

^{1,2}А.Б. Турганбай, ^{1,2}М. Нажипкызы*, ¹А.А.Жапарова, ^{1,2}Ш. Султахан

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*e-mail: meruert82@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГНИНОВЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОПИЛОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Аннотация. В последние годы многие исследователи получили возможность переопределить использование самого основного и богатого возобновляемого ресурса - биомассы, особенно лигноцеллюлозы. В данной статье представлены результаты по получению лигнина из отходов древесных опилок, а также получение лигниновых волокон методом электроспиннинга. Разработана методика извлечения лигнина и получения из лигнина недорогих электроформованных волокон, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками для хранения энергии. Полученные образцы (лигнин и лигниновые волокна) исследовали физико-химическими методами, такими как: ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия, Оптическая микроскопия, Электронно-микроскопические исследования (СЭМ), Элементный анализ.

Ключевые слова: синтез, электроспиннинг, лигнин, опилка, волокна.

Введение. В работе [1] показан метод синтеза лигнина, недостатки данного способа: длительность синтеза; требуется дополнительно делигнифицировать, обрабатывая смесью раствора пероксиформовой кислотой и пероксиуксусной кислотой; делигнифицированные волокна подвергали обесцвечиванию; кроме того, существует проблема отбора осадка нанопорфильтра. Эта проблема решается в следующей работе [2], где лигнин синтезируют из пшеничной соломы, экстрагированного в кислых условиях с помощью метода органосольв. Отличием от данной работы лигнин синтезировали от соломы пшеницы с помощью процесса SIMV, лигнин из соломы пшеницы экстрагировали в пилотном масштабе на пилотной установке SIMV (Romacle 51110, Франция). Экстрагированный лигнин таким путем наблюдался как низкомолекулярный полимер с низким индексом полидисперсности.

На сегодняшний день является актуальной получение углеродных волокон методом электроспиннинга, которые обладают многими важными свойствами, такими как очень высокая удельная прочность, хорошая электропроводность, хорошая теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения, малый вес и улучшенное электромагнитное экранирование [3]. Таким образом, они были использованы во многих высокопроизводительных приложениях, такие как, полимерные композиты (аэрокосмическая, морская, медицинская, гражданская инженерия), технологии альтернативной энергии (литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, топливные элементы), катализ, фильтрация (разделение жидкостей, газов, смеси) и хранение (газообразный водород и природный газ) [4, 5]. Как правило, углеродные волокна получают с использованием различных предшественников, таких как полиакрилонитрил (ПАН), вискоза, нефтяной пек и гетероциклические / негетероциклические полимеры [6]. На свойства углеродных волокон сильно влияют физико-химические свойства материалов-предшественников. Например, углеродные волокна на основе полиакрилонитрила обычно имеют более высокие значения прочности на сжатие и растяжение по сравнению с углеродными волокнами на основе пека из-за более высокой структурной ориентации. Углеродные волокна на основе пека имеют более высокую теплопроводность, чем углеродные волокна на основе вискозы [6]. Однако с учетом текущих опасений по поводу истощения нефтяных ресурсов и их негативного воздействия на окружающую среду, существует необходимость в альтернативных ресурсах, которые могли бы заменить или дополнить существующие нефтепродукты [5].

Для производства углеродных волокон лигнин является подходящим предшественником, поскольку стабилизацию необработанных лигниновых волокон можно проводить с использованием более низких температур и более коротких периодов времени. Это может быть достигнуто за счет присутствия кислородсодержащих радикалов в лигнине, которые облегчают реакции сшивания [7].

Углеродные волокна, полученные из лигнина, были впервые получены Nippon Kayaku Co. сухим прядением водного раствора лигнина в алкане [8].

Работа авторов [9] представляет собой быстрый и универсальный метод приготовления углеродных волокон из лигнина. Он включает производство фосфор-функционализированных лигниновых волокон субмикронного размера всего за один этап методом электроспиннинга растворов лигнина/ H_3PO_4 . Функциональные возможности фосфора позволяют сократить традиционный процесс стабилизации с более чем 90 ч до всего 2 ч, таким образом, избегая слияния волокон или даже стабилизации лигниновых волокон в инертной атмосфере. Включение H_3PO_4 в исходном растворе лигнина образует больше окисленных пряденых волокон лигнина, благодаря реакции фосфорной кислоты с растворенным лигнином, с образованием фосфатных (и / или полифосфатных) сложных эфиров по всей структуре волокон лигнина.

Новый наплавленный углеродистый волокнистый мат из легированной азотом биомассы был изготовлен из смеси лигнин-полиэтиленоксид (ПЭО) (90:10) путем электроформования с последующей карбонизацией и термическим отжигом в присутствии мочевины [10]. Также известно исследование морфологии нановолокон полученные из смеси лигнина и ПЭО [4]. В данной работе лигнин был приобретен у Northway Lignin Chemical, также диаметр полученных волокон составлял 150 нм. В отличие от данной работы, углеродные волокна на основе ПАН обычно имеют более высокие значения прочности на сжатие и растяжение. При этом механические и другие функциональные свойства углеродных волокон увеличиваются с уменьшением диаметра волокна.

В настоящее время в институте проблем горения в лаборатории синтеза углеродных материалов в пламени ведутся работы по получению углеродных волокон из лигнина дешевым путем. Новизной данной работы является получение лигниновых волокон из опилок неклассифицированных древесины методом электроспиннинга. Для получения углеродных волокон из лигнина использовались отходы древесины (опилки).

Экспериментальная часть. Для синтеза лигнина было приготовлено смесь муравьиной и уксусной кислоты. В данную смесь добавляют около 10 грамм смешанных древесных опилок, нагревают до температуры 110 °С. В ходе процесса наблюдается изменение цвета раствора от светло-коричневого до темно-красного и древесные скопления. Затем смесь охлаждали и отфильтровали. Во время фильтрации также можно наблюдать изменение цвета делигнифицированных волокон на темно-красный.

К раствору добавляют дистиллированную воду и нагревают смесь до 115°С и выдерживают в течение 30 мин. После добавления дистиллированной воды в раствор, можно заметить, что цвет быстро меняется на светло-оранжевый и наглядно можно увидеть образование более крупных агломератов лигнина. После смесь разделяют с помощью центрифуги в течение 5 минут на скорости 5000 об/мин. Далее полученный осадок (лигнин) высушивают в течение 12 часов при комнатной температуре и затем в течение 1 часа при 60°С. Таким образом, полученный смесь использовался для получения лигниновых волокон методом электроспиннинга, установка которой изображена на рисунке 1.

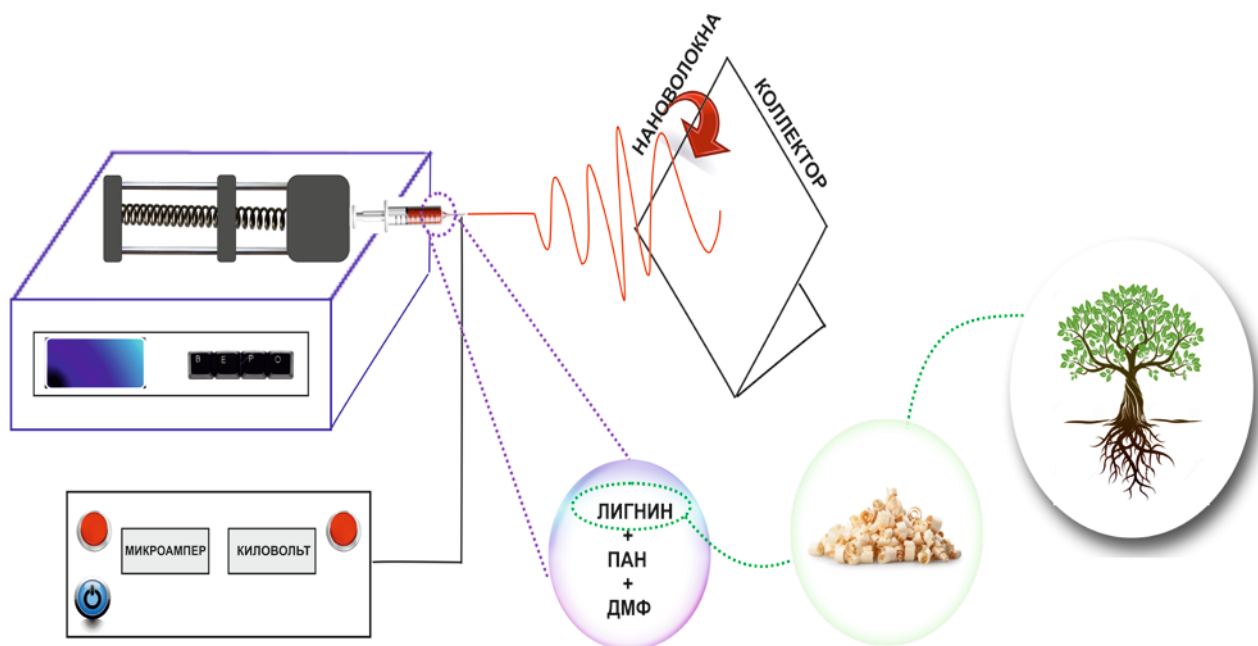


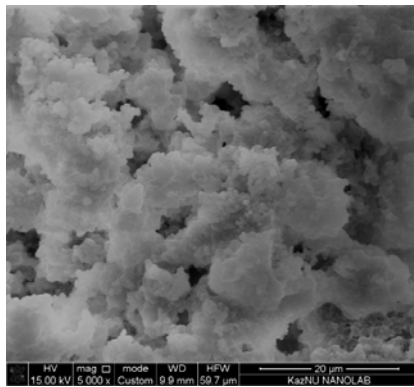
Рисунок 1. Схема экспериментальной установки электроспиннинга

В качестве растворителя использовался ДМФ, лигнин и ПАН (в соотношении 70:30) взвешивали и добавляли достаточное количество растворителя. Затем смесь нагревали до 40°C и с помощью магнитной мешалки перемешивали при 200 об/мин в течение 30 минут. Полученные волокна методом электроспиннинга стабилизировали и проводили карбонизацию при температуре 800 °С.

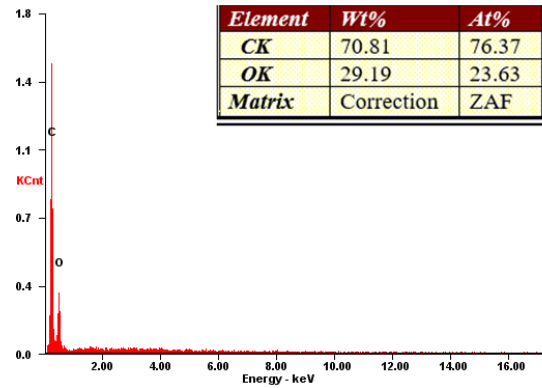
Аппарат состоит из шагового двигателя который обеспечивает постоянный поток раствора и двух электродов - один представляет собой наконечник шприца с раствором, а второй - коллектор из алюминиевой фольги, на котором был собран конечный продукт. Параметры процесса варировались, при этом использовалось напряжение 13 кВ и расстояние между коллектором и шприцом варировалась от 10 до 18 см. Скорость потока менялась в зависимости от вязкости используемой жидкости и менялось от 0,4 мл / час до 0,8 мл / час.

Результаты и обсуждения. Полученный лигнин из смешанных древесных опилок были исследованы различными физико-химическими методами анализа, такими как, ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная-микроскопия (СЭМ), элементный анализ.

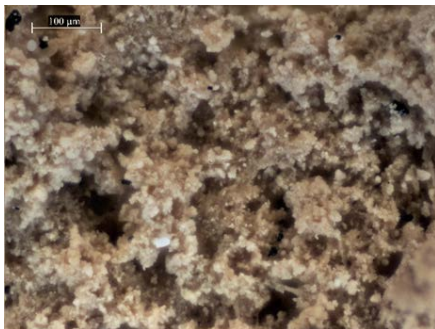
EDAX анализ образца показывает, что полученный из смешанных древесных опилок лигнин состоит из 70,81% атомов углерода и всего 29,19% атомов кислорода. Был проведен ИК сканирование (модель Spectrum 65, спектры регистрировали с разрешением 4 см⁻¹) отобранного образца путем сравнения экспериментальных спектров со спектром полученных в работах [11-13] характерные пики для лигнина видны в нашем образце (рисунок 2, г наиболее важный широкий пик в ~ 3427 и характерный пик в 2930 см⁻¹). ИК спектры показывают чистоту синтезированного лигнина. Полоса 1723 см⁻¹ относятся к карбонилу / карбоксиле C = O; 1601, 1512, 1464 см⁻¹ относятся к ароматическим соединениям C = C. Характерна для всех типов лигнина сигнал 1375 см⁻¹ происходящая из фенольного ОН и алифатического C – Н в метильных группах. Полоса поглощения при 1269 см⁻¹ соответствует гваяцильному звену.



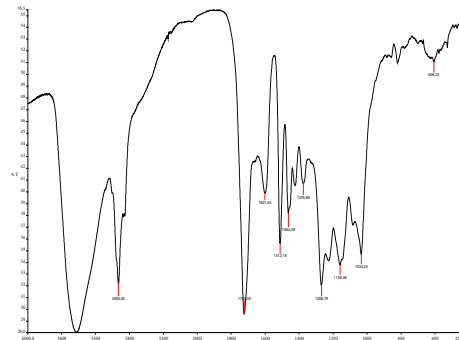
а – СЭМ снимок



б – элементный анализ



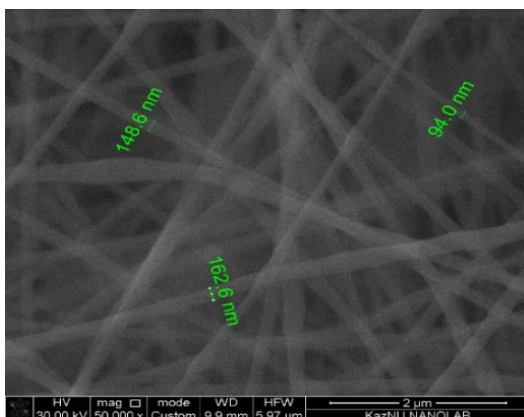
в – оптический снимок



г – ИК-спектр

Рисунок 2. Анализы лигнина различными физико-химическими методами

На рисунке 3 представлены микроскопические снимки лигниновых волокон.



а – СЭМ снимок лигниновых волокон



б – оптический снимок лигниновых волокон

Рисунок 3. Анализ лигниновых волокон различными физико-химическими

СЭМ анализ полученных волокон (при соотношении лигнин:ПАН/70:30) показывает, что наноразмерные волокна формируются в диапазоне от 94 до 162 нм.

В настоящее время проводятся исследования по зауглероживанию полученных лигниновых волокон с целью применения их в дальнейшем в качестве анодного материала в области хранения энергии.

Заклучение. В работе для синтеза лигнина использовались бытовые древесные отходы. Полученный лигнин применялась для синтеза лигниновых волокон методом электроспиннинга. В отличие от известных способов экстракции лигнина и способов получения недорогих электроформованных волокон, с помощью данного способа можно получать непрерывные волокна с наноразмерным диаметром (от 94 до 162 нм). Таким образом, установлено, что данный метод является экономически выгодным, простым и не требует временных затрат.

Благодарность. Данное исследование было поддержано Министерством образования и науки Республики Казахстан в рамках научно-технической программы АР 08856321 Республики Казахстан

REFERENCES

- [1] Dereca Watkins, Md. Nuruddin, Mahesh Hosur and etc. (2015) Journal of Materials and Technology 4:26-32. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
- [2] Guo-Hua Delmas, Bouchra Benjelloun-Mlayah, Yves Le Bigot and etc. (2011) Journal of Applied Polymer Science 121:491-501. <https://doi.org/10.1002/app.33592>
- [3] Das N.C., Khastgir D., Chaki T.K., Chakraborty A. (2000) Composites part A 31:1069-1081. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00064-6)
- [4] Makoto Schreiber, Singaravelu Vivekanandhan, Amar Kumar Mohanty, Manjusri Misra (2012) Advanced Materials Letters 3:476-480. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.icnano.336>
- [5] Meier A.R., Metzger J.O., Schubert U.S. (2007) Chemical Society Reviews 36:1788-1802. <https://doi.org/10.1039/b703294c>
- [6] Davé V., Prasad A., Marand H., Glasser W. (1993) Polymer 34:3144-3154. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90382-K](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90382-K)
- [7] Compere A.L., Griffith W.L., Leitten C.F., Shaffer J.T. (2001) Oak Ridge National Laboratory.
- [8] Garcia-Mateos F.J., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. (2018) Journal of Materials Chemistry A. 6:1219-1233. <https://doi.org/10.1039/C7TA08788H>
- [9] Jose Francisco Vivo-Vilches, Alain Celzard, Vanessa Fierro, Isabelle Devin-Ziegler, Nicolas Brosse, Anthony Dufour, Mathieu Etienne (2019) Nanomaterials 9:106-118. <https://doi.org/10.3390/nano9010106>
- [10] Su-Xi Wang, Liping Yang, Ludger Paul Stubbs, Xu Lia, Chaobin He. (2013) ACS Applied Materials Interfaces 5:12275-12282. <https://doi.org/10.1021/am4043867>
- [11] C.G. Boeriu et al. (2004) Industrial Crops and Products 20:205-218. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>
- [12] U.P. Agarwal, R.H. Atalla. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry. – 2010. P. 103-136. ISBN 9781574444865
- [13] U.P. Agarwal, R.S. Reiner (2009) Raman Spectroscopy 40:1527-1534. <https://doi.org/10.1002/jrs.2294>

^{1,2}А.Б. Тұрғанбай, ^{1,2}М. Нажипқызы*, ¹А.А. Жапарова, ^{1,2}Ш. Сұлтахан

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*e-mail: meruert82@mail.ru

ЭЛЕКТРОСПИННИНГ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ҮГІНДІЛЕРДЕН ЛИГНИНДІ ТАЛШЫҚТАР ӨНДІРУ

Андатпа. Соңғы жылдары көптеген зерттеушілерге ең негізгі және ең бай жаңартылатын ресурстарды – биомассаны, әсіресе лигноцеллюлозаны қайта анықтау мүмкіндігіне жол ашылды. Бұл мақалада ағаш үгінді қалдықтарынан лигнин, сонымен қатар электроспиннинг әдісі арқылы лигнинді талшықтар алу нәтижелері келтірілген. Лигнинді алу және энергия сақтау үшін жоғары эксплуатациялық сипаттамаларға ие электроформаланған талшықтарды алу әдісі жасалды. Алынған үлгілер (лигнин және лигнинді талшықтар) физико-химиялық әдістермен зерттелінді, атап айтсақ:

ИҚ-спектроскопия, Раман спектроскопиясы, Оптикалық микроскопия, Электронды-микроскопиялық зерттеулер (СЭМ), Элементтік талдау.

Негізгі сөздер: синтез, электроспиннинг, лигнин, үгінді, талшық.

^{1,2}A.B. Turganbay, ^{1,2}M. Nazhipkyzy*, ¹A.A. Zhaparova, ^{1,2}Sh.Sultakhan

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: meruert82@mail.ru

PRODUCTION OF LIGNIN FIBERS FROM SAWDUST BY ELECTROSPINNING

Abstract. In recent years, many researches have been able to redefine the use of the most basic and richest renewable resource – biomass, especially lignocellulose. This article presents the results on the production of lignin from sawdust waste, as well as the production of lignin fibers by electrospinning. A technique has been developed for the extraction of lignin and the production of inexpensive electroformed fibers from lignin with high performance characteristics for energy storage. The obtained samples (lignin and lignin fibers) were examined by physicochemical methods, such as: IR spectroscopy, Raman spectroscopy, Optical microscopy, Electron microscopy (SEM), Elemental analysis.

Keywords: synthesis, electrospinning, lignin, sawdust, fiber.