы, каталоги, блокноты и другие виды полиграфической продукции, изготовленные из белой

* Автор, с которым следует вести переписку.

бумаги с печатью. В группу В (низкое качество) входят газеты, бумажные гильзы и втулки, бумага и картон с пропиткой и покрытием, цветная бумага и картон. При отсутствии разделения макулатуры все полученное при переработке волокнистое сырье обычно имеет низкое качество.

На рисунке 1 представлен цикл обращения с макулатурой. Стадия переработки состоит из ряда последовательных операций: роспуск (разволокнение), грубая очистка (удаление мусора), тонкая очистка от краски, или деинкинг (с помощью метода флотации), и фракционирование волокон. Большую часть полученных вторичных целлюлозных волокон используют для производства новой бумаги и картона. Если вторичные волокна значительно повреждены и/или макулатуру перерабатывают без предварительного разделения, то их используют для производства оберточной или санитарно-гигиенической бумаги, прокладочного картона и кровельных материалов.

Представленный цикл переработки может быть осуществлен до 5–6 раз. После каждого цикла полученные вторичные волокна имеют более низкое качество, что связано с агрессивным воздействием химических веществ при изготовлении бумаги или картона и при их рециклизации. Однако это позволяет существенно снизить потребление ресурсов, а именно, «первичной» целлюлозы, выделяемой из древесины. В настоящее время 86% от всей собираемой макулатуры в России составляет гофрокартон МС-5Б [3].

Таким образом, переработку макулатуры в основном осуществляют для получения волокнистых материалов с целью их дальнейшего использования в производстве бумаги и картона низкого качества. Тем не менее поскольку макулатура марок Б и В содержит в составе целлюлозу, эти виды макулатуры также используют для извлечения целлюлозы и создания новых материалов на ее основе. Так, из переработанной газетной бумаги и картона получены эфиры целлюлозы [5], волокнистые наполнители для производства цемента [6, 7], композиционные материалы [8], а также микрокристаллическая целлюлоза и наноцеллюлоза [9, 10]. В последние годы развивается новое направление в переработке макулатуры низкого качества путем ее растворения с последующей регенерацией и получением гидрогелей (ГГ) и аэрогелей (АГ) [11, 12].

Наиболее известный способ получения АГ из макулатуры осуществляют при ее растворении в ионных жидкостях [13, 14], однако они имеют высокую стоимость, поэтому разрабатывают методы получения ГГ и АГ с использованием более дешевых растворителей, традиционных для целлюлозосодержащих материалов. К их числу относятся системы NaOH/мочевина [11, 15, 16] и NaOH/тиомочевина/мочевина [17]. Однако несмотря на то, что эти растворяющие системы успешно использовали для растворения целлюлоз различного природного происхождения, для растворения бумажной макулатуры, содержащей примеси, необходима модификация методов, поскольку макулатура в большинстве случаев растворяется не полностью.

В предыдущей публикации нами был представлен эффективный и экономичный метод растворения бумажной макулатуры различных видов в системе ДМАА/LiCl и регенерации из растворов стабильных цел-

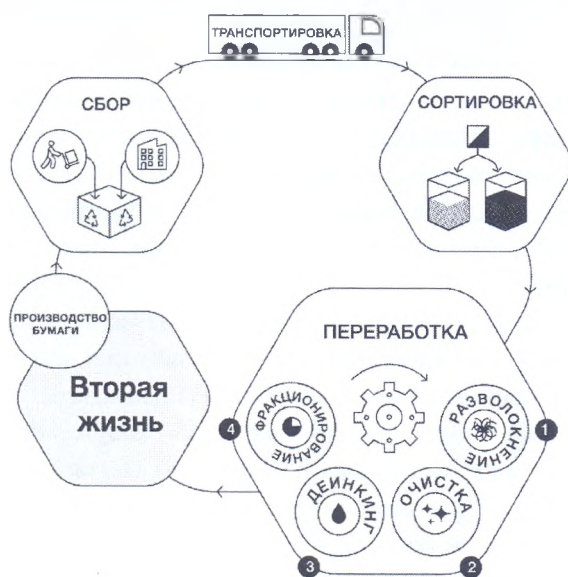


Рис. 1. Схема процесса переработки макулатуры

люлозных гидрогелей [18]. Полученные ГГ имели высокую водоудерживающую способность. Функциональный и элементный состав лиофильно-высушенных гидрогелей (ЛФГ) соответствовал целлюлозным образцам с небольшим количеством примесей. С целью поиска путей практического применения полученных гидрогелей данная работа посвящена изучению морфологических особенностей регенерированных из растворов ГГ и ЛФГ в сравнении со свойствами порошковых целлюлоз (ПЦ), ранее также выделенных из бумажной макулатуры [19]. Исследование морфологии преследует цель оценить возможность практического использования ГГ из макулатуры, в том числе в качестве эффективных адсорбентов и гибридных материалов при взаимодействии с органическими и неорганическими компонентами.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. В качестве исходных материалов бумажной макулатуры использовали отходы следующих образцов низкого и среднего качества: газетная бумага МС-8В как без печати, так и с черно-белой печатью, серая упаковочная бумага МС-6А и различные виды картона МС-6Б и МС-13В – мелованный белый и многоцветно-запечатанный трехслойный картон, белый двухслойный картон без покрытия, белый фильтровальный картон. Символы использованных образцов представлены в таблице 1.

Порошковые целлюлозы (ПЦ) были получены после предварительной обработки бумаги и картона, которая включала мацерацию исходных образцов раствором NaOH, отбелку H₂O₂, кислотный гидролиз разбавленным раствором HNO₃, как описано в работе авторов [19].

Получение гидрогелей из растворов макулатуры в растворяющей системе ДМАА/LiCl осуществляли методами, описанными в работах [18, 20, 21]. Предварительная обработка макулатуры включала термомеханическое разволокнение исходных образцов бумаги и картона, после чего образцы растворяли в системе ДМАА/LiCl. Формирование гидрогелей из растворов происходило при спонтанной регенерации из растворов без применения антирастворителей, при комнатной температуре и атмосферных условиях. Для получения гидрогелей в твердофазном состоянии их высушивали лиофильно на установке FreeZone 74000 Series (Labconco, США).

Общую пористость ГГ $P(t)$ рассчитывали по формуле

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

где m_f – масса лиофильно-высушенного образца, г; P – площадь поверхности гидрогеля, см²; L – толщина ГГ, см; ρ – плотность целлюлозы [20].

Общая схема выделения из бумажной макулатуры исследуемых в данной работе образцов (отмечены красным цветом) представлена на рисунке 2.

Изучение морфологических свойств исходных образцов, ПЦ, ГГ и ЛФГ. Микроскопические характеристики поверхности исследуемых образцов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SUPRA 55VP (ZEISS, Германия). Визуализацию образцов замороженных гидрогелей осуществляли с помощью крио-приставки PP2000 (Quorum, Великобритания). Образцы быстро охлаждали в жидком азоте, затем раскалывали в вакууме, после чего проводили напыление платиной в вакуумной установке катодного распыления Q150T ES (Quorum, Великобритания). Съемку проводили при температуре -140 °С. Элементный состав образцов определяли с помощью энерго-дисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (ЭДРА) с помощью системы микроанализа INCA Energy с детектором X-Max 80 (JEOL Ltd. Oxford Instr., Германия), интегрированным в сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55VP.

Цифровые изображения образцов получали с помощью цифровой фотокамеры при съемке с нормальным освещением.

Таблица 1. Образцы использованной бумажной макулатуры

Шифр	Исходные образцы	Вид и количество слоев
К-5	Картон МС-6Б	белый фильтровальный
К-3		белый, 2 слоя
К-2		белый, 3 слоя, мелованный
–	Картон МС-13В	белый, 3 слоя, мелованный, с печатью
Г-4	Газетная бумага МС-8В	серая
Г-3		серая, с печатью
Г-6	Упаковочная бумага МС-3А	серо-коричневая

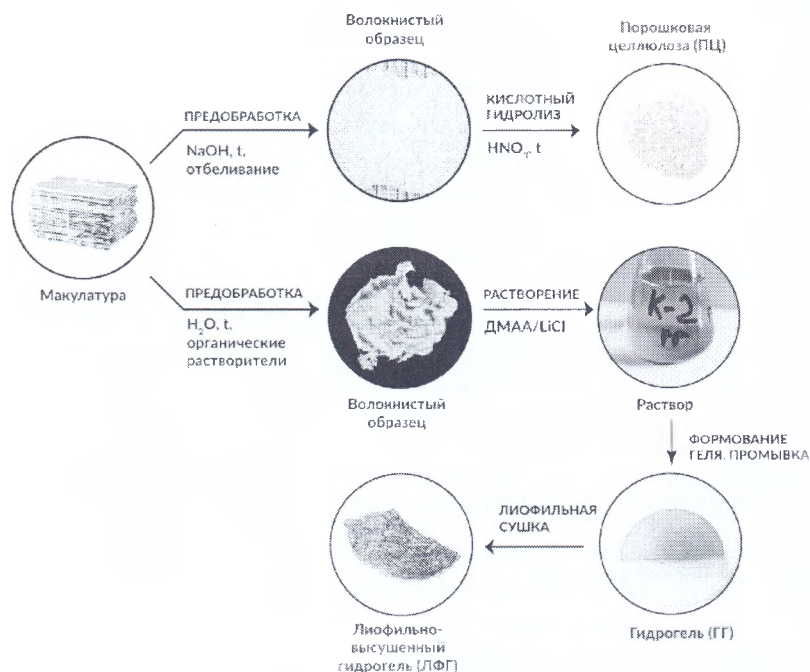


Рис. 2. Схема получения порошковых целлюлоз, гидрогелей и лиофильно-высушенных гидрогелей из бумажной макулатуры

Результаты и обсуждение

Растворы волокнистых образцов бумажной макулатуры в DMAA/LiCl, ГГ и ЛФГ [18]

Как было показано ранее [18], растворимость волокнистых образцов макулатуры в DMAA/LiCl в оптимальных условиях достигала 42 масс.% и 55 масс.% для газетной бумаги (Г-6) соответственно. Концентрация полученных растворов составляла 0.3-1.0 масс.%, что существенно меньше, чем при растворении растительных целлюлоз [20]. На рисунке 3 представлены дигитальные фотографии растворов волокнистых образцов макулатуры в DMAA/LiCl, полученных из них ГГ и ЛФГ. Растворы и гидрогели отличаются как по прозрачности, так и по цветности, что связано с переходом в растворы пигментов, красителей и других компонентов, применяемых при изготовлении бумаги и картона.

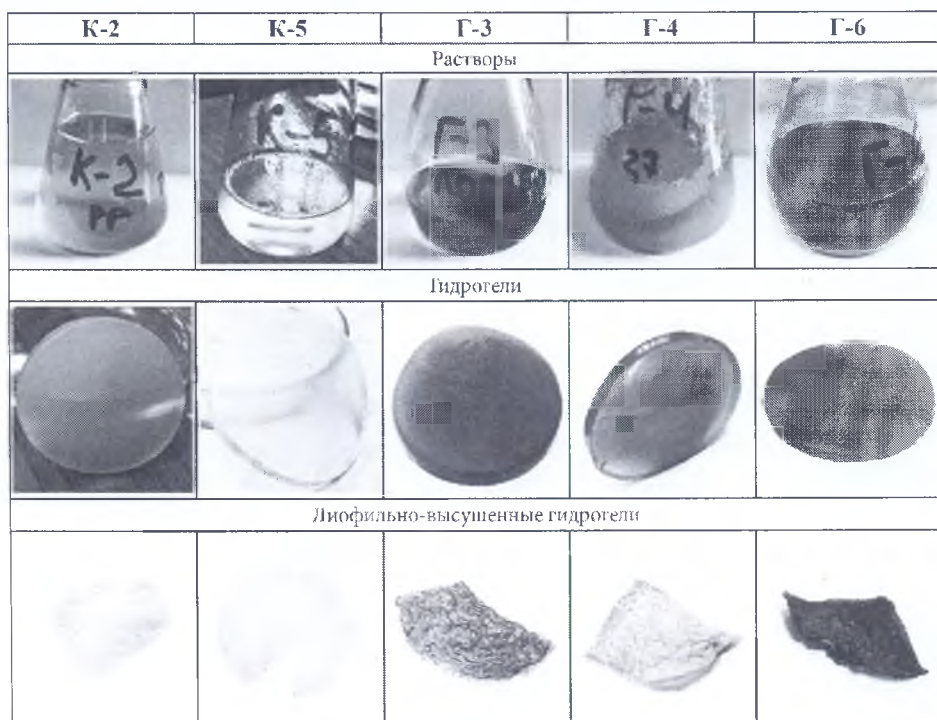


Рис. 3. Дигитальные фотографии растворов образцов картона и бумаги и полученных из них ГГ и ЛФГ

Анализ элементного состава образцов с помощью ЭДРА и результатов рентгеновской дифрактометрии при изучении надмолекулярной структуры показал, что при растворении макулатурной бумаги и картона, формировании ГГ и их лиофильном высушивании получены образцы по химическому составу в целом соответствующие целлюлозе, содержащей небольшое количество неорганических примесей, при этом их количество меньше, чем в исходных образцах. Это указывает на то, что ЛФГ являются химически более «чистыми», чем исходные образцы бумажной макулатуры.

Морфологическая структура поверхности исходных образцов, ГГ и ЛФГ

Результаты исследования морфологии поверхности представлены для двух серий образцов бумажной макулатуры: газетной бумаги Г-4 и трехслойного мелованного картона К-2 (табл. 1). Каждая серия состоит из 4 образцов: исходного образца макулатуры, порошковой целлюлозы, гидрогеля и лиофильно-высушенного гидрогеля.

На рисунках 4 и 5 представлены изображения поверхности образцов. Поверхность образца исходной газеты образована плоскими и неплотно упакованными волокнами, частично ориентированными параллельно друг другу (рис. 4, а). При больших увеличениях на поверхности волокон и в приповерхностных слоях различимы элементы фибриллярной структуры (рис. 4, б). Волокна неоднородны по размеру, диаметр волокон находится в диапазоне размеров от 15 до 60 μm . Количественная оценка длины волокон невозможна ввиду того, что размеры элементов структуры существенно превышают размеры поля обзора, а их значительная часть образует агломераты, не разделенные на отдельные волокна. Большая часть волокон содержит элементы пористой структуры, при этом небольшие поры имеют в основном круглую форму и являются сквозными (рис. 4, в). Расположение пор хаотично, однако распределение по размерам диаметра пор достаточно однородно. Средний размер пор составляет 1–5 μm . Имеется также значительное количество пор неправильной формы, размеры которых существенно больше, а распределение неоднородно. Размер этих пор находится в пределах от 10 до 30 μm .

Волокна на поверхности образца исходного картона, в отличие от образца исходной бумаги, не имеют ориентации (рис. 5, а). Большинство волокон, как и в случае волокон газеты, имеет лентоподобную форму, при этом они переплетены друг с другом и выглядят более эластичными, часть из них изогнута. Длину частиц достоверно оценить невозможно вследствие того, что многие волокна зафиксированы в изогнутом или сложенном состоянии, однако примерная оценка показывает, что наименьшие волокна имеют длину в диапазоне от 20 до 80 μm . Диаметр волокон находится в пределах от 9 до 25 μm , однако имеются отдельные волокна с диаметром до 90 μm (на переднем плане). При большем увеличении видны фибриллярные структурные элементы на поверхности волокон (рис. 5, б). В некоторых частях заметны небольшие участки, сохраняющие пространственную сетку волокон древесины с типичными элементами пористой структуры (рис. 5, в), характерными для лиственной древесины или лигноцеллюлозы. Поры, представленные на рисунке 5, в, имеют правильную эллипсоидную форму и однородны по размеру. Размер пор в вертикальном направлении составляет 2–3 μm , диаметр пор – от 1 до 2 μm .

Гидролиз исходных образцов в HNO_3 для выделения порошковых целлюлоз из макулатуры газеты и картона приводит к полному изменению их поверхностной структуры. В результате гидролиза основные лентоподобные волокна, образующие структуру поверхности исходных образцов, полностью разрушаются как в продольном, так и поперечном направлении, поэтому поверхность образцов ПЦ состоит из разрушенных коротких и разупорядоченных волокон. Размеры волокон, как длина, так и диаметр, очень разнообразны: имеются как мелкие частицы, длина которых не превышает 1–2 μm , так и частицы существенно больших размеров – длиной до 200 μm . Большинство волокон ПЦ, полученных при гидролизе газеты (рис. 4, г) в основном не сохраняет фибриллярную структуру, однако в отдельных элементах структуры наблюдается пространственная фибриллярная сетка (рис. 4, д). Образовавшиеся обрывки волокон выглядят частично набухшими. При значительном увеличении это заметно в их торцевых частях с внутренними кратерами и трещинами (рис. 4, е). Интересно отметить, что несмотря на разрушение морфологической структуры исходного образца при гидролизе, некоторая часть разрушенных частиц сохраняет элементы пористой структуры. Размеры пор, имеющих правильную круглую или эллипсоидную форму, не превышают 1–2 μm в обоих направлениях (рис. 4, г).

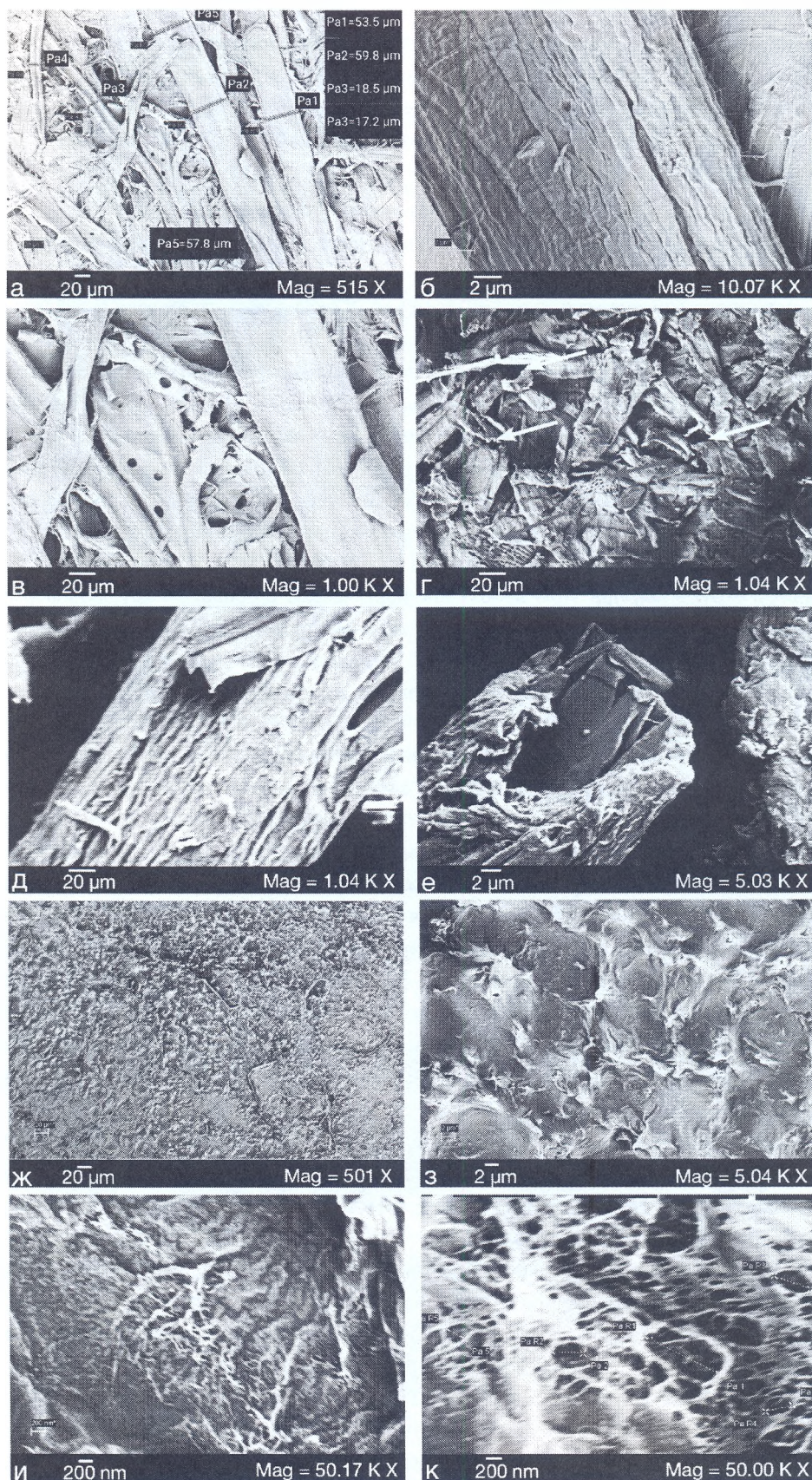


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности исходного образца бумаги (а, б, в) и целлюлозных материалов, полученных из бумаги: ПЦ (г, д, е), ГГ Г-4 (ж, з), ЛФГ Г-4 (и) и ЛФГ Г-3 (к). Обозначения: 4 (а) – приведены диаметры волокон, 4 (г) – указаны поры (размер 1–2 μm – стрелки красного цвета; сквозные отверстия – стрелки белого цвета)

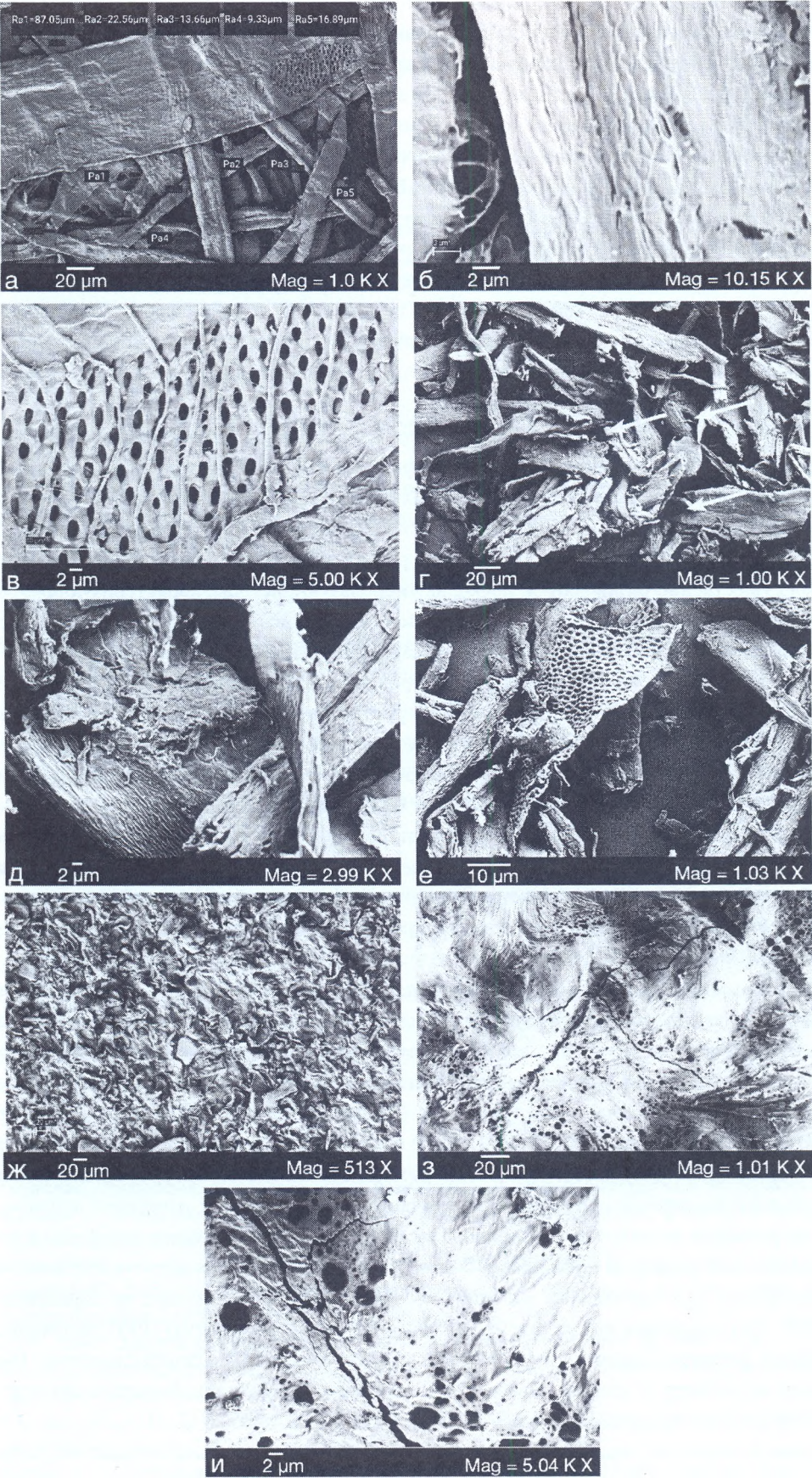


Рис. 5. СЭМ фотографии поверхности исходного образца картона (а, б, в), и целлюлозных материалов, полученных из него: ПЦ (г, д, е), ГГ К-2 (ж), ЛФГ К-2 (з, и). Обозначения: 5 (а) – приведены диаметры волокон; 5 (г) – указаны сквозные отверстия

На поверхности образца ПЦ, полученного при гидролизе картона (рис. 5, г), также наблюдаются паучкообразные частицы, которые выглядят менее эластичными, чем волокна образца исходного картона. Длину частиц в ПЦ картона оценить невозможно даже с допущениями, поскольку частицы находятся в основном под углом к поверхности и, как в случае ПЦ газеты, часто изогнуты. В целом диапазон размеров как длины волокон, так и их ширины чрезвычайно широк. Встречаются как мелкие обрывки волокон, длина которых не превышает 20 $\mu\text{м}$, а ширина – 5 $\mu\text{м}$, так и волокна длиной более 100 $\mu\text{м}$ и шириной более 60 $\mu\text{м}$. Последние в основном образованы агломерированными структурными элементами, состоящими из более мелких частиц. Как и в ПЦ, выделенной из макулатуры бумаги, на отдельных разрушенных волокнах сохраняются участки с выраженной пористой структурой. Форма и размеры пор, как и в случае исходного образца картона, не превышают 1–3 $\mu\text{м}$ в обоих направлениях (рис. 5, е).

Как известно, изменения рельефа поверхности целлюлозных волокон в результате кислотного гидролиза обычно сопровождаются подобными изменениями морфологии волокон. Возможно также, что дальнейшие морфологические изменения происходят при последующей сушке, часто вызывающей агломерацию фибриллярных фрагментов друг с другом [22].

Таким образом, образцы порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, состоят из волокон, которые имеют в основном разрушенную фибриллярную структуру (рис. 4, г, д и 5, г, д). Пористость, которую обычно определяют для порошковых образцов, фактически характеризует объем неравномерно расположенных сквозных отверстий между волокнами и не характеризует пористую структуру образца в целом (рис. 4, г и 5, г). В большинстве работ результаты определения пористых свойств целлюлозных порошков существенно различаются, поскольку используют методы, характеризующие различные параметры морфологической структуры. Из многочисленных публикаций о пористости ПЦ следует, что пористость зависит от предварительной обработки образцов, их надмолекулярной структуры, способов сушки и методов определения. Тем не менее в ряде примеров, например, в работе [23], определили пористость необработанного хлопка, которая составляла 82.6%. Для сравнения была исследована микрокристаллическая целлюлоза Avicell, пористость которой составляла 78%. В работе [24] пористость ПЦ Novacel и полученной из нее МКЦ со структурой целлюлозы II была соответственно 78 и 64%. В исследовании [25] пористость трех образцов МКЦ находилась в пределах от 63.6 до 80.1% в зависимости от способа сушки. В отличие от цитированных работ, в которых исследовали целлюлозные порошковые целлюлозы структурной модификации I, Beaumont и соавторы [26] изучали пористость порошка лиофильно-высушенного коммерческого геля Lyocell (Lenzing AG, Austria) структурной модификации II и было показано, что его пористость составляла 98.2%. Образец, имеющий наноструктуру, содержал поры размером 2–100 нм со средним размером мезопор 13 нм.

На поверхности образцов гидрогеля, полученного из раствора отходов бумажной макулатуры, в основном не наблюдаются элементы структуры и поры (рис. 4, ж и 5, ж). На поверхности образца гидрогеля, полученного из раствора газеты, однако при большем увеличении проявляются плотно упакованные и достаточно однородные элементы, напоминающие пчелиные соты с чередованием участков с гладкой текстурой, разделенных выпуклыми участками (рис. 4, з). Общая пористость гидрогелей, регенерированных из раствора газеты, находится в пределах 97.1–98.9 %. В отличие от гидрогеля поверхность ЛФГ, полученного из гидрогеля газеты (рис. 4, и), имеет полностью разупорядоченную структуру, однако хорошо развитая пористая система с существенно меньшим размером пор, чем в образце ПЦ, отчетливо проявляется. Распределение пор по размерам достаточно однородно. Так, размеры большинства пор находятся в диапазоне 10–50 нм, а их предельный размер не превышает 100 нм. Отметим, что вид исходного материала, использованного для растворения, при одинаковых условиях получения гидрогелей влияет на образование пористой структуры ЛФГ. Для сравнения представлено изображение пористой системы ЛФГ, полученного высушиванием гидрогеля, регенерированного из раствора исходного образца Г-3 (газета с печатью) (рис. 4, к). Распределение пор по размеру в данном образце ЛФГ неоднородно. Размеры большинства пор находятся в диапазоне 30–50 нм, а их предельный размер достигает 400 нм.

Поверхность гидрогеля, полученного из отходов картона (рис. 5, ж), имеет также полностью разупорядоченную структуру. На поверхности наблюдаются плотно упакованные образования, однако они имеют неправильную форму и разнородные размеры. Общая пористость гидрогелей, регенерированных из растворов картона, составляла 96.3–98.3%. В результате лиофильного высушивания гидрогелей и получения ЛФГ образуются большое количество сквозных пор, пронизывающих весь объем образца и существенно различающихся по размерам (рис. 5, з, и). Размеры самых маленьких пор – 30–40 нм, размеры самых крупных достигают 4 $\mu\text{м}$.

Таким образом, лиофильное высушивание полученных гидрогелей приводит к образованию системы сквозных пор в широком диапазоне размеров в образцах ЛФГ. Образцы ЛФГ являются пористыми структурными системами с разветвленной системой сквозных пор, однако количество, форма и размер пор заметно различаются (табл. 2).

Таблица 2. Размеры волокон (частиц) и пор в исследуемых образцах

Образцы	Диаметр волокон (частиц), мкм		Размеры пор, мкм/нм	
	Бумага	Картон	Бумага	Картон
Исходные	15–60	9–25, до 90	1–5 мкм, до 10–30 мкм	2,0–3,0 мкм – вертикаль, 1–2 мкм – диаметр
Порошковые целлюлозы	от 1–2 до 200	5–>60	1–2 мкм	1–3 мкм
Леофильно-высушенные гидрогели	–	–	10–50 нм, до 100 нм	30–40 нм; до 4 мкм

Заключение

Из представленных результатов изучения морфологии двух серий образцов можно сделать следующие выводы:

1. Впервые изучена морфология гидрогелей, полученных из растворов отходов бумажной макулатуры в ДМАА/LiCl в сравнении с морфологией исходных образцов и порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры.

2. Поверхность исходных образцов бумаги и картона образована лентообразными волокнами различной ориентации, образующими морфологические структуры разной плотности. Волокна перемежаются пустотами (в большей степени в структуре картона), часть волокон содержит элементы пористой структуры.

3. Поверхность порошковых целлюлоз, выделенных из исходных образцов в результате предварительной обработки и кислотного гидролиза, состоит из палочкообразных частиц (обрывков волокон). В массиве большинства волокон в основном отсутствует фибриллярная структура, однако отдельные элементы структуры сохраняют пространственную фибриллярную сетку с остатками пор.

4. На поверхности образцов гидрогелей, регенерированных из растворов макулатуры, не наблюдаются элементы структуры и поры.

5. Поверхность леофильно-высушенных гидрогелей, полученных как из гидрогелей газеты, так и картона, имеет полностью разупорядоченную структуру, однако при высушивании в обоих случаях в объеме образцов образуется разветвленная пористая система, пронизывающая поверхность ЛФГ сквозными порами. Размеры большинства пор в ЛФГ газеты находятся в диапазоне 10–50 нм, а их предельные размеры не превышают 100 нм. Размеры самых маленьких пор в ЛФГ картона – 30–40 нм, самых крупных – достигают 4 мкм.

Исходя из результатов исследования, можно предположить, что полученные образцы ЛФГ будут обладать удовлетворительными сорбционными свойствами, однако из-за различной морфологии доступность пористой системы каждого из образцов, по-видимому, будет существенно различаться.

Список литературы

1. Образование, утилизация, обезвреживание и размещение отходов производства и потребления в Российской Федерации // Федеральная служба государственной статистики, 2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/11194#>.
2. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. Доклад НИУ ВШЭ. М., 2018. 87 с.
3. Макулатурный потенциал: что сдерживает переработку вторсырья. [Электронный ресурс]. URL: <https://plus.rbc.ru/partners/5f449d1a7a8aa9cbc38234d9>.
4. ГОСТ 10700-97. Макулатура бумажная и картонная. Технические условия. М., 2003. 13 с.
5. Ünü C.H. Carboxymethylcellulose from recycled newspaper in aqueous medium // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 97. N1. Pp. 159–164. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.039.
6. Guo X., Jiang Zh., Li H., Li W. Production of recycled cellulose fibers from waste paper via ultrasonic wave processing // J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132(19). 41962. DOI: 10.1002/app.41962.
7. Hospodarova V., Stevulova N., Briancin J., Kostelanska K. Investigation of waste paper cellulosic fibers utilization into cement based building materials // Buildings. 2018. Vol. 8. Pp.1–12. DOI: 10.3390/buildings8030043.
8. Pang S.C., Chin S.F., Yih V. Conversion of cellulosic waste materials into nanostructured ceramics and nanocomposites // Adv. Mater. Lett. 2011. Vol. 2. N2. Pp. 118–124. DOI: 10.5185/amlett.2011.1203.
9. Kumar V., Pathak P., Bhardwaj N.K. Waste paper: an underutilized but promising source for nanocellulose mining // J. Waste Manag. 2020. Vol. 102. Pp. 281–303. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.10.041.

10. 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. Pp. 360–366. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.063.
11. Feng J.D., Nguyen S.T., Duong H.M. Recycled paper cellulose aerogel synthesis and water absorption properties // *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 936. Pp. 938–941. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.936.938.
12. Zhen L.W., Thai Q.B., Nguyen Th.X., Le D.K., Lee J.K.W. et al. Recycled cellulose aerogels from paper waste for a heat insulation design of canteen bottles // *Fluids*. 2019. Vol. 4(3). 174. DOI: 10.3390/fluids4030174.
13. 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. Pp. 150–156. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.056.
14. 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. Pp. 108–114. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.015.
15. Feng J.D., Nguyen S.T., Fan Z., Duong H.M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 270. Pp. 168–175. DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.034.
16. Fridrihsone V., Zoldners J., Skute M., Grinfelds U., Filipova I., Sivacovs I., Spade M., Laka M. Dissolution of Various Cellulosic Materials and Effect of Regenerated Cellulose on Mechanical Properties of Paper // *Key Eng. Mater.* 2019. Vol. 800. Pp. 138–144. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.800.138.
17. 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. Pp. 5177–5185. DOI: 10.1007/s10570-019-02434-9.
18. Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E. Chemical recycling of wastepaper to valuable products // *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi. Sectia Chimie si inginerie chimica*. 2021. Vol. 67(71). N1. Pp. 35–42.
19. Михайлиди А.М., Сауров Ш.К., 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.
20. Котельникова Н.Е., Михайлиди А.М., Мартакова Ю.В. Получение целлюлозных гидрогелей при самоорганизации из растворов в ДМАА/LiCl и их свойства // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2017. Т. 59. №1. С. 76–87. DOI: 10.1134/S0965545X17010084.
21. Kotelnikova N.E., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V., Andersson S. In vitro preparation of self-assembled super-swollen hydrogels from solutions of lignocellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride // *Cellul. Chem. Technol.* 2016. Vol. 50. N3–4. Pp. 545–555.
22. Kotelnikova N.E., Stoll M., Wegener G., Windeisen E., Wenzkowski M., Demidov V., Aleksandrova E. Silver clusters intercalation into cellulose matrix. II. REM and TEM evidence of silver clusters presence in microcrystalline cellulose matrix // *Cellul. Chem. Technol.* 2002. Vol. 37. N1. Pp. 51–67.
23. Ohwoavworhua F.O., Adelakun T.A. Some Physical Characteristics of Microcrystalline Cellulose Obtained from Raw Cotton of *Cochlospermum planchonii* // *Trop. J. Pharm. Res.* 2005. Vol. 4. N2. Pp. 501–507. DOI: 10.4314/tjpr.v4i2.14626.
24. Rojas J. Effect of Polymorphism on the Particle and Compaction Properties of Microcrystalline Cellulose. In: *Cellulose – Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications* / ed. T. van de Ven, L. Godbout. IntechOpen. DOI: 10.5772/56591.
25. Nwachukwu N., Ofoefule S.I. Effect of drying methods on the powder and compaction properties of microcrystalline cellulose derived from *Gossypium herbaceum* // *Braz. J. Pharm. Sci.* 2020. Vol. 56. Pp. 1–17. DOI: 10.1590/s2175-97902020000118060.
26. Beaumont M., Buchegger B., Plappert S.F., Nedelec J.-M., Opietnik M., Potthast A., Rosenau Th. Porous lyocell powders as sound absorbers // *Cellulose*. 2019. Vol. 26. Pp. 683–686. DOI: 10.1007/s10570-018-2147-y.

Поступила в редакцию 23 апреля 2021 г.

После переработки 23 июня 2021 г.

Принята к публикации 24 июня 2021 г.

Для цитирования: 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.

Mikhailidi A.M.^{1*}, Saprikin N.N.², Kotelnikova N.E.² FUNCTIONAL MATERIALS FROM WASTE PAPER. III. COMPARATIVE STUDY OF MORPHOLOGY OF POWDER CELLULOSES AND CELLULOSE HYDROGELS

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

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

The morphology of hydrogels regenerated from solutions of waste paper and cardboard in DMAc/LiCl was studied for the first time in comparison with the morphology of pristine samples and powder celluloses isolated from waste paper. Two sets consisted every of them from 4 samples, pristine waste paper or cardboard, powder cellulose, swollen hydrogel and freeze-dried hydrogel, were examined with a SEM. As revealed by SEM, the freeze-dried hydrogels are porous systems with a variety of through pores in a wide range of sizes. The number, shape, and size of pores, as well as their availability, differed markedly. The pore sizes in freeze-dried hydrogels obtained from the waste paper are mostly ranged at 30–50 nm. The smallest pores in the waste cardboard are 30–40 nm in size, the largest ones are up to 4 µm. According to the results of the study, these samples will have satisfactory sorption properties but, due to the different morphology of the porous system, the availability of each sample is likely to vary significantly.

Keywords: morphology, waste paper and cardboard, powder celluloses, hydrogels.

References

1. *Obrazovaniye, utilizatsiya, obezvrezhivaniye i razmeshcheniye otkhodov proizvodstva i potrebleniya v Rossiyskoy Federatsii // Federal'naya sluzhba gosudarstvennoy statistiki* [Education, utilization, neutralization and disposal of production and consumption waste in the Russian Federation // Federal State Statistics Service], 2020. URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/11194#>. (in Russ.).
2. Volkova A.V. *Rynok utilizatsii otkhodov. Doklad NIU VSHE*. [Waste disposal market. HSE report]. Moscow, 2018, 87 p. (in Russ.).
3. *Makulturnyy potentsial: chto sderzhivayet pererabotku vtorsyr'ya* [Waste paper potential: what is holding back recycling]. URL: <https://plus.rbc.ru/partners/5f449d1a7a8aa9cbc38234d9>. (in Russ.).
4. *GOST 10700-97. Makulatura bumazhnaya i kartonnaya. Tekhnicheskiye usloviya*. [GOST 10700-97. Waste paper and cardboard. Technical conditions]. Moscow, 2003, 13 p. (in Russ.).
5. Ünlü C.H. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 97, no. 1, pp. 159–164. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.039.
6. Guo X., Jiang Zh., Li H., Li W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, vol. 132(19), 41962. DOI: 10.1002/app.41962.
7. Hospodarova V., Stevulova N., Briancin J., Kostelanska K. *Buildings*, 2018, vol. 8, pp. 1–12. DOI: 10.3390/buildings8030043.
8. Pang S.C., Chin S.F., Yih V. *Adv. Mater. Lett.*, 2011, vol. 2, no. 2, pp. 118–124. DOI: 10.5185/amlett.2011.1203.
9. Kumar V., Pathak P., Bhardwaj N.K. *J. Waste Manag.*, 2020, vol. 102, pp. 281–303. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.10.041.
10. Tang Y., Shen X., Zhang J., Guo D., Kong F., Zhang N. *Carbohydr. Polym.*, 2015, vol. 125, pp. 360–366. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.063.
11. Feng J.D., Nguyen S.T., Duong H.M. *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 936, pp. 938–941. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.936.938.
12. Zhen L.W., Thai Q.B., Nguyen Th.X., Le D.K., Lee J.K.W. et al. *Fluids*, 2019, vol. 4(3), 174. DOI: 10.3390/fluids4030174.
13. Jin C., Han S., Li J., Sun Q. *Carbohydr. Polym.*, 2015, vol. 123, no. 5, pp. 150–156. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.056.
14. Fan P., Yuan Y., Ren J., Yuan B., He Q. et al. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 162, pp. 108–114. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.015.
15. Feng J.D., Nguyen S.T., Fan Z., Duong H.M. *Chem. Eng. J.*, 2015, vol. 270, pp. 168–175. DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.034.
16. Fridrihsone V., Zoldners J., Skute M., Grinfelds U., Filipova I., Sivacovs I., Spade M., Laka M. *Key Eng. Mater.*, 2019, vol. 800, pp. 138–144. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.800.138.
17. Zhang Sh., Zhang F., Jin L., Liu B., Mao Y., Ya L.J. *Cellulose*, 2019, vol. 26, pp. 5177–5185. DOI: 10.1007/s10570-019-02434-9.
18. Mikhailidi A.M., Kotelnikova N.E. *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi. Sectia Chimie si inginerie chimica*, 2021, vol. 67(71), no. 1, pp. 35–42.
19. Mikhailidi A.M., Saurov Sh.K., Markin V.I., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 27–35. DOI: 10.14258/JCPRM.2018023693. (in Russ.).
20. Kotelnikova N.Ye., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 2017, vol. 59, no. 1, pp. 76–87. DOI: 10.1134/S0965545X17010084. (in Russ.).
21. Kotelnikova N.E., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V., Andersson S. *Cellul. Chem. Technol.*, 2016, vol. 50, no. 3–4, pp. 545–555.
22. Kotelnikova N.E., Stoll M., Wegener G., Windeisen E., Wenzkowski M., Demidov V., Aleksandrova E. *Cellul. Chem. Technol.*, 2002, vol. 37, no. 1, pp. 51–67.

* Corresponding author.

23. Ohwoavworhua F.O., Adelakun T.A. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2005, vol. 4, no. 2, pp. 501–507. DOI: 10.4314/tjpr.v4i2.14626.
24. Rojas J. *Effect of Polymorphism on the Particle and Compaction Properties of Microcrystalline Cellulose. In: Cellulose – Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, ed. T. van de Ven, L. Godbout. IntechOpen. DOI: 10.5772/56591.
25. Nwachukwui N., Ofoefule S.I. *Braz. J. Pharm. Sci.*, 2020, vol. 56, pp. 1–17. DOI: 10.1590/s2175-97902020000118060.
26. Beaumont M., Buchegger B., Plappert S.F., Nedelec J.-M., Opietnik M., Potthast A., Rosenau Th. *Cellulose*, 2019, vol. 26, pp. 683–686. DOI: 10.1007/s10570-018-2147-y.

Received April 23, 2021

Revised June 23, 2021

Accepted June 24, 2021

For citing: Mikhailidi A.M., Saprikina N.N., Kotelnikova N.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 83–94. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021049483.