

НАЦОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

«На правах рукопису»
УДК 676.166.6+676.2

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Гомеля М.Д.

«___» _____ 2021 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**тему: «Одержання, дослідження і використання наноцелюлози із
волокон конопель»**

Виконав: студент II курсу, групи ЛЦ-01мп
Захарко Роман Миронович _____

Керівник: професор, к.х.н, професор Барбаш В.А. _____

Рецензент:

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2021 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського» Інженерно-хімічний факультет**

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 161 **Хімічні технології та інженерії**
(хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Гомеля М.Д.

«___» _____ 2021 р.

ЗАВДАННЯ

**на магістерську дисертацію студенту
Захарко Роману Мироновичу**

1. Тема дисертації «Одержання, дослідження і використання
наноцелюлози із волокон конопель»,
науковий керівник дисертації Барбаш В. А., кандидат хімічних наук,
професор, затверджені наказом по університету від 01.11. 2021 р. № 3609-
с.
2. Термін подання студентом дисертації 09.12.2021 р.
3. Об'єкт дослідження – технологічний процес перероблення волокон
конопель в органосольвентну целюлозу і наноцелюлозу з подальшим
використанням у виробництві паперу для пакування харчових продуктів на
автоматах.
4. Предмет дослідження – технологічні параметри процесу
перероблення волокон конопель у органосольвентну целюлозу і
наноцелюлозу з подальшим використанням у виробництві паперу для
пакування харчових продуктів на автоматах.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити – дослідити хімічний склад волокон конопель; розробити технологію одержання целюлози методом органосольвентної делігніфікації із волокон конопель; дослідити процес гідролізу органосольвентної целюлози для одержання наноцелюлози; дослідити вплив наноцелюлози на показники міцності паперу для пакування харчових продуктів на автоматах (виготовлення стаканчиків під гарячі і холодні напої марка В).

6. Орієнтовний перелік графічного матеріалу – графіки залежності вмісту лігніну від тривалості варіння органосольвентної целюлози із волокон конопель після лужної обробки, графіки залежності показників якості наноцелюлозних плівок від технологічних умов процесу гідролізу, електронні фотографії структури поверхні целюлози та отриманих плівок, графіки залежності фізико-механічних показників від вмісту наноцелюлози в зразка паперу для пакування харчових продуктів на автоматах.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

1. Захарко Р. М., Яценко О. В., Барбаш В. А. Отримання целюлози для хімічного перероблення із стебел пшеничної соломи. Збірник тез доповідей XIX міжнародної наук.-практичної конференції студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсо-енергозберігаючі технології та обладнання" (28-29 квітня 2021 р. м. Київ) / К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2021, с. 215-219.

2. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Gondovska A.S., Zakharko R.M.Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers. The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 25 – 28 August 2021, Lviv.

3. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Yakymenko O.S., Zakharko R.M.. Extraction of organosolv pulp and production nanocellulose from hemp fibers. KPI Science News, 2021, №3.

8. Дата видача завдання 02 вересня 2021 року.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів	Примітка
1	Погодження теми та змісту магістерської дисертації. Підготовка літературного огляду	02.09.21- 22.09.21	
2	Підготовка сировини для отримання целюлози органосольвентним методом	22.09.21- 29.09.21	
3	Проведення обробки сировини розчином гідроксиду натрію	29.09.21- 03.10.21	
4	Отримання целюлози з ВНФ органосольвентним способом	03.10.21- 06.10.21	
5	Проведення гідролізу органосольвентної целюлози та промивання наноцелюлозних дисперсій	07.10.21- 22.10.21	
6	Ультразвукова обробка наноцелюлозної дисперсій	23.10.21- 31.10.21	
7	Визначення фізико-механічних показників отриманих наноцелюлозних плівок	01.11.21- 10.11.21	
8	Використання наноцелюлози у виробництві паперу та визначення їх фізико-хімічних показників	11.11.21- 24.11.21	
9	Оформлення магістерської дисертації, Підготовка презентації	25.11.21- 06.12.21	

Студент

Захарко Р.М.

Науковий керівник дисертації

Барбаш В.А.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 91 стор., 19 рис., 14 табл., 78 джерел.

Актуальність теми: Необхідність збереження навколишнього середовища призвела до широкого використання екологічно чистих матеріалів із природних ресурсів. Останні науково-технічні досягнення в одержанні нових матеріалів підкреслюють важливість використання промислових і сільськогосподарських відходів як джерела сировини для виробничих процесів. Зокрема, повторне використання і переробка відходів може звести до мінімуму екологічні проблеми, пов'язані з їх накопиченням. У контексті сталого розвитку, целюлозновмісні волокна привернули велику увагу через високу доступність та попиту на поновлювані джерела для виробництва полімерів з більш високими показниками механічної міцності. Світова целюлозно-паперова промисловість шукає напрями для заміни традиційної сировини для отримання целюлози, з власних можливих ресурсів. Тому альтернативним шляхом для вирішення сировинної проблеми є використання недеревної рослинної сировини. Целюлоза є перспективним матеріалом для виробництва різноманітних товарів, зокрема наноцелюлози, яка має унікальні властивості, такі як висока міцність, легкість, пластичність, що широко використовується у різних галузях, зокрема медицині, харчовій промисловості, целюлозно-паперовій галузі, електроніці, будівництві, виробництві композиційних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати досліджень отримано в процесі виконання держбюджетної науково-дослідної роботи № 2301-п «Екологічно безпечні технології перероблення недеревної рослинної сировини у наноцелюлозні композиційні матеріали для органічного пакування і зеленої гнучкої електроніки» (номер держреєстрації 0120U102056).

Мета і задачі дослідження. Метою магістерської дисертації є отримання із волокон конопель целюлози для хімічного перероблення органосольвентним способом делігніфікації та отримання наноцелюлози із використанням сульфатної

кислоти та застосування отриманої наноцелюлози у виробництві паперу для пакування харчових продуктів на автоматах.

Для досягнення вказаної мети було поставлено наступні задачі:

1. Провести аналітичний огляд літератури основних характеристик наноцелюлози, способів її виготовлення та галузей її використання.
2. Одержати целюлозу із волокон конопель органосольвентним способом та дослідити показники якості органосольвентної целюлози. Проаналізувати вплив тривалості лужної обробки і пероцтового варіння целюлози на показники волокнистого напівфабрикату.
3. Дослідити вплив умов гідролізу сульфатною кислотою органосольвентної целюлози на показники якості наноцелюлози. Підтвердити розмір частинок конопляної наноцелюлози методом атомної силової мікроскопії (АСМ).
4. Виготовити та дослідити зразки паперу для пакування харчових продуктів на автоматах з додаванням в його композицію наноцелюлози.

Об'єкт дослідження – технологічний процес перероблення волокон конопель у органосольвентну целюлозу і наноцелюлозу з подальшим використанням у виробництві паперу для пакування харчових продуктів на автоматах.

Предмет дослідження – технологічні параметри процесу перероблення волокон конопель у органосольвентну целюлозу і наноцелюлозу та використання отриманої наноцелюлози у виробництві паперу для пакування харчових продуктів.

Методи дослідження: для визначення хімічного складу рослинної сировини та показників якості целюлози використовували стандартні хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методи аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Органосольвентним способом із волокон конопель одержано целюлозу і досліджено вплив параметрів процесу делігніфікації на показники якості отриманої целюлози. Визначено хімічний склад волокон конопель, проведено дослідження з визначення впливу тривалості

обробки волокон конопель та варіння органосольвентним способом на показники якості целюлози. Визначено, що із збільшенням тривалості обробки вміст лігніну і мінеральних речовини зменшується, а вихід целюлози знижується. Проведено обробку органосольвентної целюлози розчинами сульфатної кислоти за різної тривалості та температурного режиму. Проведено дослідження наноцелюлози методом атомної силової мікроскопії, які дозволили встановити поперечний розмір частинок в діапазоні 8-23 нм. Визначено фізико-хімічні і фізико-механічні характеристики плівок наноцелюлози із волокон конопель.

Практичне значення одержаних результатів. Показана можливість використання волокон конопель як сировини для одержання целюлози, придатної для виробництва наноцелюлози, та використання її для виробництва паперу для пакування харчових продуктів на автоматах.

Апробація результатів дисертації.

1. Захарко Р. М., Яценко О. В., Барбаш В. А. Отримання целюлози для хімічного перероблення із стебел пшеничної соломи. Збірник тез доповідей ХІХ міжнародної наук.-практичної конференції студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсо-енергозберігаючі технології та обладнання" (28-29 квітня 2021 р. м. Київ) / Укладач Я.М. Корнієнко. – К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2021, с. 215-219.
2. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Gondovska A.S., Zakharko R.M. Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers. The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 25 – 28 August 2021, Lviv.
3. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Yakymenko O.S., Zakharko R.M.. Extraction of organosolv pulp and production nanocellulose from hemp fibres. KPI Science News, 2021, №3.

ВОЛОКНО КОНОПЕЛЬ, ОРГАНСОЛЬВЕНТНА ЦЕЛЮЛОЗА, КИСЛОТНИЙ ГІДРОЛІЗ, УЛЬТРАЗВУКОВА ОБРОБКА, НАНОЦЕЛЮЛОЗА, ПАПІР

SUMMARY

Master's dissertation: 91 p., 19 fig., 14 tab., 78 sources

Relevance of the topic: The need to preserve the environment has led to the widespread use of environmentally friendly materials from natural resources. Recent scientific and technical advances in the production of new materials emphasize the importance of using industrial and agricultural waste as a source of raw materials for production processes. In particular, the reuse and recycling of waste can minimize the environmental problems associated with their accumulation. In the context of sustainable development, cellulosic fibers have attracted much attention due to the high availability and demand for renewable sources for the production of polymers with higher mechanical strength. The world pulp and paper industry is looking for ways to replace traditional raw materials for pulp production from its own possible resources. Therefore, an alternative way to solve the raw material problem is to use non-woody vegetable raw materials. Cellulose is a promising material for the production of various goods, including nanocellulose, which has unique properties such as high strength, lightness, ductility, widely used in various fields, including medicine, food industry, pulp and paper, electronics, construction, composite production materials.

Connection of work with scientific programs, plans, themes. The research results were obtained in the process of state budget research work № 2301-n "Environmentally friendly technologies for processing non-woody plant raw materials into nanocellulosic composite materials for organic packaging and green flexible electronics" (state registration number 0120U102056).

The purpose and objectives of the study. The aim of the master's dissertation is to obtain cellulose from hemp fibres for chemical processing by organosolv delignification and to obtain nanocellulose using sulfuric acid and the use of nanocellulose in the production of paper for food packaging on machines.

To achieve this goal, the following tasks were set:

1. Conduct an analytical review of the literature on the main characteristics of

nanocellulose, methods of its manufacture and areas of its use.

2. To obtain cellulose from hemp fibres by organosolvent method and to investigate the quality indicators of organosolv cellulose. To analyze the influence of the duration of alkaline treatment and peracetic cooking of cellulose on the performance of pulp.
3. Investigate the influence of organosolv cellulose sulfuric acid hydrolysis conditions on nanocellulose quality indicators. Confirm the particle size of hemp nanocellulose by atomic force microscopy (AFM).
4. Make and test samples of paper for food packaging on machines with the addition of nanocellulose to its composition.

The object of research is the technological process of processing hemp fibres into organosolv cellulose and nanocellulose with subsequent use in the production of paper for food packaging on machines.

The subject of research is the technological parameters of the process of processing hemp fibers into organosolv cellulose and nanocellulose and the use of the obtained nanocellulose in the production of paper for food packaging.

Research methods: standard chemical, physicochemical and physico-mechanical methods of analysis were used to determine the chemical composition of plant raw materials and cellulose quality indicators.

Scientific novelty of the obtained results. Cellulose was obtained from hemp fibers by organosolv method and the influence of delignification process parameters on the quality indicators of the obtained cellulose was studied. The chemical composition of hemp fibres was determined, a study was conducted to determine the effect of the duration of hemp fibres processing and organosolv cooking on cellulose quality indicators. It is determined that with increasing duration of processing the content of lignin and minerals decreases, and the yield of cellulose decreases. Organosolv cellulose was treated with sulfuric acid solutions of different duration and temperature. Nanocellulose was studied by atomic force microscopy, which allowed to establish the transverse particle size in the range of 8-23 nm. Physicochemical and physico-mechanical characteristics of nanocellulose films from hemp fibres are determined.

The practical significance of the results obtained. The possibility of using hemp fibres as a raw material for the production of cellulose suitable for the production of nanocellulose and its use for the production of paper for food packaging on machines is shown.

Approbation of dissertation results.

1. Zakharko RM, Yashchenko OV, Barbash VA Obtaining cellulose for chemical processing from wheat straw stalks. Collection of abstracts of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists "Resource and Energy Saving Technologies and Equipment" (April 28-29, 2021, Kyiv) / Compiled by Ya.M. Kornienko. - K. : "KPI them. Igor Sikorsky », 2021, p. 215-219.
2. Barbash V.A, Yashchenko O.V., Gondovska A.S., Zakharko R.M.Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers. The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 25 – 28 August 2021, Lviv.
- 3.Barbash V.A., Yashchenko O.V., Yakymenko O.S., Zakharko R.M.. Extraction of organosolv pulp and production nanocellulose from hemp fibres. KPI Science News, 2021, №3.

HEMP FIBRE, ORGANOSOLV PULP, ACID HYDROLYSIS, ULTRASOUND TREATMENT, NANOCELLULOSE, PAPER

Зміст

ВСТУП	13
1. СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ І СФЕРИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ.....	17
1.1 Загальна характеристика наноцелюлози.....	17
1.2 Характеристика рослинної сировини для отримання наноцелюлози.....	26
1.3 Характеристика зміцнюючих добавок у виробництві паперу і картону..	28
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	31
2.1 Хімічний склад рослинної сировини.....	31
2.2 Методика одержання органосольвентної целюлози з волокон конопель.....	32
2.3 Методика одержання наноцелюлози з органосольвентної конопляної целюлози	33
2.4 Методика використання наноцелюлози у виробництві паперу для пакування харчових продуктів.....	35
2.5 Математична обробка результатів експерименту.....	36
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНΟΣΟΛΒΕΝΤНОЇ ЦЕΛЮЛОЗИ ІЗ ВОЛОКОН КОНОПЕЛЬ.....	38
4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ НАНОЦЕΛЮЛОЗИ ДІЄЮ СУΛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ НА ОРГАНΟΣΟΛΒΕΝΤНУ КОНОПЛЯНУ ЦЕΛЮЛОЗУ	43
5. ВПЛИВ НАНОЦЕΛЮЛОЗИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПАПЕРУ ДЛЯ ПАКУВАННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ НА АВТОМАТАХ.....	48
6. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ.....	53
7. ЗАХОДИ ЩОДО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	62
ВИСНОВКИ.....	66
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	68

ДОДАТОК А. Похибки вимірювання експериментальних значень.....	76
ДОДАТОК Б. Копії публікацій:	77
ДОДАТОК Б1. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Yakymenko O.S., Zakharko R.M.. Extraction of organosolv pulp and production nanocellulose from hemp fibers. KPI Science News, 2021, №3.....	77
ДОДАТОК Б2. Barbash V.A, Yashchenko O.V., Gondovska A.S., Zakharko R.M.Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers. The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 25 – 28 August 2021, Lviv.	86
ДОДАТОК Б3. Zakharko RM, Yashchenko OV, Barbash VA Obtaining cellulose for chemical processing from stalks of wheat straw. Collection of abstracts of the XIX international scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists "Resource and energy- saving technologies and equipment" (April 28-29, 2021, Kyiv) / Compiled by Ya.M. Kornienko. - K .: "KPI. Igor Sikorsky », 2021, p. 215-219	87

ВСТУП

З часом виникла необхідність збереження навколишнього середовища, що призвело до широкого використання екологічно чистих матеріалів і природних ресурсів. Останні науково-технічні досягнення в одержанні нових матеріалів підкреслюють важливість використання промислових і сільськогосподарських відходів як джерела сировини для виробничих процесів. Зокрема, повторне використання і переробка відходів може звести до мінімуму екологічні проблеми, пов'язані з їх накопиченням. У контексті сталого розвитку, целюлозно-волокна привернули велику увагу через високу доступність та попиту на поновлювані джерела для виробництва полімерів з більш високими показниками механічної міцності. Світова целюлозно-паперова промисловість шукає напрями для заміни традиційної сировини для отримання целюлози, з власних можливих ресурсів. Тому альтернативним шляхом для вирішення сировинної проблеми є використання недеревної рослинної сировини.

Широко використовують недеревну сировину всі високорозвинені країни Європи, які мають труднощі з вільними запасами деревини (Італія, Іспанія, Франція, Англія). Для одержання паперу і картону визнані придатними такі види недеревної рослинної сировини: солома злакових культур (пшениці, жита, рису); льоно-конопляні та бавовняні відходи (коротке волокно та костриця); стебла технічних культур (льону, конопель, ріпаку, кенафу, бавовни, соняшнику); переспілі рослини для годування тварин (кукурудза, канарник очеретяний); дикоростучі рослини (тростина, рогіз, очерет); різні види ганчір'я (відходи текстильних та швейних виробництв без синтетичних і штучних волокон, конопляні мотузки та шпагати) [1].

У загальному обсязі світового виробництва паперу і картону близько 25% волокнистих напівфабрикатів становить макулатура і 75% припадає на рослинні волокна, з яких 65–70% становлять волокнисті напівфабрикати з хвойної деревини, 20–25% – з листяної деревини і приблизно 10% – з недеревної

волокнистої сировини (відходів сільського господарства та однорічних рослин) [1].

Дослідження в області хімії і технологій природних високомолекулярних з'єднань рослинного походження створюють наукову базу раціонального використання відновлюваної сировини і мають важливе значення для одержання товарів широкого споживання. Одним із основних споживачів рослинної сировини залишається целюлозно – паперова промисловість, яка в якості сировини переважно використовує деревину хвойних та листяних порід. Для країн з обмеженими запасами деревини актуальним є використання недеревної рослинної сировини для виробництва целюлози та інших видів волокнистих напівфабрикатів (ВНФ). Основними перевагами недеревних волокон є те, що їх переробка у волокнисту масу є більш економічною, можлива у невеликих об'ємах і за досить простими технологіями, які вимагають відносно невеликих капіталовкладень [2].

Целюлоза є найбільш поширеною органічною сполукою у світі, яка щорічно продукується за рахунок фотосинтезу в значній кількості. Целюлоза, як основний структурний компонент клітинних стінок рослинної сировини, є перспективним матеріалом для виробництва різних товарів широкого споживання, тому цей продукт є таким цікавим для дослідження нових перспективних матеріалів, які мають унікальні фізичні, хімічні та фізіологічні властивості [3].

Целюлоза в основному використовується для виробництва картону та паперу. Менші кількості перетворюються на широкий спектр похідних продуктів, таких як целофан і віскоза . Переробка целюлози з енергетичних культур на біопаливо, таке як целюлозний етанол, розробляється як поновлюване джерело палива . Целюлозу для промислового використання в основному отримують з деревної маси та бавовни [4].

Існують традиційні методи одержання целюлози, серед яких найбільш розповсюдженими є сульфатний, що належить до лужного способу, та сульфатний спосіб делігніфікації рослинної сировини, що відноситься до кислотного способу

[5]. У процесі варіння целюлози утворюються побічні продукти, які наносять шкоду навколишньому середовищі, сполуки сірки, меркаптани, диметилсульфіди тощо, тому вони потребують заміни на більш екологічно безпечні способи. Такими методами є нетрадиційні способи – різні варіанти одержання целюлози з використанням органічних розчинників, одним з яких є розчини оцтової та пероцтової кислот. Перевагами даного методу є те, що процес отримання целюлози проходить в одну стадію за температури до 100°C і в подальшому целюлоза не потребує проведення додаткового вибілювання [6].

Наноцелюлозу отримують різними методами, як правило, із деревної або бавовняної целюлози для хімічного перероблення. Така целюлоза за хімічним складом повинна мати вміст α -целюлози 97,5-99 %, золи не більше 0,3 % та не містити аморфної частини макромолекул [5]. Широкого використання для одержання целюлози набули хвойні та листяні породи деревини. Водневі зв'язки між молекулами целюлози є досить сильними, щоб надати міцності і жорсткості целюлози. Із нанофібрил формуються секції, в яких молекули упорядковані, а целюлозні ланцюги розміщені паралельно один навпроти одного. В деяких з цих областей з'являються одинокі нанофібрили, відділені аморфною областю, які не мають високу ступінь упорядкованості [6].

Різні види наноцелюлози проявляють різні властивості, які обумовлюють їх придатність і функціональність, тобто деякі види наноцелюлози краще підходять для конкретних застосувань, ніж інші. Унікальні властивості наноцелюлози включають високі значення модуля Юнга та міцність на розрив, діапазон співвідношень сторін, які можуть бути доступні в залежності від типу частинок, і потенційну сумісність з іншими матеріалами, такими як полімери, білки і живі клітини [6]. Крім того, варіанти хімічної та фізичної обробки наноцелюлози надзвичайно універсальні, що дає змогу відкрити широкий спектр можливостей з точки зору структури і функції [7]. Наприклад, целюлоза, оброблена розчином сульфатної кислоти, дозволяє одержати наноцелюлозу, яка може бути використана як зміцнююча добавка у виробництві нанокомпозитівних матеріалів,

паперу і картону, цементів та бетонів, гнучких електронних дисплеїв і комірок сонячних батарей, тощо [8].

Тому магістерська дисертація присвячена дослідженням процесів отримання із волокон конопель целюлози для хімічного перероблення органосольвентним способом делігніфікації і наноцелюлози із використанням сульфатної кислоти та використання конопляної наноцелюлози у виробництві паперу для пакування харчових продуктів на автоматах для виготовлення стаканчиків під гарячі і холодні напої марки В.

1 СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ І СФЕРИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

1.1 Загальна характеристика наноцелюлози

Наноцелюлоза – термін, що відноситься до наноструктурованої целюлози. Це може бути нанокристалічна целюлоза (CNC або NCC), нановолокна целюлози (CNF), також називаємі нанофібрильованою целюлозою (NFC). CNF - матеріал, що складається з нанорозмірних фібрил целюлози з високим співвідношенням розмірів (відношення довжини до ширини). Типова ширина фібрил становить 5-20 нанометрів із широким діапазоном довжин, зазвичай кілька мікрометрів. CNF псевдопластичний і виявляє тиксотропію, властивість деяких гелів або рідин, які в нормальних умовах є густими (в'язкими), але стають менш в'язкими при струшуванні. Коли сили зсуву знімаються, гель відновлює більшу частину свого первісного стану. Фібрили виділяють з будь-якого джерела, що містить целюлозу, включаючи волокна на основі деревини, шляхом впливу високого тиску, високої температури та високої швидкості гомогенізації, подрібнення або мікрофлюїдизації [9 - 11].

Наноцелюлозу також можна отримати з природних волокон шляхом кислотного гідролізу, в результаті чого утворюються висококристалічні та жорсткі наночастинки, які коротші (від 100 до 1000 нанометрів), ніж нанофібрили целюлози (CNF), отримані шляхом гомогенізації, мікрофлюїдизації. Отриманий матеріал відомий як нанокристалічна целюлоза (CNC) [12].

Історія виникнення наноцелюлози.

Термінологія мікрофібрильована /наноцелюлоза або (MFC) була вперше використана Турбаком, Снайдером і Сандбергом наприкінці 1970-х років у лабораторіях ІТТ Rayonier в Уїппані, штат Нью-Джерсі, США для опису продукту, який готують у вигляді гелеподібного матеріалу шляхом пропускання деревної целюлози через гомогенізатор для молока типу Gaulin при високих

температурах і високому тиску з наступним ударним викидом об тверду поверхню [13].

Термінологія вперше з'явилася публічно на початку 1980-х років, коли ІТТ Rayonier була видана низка патентів і публікацій щодо нової наноцелюлозної композиції речовини [14]. У подальшій роботі Herrick в Rayonier також опублікував роботу з виготовлення сухої порошкоподібної форми гелю [15]. Rayonier надав безкоштовну ліцензію всім, хто хотів би знайти нове використання наноцелюлозі. Rayonier, як компанія, ніколи не прагнула до розширення. Швидше, Turbak et al. прагнули до пошук нових застосувань для МФЦ/наноцелюлози. Вони включали використання МФЦ як загусника та зв'язуючого в харчових продуктах, косметиці, папері, текстилі, нетканих матеріалах тощо, а також оцінювали набухання та інші методи зниження енергетичних потреб для виробництва МФЦ/наноцелюлози [16]. Після того, як ІТТ закрила лабораторію Rayonier Whippany у 1983–1984 роках, Геррік працював над виготовленням сухої порошкоподібної форми МФС у лабораторіях Rayonier у Шелтоні, штат Вашингтон, США [15]. У середині 1990-х років група Танігучі та співробітників, а пізніше Яно та співробітники продовжили роботу в Японії [17].

Розміри та кристалічність. Такі методи, як електронна мікроскопія, що просвічує (TEM), скануюча електронна мікроскопія (SEM), атомно-силова мікроскопія (AFM), ширококутна рентгенографія розсіювання (WAXS), дифракція рентгенівських променів з малим кутом падіння та твердотільна крос-поляризація 13С обертання під магнічним кутом (CP/MAS), спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) використовувалися для характеристики морфології висушеної наноцелюлози [18].

Комбінація мікроскопічних методів з аналізом зображень може надати інформацію про ширину фібрил, визначити довжину фібрил важче через переплутування та труднощі в ідентифікації обох кінців окремих нанофібрил [19-20]. Крім того, суспензії наноцелюлози можуть бути неоднорідними і можуть

складатися з різних структурних компонентів, включаючи нанофібрили целюлози і пучки нанофібрил [21].

При дослідженні попередньо оброблених ферментативно фібрил наноцелюлози в суспензії розмір та розподіл за розмірами були встановлені з використанням КРІО-ТЕМ. Виявлено, що фібрили є досить монодисперсними, в основному з діаметром приблизно 5 нм, хоча іноді були більш товсті пучки фібрил [22]. Комбінуючи обробку ультразвуком з попередньою обробкою окисненням, за допомогою скануючої атомно-силової мікроскопії були виявлені мікрофібрили целюлози з поперечним розміром менше 1 нм. Нижня межа товщини становить близько 0,4 нм, що пов'язано із товщиною моношару целюлози [23].

Сумарна ширина наноцелюлози може бути визначена за допомогою ЯМР CP/MAS, розробленого Innventia AB, Швеція, який також продемонстрував свою ефективність для наноцелюлози (ферментативна попередня обробка). Середня ширина 17 нм була виміряна методом ЯМР, що добре узгоджується з SEM та TEM. При використанні TEM для наноцелюлози з карбоксиметильованої целюлози було отримано значення 15 нм. Однак можна виявити і тонші фібрили. Wågberg та ін. повідомили про ширину фібрил 5-15 нм для наноцелюлози із щільністю заряду близько 0,5 мекв. / г [24]. Група Isogai повідомила про ширину фібрил 3-5 нм для TEMPO-окисленої целюлози, що має щільність заряду 1,5 мекв. / Г [25].

Хімічний склад целюлози значно впливає на мікроструктуру наноцелюлози. Карбоксиметильовання збільшує кількість заряджених груп на поверхні фібрил, полегшуючи вивільнення фібрил і приводячи до меншої та більш однорідної ширини фібрил (5-15 нм) порівняно з попередньо обробленою ферментативною наноцелюлозою, де ширина фібрил становила 10-30 нм.

Ступінь кристалічності та кристалічна структура наноцелюлози .
Наноцелюлоза демонструє організацію кристалів целюлози і ступінь

кристалічності не змінюється при отриманні наноцелюлози. Типові значення ступеня кристалічності наноцелюлози становили близько 63% [26].

В'язкість. Авторами робіт [27, 22] було досліджено реологію дисперсій наноцелюлози. Результати показали, що модуль накопичення та втрат не залежить від кутової частоти при всіх концентраціях наноцелюлози від 0,125% до 5,9%. Значення динамічного модуля пружності особливо високі (104 Па при концентрації 3%) [22], порівняно з результатами для нановіскерів целюлози (102 Па при концентрації 3%) [27]. Також існує сильна залежність від концентрації, оскільки накопичувальний модуль збільшується на 5 порядків, якщо збільшується концентрація з 0,125% до 5,9%. Гелі наноцелюлози також сильно розріджуються при зсуві (в'язкість втрачається при застосуванні сил зсуву). Розрідження при зрушенні особливо корисне у низці різних покриттів [22].

Механічні властивості. Кристалічна целюлоза має жорсткість близько 140-220 ГПа, в порівнянні з жорсткістю кевлару, і краще, ніж у скловолокна, обидва з яких використовуються в комерційних цілях для посилення пластмас. Плівки, виготовлені з наноцелюлози, мають високу міцність (більше 200 МПа), високу жорсткість (близько 20 ГПа) [28], але не мають високої деформації (12%). Співвідношення міцності та ваги у 8 разів більше, ніж у нержавіючої сталі [29]. Волокна з наноцелюлози мають високу міцність (до 1,57 ГПа) і жорсткість (до 86 ГПа) [30].

Всього існує три основних **способи одержання** наноцелюлози: механічний, хімічний, біологічний. До механічного способу отримання наноцелюлози належать: гомогенізація під високим тиском, мікрофлюїдизація, перетирання, кріоподрібнення, дія високо інтенсивного ультразвукового випромінювання, процес кулькового розтирання. Як приклад, **метод кулькового подрібнення** - це механічний процес, при якому суспензія целюлози поміщається в порожнистий циліндричний контейнер для виробництва CNF. Цей порожнистий циліндричний контейнер частково заповнений кульками з кераміки, цирконію або металу; контейнер обертається і розбиває стінки целюлозних клітин через

високоенергетичне зіткнення між кульками [31]. Чжан і Цзукуі [32] досліджували різні фактори, що впливають на вироблення CNF такі як розмір кульки, вагове співвідношення кульки до целюлози, час подрібнення, вміст вологи та карбоксильний заряд. Підтримка однорідності отриманого CNF завжди є основною проблемою в цьому методі [31].

Серед усіх вищеперерахованих способів існує два хімічних методи отримання наноцелюлози: окиснення і гідроліз целюлози.

1) Окиснення целюлози. Целюлоза, як природний полімер стереорегулярної будови, складається з елементарних ланок β -D-глюкопіранози, з'єднаних між собою 1-4-глікозидним зв'язком. Кожна елементарна ланка целюлози має три гідроксильні групи, які забезпечують целюлозі реакційну здатність, зокрема можливість вступати в реакції окиснення. У процесі дії різних окисників на целюлозу відбувається окиснення більш реакційноздатних первинних гідроксильних груп біля шостого атома вуглецю елементарного ланцюга з утворенням карбоксильних груп за схемою наведе наведеної на рис. 1.1 [33].

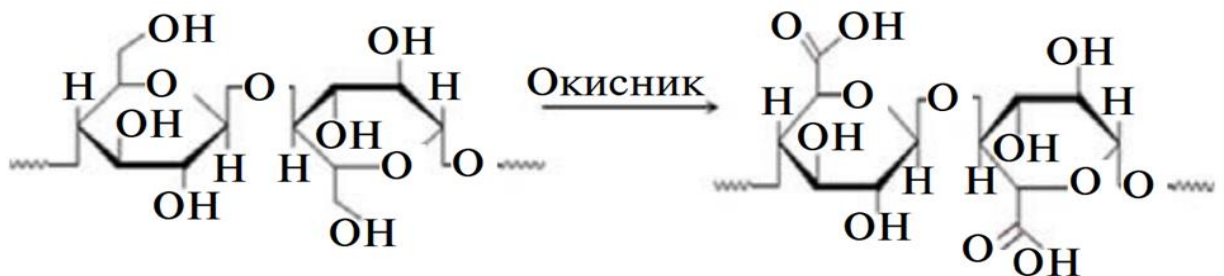


Рисунок 1.1 - Схема окиснення целюлози

В результаті реакції окиснення целюлози утворюється окиснена целюлоза, так звана оксигелюлоза, що являє собою суміш целюлози та продуктів її початкового окиснення. Від вихідної целюлози вона відрізняється підвищеним вмістом кисню, внаслідок наявності карбоксильних та карбонільних груп.

Традиційно для одержання оксигелюлози як окисник використовувався оксид азоту (IV), який є екологічно небезпечною канцерогенною речовиною. Тому вченими проводяться пошуки інших окисників, які були б більш безпечними і селективно впливали б на окиснення первинних гідроксильних груп із

мінімальною деструкцією целюлози. У результаті реакції окиснення утворюється так звана оксицелюлоза, яка широко застосовується у хірургічній практиці як один із компонентів нетоксичних радіопротекторних, кровоспинних, антимікробних та ранозагоювальних матеріалів [34]. Серед таких окисників розглядають, зокрема, пероксид водню, Оксон, PINO.

Пероксид водню — бінарна сполука гідрогену з киснем складу H_2O_2 — широко використовується в різних галузях промисловості, зокрема в целюлозно-паперовій як окисник у процесі вибілювання целюлози [35].

Оксон — загальна формула $2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$ — нетоксичний стабільний, простий в обігу реагент низької вартості, активним компонентом якого є моноперсульфат калію $KHSO_5$ [34].

PINO — фталімід-N-оксирадикал — генерується *in situ* із N-гідроксисукциніміду (загальна формула $C_4H_5NO_3$) і використовується в органічній хімії як активуючий реагент для одержання карбонових кислот та як окисник для окиснення целюлози [35].

Для поліпшення розчинності та розширення застосування розроблені різні модифікації целюлози [36]. Наприклад, через серію реакцій окислення, альдегід, карбоксил та кетон групи можуть бути приєднані до молекулярного ланцюга целюлози, і модифікована целюлоза демонструє нові функціональні властивості. Зокрема, при окисненні 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксилом (ТЕМПО) може виробляти окислену целюлозу для цінних поліелектролітів та проміжних сполук [37]. ТЕМПО - це стабільний радикал, який може окислюватися, отримуючи іон нітрозонію, який є сильним окиснювачем, який проявляє селективність до первинних гідроксильних груп і придатний для селективного окиснення. Гідроксильні групи в положенні C₆ D- глюкозного блоку в заряджені карбоксильні утворюються селективно. Тобто окиснюються лише гідроксиметильні групи полісахаридів, тоді як вторинні гідроксили залишаються незадіяними. Завдяки пікнотичним міжмолекулярним та внутрішньомолекулярним водневим зв'язкам селективно окиснюється лише поверхня кристалів целюлози, а серцевина

кристалів залишається неушкодженою. TEMPO не дозволяє потрапляти у внутрішні кристали целюлози, що призводить до низького ступеня окиснення целюлози [38].

2) Гідроліз целюлози. Стереорегулярна будова макромолекули й стійкість конформаційної форми її елементарної ланки виділяє целюлозу із усього ряду полісахаридів, у тому числі й найбільшою стійкістю до хімічних впливів. Однак целюлоза здатна до гідролізу під впливом кислот.

За сучасними уявленнями, механізм цього процесу полягає у наступному. Утворений в результаті дисоціації кислоти у водному розчині протон H^+ приєднується до молекули води з утворенням іона гідроксонію H_3O^+ . Під час наближення іона гідроксонію до глікозидів атому кисню в полісахариди протон переходить до нього з утворенням спряженої кислоти за схемою [39]:

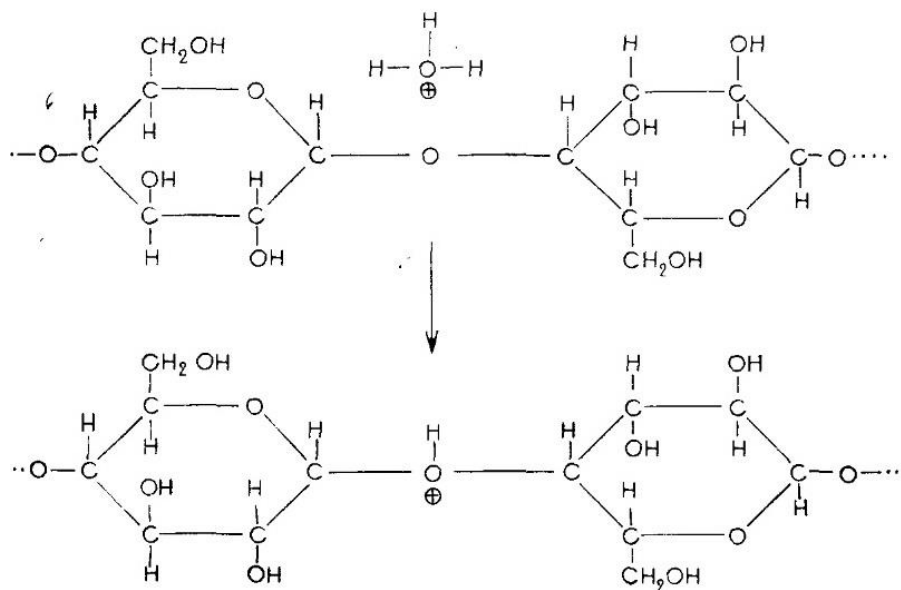


Рисунок 1.2 - Схема протонування альфа-1,4-глікозидного зв'язку

Перехід ацетального кисню у чотирьох валентний стан викликає різке зниження стійкості його зв'язків із залишками маноз.

Ослаблений ацетальний зв'язок рветься з утворенням іону карбону, який потім реагує з водою, утворюючи вільний протон, швидко переходить у водному розчині в іон гідроксонію [39]:

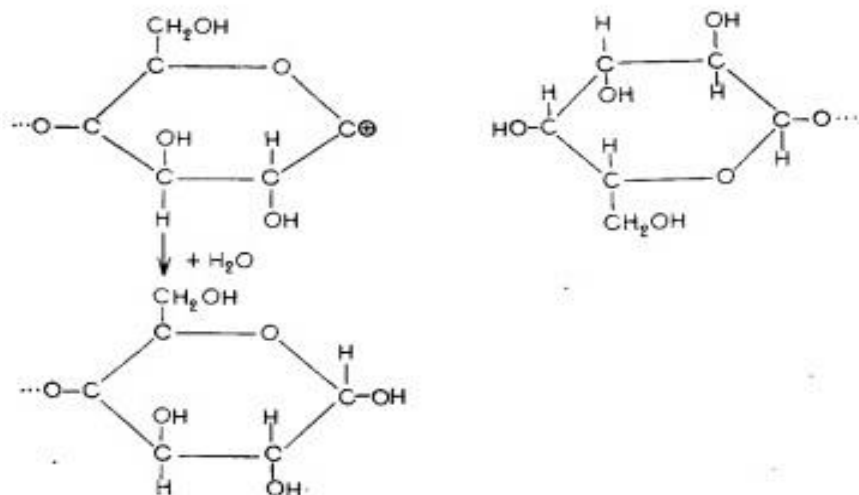


Рисунок 1.3 - Схема утворення продукту гідролізу

В результаті реакції целюлози та сульфатної кислоти утворюється естер – сульфат целюлози (рис. 1.4):

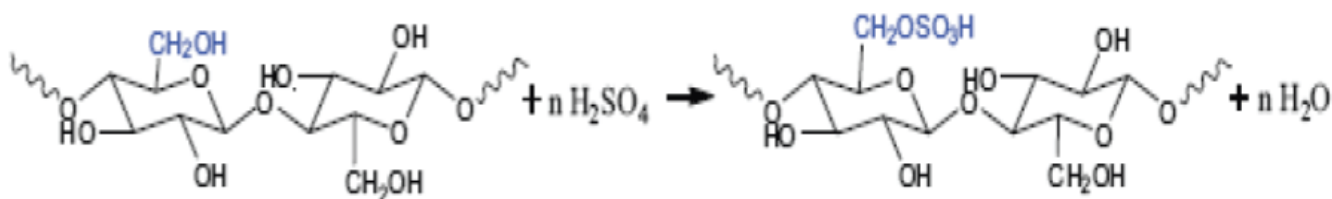


Рисунок 1.4 – Реакція етерифікації целюлози сульфатною кислотою.

Існує декілька способів використання наноцелюлози як добавка у виробництві паперу для зміцнення його фізико-механічних показників. Наноцелюлоза представляє великий інтерес завдяки широкому спектру застосувань, що мають відношення до галузі матеріалознавства та біомедичної інженерії, завдяки своїй відновлюваній природі, анізотропній формі, чудовим механічним властивостям, досить високою біосумісністю, хімією поверхні і задовільними оптичними властивостями [40]. Основні напрями досліджень наноцелюлози: фотоніка, плівки та піни, модифікації поверхні, нанокompозити, медичні прилади [40]. Ці крихітні наноцелюлозні волокна мають величезний потенціал у багатьох галузях застосування, від гнучкої оптоелектроніки до

каркасів для регенерації тканин [41].

Ферментативний гідроліз. Ферменти, що володіють здатністю до селективного гідролізу, такі як лакказа, можуть розкладати або змінювати вміст лігніну та геміцелюлози, не порушуючи вміст целюлози. Оскільки целюлозні волокна містять багато різних органічних сполук у вигляді композиційної структури, один специфічний фермент не може руйнувати волокно. Наступний набір ферментів необхідний для розпаду додаткової целюлозної сполуки [42]:

1. Целлобіогідролази: целюлази типу А і В — сильно атакують кристалічну целюлозу.
2. Ендоглюканази: целюлази типу С і D — атакують порушену структуру целюлози.

Існує широкий спектр застосування наноцелюлози у виробництві матеріалів широкого застосування. У біомедицині, завдяки своїй відновлювальній природі, анізотропній формі, відмінним механічним показникам, добрій біосумісності, адаптованому хімічному складу поверхні і високими оптичними властивостями. Тому наноцелюлозні волокна мають великий потенціал в багатьох сферах застосування, від гнучкої оптоелектроніки до каркасів для регенерації тканин [43-44].

Вчені дослідили унікальну реологію дисперсій наноцелюлози. Висока в'язкість при низьких концентраціях робить наноцелюлозу придатною для використання в харчових продуктах [45]. Через реологічні властивості гелю наноцеллюлоза може бути використана як низько-калорійної добавка, замінюючи сучасні вуглеводні добавки, які використовуються як загусники, носіїв і стабілізаторів суспензії в найрізноманітніших харчових продуктів. Такий гель може застосовуватися для виробництва чіпсів, вафель, супів, підлив, тощо [46].

Властивості наноцеллюлози роблять цей матеріал цікавим для армування пластиків. Наноцеллюлоза має високі показники механічної міцності. Також наноцеллюлоза може бути використана в якості покриттів і плівок, фарби, піни, упаковки. Її міцність при розтягуванні становить близько 500 мПа, подібно до

алюмінію [45-47].

Наноцелюлоза також може використовуватись для отримання аерогелів та спінених матеріалів. Пінопласти на основі наноцелюлози використовуються для пакувального застосування, щоб замінити пінопласти на основі пінополістирола. Наноцелюлоза має властивість посилювати пінопласти крохмалю з використанням сублімаційного сушіння. Перевага використання наноцелюлози замість волокон деревної целюлози полягає в тому, що нанофібрили можуть зміцнювати тонкі комірки в крохмальній піні. Крім того, можна отримувати чисті наноцелюлозні аерогелі із застосуванням сублімованого сушіння і суперкристалічного CO [48].

Додавання наночастинок целюлози покращує ефективність бурових розчинів і цементуючих складів і збільшується використання аерогелів, що містять целюлозу стійкість до глибоководного тиску, покращує ізоляцію та теплоізоляція глибоководних нафтогазопроводів, знижує вміст сталі в трубопровідних конструкціях і вартість установка. Однак, незважаючи на свою актуальність хімічну, структурну та механічні властивості композиту на основі целюлози матеріали недостатньо вивчені. Також є потреба у вивченні властивостей та характеристик різних види наноцелюлози – нанокристали нанофібрил, бактеріальна целюлоза та їх механізми взаємодія з іншими матеріалами. Це дослідження і виконання рекомендацій у різних етапи виробництва та транспортування вуглеводнів підвищить ефективність роботи підприємств, забезпечать їх конкурентоспроможність на внутрішньому та світовому ринках та покращити екологічну ситуацію [49-50].

1.2 Характеристика рослинної сировини для отримання наноцелюлози

Деревина використовується як будівельний матеріал, так і матеріал для виробництва паперу протягом значного періоду історії людини. Технологія отримання та перероблена удосконалювалася для багатьох галузей використання,

кожна з яких вимагає дуже конкретний набір властивостей, окрім цього деревина є відновлюваним та дешевим ресурсом для задоволення потреб багатьох галузей.

Виробництво матеріалів з деревини спочатку було в більших масштабах і основними продуктами виробництва були паперові вироби, але деревний матеріал містить компоненти, які використовуються в різних галузях, і тому інтерес до цього матеріалу не зменшується. Основним компонентом деревини є целюлоза - це легкий матеріал, який є довговічний і отриманні продукти не втрачають властивості, що підлягають вторинній переробці та дають широкий спектр їх використання - від м'яких тканин до жорстких, міцніших матеріалів [4].

Целюлоза є одним з найбільш поширених ресурсів і міститься в рослинах, грибах, бактеріях, водоростях, безхребетних і навіть амебах. Фізичні властивості целюлози можуть бути значно змінені в процесі її одержання та під час виробництва різних похідних целюлози [5]. Як правило, сировина, що використовується для одержання целюлози, це бавовна та деревина. Однак, посівні площі для бавовни і деревини обмежені, необхідно розширити сферу застосування сировини. З часом виникла необхідність збереження навколишнього середовища, що призвело до ширшого використання екологічно чистих матеріалів і природних ресурсів. Останні науково-технічні досягнення в одержанні нових матеріалів підкреслюють важливість використання промислових і сільськогосподарських відходів як джерела сировини для виробничих процесів. Зокрема, повторне використання і переробка відходів може звести до мінімуму екологічні проблеми, пов'язані з їх накопиченням. У контексті сталого розвитку, целюлозновмісні волокна привернули велику увагу через високу доступність та попиту на поновлювані джерела для виробництва полімерів з більш високими показниками механічної міцності.

Світова целюлозно-паперова промисловість шукає напрями для заміни традиційної сировини для отримання целюлози, з власних можливих ресурсів. Тому альтернативним шляхом для вирішення сировинної проблеми є використання недеревної рослинної сировини. До цієї групи відносять волокна

бавовнику, бавовняний лінт, луб'яні волокна льону та конопель. З цієї найбільш цінної сировини отримують волокнисті напівфабрикати (ВНФ) для хімічного перероблення та високоякісного паперу, спеціальних коштовних видів паперу [51].

Для України перспективним є застосування власних сировинних ресурсів, які наявні на території, а саме ми маємо розвинене сільське господарство, яке виробляє велику кількість зернових та технічних культур, з яких в результаті їх переробки можна отримувати ВНФ. Номенклатура всіх побічних продуктів, що можуть бути використані як сировина в різних галузях промисловості, дуже велика. Зокрема, з усіх видів недеревної рослинної сировини придатними для отримання волокнистих напівфабрикатів фахівцями визнані наступні: солома злакових культур, стебла кукурудзи, олійних та інших технічних культур, таких як бавовник, соняшник, ріпак, а також застрічене коротке лляне волокно, лляна та конопляна костриця [9, 13, 52-54].

Конопляне волокно в розрізі має круглу форму, стінки його товсті, а канал вузький. Фібрили у вторинній клітинній оболонці розташовані паралельно до осі волокна. За хімічним складом ці волокна містять до 80 – 90 % α -целюлози, а також значну кількість геміцелюлоз. За рахунок цього волокна легко фібрилюються в ході розмелювання, утворюючи жирну масу, яку використовують для виробництва тонких видів паперу, таких як сигаретний, копіювальний, конденсаторний. Папір, отриманий з таких напівфабрикатів характеризується високою механічною міцністю та еластичністю [51].

1.3 Характеристика зміцнюючих добавок у виробництві паперу і картону

До зміцнюючих добавок, які знаходять застосування у виробництві паперу і картону, відносяться:

- 1) Природні полімери: крохмаль, декстрини, протеїни, похідні целюлози, рослинні камеді, похідні альгінової кислоти.

2) Синтетичні полімерні смоли.

Яскравим представником зміцнюючі добавок природного походження є крохмаль.

Крохмаль –рослинний високомолекулярний полісахарид амілози і амілопектину, мономером якого є глюкоза. Чистий крохмаль являє собою білий порошок без смаку і запаху, нерозчинний у холодній воді або спирті. Він складається з двох типів молекул: лінійної та спіральної амілози та розгалуженого амілопектину . Залежно від рослини, крохмаль зазвичай містить від 20 до 25% амілози і від 75 до 80% амілопектину за масою. [55].

За своєю хімічною природою крохмаль близький до целюлози. Це полімер ланцюгової будови, що складається з глюкопіранозних залишків, пов'язаних між собою α -1,4-глюкозидними зв'язками. Емпірична формула крохмалю $(C_6H_{10}O_5)_n$. У складній молекулі крохмалю на кожен глюкозний залишок припадає в середньому по три вільні гідроксильні групи, які, як і у целюлози, здатні до міжмолекулярної асоціації через водневі зв'язки.

Крохмаль складається з двох типів молекул (фракцій): лінійних зі ступенем полімеризації 500-1000 (амілоза) та гіллястих зі ступенем полімеризації 2500-6000, що складаються з 100-200 лінійних гілок кожна з 25-30 глюкозними рештками (амілопектин). Найбільша кількість амілози міститься в кукурудзяному крохмалі (28-29%) та в картопляному крохмалі (до 20%). Амілоза розчиняється в гарячій воді, тоді як амілопектин у ній не розчиняється. [55].

При нагріванні у великій кількості води гранули крохмалю набухають і лопаються, напівкристалічна структура втрачається, а менші молекули амілози починають вимиватися з гранул, утворюючи мережу, яка утримує воду і збільшує в'язкість суміші. Цей процес називається клейстеризацією крохмалю . Температур а клейстеризації крохмалю змінюється в залежності від сорту крохмалю, вмісту амілози/амілопектину та вмісту води. Крохмаль з водою може піддаватися складним багатофазним переходам під час температурного сканування за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Для крохмалю з

надлишком води зазвичай можна спостерігати одну ендотерму желатинізації в діапазоні низьких температур (54–73 °С). [56].

Синтетичні полімерні смоли. Синтетичні полімерні смоли в даний час знаходять широке застосування для поверхневих покриттів паперу з метою надання їй захисних властивостей - масло-, жиро-, водо-, паро- та газонепроникності, а також підвищення міцності та покращення зовнішнього вигляду. До них відносяться, наприклад, полівінілацетат, полівінілхлорид та їх кополімери, полістирол, поліетилен, поліпропілен, акрилові та метакрилові полімери, полівініловий спирт тощо. Одні з них (полівінілхлорид, полівінілацетат, полівініловий спирт) застосовуються як сполучні при виготовлення паперу з синтетичних та штучних волокон, інші (полівініловий спирт) - для поверхневого проклеювання звичайних видів паперу з рослинної сировини, треті (поліакриламід) - для внутрішнього проклеювання паперу з метою підвищення його міцності [57].

ПАА є дуже ефективним сполучним матеріалом: наявність у ланцюгах полімеру амідних та карбоксильних груп призводить до інтенсивної міжмолекулярної взаємодії з утворенням водневих зв'язків між ланцюжками полімеру та целюлози. ПАА підвищує міцність паперу в сухому та вологому стані, покращує смоляне проклеювання паперу та водночас зневоднення паперової маси на сітці машини [57].

ПВС застосовується для поверхневого проклеювання та облагороджування паперу, покращує його гладкість, еластичність та друкувальні властивості. При обробці покриття з ПВС формальдегідом підвищується вологоміцність паперу. Додавання до ПВС полівінілацетату або крохмалю підвищує жиронепроникність паперу. ПВС з високим вмістом полівінілацетату (20-40%) застосовується для гумування при виготовленні поштових марок, етикеток та конвертів. Він може застосовуватися в якості зв'язуючого при виготовленні велюрового паперу та у поєднанні з казеїном для крейсування [57].

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Хімічний склад рослинної сировини

Для проведення дослідів використовували коноплі, вирощені у Житомирській області. Для отримання целюлози волокна конопель відсортовували від стебел, подрібнювали до розмірів 5-10 мм та зберігали в ексикаторі для підтримання постійної вологості. За стандартними методиками [58] визначили хімічний склад волокон конопель, який порівняно з хімічним складом найбільш розповсюдженими представниками деревини, що наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад волокон конопель, % від маси абс. сух. сир.

№	Сировина	Целю- лоза	Лігнін	Екстракція у		СЖВ*	Зола
				H ₂ O	NaOH		
1	Луб'яні волокна конопель	73,9	8,8	4,2	20,2	1,9	1,6
2	Сосна [59]	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	0,2
3	Береза [59]	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	0,5

*СЖВ – смоли, жири, воски

Як видно з даних табл. 2.1, луб'яні волокна конопель містять більше 70% найціннішої частини рослинної сировини - целюлози, що істотно більше вмісту целюлози в деревині. При цьому деревна частина стебла конопель має вміст лігніну такий самий, як у деревини хвойних порід і більше, ніж у листяної деревини, а вміст лігніну в луб'яних волокнах в 3-4 рази менше, ніж в деревині. Такі дані апріорі свідчать про необхідність менших витрат хімікатів при отриманні з них технічної целюлози в порівнянні з отриманням целюлози з деревини. Це відноситься до отримання волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) різного виходу різними способами делігніфікації рослинної сировини [60].

Вміст речовин, що екстрагуються водою, в досліджуваних частинах стебла конопель знаходиться в межах між листяними і хвойними породами деревини. Вміст речовин, що екстрагуються 1% -ним розчином луку, у всіх складових частинах стебла конопель близький до значення цього показника для хвойних порід деревини і перевищує майже в 2 рази значення цього показника для листяних порід деревини.

Вміст речовин, що екстрагуються спирто-бензольною сумішшю - смоли, жири, воски (СЖВ), у всіх частинах стебла конопель близький значенням цього показника для листяних порід деревини і менший, ніж в хвойної деревини. Луб'яні волокна переплетені між собою і склеєні в пучки пектином [61], що підтверджується змістом в них СЖВ навіть у порівнянні з деревиною стебла. При цьому всі складові стебла конопель містять більше мінеральних речовин (золи), ніж деревина хвойних і листяних порід, що необхідно враховувати в процесі делігніфікації рослинної сировини при отриманні ВНФ і регенерації відпрацьованих варильних розчинів [62].

2.2 Методика одержання органосольвентної целюлози з волокон конопель

Волокна конопель перед варінням обробляли розчином NaOH з витратою 5% від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.) тривалістю 60, 120 і 180 хвилин за температури 97 ± 2 °C, гідромодуль (ГМ) обробки становив 10:1. Після закінчення лужної обробки масу промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН. Далі варіння здійснювалось в термостійких колбах ємністю 0,5 дм³, що були з'єднані із зворотніми холодильниками для запобігання втрат компонентів варильного розчину. По закінченні лужної екстракції отриманий волокнистий напівфабрикат промивався дистильованою водою, сушився на повітрі та визначалися показники його якості.

Приготування розчину для варіння здійснювалося змішуванням розчину льодяної оцтової кислоти і 30 %-го розчину пероксиду водню у співвідношенні

об'ємів 70% : 30%. Варіння проводилось за температури 97 ± 2 °С, гідромодуля 10:1 та тривалістю від 60 до 180 хвилин. По закінченні варіння отриманий волокнистий напівфабрикат промивався дистильованою водою, сушився на повітрі та визначалися показники його якості. Визначення виходу ВНФ, вмісту залишкового лігніну та вмісту мінеральних речовин проводилося згідно з прийнятими методиками [62]. В отриманій целюлозі визначали коефіцієнт сухості, вихід, залишковий вміст лігніну і мінеральних речовин та залишали її в герметичних пакетах для подальших досліджень.

2.3 Методика одержання наноцелюлози з органосольвентної конопляної целюлози

Процес гідролізу органосольвентної конопляної целюлози проводили розчинами сульфатної кислоти з концентраціями 30, 40, 45 та 50 %. Наважки по 2 грами а.с.с. помістили до трьох ємностей місткістю 150-200 мл. Ретельно зволожили зразки розрахованою кількістю води та додали при охолодженні розраховані об'єми сульфатної кислоти, після чого термостатували за температур в інтервалі 45-60 °С та тривалості 60, 75 і 90 хвилин. Після завершення процесу гідролізу зразки розбавили 125 мл води. Надалі проводилося промивання отриманої наноцелюлози дистильованою водою до нейтрального значення показника рН. Для прискорення осадження частинок застосовували метод центрифугаційного розділення.

Ще в середині минулого століття було встановлено, що при впливі інтенсивного ультразвукового поля на розчини високомолекулярних сполук відбувається зменшення їх в'язкості, обумовлене деполімеризацією макромолекул [5].

Обробку зразків проводили ультразвуком частотою 22 кГц протягом години для кожного зі зразків. В результаті такого явища як кавітація, відбувається руйнування згустків, утворених частинками наноцелюлози, що призводить до

отримання стабільного гелю рівномірно диспергованих частинок. Кавітаційні бульбашки, що утворюються в результаті опромінення рідини потужним ультразвуком, виділяють при схлопуванні енергію. Високі температури і тиску (близько 5 000 °К і 1 000 атм.), що виникають всередині бульбашки, є причиною руйнування полімерів та згустків [63].

Приклад впливу ультразвукової обробки на суспензій наноцелюлози отриманої з використанням сульфатної кислоти з концентрацією 50 % за температури 60 °С протягом 90 хв зображено на рис. 2.3.

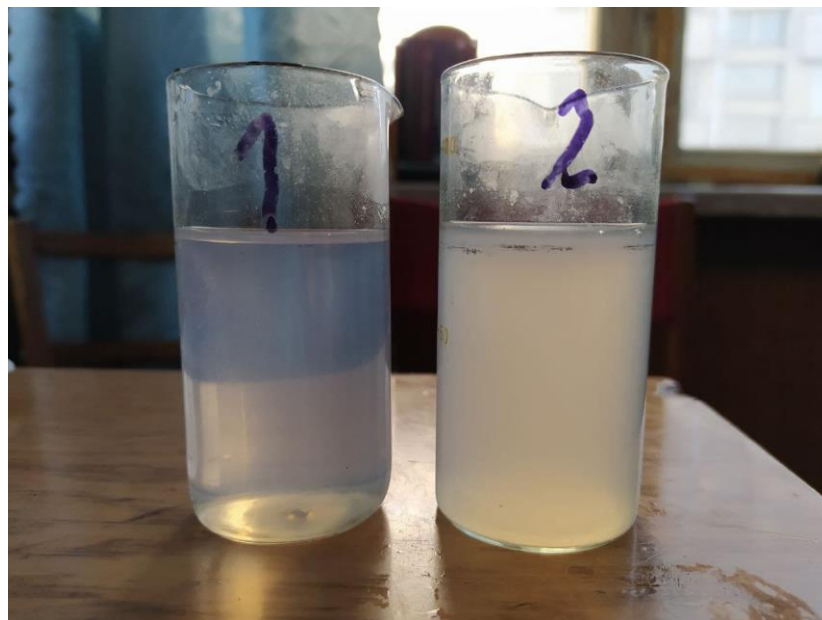


Рисунок 2.3 – Фото суспензій наноцелюлози, отриманої з використанням сульфатної кислоти з концентрацією 50 % за температури 60 °С протягом 90 хв після УЗ обробки (1) та до УЗ обробки (2)

З гелів виготовляються плівки методом відливання наноцелюлозної суспензії в чашки Петрі і сушінням на повітрі впродовж декількох діб. Отримані плівки перевіряються на фізико-механічні показники, за якими можна зробити висновок про міцність та стійкість отриманих плівок.

2.4 Методика використання наноцелюлози у виробництві паперу для пакування харчових продуктів

Для виготовлення зразків паперу для пакування харчових продуктів використовували ВНФ із 100 % сульфатної вибіленої целюлози, що передбачено вимогами стандарту [63]. Подрібнений до невеликих шматків волокнистий напівфабрикат двома порціями масою по 96 г, сумарно 192 г замочували 30 хв у 1878 мл дистильованої води, розпускали 15 хв в гідророзбивачі. Проводили розмелювання в млині ЛРК протягом 35 хв. для забезпечення однорідності суспензії і уникнення комків, згустків та необхідного ступеня млива. В результаті було отримано волокнисту масу з концентрацією 6% та ступенем млива 43 °ШР.

Відливки робили на листовідливному апараті (ЛА) за стандартною методикою [64]. Маса одного відливка становила приблизно 6,9 г, відповідно ГОСТу 7247-90 марка В (220 ± 8 г/м²). Було виготовлено відливки зразків паперу з наступним вмістом добавок хімічних допоміжних речовин (ХДР): алкілкетен димеру (АКД), наноцелюлози і клею Колпрес:

- 1) Чиста целюлоза;
- 2) Целюлоза + 1% АКД;
- 3) Целюлоза + 0,5% АКД та 0,5% наноцелюлози;
- 4) Целюлоза + 0,5% АКД та 1% наноцелюлози;
- 5) Целюлоза + 0,5% АКД та 1,5% наноцелюлози;
- 6) Целюлоза + 0,5% АКД та 2% наноцелюлози;
- 7) Целюлоза + 1% Колпрес;

Для отримання відливок використовували наноцелюлозу, отриману гідролізом сульфатною кислотою концентрацією 50 % за температури 60 °С протягом 90 хв та подальшої ультразвукової обробки протягом 60 хв.

2.5 Математична обробка результатів експерименту

Результати серії експериментів піддавалися обробці за допомогою метода варіаційної статистики [65]. Надійність результатів експерименту виражається коефіцієнтом $\alpha=0,95$. Всі експериментальні дані аналізувались на однорідність. Результати експерименту, які не входили в діапазон заданої точності, були виключені [66].

Значення основних показників якості отриманої органосольвентної целюлози з волокон конопель розраховувались як середнє арифметичне (X_i) з п'яти паралельних визначень. При цьому визначали середньоквадратичне відхилення і значення границі похибки відповідного показника. Середньоквадратична похибка (S) визначалася за формулою [66]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.1)$$

де X_i – значення показника; \bar{X} – середнє значення показника; n – кількість визначень.

У всіх випадках абсолютна похибка кожного дослідження була менше подвоєної середньоквадратичної похибки $2S$, тому усі результати можна вважати достовірними [70]. Похибку результатів вимірювання (ΔX) розраховували за формулою [70]:

$$\Delta X = \pm \frac{S \cdot t_{\alpha n}}{\sqrt{n}}, \quad (2.2)$$

де S – середньоквадратична похибка;

$t_{\alpha n}$ – коефіцієнт Стюдента, який визначається за ступеня надійності α і кількості визначень n ;

n – кількість визначень.

Згідно [69], при $\alpha = 0,95$ і $n = 6$ коефіцієнт $t_{\alpha n} = 2,45$; за $n = 5$ коефіцієнт

$t_{\alpha n} = 2,57$; $n = 3$ коефіцієнт $t_{\alpha n} = 3,18$.

Відносну похибку E_x (у %) розраховували за формулою [66]:

$$E_x = \frac{\Delta x}{Y} * 100 \quad (2.3)$$

Значення середньоквадратичних похибок та похибок результатів вимірювання, які розраховано для виходу після органосольвентного варіння волокон конопель тривалістю 180 хвилин та лужної обробки ВНФ тривалістю 180 хвилин, щільність наноцелюлозних плівок отриманих після проведення гідролізу тривалістю 90 хв та ультразвукової обробки протягом 60 хвилин, наведено в табл. А.1 Додатку А.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ ВОЛОКОН КОНОПЕЛЬ

З метою одержання із волокон конопель целюлози, придатної для отримання наноцелюлози, проведено серію лабораторних термо-хімічних досліджень. На першій стадії досліджень для зниження вмісту мінеральних речовин та лігніну в рослинній сировині подрібнені волокон конопель піддавали обробці розчином NaOH з витратою 5% від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.) за гідромодуля 10:1 та температури 97 ± 2 °C протягом 60, 120 і 180 хв. Залежність показників якості конопляного волокнистого напівфабрикату від тривалості лужного екстрагування наведено в табл. 3.1, а залежність вмісту золи в волокнистому напівфабрикаті (ВНФ) з волокон конопель від тривалості лужної обробки наведено на рис. 3.1. Вихід та вміст лігніну в ВНФ після лужної обробки впродовж 180 хв зменшилися, відповідно, на 30 % та 5 %.

Таблиця 3.1 – Залежність показників якості очеретяного волокнистого напівфабрикату від тривалості лужного екстрагування розчином NaOH з витратою 5% від маси а.с.с.

Тривалість обробки	Вихід,%	Залишковий вміст лігніну, %
60 хв	82,6	8,3
120 хв	76,6	7,9
180 хв	75,4	6,6

З наведених у табл. 3.1 даних видно, що збільшення тривалості контакту волокон конопель з лугом за підвищеної температури призводить до зниження чисельних значень показників якості волокнистого напівфабрикату із конопель.

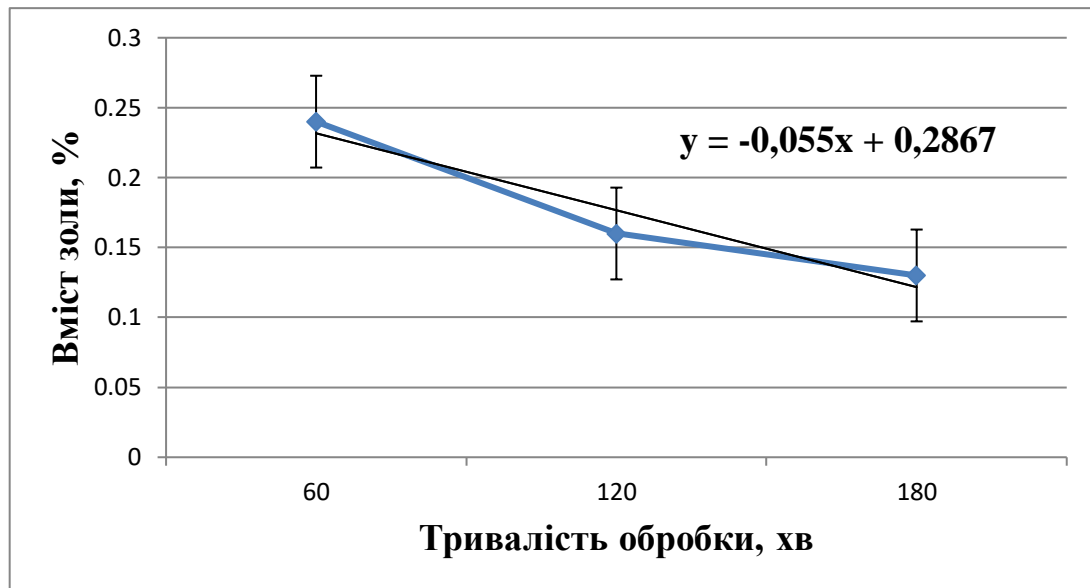


Рис. 3.1 - Залежність вмісту золи в ВНФ з волокон конопель від тривалості лужної обробки

Як видно з наведених на рис. 3.1 і 3.2 даних, зі збільшенням тривалості процесу лужного оброблення залишковий вміст лігніну і мінеральних речовин зменшується, що дозволяє отримати волокнистий напівфабрикат (ВНФ) необхідної якості для подальшого його хімічного перероблення на целюлозовмісні продукти, наприклад, для отримання наноцелюлози.

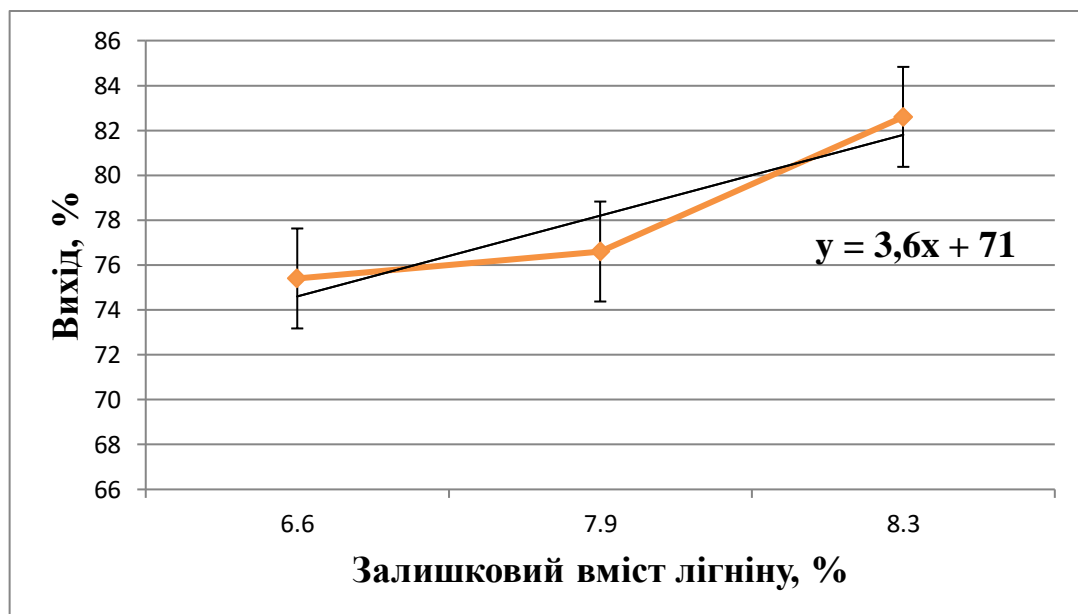


Рис. 3.2 - Залежність виходу ВНФ із волокон конопель від вмісту в ньому лігніну

Варіння органосольвентної целюлози із волокон конопель проводили в

розчині льодяної оцтової кислоти і пероксиду водню за температури 97 ± 2 °C та тривалістю від 60 до 180 хвилин. Для варіння органосольвентним способом використовували ВНФ, оброблений розчином NaOH витратою 5% від маси а.с.с. протягом 180 хв. У таблиці 3.2 наведено результати проведення органосольвентного варіння целюлози із волокон конопель.

Таблиця 3.2 – Залежності показників якості конопляної органосольвентної целюлози від тривалості органосольвентного варіння для ВНФ після лужної обробки упродовж 180 хв

№	Тривалість варіння, хв	Вихід, %	Залишковий вміст лігніну, %	Вміст золи, %
1	60	98,0	0,36	0,24
2	120	88,0	0,31	0,16
3	180	85,5	0,16	0,13

Як видно з даних табл. 3.2, збільшення тривалості органосольвентного варіння закономірно зменшує вихід целюлози і залишковий вміст в ній лігніну і мінеральних речовин. Процес делігніфікації рослинної сировини відбувається за рахунок розщеплення $\alpha - \beta$ етерних зв'язків лігніну під дією електрофільних частинок гідроксонію H_3O^+ , що утворюються пероксокислотами в кислому середовищі. Катіон гідроксонію сприяє підвищенню реакційної здатності лігніну щодо розщеплення етерних зв'язків, утворення більш простіших речовин та переведенню їх у розчин.

Процес вилучення нецелюлозних компонентів із рослинної сировини підтверджується даними СЕМ (рис. 3.3). Як видно з наведених даних, лужна обробка призводить до видалення основної частини геміцелюлоз і мінералів і часткового видалення лігніну (рис. 3.3б). Проведення подальшого пероцтового варіння целюлози призводить до видалення залишків лігніну, екстрактивних

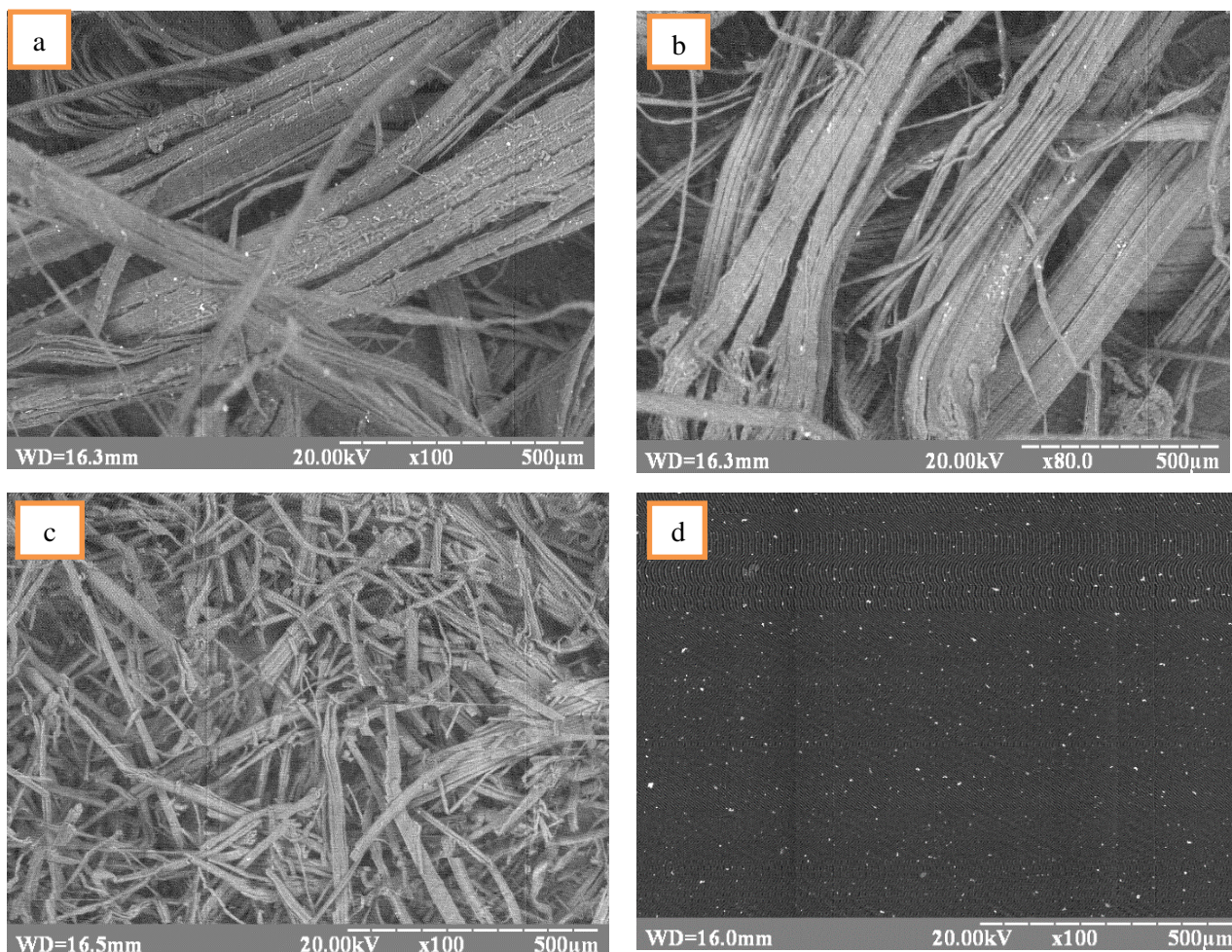


Рис. 3.3. SEM зображення волокон конопель (а); ВНФ після обробки лугом (б); целюлоза після варіння в пероцтовій кислоті (с) і наноцелюлоза (d)

речовин і вкорочення розмірів волокон (рис. 3.3в). Подальша обробка органосольвентної целюлози розчинами сульфатної кислоти призводить до розриву 1-4 глікозидних зв'язків між піранозними ланками макромолекул целюлози, до розчинення аморфної частини целюлози, зниження ступеня полімеризації та розміру волокон до наночастинок (рис. 3.3d).

Зміна хімічного складу волокон конопель у процесі їх термохімічної обробки підтверджено інфрачервоною спектроскопією. На рис. 3.4 показані ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням (FTIR) волокон конопель, целюлози після лужної обробки та ПОК варіння. Усі спектри характеризуються широкою смугою пропускання в області $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням гідроксильних груп,

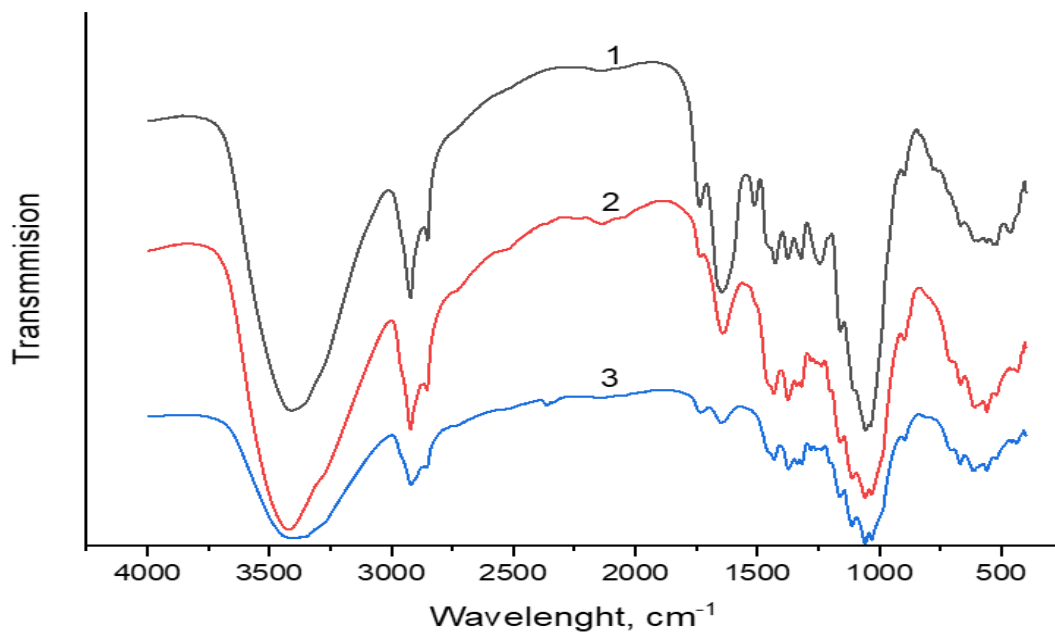


Рис. 3.4 Спектри FTIR волокон конопель (1), целюлози після обробки лугом (2) та органосольвентної конопляної целюлози (3)

що входять у внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні водневі зв'язки. Смути в області $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням -CH_2 , -CH та гідроксильних груп [67]. Їх кількість закономірно зменшується в процесі термохімічної обробки сировини, про що свідчить зниження піків інтенсивності в цій області. В ІЧ-спектрах Фур'є очеретних ВНФ після I та II стадій (спектри 1 і 2 на рис. 3.4) порівняно зі спектром вихідної рослинної сировини спостерігається зменшення інтенсивності смуг в районі $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, які характеризують смуги валентних коливань подвійних зв'язків. В результаті проведених досліджень можна рекомендувати для отримання целюлози, придатної для подальшого хімічного перероблення, зокрема для отримання наноцелюлоза, проводити лужну обробку волокон конопель розчином луку з витратою 5% від маси а.с.с., за гідромодуля 10:1 та температури $97 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 120-180 хв, а органосольвентне варіння за температури $97 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 120-180 хв. Проведення такої обробки дозволяє отримати целюлозу з залишковим вмістом лігніну від 0,16 до 0,36 % і мінеральних речовин від 0,13 до 0,24 %, яка і використовувалася для проведення процесу гідролізу.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ДІЄЮ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Для вивчення впливу параметрів процесу гідролізу отриманої конопляної органосольвентної целюлози розчином сульфатної кислоти проведено серію її гідролізів концентрацією кислоти 30, 40, 45 і 50 % за температури 40, 45, 50 і 60°C тривалістю 60, 75 і 90 хв згідно методики, описаної у розділі 2. Для аналізів використовували целюлозу, отриману лужною обробка з витратами NaOH 5% впродовж 60 хв, і варінням ПОК 120 хв на 2-й стадії, з показниками целюлози: залишковий вміст лігніну – 0,23 %, залишковий вміст мінеральних речовин – 0,18%. Для всіх наноцелюлозних суспензій проведена ультразвукова обробка впродовж 60 хв.

З метою визначення рівнянь регресії, що описують залежності показників якості конопляної наноцелюлози від технологічних параметрів процесу гідролізу в роботі проведено математичне моделювання процесу за методом повного факторного експерименту типу 2^3 [68].

Проведені попередні лабораторні дослідження дали можливість визначитися з факторами та інтервалами їх варіювання. В табл. 4.1 наведені фактори, які за результатами попередніх досліджень, включено до матриці експерименту.

Таблиця 4.1 - Найменування факторів та діапазони їх значень

Діапазон варіювання факторів	X ₁	X ₂	X ₃
	Концентрація сульфатної кислоти, %	Тривалість гідролізу, хв	Температура гідролізу, °C
Нижній	40,0	60,0	40,0
Верхній	50,0	90,0	60,0

В якості параметрів оптимізації вибрано такі показники:

- щільність, г/см³, (Y₁);
- міцність на розрив, МПа, (Y₂);
- прозорість, % (Y₃)

В табл. 4.2 наведено матрицю експериментальних досліджень з результатами фізико-механічних випробувань наноцелюлозних плівок.

Таблиця 4.2 – Робоча матриця повного факторного експерименту типу 2³

№	Концентрація H ₂ SO ₄ , % (X ₁)	Тривалість Гідролізу, хв (X ₂)	Температура гідролізу, °С (X ₃)	Щільність, г/см ³ (Y ₁)	Міцність на розрив, МПа МПа (Y ₂)	Прозорість, % (Y ₃)
1	50	90	60	1.50	66.7	81.3
2	40	90	60	1.42	55.0	83.0
3	50	60	60	1.54	60.0	85.5
4	40	60	60	1.46	52.0	82.0
5	50	90	40	1.26	34.1	80.0
6	40	90	40	1.07	23.0	72.1
7	50	60	40	0.95	27.0	74.8
8	40	60	40	0.78	15.0	58.2
9	45	75	50	1.28	56.0	77.0
10	45	75	50	1.25	57.0	78.9
11	45	75	50	1.23	58.0	78.5

Статистичною обробкою отриманих результатів за стандартною методикою [68] проведення повного факторного експерименту визначено математичні моделі процесу гідролізу органосольвентної конопляної целюлози.

Для показника щільності (Y₁) рівняння має вигляд:

$$Y_1 = 1,2475 + 0,065 * x_1 + 0,065 * x_2 + 0,2325 * x_3 - 0,0125 * x_1 x_2 - 0,7125 * x_1 x_3 - 1,0125 * x_2 x_3$$

Для міцності на розрив (Y_2) рівняння регресії має вигляд:

$$Y_2 = 41,6 + 5,350 * x_1 + 3,1 * x_2 + 16,825 * x_3 - 0,013 * x_1 x_2 - 0,713 * x_1 x_3 - 1,013 * x_2 x_3$$

Для показника прозорості наноцелюлозних плівок (Y_3) рівняння має вигляд:

$$Y_3 = 77,1 + 3,3 * x_1 + 1,975 * x_2 + 5,85 * x_3 - 0,013 * x_1 x_2 - 0,713 * x_1 x_3 - 1,013 * x_2 x_3$$

За допомогою повного факторного експерименту [69] було обрано оптимальні умови для отримання наноцелюлози, яка відповідає вимогам (щільність, міцність на розрив та прозорість), з подальшим введенням суспензії на її основі до паперової маси для виготовлення відливок. В результаті експериментів було обрано наступні умови проведення гідролізу: концентрація сульфатної кислоти – 50%, температура – 60 °С, тривалість – 90 хвилин.

В результаті процесу гідролізу органосольвентної конопляної целюлози розчинами сульфатної кислоти отримана прозора наноцелюлозна суспензія, яка залишалася стабільною протягом кількох місяців (рис. 4.1).

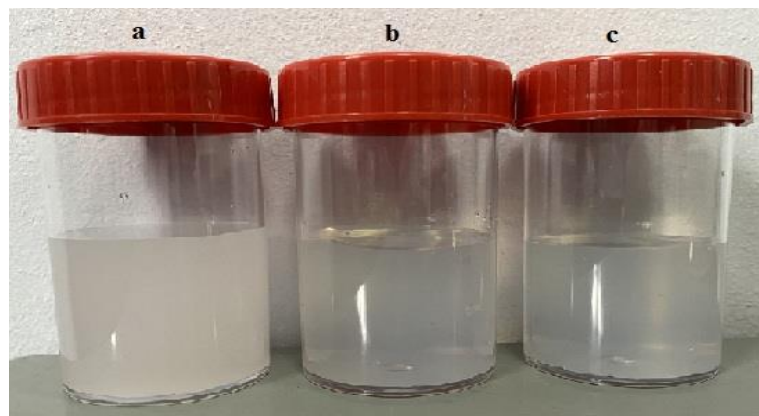


Рис. 4.1. Фотографії флаконів із суспензією конопляної наноцелюлози: без ультразвукової обробки (a); після ультразвукової обробки (b) і після 3 місяців зберігання (c)

Результати впливу основних технологічних параметрів процесу гідролізу органосольвентної конопляної целюлози (концентрація сульфатної кислоти, тривалість і температура процесу) на показники якості наноцелюлози наведено на

рис. 4.2 і 4.3.

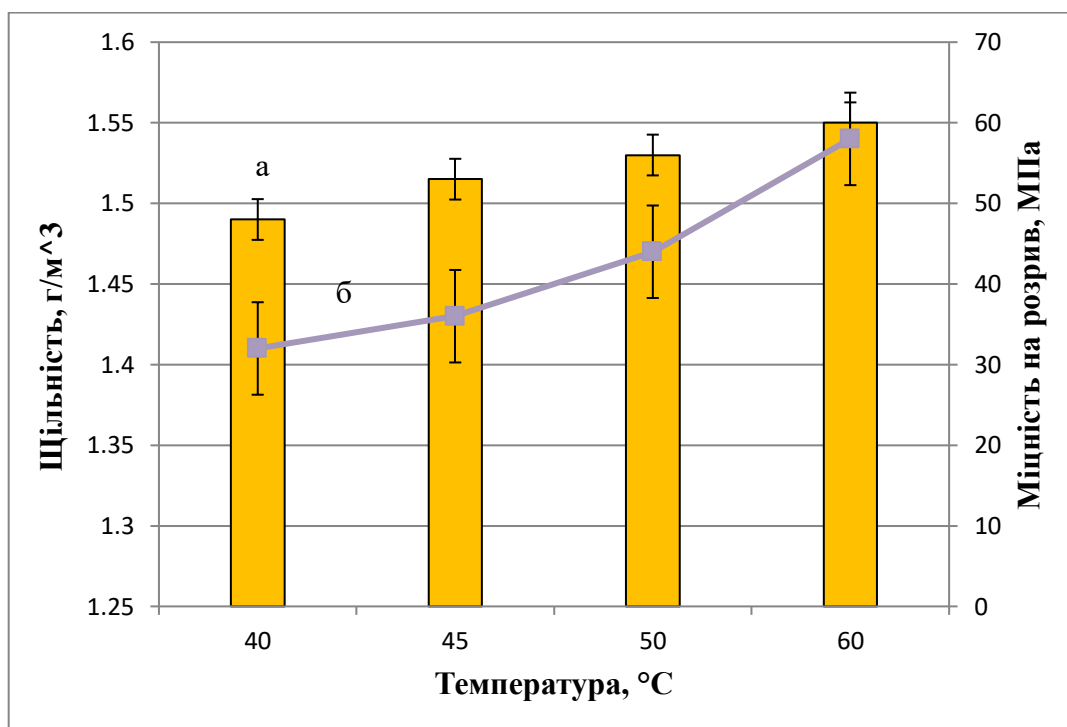


Рис. 4.2 – Залежність щільності (а) і міцності (б) наноцелюлозних плівок від температури проведення процесу за концентрації кислоти 50 %

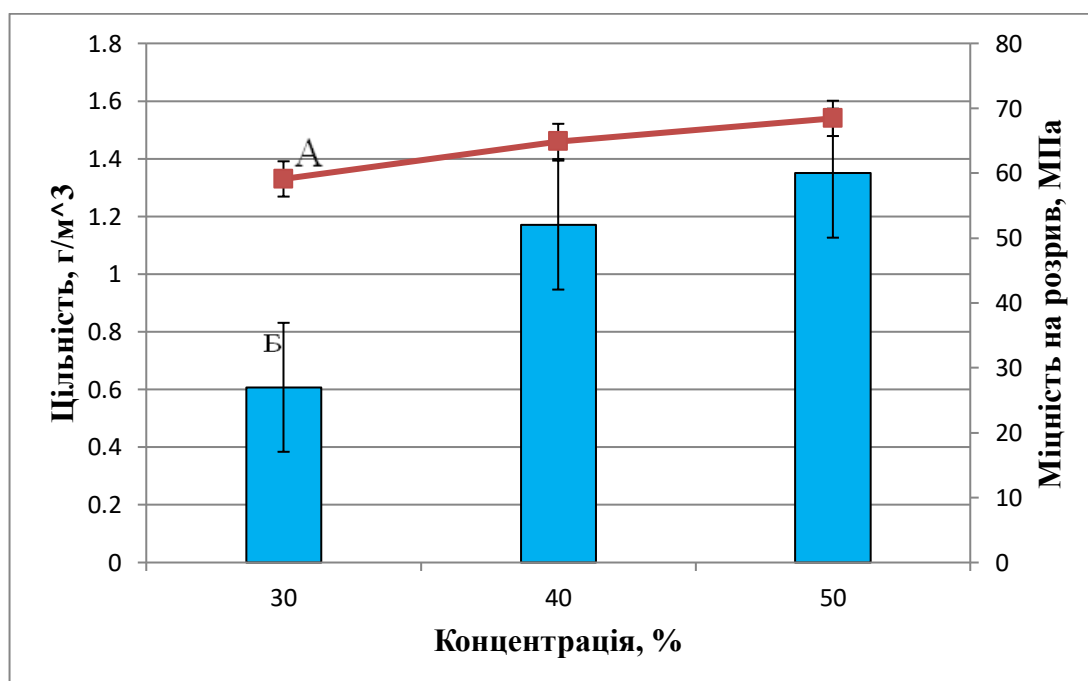


Рис. 4.3 – Залежність щільності (а) і міцності (б) наноцелюлозних плівок від концентрації проведення процесу при проведенні процесу за температури 60 °C

Як видно з наведених на рис. 4.2-4.3 даних, збільшення концентрації кислоти та підвищення температури збільшує щільність та міцність на розрив nanoцелюлозних плівок, що можна пояснити зменшенням розмірів частинок.

Нанорозмір частинок конопляної nanoцелюлози підтверджено методом АСМ у напівконтактному режимі (рис. 4.4).

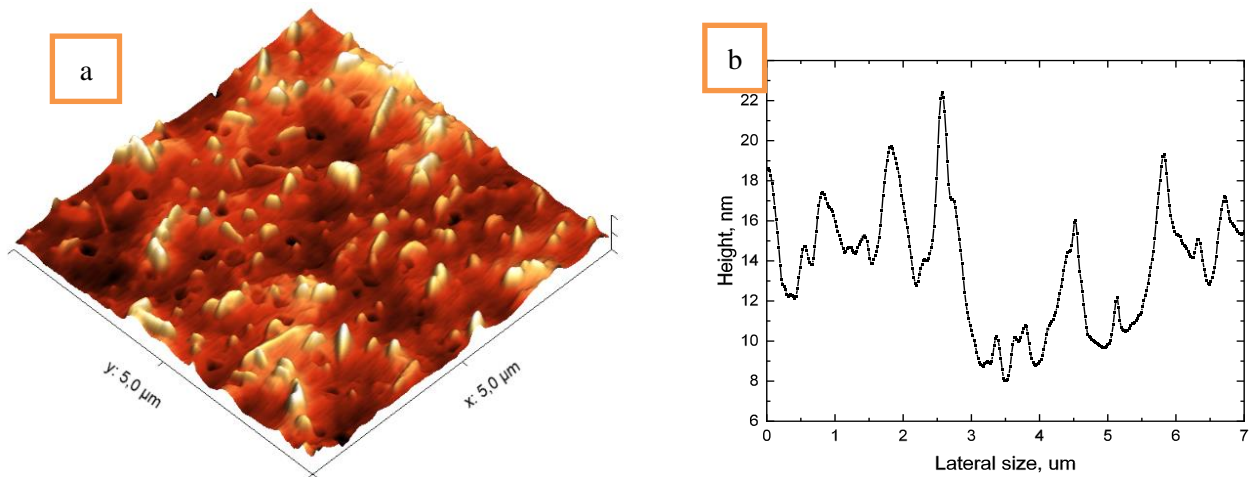


Рис. 4.4. AFM зображення nanoцелюлозної плівки по висоті (a); латеральний розмір конопляної наночастинок (b)

Як видно з даних на рис. 4.4, переріз наночастинок целюлози коливається від 8 до 23 нм. Наступні значення розмірів наночастинок конопляної nanoцелюлози знаходяться в межах розмірів nanoцелюлозних частинок, отриманих гідролізом органосольвентної целюлози з інших представників недеревної рослинної сировини, наприклад, 16-20 нм для пшеничної соломи, 10-28 нм для кенаф, 10-18 нм для міскантуса, 20-60 нм для волокон льону [70]. Як показано на рис. 4а, частинки nanoцелюлози агрегувалися та переплелися.

5 ВПЛИВ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПАПЕРУ ДЛЯ ПАКУВАННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ НА АВТОМАТАХ

Отримана в результаті експериментів конопляна наноцелюлоза (розділ 4) була використана як зміцнююча добавка для виготовлення зразків паперу для пакування харчових продуктів на автоматах. В табл. 5.1 і на рис. 5.1 – 5.3 наведено дані фізико-механічних випробувань зразків паперу для пакування харчових продуктів без додавання і з додаванням хімічних допоміжних речовин (ХДР): алкілкетен димеру (АКД), наноцелюлози (НЦ) і клею Колпрес.

Таблиця 5.1 – Фізико-механічні показники паперу для пакування харчових продуктів

Варіанти композиції	Маса, г/м ²	Щільність, г/см ³	Руйнівне зусилля, Н	Відносне подовження, %	Степінь проклеювання, мм	Поверхнева вбирність, Кобб30, г
1. без ХДР	226	0,85	190	2,4	2,25	136
2. 1% АКД	224	0,85	186	2,6	2,25	29
3. 0,5% АКД + 0,5% НЦ	219	0,83	180	2,8	2,25	22
4. 0,5% АКД + 1% НЦ	216	0,83	190	3,1	2,25	17
5. 0,5% АКД + 1,5% НЦ	229	0,85	220	3,4	2,25	16
6. 0,5% АКД + 2% НЦ	220	0,81	250	3,7	2,25	15
7. 1% Колпрес	220	0,81	190	2,7	2,25	38
ГОСТ 7247-90 [63]	220±8	0,7-0,85	не менше 150 (78)*	не менше 3,7 (2,4)*	не менше 2,0	не більше 25

*- для першого сорту

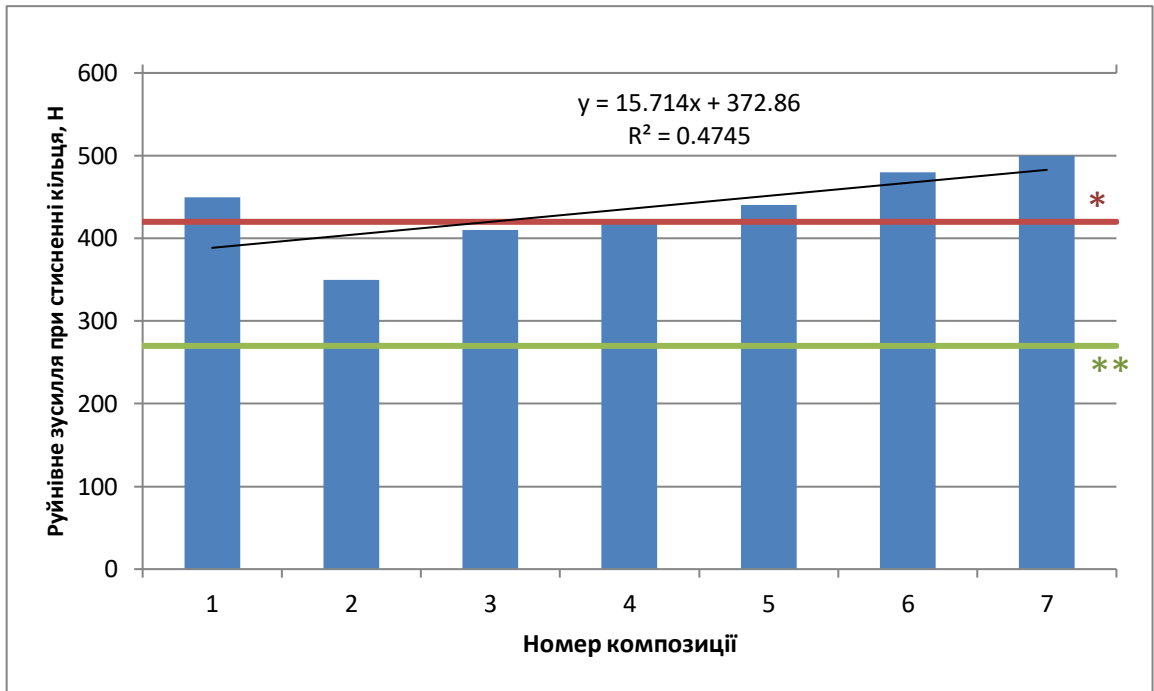


Рисунок 5.1 – Показник руйнівного зусилля при стисненні кільця варіанту композиції зразків паперу (значення за стандартом: *-для вищого сорту; **-для першого сорту)

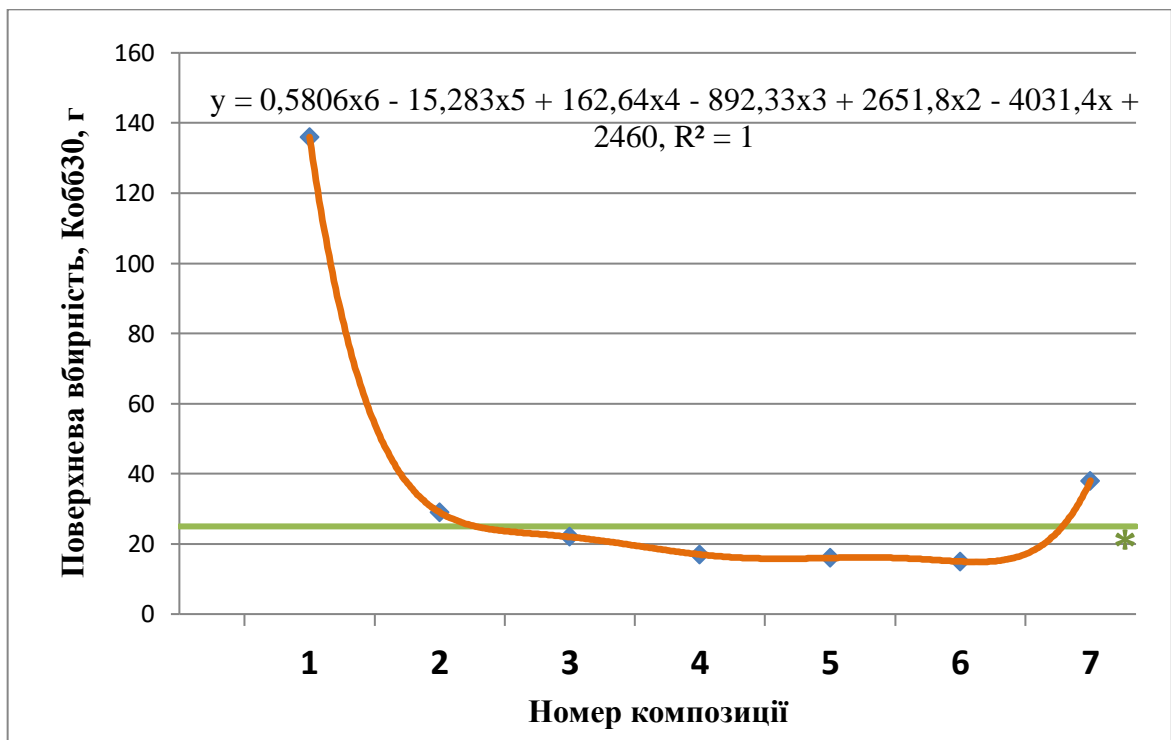


Рисунок 5.2 – Значення показника поверхневої вбирності паперу для зразків різної композицій (*-значення за стандартом [63])

З наведених в таблиці 5.1 даних видно, що усі одержані зразки паперу для пакування харчових продуктів відповідають вимогам ГОСТу 7247-90 [63] до паперу марки В першого сорту і вищого сорту за умов додавання 2% конопляної nanoцелюлози.

Як видно із отриманих графічних залежностей (рис. 5.1 та 5.2), збільшення вмісту nanoцелюлози в композиції призводить до покращення фізико-механічних показників паперу для пакування харчових продуктів. А за рахунок додавання у масу АКД та введення nanoцелюлози зі збільшенням концентрації для кожного наступного зразка, показник поверхневої вбирності було покращено і досягнуто значень, які відповідають вимогам стандарту (горизонтальна лінія на рис. 5.2).

Додавання nanoцелюлози з послідовним збільшенням концентрації призвело до підвищення розривної довжини зразків паперу для пакування харчових продуктів, що в свою чергу, свідчить про підвищення міцності зразків на розрив після додавання до волокнистої композиції суспензії конопляної nanoцелюлози (рис. 5.3).

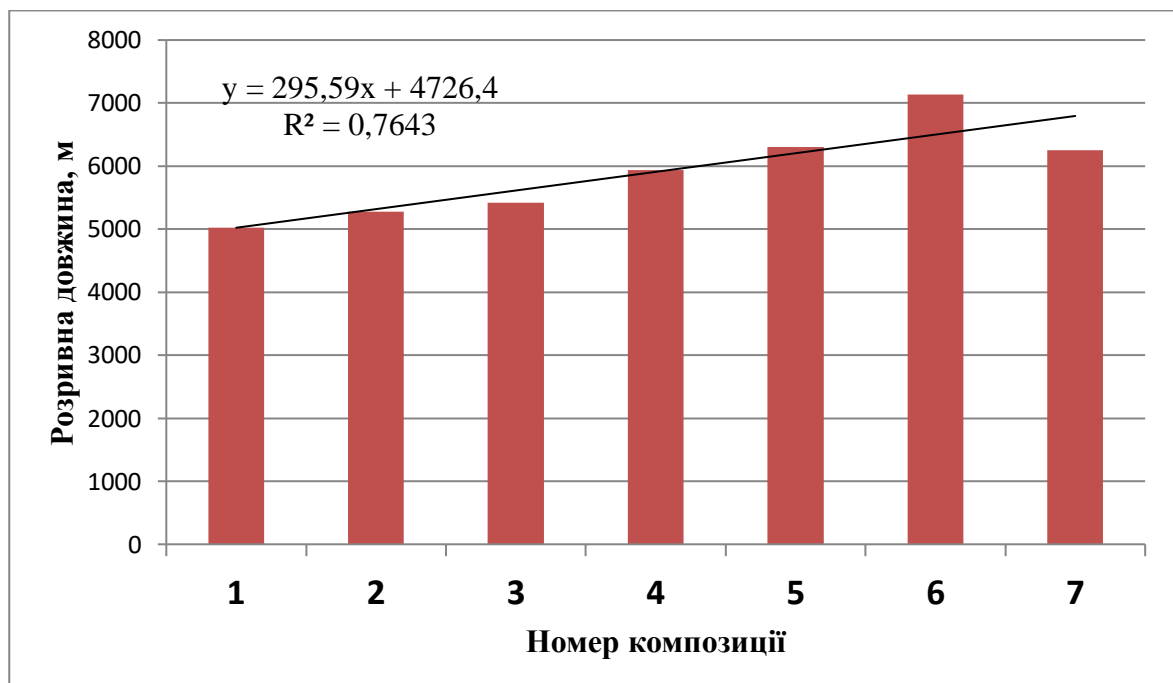


Рисунок 5.3 – Значення розривної довжини паперу для пакування харчових продуктів різного композиційного складу

Під час перевірки зразків на вологостійкість (рис. 5.4) отримано результати, що задовольняють вимогам стандарту, за виключенням зразка без додавання ХДР (АКД, наноцелюлози чи Колпресу). Цей зразок паперу очікувано не витримав необхідні 1800 секунд.

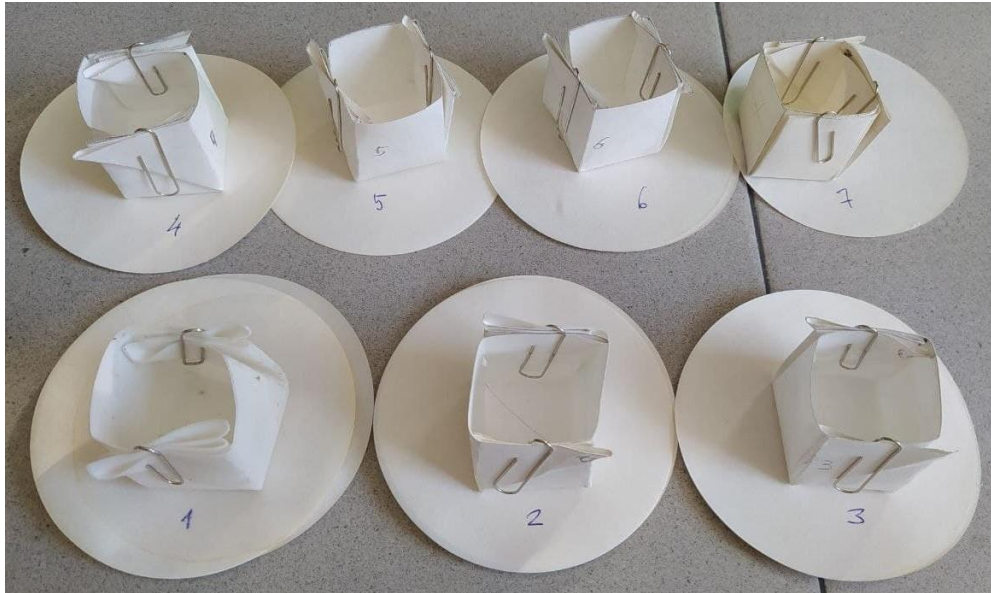


Рисунок 5.4 – Випробування зразків на водостійкість

Однак зразки, які були виготовлені із композицій з додаванням АКД та наноцелюлози, витримали дію гарячою води значно більше понад нормованих 1800 секунд. Штриховий метод випробовування зразків паперу показав задовільні результати (рис. 5.5), оскільки всі зразки відповідають нормативним значенням, тобто мають ступінь проклеювання більше 2 міліметрів.

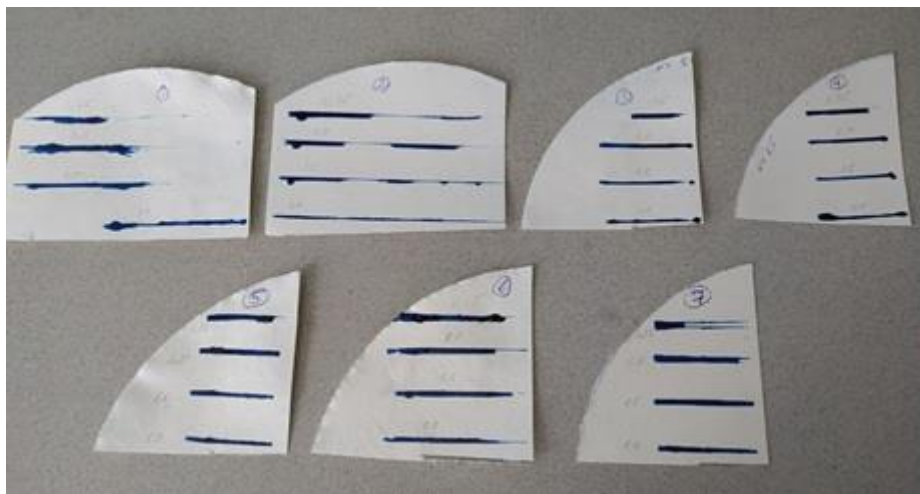


Рисунок 5.5 – Випробовування зразків паперу на ступінь проклеювання штриховим методом

Отже, аналізуючи всі одержані результати, можна зробити висновки про те, що додавання nanoцелюлози у волокнисту композицію призводить до покращення фізико-механічних показників зразків паперу для харчових продуктів, закономірно збільшуючи значення цих показників, а саме:

- 1) Збільшення значення розривного зусилля;
- 2) Збільшення значення відносного подовження;
- 3) Збільшення значення руйнівного зусилля при стисненні кільця;
- 4) Збільшення вологостійкості та зменшення значень поверхневої вбирності.

Виходячи з вищенаведених результатів, для задовільнення вимог стандарту [67] до паперу для пакування харчових продуктів на автоматах марки В рекомендуються такі витрати nanoцелюлози: для отримання паперу вищого сорту - від 2 % nanoцелюлози, а для паперу першого сорту - від 0,5 % nanoцелюлози.

6 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

Стартап – це нещодавно створена компанія (можливо ще не зареєстрована офіційно), що формує свій бізнес на основі інновацій або інноваційних технологій, володіє обмеженою кількістю ресурсів (як людських так і фінансових) і планує виходити на ринок [71].

Короткий опис бізнес-ідеї стартап-проекту. Ідея полягає в створенні новітніх наноматеріалів, зокрема наноцелюлози, на основі природних полімерів, отриманих з недеревної рослинної сировини.

Переваги отриманих структур на основі наноцелюлози:

- 1) Висока міцність;
- 2) Використання екологічно чистих природних технологій;
- 3) Інертність та стійкість до агресивних компонентів;
- 4) Стійкість до ультрафіолетового випромінювання;
- 5) Широкий спектр сфер застосування, від харчової промисловості до нафтопереробки.

Саме використання відносно екологічно чистих реагентів для отримання целюлози та подальшим отриманням наноцелюлози, а також використання дешевої сировинної бази – є однією з основних переваг даного стартап проекту.

Розширений опис обраної сфери діяльності. Обрана сфера діяльності належить до галузі целюлозно-паперової промисловості – галузь промисловості, яка хімічно переробляє деревину на волокнисту масу, що є сировиною для виготовлення целюлози, паперу, картону, штучного волокна, пластичних мас тощо.

Конкурентноспроможними в даній галузі вважаються підприємства, що дозволяють отримати целюлозну продукцію, з найменшим використанням води та реагентів, що у свою чергу зменшує витрати та не чинить екологічного навантаження на навколишнє середовище; спрощує процес обробки сировини, внаслідок чого здешевлюється технологічний процес та зростає рентабельність

виготовленої продукції.

Наноцелюлоза - матеріал, що представляє собою нанорозмірні волокна целюлози. Поперечний розмір частинок наноцелюлози - 5-20 нм, а поздовжній розмір варіюється від 10 нм до декількох сот мікрон [72].

Профіль цільової аудиторії споживачів. Головна потреба, що задовольнить потенційних споживачів.

1. Харчова промисловість. Через реологічні властивості гелю наноцелюлоза може бути використана в якості низько-калорійної добавки, замінюючи сучасні вуглеводні добавки, які використовуються як загусники, носіїв і стабілізатори суспензії в найрізноманітніших харчових продуктах. Такий гель може застосовуватися для виробництва начинок, чіпсів, вафель, супів, підлив, і т.д. [72].

2. Композитні матеріали. Властивості наноцелюлози роблять цей матеріал цікавим для армування пластиків. Також наноцелюлоза може бути використана в якості покриттів і плівок, фарби, піни, упаковки [72].

3. Нафтохімічна промисловість. Використання наноцелюлози в якості рідини для гідророзриву нафтоносних пластів є потенційно цікавим і масштабним застосуванням. Також наноцелюлоза може використовуватися як основа для бурових розчинів [72].

4. Паперова промисловість. Існує потенціал застосування наноцелюлози в виробництві паперу і картону для підвищення міцності зв'язку між волокнами і, отже, створення сильного армуючого ефекту для паперових матеріалів. Наноцелюлоза може бути корисною в якості жиронепроникного бар'єру для упаковки і в якості добавки для поліпшення утримання та міцності у вологому і сухому стані в папері та картоні [72].

Головна потреба, що задовольнить потенційних споживачів – висока якість за низьку ціну. В таблиці 6.1 наведено вибір цільових груп потенційних споживачів.

Таблиця. 6.1 – Вибір цільових груп потенційних споживачів [73].

<i>№ n/n</i>	<i>Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів</i>	<i>Готовність споживачів сприйняти продукт</i>	<i>Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)</i>	<i>Інтенсивність конкуренції в сегменті</i>	<i>Простота входу у сегмент</i>
1. Харчова промисловість [76]	Низькокалорійні і добавки, що замінюють сучасні вуглеводні добавки, які використовуються як загусники, носіїв і стабілізатори суспензії в найрізноманітніших харчових продуктах.	Споживач зможе отримати в необхідній кількості наноцелюлозу, оскільки її витрата на питому масу речовини або продукту мінімальна.	Попит високий, оскільки на даний момент наноцелюлоза є ефективним заміном абсорбентів на основі вугілля та є більш дешевою.	Достатньо висока конкуренція.	За рахунок високих вимог та достатньо високої конкуренції буде важко увійти до сегменту.
2. Композитні матеріали [76]	Армування пластиків. Також наноцелюлоза може бути використана в якості покриттів і плівок, фарби, піни, упаковки.	Готові будуть придбати продукт, однак не у масштабних кількостях, що не задовольнить попит, а отже не буде рентабельним.	Не набула достатнього попиту, однак проводяться дослідження в даній сфері.	Незначна конкуренція.	Не дуже складно, однак конкуренція можлива. Не є основним споживачем.
3. Нафтохімія [76]	Використання наноцелюлози в якості рідини для гідророзриву нафтоносних пластів.	Готові будуть придбати продукт, однак не у масштабних кількостях, що не задовольнить попит, а отже не буде рентабельним.	Не набула достатнього попиту, однак проводяться дослідження в даній сфері.	Незначна конкуренція.	Не дуже складно, однак конкуренція можлива. Не є основним споживачем.

4. Паперова промисловість [76]	Застосування наноцелюлози в виробництві паперу і картону для підвищення міцності зв'язку між волокнами і, отже, створення сильного армуючого ефекту для паперових матеріалів. Може бути корисною в якості жиронепроникного бар'єру для упаковки і в якості добавки для поліпшення утримання та міцності у вологому і сухому стані в папері та картоні.	Готові будуть придбати продукт. В більших кількостях, ніж 2 та 3. Є одним з цільових споживачів.	Використовується, однак рідше, ніж у харчовій промисловості.	Достатньо висока конкуренція.	За рахунок високих вимог та достатньо високої конкуренції буде складно увійти до сегменту.
--------------------------------	--	--	--	-------------------------------	--

Отже, виходячи з критеріїв вибору потенційних груп споживачів, найбільш перспективними споживачами можуть бути галузі харчової та паперової промисловості.

За обраними галузями необхідно визначити базову стратегію розвитку, конкурентної поведінки та стратегію позиціонування (таблиця 6.2, 6.3, 6.4).

Таблиця. 6.2 – Визначення базової стратегії розвитку [73].

<i>№п/п</i>	<i>Обрана альтернатива розвитку проекту</i>	<i>Стратегія охоплення ринку</i>	<i>Ключові конкуренто-спроможні позиції відповідно до обраної альтернативи</i>	<i>Базова стратегія розвитку</i>
1. Харчова промисловість	Диференційований маркетинг	Надання продукту, що задовольнить потреби обох сегментів 1 та 2, оскільки сфера використання даного продукту не обмежена.	По відношенню до прямих конкурентів диференціація знижує ступінь заміності товару, посилює прихильність марці, зменшує чутливість до ціни і тим самим підвищує рентабельність.	Передбачає надання товару важливих з точки зору споживача відмітних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів.
2. Паперова промисловість	Диференційований маркетинг	Надання продукту, що задовольнить потреби обох сегментів 1 та 2, оскільки сфера використання даного продукту не обмежена.	Прихильність клієнтів послабляє їх тиск на фірму і перешкоджає приходу на ринок нових конкурентів.	Передбачає надання товару важливих з точки зору споживача відмітних властивостей, які роблять товар відмінним від конкурентів.

Харчова та паперова промисловість є найбільш перспективними галузями для розвитку проекту. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки та стратегії позиціонування наведені в таблицях 6.3 та 6.4.

Таблиця. 6.3 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки [73].

<i>№п/п</i>	<i>Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?</i>	<i>Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?</i>	<i>Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?</i>	<i>Стратегія конкурентної поведінки*</i>
1.Харчова промисловість	Ні	Доки буде попит у відомого споживача буде відбуватися постачання.	Компанія буде непривабливою для конкурентів, оскільки не знатиме досконало принципи стратегії.	Компанія в якості цільового ринку вибирає один або декілька ринкових сегментів. Головна особливість – малий розмір сегменту.
2.Паперова промисловість	Ні	Доки буде попит у відомого споживача буде відбуватися постачання.	Компанія буде непривабливою для конкурентів, оскільки не знатиме досконало принципи стратегії.	Компанія в якості цільового ринку вибирає один або декілька ринкових сегментів.

Виходячи з результатів вищенаведених аналізів, обрані ринки в однаковій мірі є стратегічно важливими та підходящими для використання та розвитку проекту. Для остаточного прийняття рішення вибору тієї, чи іншої сфери розвитку проекту, необхідно провести підсумковий аналіз за визначенням базової стратегії позиціонування (таблиця 6.4).

Таблиця. 6.4 – Визначення базової стратегії позиціонування [73].

<i>№п/п</i>	<i>Вимоги до товару цільової аудиторії</i>	<i>Базова стратегія розвитку</i>	<i>Ключові конкуренто-спроможні позиції власного стартап-проекту</i>	<i>Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)</i>
1.Харчова промисловість	Висока якість та забезпечення необхідних параметрів якості	Передбачає надання товару важливих з точки зору споживача відмітних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів.	Надання продукції високої якості та необхідними характеристиками, гнучкою ціною, своєчасно. Це дозволить закріпити довіру та співпрацю з клієнтом.	Новизна, якість.
2.Паперова промисловість	Висока якість та забезпечення необхідних параметрів якості	Передбачає надання товару важливих з точки зору споживача відмітних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів.	Надання продукції високої якості та необхідними характеристиками, гнучкою ціною, своєчасно. Це дозволить закріпити довіру та співпрацю з клієнтом.	Новизна, якість.

Як видно з вище наведених міркувань щодо ринкової стратегії, в розробці проекту варто орієнтуватися на харчову та паперову промисловість. Однак враховуючи, що дослідження за темою дисертації присвячені виробництву паперу для пакування харчових продуктів, необхідно зосередити увагу на паперовій промисловості, оскільки отримані результати досліджень, що наявні в даній роботі, являють собою підґрунтя для подальшого розвитку в даній області. Виходячи з обраної галузі застосування продукції та вибору потенційного

споживача, необхідно провести порівняльний аналіз сильних та слабких сторін. Для виконання аналізу варто оцінити, обґрунтувати та обрати фактори конкурентоспроможності.

Таблиця. 6.5 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності [73].

<i>№ n/n</i>	<i>Фактор конкурентоспро- можності</i>	<i>Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фак- тор для порівняння конкурентних проектів значущим)</i>
1	Рівень техніки та технологій	Є важливим, оскільки наявність відповідного рівня техніки та технологій дозволяє отримувати більш досконалий продукт, що за конкурентною спроможністю буде кращим, ніж у інших виробників.
2	Наявність сировинних ресурсів	Дозволяє підвищити виробничу потужність, отже підвищити доступність та знизити ціну, що є в пріоритеті у покупців на одному рівні з якістю.
3	Прогнозування та планування	Чіткий план стратегії розвитку ринку та вдосконалення технології дозволить конкурентам закріпити пріоритет.
4	Рівень організації процесу	Організація процесу від ресурсів до логістики підвищує конкурентоспроможність.

За визначеними факторами конкурентоспроможності (таблиця.6.5) проводиться аналіз сильних та слабких сторін стартап-проекту.

Таблиця. 6.6 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін [73].

<i>№ n/n</i>	<i>Фактор конкурентоспроможності</i>	<i>Рейтинг товарів-конкурентів у по- рівнянні з розглянутим проектом</i>						
		-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Рівень техніки та технологій					+		
2	Наявність сировинних ресурсів				+			
3	Прогнозування та планування			+				
4	Рівень організації процесу					+		

Отже, сильними сторонами є наявність ресурсів та прогнозування/планування; слабкі сторони – рівень техніки та технології, а також рівень організації.

Основним, заключним етапом аналізу можливостей є SWOT-аналіз, що представляє собою матрицю сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) (табл. 6.7).

За допомогою SWOT-аналізу можливо визначити сильні і слабкі сторони та показати фактори, які необхідно прийняти до уваги та враховувати. Метою SWOT - аналізу є зосередження на тих ключових аспектах, які або є успішними, або, навпаки, несуть у собі загрозу провалу стартапу. Це дає змогу зосередитись на систематизації проблемних факторів, краще структурувати ресурси, моніторити стан бізнес-середовища та мати можливість конкурувати на ринку.

Таблиця. 6.7 – SWOT-аналіз [73].

<p style="text-align: center;">СИЛЬНІ СТОРОНИ</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Інноваційність 2. Висока якість 3. Стратегія 	<p style="text-align: center;">СЛАБКІ СТОРОНИ</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Брак фінансування 2. Не розвинений сервіс 3. Вузький асортимент 4. Розвиненість технологій та потужностей
<p style="text-align: center;">МОЖЛИВОСТІ</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Розширення продажу/реклама 2. Використання нової технології 3. Розширення асортименту 4. Створення сайтів та використання інтернет маркетингу 	<p style="text-align: center;">ПРОБЛЕМИ</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Зниження доходів 2. Підвищення витрат 3. Поява нових конкурентів

Висновки: необхідно звернути увагу на слабкі сторони та знайти можливості для розвитку і вдосконалення стартап проекту та вирішувати проблеми з використанням нових можливостей, наприклад, розвивати технологічні потужності з використанням нового устаткування, тощо.

7 ЗАХОДИ ЩОДО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Об'єктивний аналіз сучасної екологічної ситуації, джерел небезпеки, причин погіршення стану природного середовища України та здоров'я людей став можливим лише нещодавно завдяки дослідженню багатьох архівних матеріалів (соціально-історичних, політичних, партійних, соціально-економічних та ін.). Цей аналіз дав змогу визначити основні причини, джерела, динаміку й напрям розвитку незадовільної екологічної ситуації в межах нашої країни [74].

І хоча загальне антропогенне навантаження на довкілля України через спад виробництва, зупинення багатьох підприємств тощо останніми роками дещо зменшилось, екологічна ситуація в країні все ж залишається незадовільною. За даними Держкомстату України, щорічно в повітря, водойми та ґрунти країни надходить від 60 до 100 млн. т шкідливих речовин. А більш сучасні? Третина води, що скидається підприємствами в поверхневі води, забруднена понад норму, п'ята частина шкідливих речовин зі стаціонарних джерел потрапляє в повітря, дві третини вироблених токсичних відходів осідає в навколишньому середовищі [74].

Метод одержання необхідного кінцевого продукту за проектом даної дисертації пов'язаний з використанням кислоти, тому дана тема є актуальною щодо вирішення проблеми забруднення водойм та ґрунтів.

Кислоти - це невід'ємна частина багатьох галузей промисловості. Металургія, харчове виробництво, гальванопластика, медицина - це і багато інших сфер сьогодні важко уявити без використання кислот. Їх використовують при виробництві добрив, при проведенні досліджень, при зберіганні радіоактивних відходів і в багатьох інших областях [75].

Сульфатна кислота за різноманітністю застосування і обсягом промислового виробництва займає перше місце серед всіх кислот. Миючі засоби спеціального призначення часто містять в своєму складі сульфатну кислоту. Перед нанесенням на метал гальванічного покриття, поверхню обробляють сульфатною кислотою. Це дозволяє видалити всі види забруднень, в тому числі іржу і оксиди [75].

Сульфатна кислота також використовується для одержання nanoцелюлози методом гідролізу. В результаті гідролізу целюлози утворюється бажаний продукт, однак через специфіку процесу сульфатна кислота не піддається перетворенню, оскільки вона виступає в ролі каталізатора, тобто не бере участі в перетворенні. Таким чином, утворенні в процесі промивання кислі стічні води можуть представляти небезпеку для навколишнього середовища, тому такі розчини суворо заборонено зливати без попередньої утилізації.

Водневий показник — величина, що показує міру активності іонів водню (H^+) в розчині, тобто ступінь кислотності або лужності цього розчину. рН нейтрального водного розчину становить 7, розчини із більшим значенням водневого показника є лужними, із меншими — кислими. рН абсолютно чистої води мусить мати значення 7. Але на практиці такого майже ніколи не трапляється — наприклад, при контакті із повітрям у воді розчиняється вуглекислий газ, з якого утворюється вугільна кислота H_2CO_3 , внаслідок цього рН води знижується до 5,7—6. Підкислення водою та ґрунтів сильними кислотами, такими як сірчана пагубно впливає на ці екосистеми. В результаті підкислення рівень рН знижується. В такому середовищі всі живі організми гинуть, оскільки оптимальними для життєдіяльності показниками є значення близькі до нейтральних або слабо лужних [76].

Майже всі хімічні реакції, що відбуваються в живих клітинах, суттєво залежать від рН. Навіть невелика зміна кислотності може призвести до сильно виражених змін в цих процесах. Це справедливо не тільки для багатьох реакцій, в яких безпосередньо задіяні іони H^+ , а й для інших, оскільки більшість біомолекул, зокрема ферменти, містять групи, здатні до іонізації. Для кожного ферменту характерне певне оптимальне значення рН, при якому найефективніше приєднується молекула субстрату і каталізується необхідне хімічне перетворення. Живі клітини підтримують рН цитоплазми, а багатоклітинні тварини також рН рідин внутрішнього середовища на сталому рівні, переважно близько 7, завдяки буферним системам [76].

Звичайний спосіб регенерації сульфатної кислоти із залишкових матеріалів включає наступні етапи способу: термічне відщеплення залишкового матеріалу в реакторі відщеплення шляхом спалювання одного або кількох джерел енергії з окислювачем у вигляді кисню з утворенням технологічного газу із заданим вмістом діоксиду сірки, генерація контактного газу шляхом змішування технологічного газу з кисневмісним газом, введення контактного газу в контактний реактор на установці для контакту з сірчаною кислотою та каталітична реакція двоокису сірки, що міститься в контактний газ з утворенням сірчаної кислоти та/або олеуму [77].

Описаний вище спосіб дозволяє ефективно регенерувати кислі відходи та регенерувати розчин сульфатної кислоти у вигляді сульфатного ангідриду, сульфатної кислоти або олеуму.

Наявність сульфатної кислоти у колоїдному розчині наноцелюлози, призводить до його дестабілізації. Тому пропонується використовувати метод очистки діалізом, суть якого полягає у відділенні молекул з нижчою молекулярною масою від основної колоїдної системи за допомогою напівпроникної перегородки. Модифікацією діалізу є електроліз, за допомогою якого можливо прискорити очищення отриманої колоїдної системи. Схема діалізу наведена на рисунку 7.1 [78].

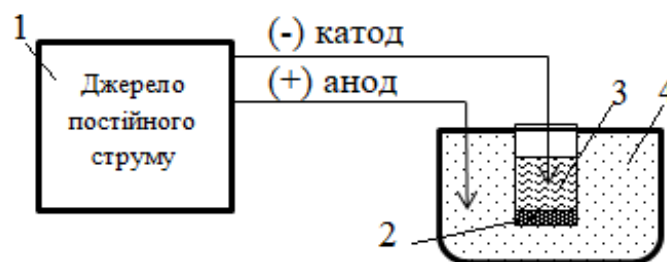


Рисунок 7.1 – Схема процесу електродіалізу суспензії наноцелюлози:

1 – джерело постійного електричного струму; 2 – напівпроникна аніонна мембрана МА – 41; 3 – розчин наноцелюлози для очищення; 4 – діалізатор з дистильованою водою

Розчин наноцелюлози з надлишком іонів SO_4^{2-} розміщується в катодну область, а в анодну область заливають дистильовану воду й вмикають джерело постійного струму. З катодної області через мембрану МА – 41 іоні SO_4^{2-} переходить в анодну область. При електролізі води на аноді виділяється кисень та утворюються протони [78]:



Під час реакції протонів та сульфат аніонів утворюється сульфатна кислота:



Таким чином, для ефективного очищення колоїдного розчину наноцелюлози від залишків сульфатної кислоти можливо використовувати метод електродіалізу.

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний огляд основних властивостей наноцелюлози із різної рослинної сировини, способів одержання наноцелюлози та сфери її використання.
2. Досліджено вплив луку на процес делігніфікації та зменшення вмісту мінеральних речовин при обробці волокон конопель. Встановлено, що збільшення тривалості процесу позитивно впливає на процес делігніфікації та зменшує вміст мінеральних речовин.
3. Одержано целюлозу з волокон конопель за допомогою органосольвентного способу делігніфікації з використанням екологічно чистих реагентів, а саме оцтової кислоти та пероксиду водню. Показано, що збільшення тривалості органосольвентного варіння закономірно зменшує вихід целюлози і залишковий вміст в ній лігніну і мінеральних речовин.
4. Методами СЕМ і ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням підтверджено зміни складу компонентів рослинної сировини. Встановлено, що лужна обробка призводить до видалення основної частини геміцелюлоз і мінералів і часткового видалення лігніну. Проведення подальшого пероцтового варіння целюлози призводить до видалення залишків лігніну, екстрактивних речовин і вкорочення розмірів волокон.
5. Досліджено процес гідролізу органосольвентної целюлози із волокон конопель розчином сульфатної кислоти з використанням математичного методу планування – повного факторного експерименту типу 2^3 . Отримано рівняння регресії, які адекватно описують залежність показників якості конопляної наноцелюлози від основних технологічних параметрів процесу гідролізу целюлози.
6. Визначено, що збільшення концентрації сульфатної кислоти призводить до підвищення показників щільності та міцності на розрив наноцелюлозних плівок. При збільшенні температури за незмінної концентрації сульфатної

кислоти показники щільності та міцності наноцелюлозних плівок збільшуються за рахунок того, що розмір частинок зменшується, отже збільшується вплив міжмолекулярних сил, що скріплюють наноцелюлозні волокна, утворюючи плівку. Методом АСМ встановлено, що наночастинки целюлози мають розмір в межах 8-23 нм.

7. Визначено показники міцності зразків паперу для пакування харчових продуктів марки В з додаванням наноцелюлози. Для підвищення фізико-механічних властивостей паперу рекомендуються наступні витрати наноцелюлози: для отримання паперу вищого сорту - від 2 % наноцелюлози, а для паперу першого сорту - від 0,5 % наноцелюлози від маси волокнистої маси.
8. Розроблено стартап-проект виробництва наноцелюлози з волокон конопель та проведено маркетинговий аналіз. Визначено можливі напрями реалізації проекту та можливість його впровадження. Необхідно звернути увагу на слабкі сторони та знайти можливості для розвитку і вдосконалення стартап проекту та вирішувати проблеми з використанням нових можливостей, наприклад, розвивати технологічні потужності з використанням нового устаткування, тощо.
9. Запропоновано заходи щодо охорони навколишнього середовища від забруднення сульфатною кислотою. Запропоновано метод очищення колоїтного розчину наноцелюлози від залишків сульфатної кислоти з подальшою регенерацією останньої способом електродіалізу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Примаков С. П. Технологія паперу і картону: Навч. посіб. [для вузів.] / С. П. Примаков, В. А. Барбаш. – Київ: ЕКМО, 2002. – 396 с.
2. Барбаш В.А., Нагорна Ю.М. Розробка технології одержання мікрокристалічної целюлози із волокон льону. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015, №73. 42-46 с. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.36013
3. Японская нефтехимия. Жизнь после цунами // The chemical journal, -2012. -№9, - 68 с. URL http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/08/T CJ_sept_2012_small.pdf
4. Klemm, Dieter; Heublein, Brigitte; Fink, Hans-Peter; Bohn, Andreas. "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material". *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (22): -2005, p. 3358–3393.
5. Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів / Навчальний посібник. Під редакцією В. А. Барбаша – Київ: Едельвейс, 2014. – 440 с.
6. Шевчук М.О., Безбородов В.С., Шишаков Е.П. Зильберглейт М. А., Якубовский С. Ф.. Проблемы и достижения переработки растительного сырья // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2017. - № 11. - С. 195-102
7. Isogai A., Bergstrom L. Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, vol. 12, pp 15–21.
8. Барбаш В.А., Яценко О.В. Спосіб отримання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини. Патент України UA № 140229 U МПК D21C 3/20 C08J 3/00. опубл.10.02.2020.
9. Zhu, Hongli Luo, Wei, Ciesielski, Peter N., Fang, Zhiqiang, Zhu, J. Y., Henriksson, Gunnar, Himmel, Michael E., Hu, Liangbing. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chemical Reviews*. **116** (16): -2016, p. 9305–9374.
10. Klemm, Dieter; Kramer, Friederike; Moritz, Sebastian; Lindström, Tom; Ankerfors,

- Mikael; Gray, Derek; Dorris, Annie. "Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials". *Angewandte Chemie International Edition*. **50** (24): -2011, p. 5438–5466.
11. Habibi Youssef. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*. **43**(5): -2014, p. 1519–1542.
 12. Peng BL, Dhar N, Liu HL, Tam KC. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **89** (5): -2011, p.1191–1206. Archived from the original on 2016-10-24. Retrieved 2012-08-28.
 13. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R.. Suspensions containing microfibrillated cellulose. United States patent: US4378381A. Publication: 1983-03-29.
 14. Turbak, A.F., F.W. Snyder, K.R. Sandberg. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. In A. Sarko (ed.). *Proceedings of the Ninth Cellulose Conference*. Applied Polymer Symposia, 37. New York City: Wiley. -1983, pp. 815–827.
 15. Herrick, F.W., R.L. Casebier, J.K. Hamilton, K.R. Sandberg. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. In A. Sarko (ed.). *Proceedings of the Ninth Cellulose Conference*. Applied Polymer Symposia, 37. New York City: Wiley. -1983, pp. 797–813.
 16. Turbak, A.F., Snyder, F.W. and Sandberg, K.R. Microfibrillated Cellulose—A New Composition of Commercial Significance, 1984 Nonwovens Symposium, Myrtle Beach, SC, Apr. 16–19. TAPPI Press, Atlanta, GA. -1984, pp 115–124.
 17. Berglund, Lars. Cellulose-based nanocomposites. In A.K. Mohanty; M. Misra; L. Drzal (eds.). *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. Boca Raton, Florida: CRC Press. -2005, pp. 807–832.
 18. Siró, István; David Plackett. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*. **17**(3): -2010, p. 459–494.
 19. Chinga-Carrasco, G., Yu, Y., Diserud, O.. Quantitative Electron Microscopy of Cellulose Nanofibril Structures from Eucalyptus and Pinus radiata Kraft Pulp Fibers. *Microscopy and Microanalysis*. **17** (4): -2011, p. 563–571.

20. Chinga-Carrasco G, Miettinen A, Luengo Hendriks CL, Gamstedt EK, Kataja M (2011). Structural Characterisation of Kraft Pulp Fibres and Their Nanofibrillated Materials for Biodegradable Composite Applications. InTech.
21. Chinga-Carrasco, G.. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*. **6** (1): -2011, p.417.
22. Pääkkö, M., M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola; M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P.T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindström. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. **8** (6): -2007, p. 1934–1941.
23. Li, Qingqing; Scott Renneckar. Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles. *Biomacromolecules*. **12** (3): -2011, p. 650–659.
24. Wågberg, Lars; Gero Decher; Magnus Norgren; Tom Lindström; Mikael Ankerfors; Karl Axnäs. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*. **24** (3): -2008, p. 784–795.
25. Fukuzumi, Hayaka; Tsuguyuki Saito; Tadahisa Iwata; Yoshiaki Kumamoto; Akira Isogai. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*. **10** (1): -2009, p. 162–165.
26. Aulin, Christian; Susanna Ahola; Peter Josefsson; Takashi Nishino; Yasuo Hirose; Monika Österberg; Lars Wågberg. Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesostructures-Their Surface Properties and Interaction with Water. *Langmuir*. **25** (13): -2009, p. 7675–7685.
27. Tatsumi, Daisuke; Satoshi Ishioka; Takayoshi Matsumoto. Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions. *Journal of the Society of Rheology (Japan)*. **30** (1): -2002, p. 27–32.
28. Henriksson, Marielle; Lars A. Berglund; Per Isaksson; Tom Lindström; Takashi Nishino. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*. **9** (6): -2008, p. 1579–1585.

29. "Why wood pulp is world's new wonder material – tech – 23 August 2012". New Scientist. Retrieved 2012-08-30.
30. Mittal, N., Ansari, F., Gowda V., K., Brouzet, C., Chen, P., Larsson, P.T., Roth, S.V., Lundell, F., Wågberg, L., Kotov, N., Söderberg, L.D.. Multiscale Control of Nanocellulose Assembly: Transferring Remarkable Nanoscale Fibril Mechanics to Macroscale Fibers. *ACS Nano*. **12** (7): -2018, p. 6378–6388.
31. Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., & Asim, M. (2017). *Nanocellulose. Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, 261–276. doi:10.1016/b978-0-08-100957-4.00011-5
32. Zhang L, Tsuzuki T, Wang X. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. *Cellulose* 2015;22:1729–41.
33. Барбаш В.А. Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження: Навчальний посібник. Київ: Каравела, 2017. 288 с.
34. Walsh M. and McCarthy, S. *Miscanthus handbook* / M. Walsh, and S. McCarthy // In Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the 10th European Bioenergy Conference, Wurzburg, Germany, June 1998. C.A.R.M.E.N. Publishers, Rimpar, Germany. – 1998. - P. 1071-1074
35. Hodkinson, T. R. et al. Phylogenetics of *Miscanthus*, *Saccharum* and related genera (Saccharinae, Andropogoneae, Poaceae) based on DNA sequences from ITS nuclear ribosomal DNA and plastid trnL intron and trnL-F intergenic spacers / T. R. Hodkinson // *J. Pl. Res.* - 2002. – 115. P. 381–392
36. Зінченко, В. О. Біогеліоенергія – наше енергетичне майбутнє / В.О. Зінченко // *Новини агротехніки.* - 2008. – № 10. – С. 21- 23.
37. Liljenzin E. TEMPO oxidation of cellulose pulp Increasing mechanical properties of paper using oxidised cellulose and additives *Materials chemistry*. Sweden: 2017, p. 59.
38. Zuwu Tang, Wenyan Li, Xinxing Lin, He Xiao, Qingxian Miao, Liulian Huang, Lihui Chen and Hui Wu, TEMPO-Oxidized Cellulose with High Degree of Oxidation. *Polymers.* – 2017. – 9.
39. Технология гидролизных производств. Шарков В. И., Сапотницкий С. А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 408 с.

40. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Shoseyov, O.. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39, -2016, p.76–88.
41. Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. II: Hydrogen peroxide as co-reactant in the chlorite oxidation of dialdehyde glucans / M. Floor, L.P.M. Hofsteede, A.P.G. Kieboom et al. // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1989. –108, № 10. – P. 323-394.
42. Henriksson M, Berglund LA. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *J Appl Polym Sci* 2007;106:2817–24.
43. Oxidized cellulose: chemistry, processing and medical applications / R.L. Stilwell, M.G. Marks, L. Saferstein, D.M. Wiseman // *Drug Target. Recov. Handbook Biodegr. Polym.* – 1997. – 7. – P. 291-306.
44. Геныш К.В. Окисленная целлюлоза: получение, применение в медицине / К.В. Геныш, Н.Г. Базарнова // *Научный журнал «Химия растительного сырья»*. – 2013. – № 4. – С. 12 – 15.
45. Selim S., Yekta G.. Nanocellulose Production and Its Food Applications. Conference Paper – 26-28 October 2016, Antalya.
46. Aulin C., Gallstedt M., Lindstrom T. 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*. – 2010 - 17(3), pp. 559-574.
47. Ioelovich M. Peculiarities of cellulose nanoparticles. *TAPPI*. 2014 – 45-60 p.
48. Ahola S., Österberg M., Laine J. Cellulose nanofibrils - adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*. 2007 — 15: 303 - 314 p.
49. Paulo H. P. Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and citric acid. Effect on film physical properties / P. H. F Pereira, K. W. Waldronb, D. R. Wilsonb, A. P. Cunhac, E. S. de Britod, T. H. S. Rodriguesd, M. F. Rosad, H. M. C. Azeredod // *Carbohydrate Polymers*. – Vol. 164. 15 May 2017. – P. 317–324.
50. И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк, С. Н. Никольский, С. А. Константинова, А. Н. Коротков. Применение гидрогелей наноцеллюлозы при

формовании бумаги и картона из различных видов волокнистого сырья // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2012. – № 8 (91). – С. 117 – 125.

51. Хімічне перероблення недеревної сировини. Вибрані розділи. Лабораторний практикум. Ч.1 : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»/КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Р.І. Черьопкіна, І.В. Трембус, В.А. Барбаш.– Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 61 с.

52. Chen, J., Xu, J., Wang, K., Cao, X., & Sun, R., Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. *Carbohydrate Polymers*, vol. 137, 2016, pp. 685–692.

43. Oliveira F. B. de, Bras, J., Pimenta, M. T. B., Curvelo, A. A. da S., Belgacem, M. N., Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. *Industrial Crops and Products*, vol. 93, 2016, pp. 48–57.

54. J. Wolfe, M. Mitchell, J. Brandenburg. Extrudable polymer composition and method of making molded articles utilizing the same. U.S. Patent Application, vol. 15, 2016.

55. Brown, W. H.; Poon, T.. *Introduction to organic chemistry*. - 2005 (3rd ed.). Wiley. ISBN 978-0-471-44451-0.

56. Liu, Peng; Xie, Fengwei; Li, Ming; Liu, Xingxun; Yu, Long; Halley, Peter J.; Chen, Ling. Phase transitions of maize starches with different amylose contents in glycerol–water systems. *Carbohydrate Polymers*. -2011. **85** (1): p.180-

187. doi:10.1016/j.carbpol.2011.02.006. ISSN 0144-8617

57. С.Н. Иванов. «Технология бумаги». Изд. 3. Москва - 2006, стр.696.

58. Барбаш В.А., Антоненко Л.П., Дейкун І.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини і целюлози. — К.: НТУУ “КПІ”, 2003. — 71 с.

59. Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів. Навч. Посібник. За редакцією В.А. Барбаша.- 2-ге видання, переробл. і доповн. - Київ: Каравела, 2018 – 440 с.

60. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: В 3т. / М.: Экология, 1994. – Т.3: Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. - 592с.
61. Тихвинский С.Ф. Сорты и анатомическое строение стеблей. – «Лен и конопля», 1968, № 1, С. 35-37.
62. Технология целлюлозно-бумажного производство. В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб: Политехника, 2003. – 633 с.
63. ГОСТ 7247-90 Бумага для упаковывания пищевых продуктов на автоматах. Технические условия.
64. Примаков С.П., Антоненко Л.П., Барбаш В.А. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Технологія целюлози”. Київ: ЕКМО, 2003. 71 с.
65. Бондарь А.Г. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха, И. А. Потяженко. – Киев:Высш. Шк, 1980. 263 с.
66. Рузинов Л. П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. Москва: Химия, 1980. 280 с.
67. N. A. Rosli, W. H. W. Ishak, I. Ahmad. Eco-friendly high-density polyethylene/amorphous cellulose composites: Environmental and functional value, Journal of Cleaner Production, - 2021 no. 290, pp. 125886-12594.
68. Бойко Т. В. Розробка статистичної моделі процесу хімічної технології методом повного факторного експерименту. Методичні вказівки до виконання домашньої контрольної роботи для студентів напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» / Т. В. Бойко, А. О. Абрамова. – Київ. – 2012 – 28 с.
69. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — М.: Наука, 1976. — 279 с., ил.
70. V. Barbash, and O. Yaschenko, “Preparation, Properties and Use of Nanocellulose

from Non-Wood Plant Materials”, in Novel Nanomaterials”, K. Krishnamoorthy, Ed. IntechOpen, pp. 1- 23, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94272>

71. Зайцев А. Идеальная презентация стартапа для инвесторов. Полный стартап: веб-сайт. URL: <http://fullstartup.ru/startapi/idealnaya-prezentatsiyastartapa-dlya-investorov.html>.

72. Потехин В. Наноцеллюлоза и технология её получения. -2016. <https://xn--80aaaftebbc3auk2aepkhr3ewjpa.xn--p1ai/nanotsellyuloza/>

73. Гавришин О.А. Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.

74. Білявський Г.О. «Основи екології». Навчальний посібник / К.: Либідь, 2006.- 408 с.

75. <https://othody.com.ua/uk/utylizatsiia-kysloty>

76. Nelson D.L., Cox M.M.. Lehninger Principles of Biochemistry (вид. 5th). W. H. Freeman.- 2008, с. 55—61.

77. Gros Gerhard, Lailach Gunter. WO2002074687 - Method for the regeneration of sulphuric acid from sulphur-containing materials. Publication Date: 26.09.2002

78. Трус І. М. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774. – 2013. – №4. – С. 10 – 13.

ДОДАТОК А

ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗНАЧЕНЬ

Таблиця А.1

Величина, що вимірюється	Одиниці Вимірювання	Похибка		
		середньо-квадратича, S	результатів вимірювання, $\pm \Delta X$	відносна $E_x, \%$
Вихід після лужної обробки	% від маси абс. сух. сировини	0,118	1,5	1,9894
Вихід після варіння ПОК	% від маси абс. сух. сировини	0,1416	1,8	2,7906
Щільність НЦ плівок	г/см ³	0,003933	0,05	3,2051
Міцність на розрив НЦ плівок	МПа	0,1966	2,5	3,7481
Щільність зразків паперу	г/см ³	0,0031	0,04	4,9383
Руйнівне зусилля зразків паперу	Н	1,101	14	5,6

ДОДАТОК Б
КОПІЇ ПУБЛІКАЦІЙ
ДОДАТОК Б1

UDC 676.166.6 + 620.3

V.A. Barbash*, O.V. Yaschenko, O.S. Yakymenko, R. M. Zakharko
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine
*corresponding author: v.barbash@kpi.ua

**EXTRACTION OF ORGANOSOLV PULP AND PRODUCTION
NANOCELLULOSE FROM HEMP FIBERS**

Introduction

One of the environmental problems of our time is the replacement of polymers, which are produced from non-renewable natural resources (oil, gas, coal), with polymers from plant materials. The use of natural polymers from plant materials is considered as an alternative to plastics and contributes to the sustainable development of society, solving environmental and economic problems in the production of consumer goods [1, 2]. The most common biopolymer on Earth is cellulose, the main component of lignocellulosic biomass. In recent decades, technologies for processing cellulose into eters and esters, microcrystalline cellulose, oxycellulose and nanocellulose have been actively developed [3, 4].

Nanocellulose is a new class of nanomaterials, which has unique properties, such as high elastic modulus, high specific surface area, optical transparency, low thermal expansion, nanoscalability and being a renewable and biodegradable material, that enable its use in many fields [5, 6]. Nanocellulose have great potential application in various fields, such as medicine, tissue engineering scaffolds, catalysis, textiles, surface coatings, drug delivery, food packaging and green nanocomposite materials [7, 8]. Various extraction processes have been used for the production of nanocellulose but acid-hydrolysis is the most well-known, efficient, and widely used extraction method [9]. Hydrolysis allows to easily destroy and remove the disordered and amorphous areas of cellulose fibers, which leads to the receipt of nanoparticles of cellulose. The hydrolysis process uses mineral acids such as sulfuric, hydrochloric, nitric, hydrobromic and phosphoric acids, or mixtures thereof. However, sulfuric acid is most commonly used to hydrolyze cellulose due to its relatively low temperature and short hydrolysis reaction time, as well as the formation of a gel-like product [10]. It should be noted that many companies use acid-resistant equipment and complex systems for the regeneration of spent acid solution to produce nanocellulose by the process of cellulose hydrolysis with sulfuric acid to reduce the impact on the environment. Carrying out the hydrolysis process requires determining the values of technological parameters for each type of

feedstock.

To obtain nanocellulose, pulp from wood is mainly used, the massive felling of which leads to a deterioration of the ecological situation. The use of harmful cooking liquors in traditional methods of delignification of wood pollutes the air space or water basins [11]. At the same time, scientists are developing more environmentally friendly methods of producing cellulose from both wood and non-wood plant raw materials [12, 13].

In this work, one of the representatives of non-wood plant raw materials, hemp fibers, which are widespread in Ukraine and are characterized by a high content of cellulose and hemicellulose, was used as a starting material. For the extraction of pulp from plant materials, an environmentally friendly organosolv delignification method using acetic acid and hydrogen peroxide was used. Acetic acid is used as a delignification reagent due to its relatively low cost. The use of hydrogen peroxide in pulp cooking contributes to the delignification of raw materials and an increase in its brightness. At the same time, the peroxy compounds of the cooking solution have little effect on destruction of cellulose [14].

Problem statement

Studies on the extraction of pulp suitable for the production of nanocellulose from hemp fibers using peracetic acid solutions have not been carried out. The literature also lacks data on the production of nanocellulose from hemp fibers by the process of hydrolysis of organosolv pulp with sulfuric acid. Therefore, the purpose of this work was to isolate pulp from hemp fibers by the peracetic method and to study the effect of the concentration of sulfuric acid and the temperature of hydrolysis of organosolv pulp on the qualitative parameters of hemp nanocellulose.

Methods for obtaining pulp and nanocellulose

We used the hemp fibers from the Khmelnytsky region of Ukraine after the harvest in 2020. Before research, the raw material was crushed to 2–5 mm and stored in a desiccator to maintain a constant moisture content and chemical composition. The chemical composition of hemp fibers was determined according to TAPPI standards [15]. The analyses for the chemical characterization were done in triplicate and the mean and standard deviation were calculated. All chemicals - sodium hydroxide, glacial acetic acid, hydrogen peroxide and sulphate acid were chemical grade.

The pulp was obtained from hemp fibers in two stages. At the first stage, an alkali solution was used as a preliminary treatment of plant raw materials to remove the main part of hemicelluloses and minerals and partially remove lignin. For this, the hemp fibers were extracted with a NaOH solution with concentration of 0.5% and a consumption of 5% from mass of absolute dry material (a.d.m.) at a temperature of 97 ± 2 °C from 60 min to 180 min. At the second stage, to remove residual lignin and extractives, organosolv cooking was carried out using a solution of glacial acetic acid with concentration of 70% and 35 % hydrogen peroxide in a volume ratio of 7:3 at a temperature of 97 ± 2 °C from 60 min to 180 min. These values of technological parameters were previously determined as optimal for the extraction of various

representatives of non-wood plant raw materials [16]. At the end of cooking, we washed the obtained pulp with distilled water, dried in air and determined its quality indicators. The process of hydrolysis of organosolv hemp pulp was performed with solutions of sulfuric acid with concentrations of 30, 40 and 50 % at a temperature of from 30 °C to 60 °C for 30 to 60 minutes. After completion of the hydrolysis process, the obtained nanocellulose was washed with distilled water using a laboratory centrifuge to neutral pH. The nanocellulose suspension was sonicated at 22 kHz for one hour to disperse the particles. The nanocellulose suspension was poured into Petri dishes to make films, which were investigated by physical and physico-mechanical methods.

Scanning electron microscopy (SEM) studies were carried out on PEM–106I (SEMI, Ukraine) microscope to observe the morphology of hemp pulps and nanocellulose films. The samples were sputter-coated with a layer of gold using the sputtering technique. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the hemp fibers, pulps and nanocellulose films were recorded on Tensor 37 Fourier-transform infrared spectrometer with a 2 cm⁻¹ resolution in the 400–4000 cm⁻¹ frequency range. Atomic force microscopy (AFM) was used to determine the topographic characteristics of hemp nanocellulose samples. Measurements were accomplished with Si cantilever, operating in a tapping mode on the device Solver Pro M (NT-MDT). The scanning speed and area were 0.6 line/s and 2×2 μm², respectively.

Results and discussion

The chemical composition of hemp fibers in comparison with the chemical composition of the most common representatives of wood are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of hemp fibers, % from mass of a.d.m.

Raw material	Cellulose	Lignin	Extraction in		RFW*	Ash
			H ₂ O	NaOH		
Hemp fibers	73.9	8.8	4.2	20.2	1.9	1.6
Pine [17]	47.0	27.5	6.7	19.4	3.4	0.2
Birch [17]	41.0	21.0	2.2	11.2	1.8	0.5

* RFW - resins, fats, waxes

As can be seen from the Table 1, hemp fibers contain more than 70% of the most valuable part of plant raw materials - cellulose, which is significantly higher than the cellulose content in wood. The lignin content in hemp fibers is 2.4-3 times less than in wood. The content of substances extracted by water in hemp fibers is in the range between deciduous and coniferous species. The content of substances extracted with 1% alkaline solution in hemp fibers is close to the value of this indicator for softwood and almost 2 times higher than the value of this indicator for hardwood. The content of substances extracted with an alcohol-benzene mixture - resins, fats, waxes (RFW), in hemp fibers is close to the value of this indicator for hardwood and less than in softwood. In this case, hemp fibers contain more minerals (ash) than coniferous and

deciduous wood. Such values of the main components of hemp fibers a priori indicate the need for lower consumption of chemicals in obtaining pulp from them compared to obtaining pulp from wood, which must be taken into account in the processes of delignification of plant raw materials and regeneration of spent cooking solution [17].

The dependence of the quality indicators of hemp pulps on the duration of alkaline extraction and organosolv cooking of the pulp after alkaline treatment is presented in Table 2.

Table 2. Dependence of quality indicators of hemp pulps on the duration of alkaline extraction and organosolv cooking, % from mass of a.d.m.

Duration of treatment, min	Yield, %	Residual lignin content, %	Ash content, %
60	<u>82.6*</u>	<u>8.3</u>	<u>0.24</u>
	76.6**	0.36	0.10
120	<u>76.6</u>	<u>7.9</u>	<u>0.18</u>
	67.4	0.31	0.09
180	<u>75.4</u>	<u>6.6</u>	<u>0.13</u>
	64.5	0.16	0.08

*- after alkaline extraction

** - after organosolv cooking

Table 2 shows that increasing the duration of contact of hemp fibers with alkaline solution at elevated temperature leads to a decrease in the numerical values of the yield and residual content of lignin and ash in hemp pulp. For cooking organosolv hemp pulp used pulp treated with NaOH solution at a consumption of 5 % from a.d.m. for 180 minutes. As can be seen from the Table 2, increasing the duration of organosolv cooking naturally reduces the yield of pulp and the residual content of lignin and minerals. The process of delignification of plant raw materials occurs due to the cleavage of α - and β - ether bonds of lignin under the action of electrophilic particles of hydroxonium H_3O^+ , formed by peroxyacids in an acidic environment. The hydroxonium cation promotes the reactivity of lignin, the cleavage of ether bonds, the reduction of the molecular weight of lignin and its conversion into a cooking solution. The resulting organosolv hemp pulp has an insignificant residual content of lignin and ash and can be used for further chemical processing, in particular, to obtain nanocellulose.

The process of extraction of non-cellulosic components from plant raw materials is confirmed by SEM data (Fig. 1). As can be seen from the above data, alkaline treatment leads to remove the main part of hemicelluloses and minerals and partially remove lignin (Fig. 1b). Carrying out further peracetic cooking of pulp leads to remove residual lignin, extractives, and shortening of the sizes of fibers (Fig. 1c). Further treatment of organosolv pulp with sulfuric acid solutions leads to the rupture of 1-4 glycosidic bonds between the pyranose units of the cellulose macromolecules, to the dissolution of the amorphous part of cellulose, reducing the degree of polymerization and fiber size to nanoparticles (Fig. 1d).

The change of chemical composition of hemp fibers in the process of its thermochemical treatment was confirmed by infrared spectroscopy. Figure 2 shows the Fourier IR spectra of hemp fibers, pulps after alkaline treatment and cooking. All spectra are characterized by a wide bandwidth in the region of 3000–3800 cm^{-1} , which corresponds to stretching vibrations of hydroxyl groups included in intramolecular and intermolecular hydrogen bonds. The bands in the area of 3000–2800 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ and hydroxyl groups [18]. Their number naturally decreases in the course of thermochemical processing of raw material, as evidenced by a decrease in intensity peaks in this area. In the Fourier IR spectra of reed pulps after stages I and II (spectra 1 and 2 in Fig. 2), in comparison with the spectrum of the initial plant raw material, a decrease in the intensity of bands in the region of 1500–1800 cm^{-1} , which characterize the bands of stretching vibrations of double bonds.

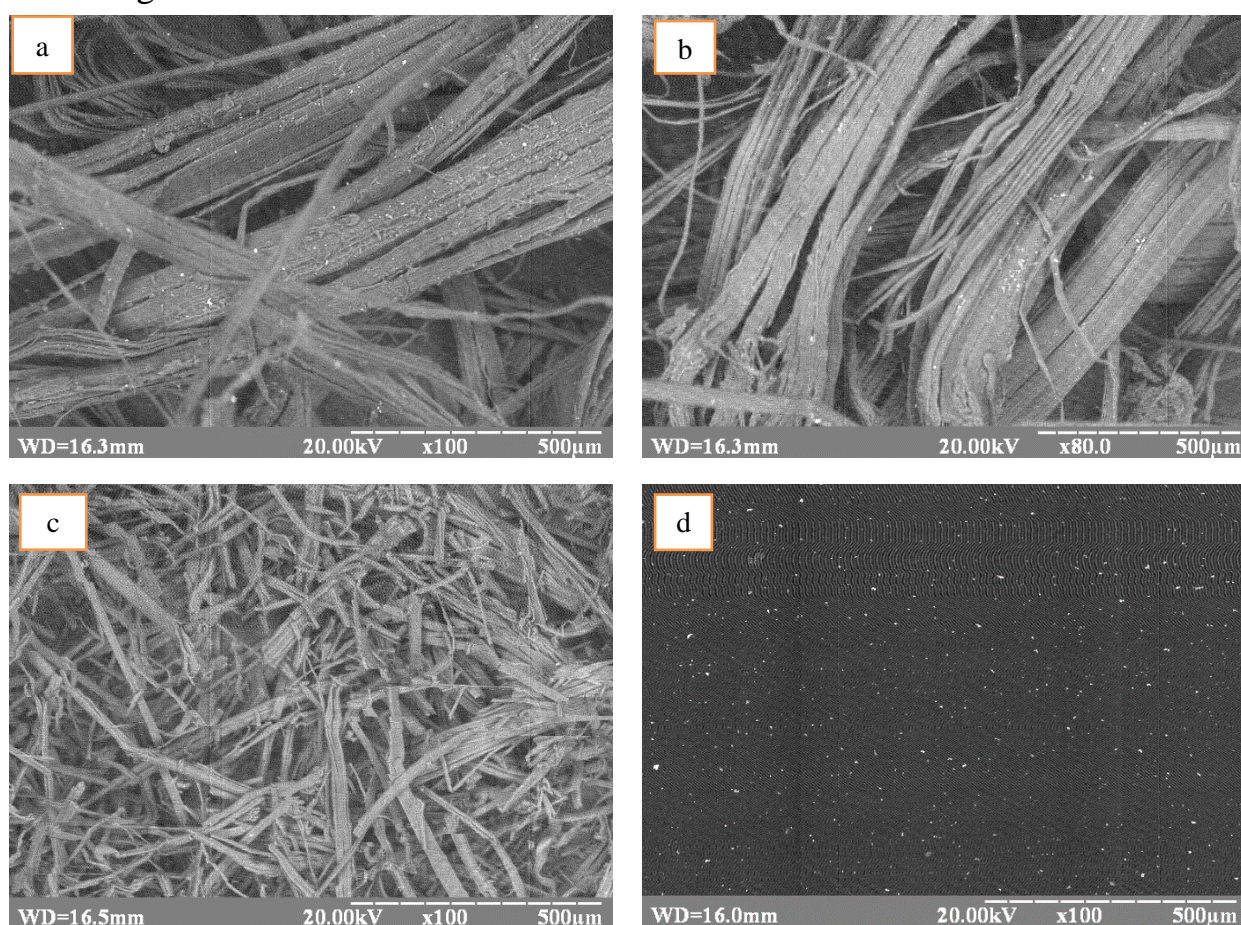


Fig. 1. SEM images of hemp fibers (a); pulp after alkali treatment (b); pulp after peracetic cooking (c) and hemp nanocellulose (d)

Vibration bands in the 1740 cm^{-1} region indicate the presence of a carbonyl group characteristic of hemicelluloses. As can be seen from Fig. 2, alkaline treatment significantly removes hemicelluloses from the cellulose composition, but subsequent organosolv cooking increases the amount of carbonyl groups due to oxidation by hydrogen peroxide. A decrease in the intensity of vibrations in region of 1600 cm^{-1} , which is characteristics of aromatic compounds — residual lignin, indicates a removal

of lignin from plant material and pulp during their thermochemical treatments (spectra 3 in Fig. 2). In the region $1200 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ absorption bands are located due to bending vibrations of the angles and bonds of the CH_2OH group at C6 of cellulose. The band in the region of 1430 cm^{-1} are due to the deformation vibrations of the CH_2 groups, the bands at 1360 and 1340 cm^{-1} are due to deformation vibrations of hydroxyl groups. The band at 1160 cm^{-1} is due to the asymmetric vibrations of the C-O bonds, while the band at 1060 cm^{-1} corresponds to the vibrations of the C-O-C bridge of the glucopyranose ring of cellulose [19]. The increase of the intensity of the bands in the region of 1050 , 1400 , 3400 cm^{-1} demonstrates the efficiency of removal of lignin and noncellulose components from the plant feedstock in the investigated sequence of thermochemical treatments.

As a result of the process of hydrolysis of organosolv hemp pulp with sulfuric acid solutions, a transparent nanocellulose suspension was obtained, which remained stable for several months (Fig. 3).

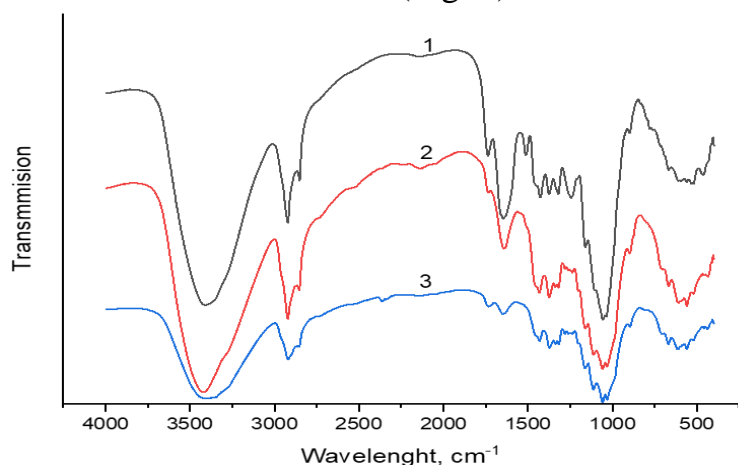
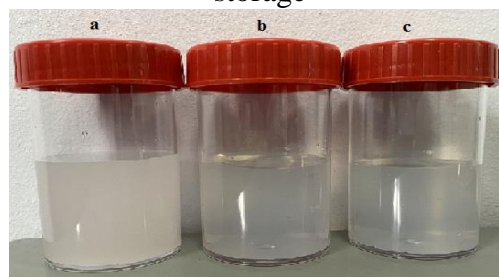


Fig. 2 FTIR Spectra of hemp fibers (1), pulp after alkali treatment (2) and organosolv hemp pulp (3)

Fig. 3 Photographs of vials with hemp nanocellulose suspensions: **a** without ultrasonic treatment; **b** after ultrasonic treatment and **c** after 3 months of storage



Nanosize of hemp nanocellulose particles confirmed by AFM method in the tapping mode (рис. 4).

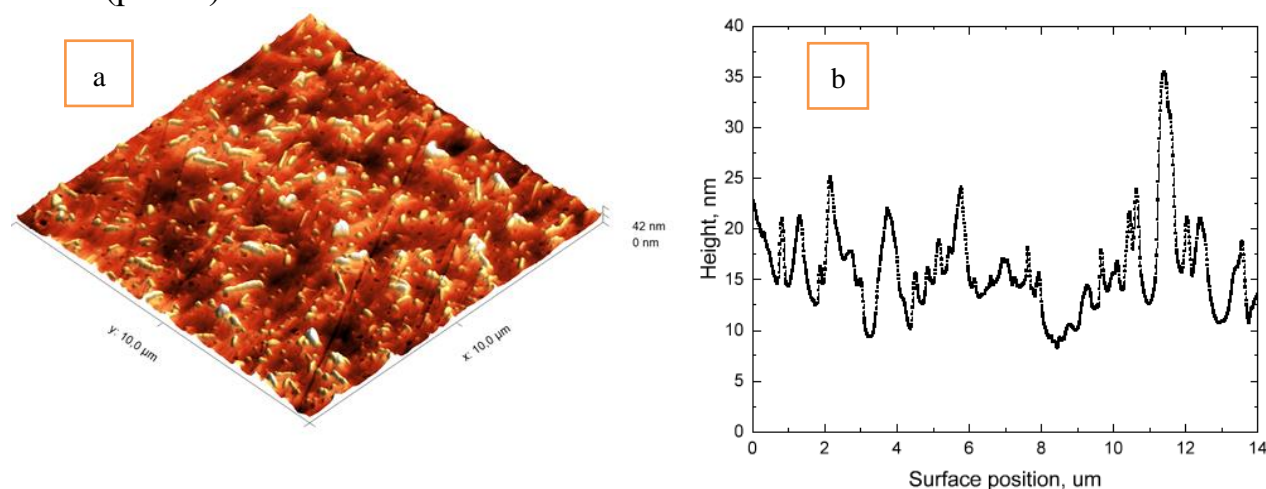


Fig. 4. AFM image of a nanocellulose film in height (a); lateral size of nanoparticles (b)

As can be seen from the data in Fig. 4, the cross section of the cellulose

nanoparticles ranges from 8 to 36 nm. The following values of the sizes of nanoparticles of hemp nanocellulose are within the sizes of nanocellulose particles obtained by hydrolysis of organosolv pulps from other representatives of non wood plant raw materials, for example: 16-20 nm for wheat straw, 10-28 nm for kenaf, 10-18 nm for miscanthus, 20-60 nm for flax fibers [16]. As shown in Fig. 4a, nanocellulose particles aggregated and interlaced.

Dependences of physical and mechanical parameters of hemp nanocellulose films on the main technological parameters of the hydrolysis process are shown in Fig. 5 and 6.

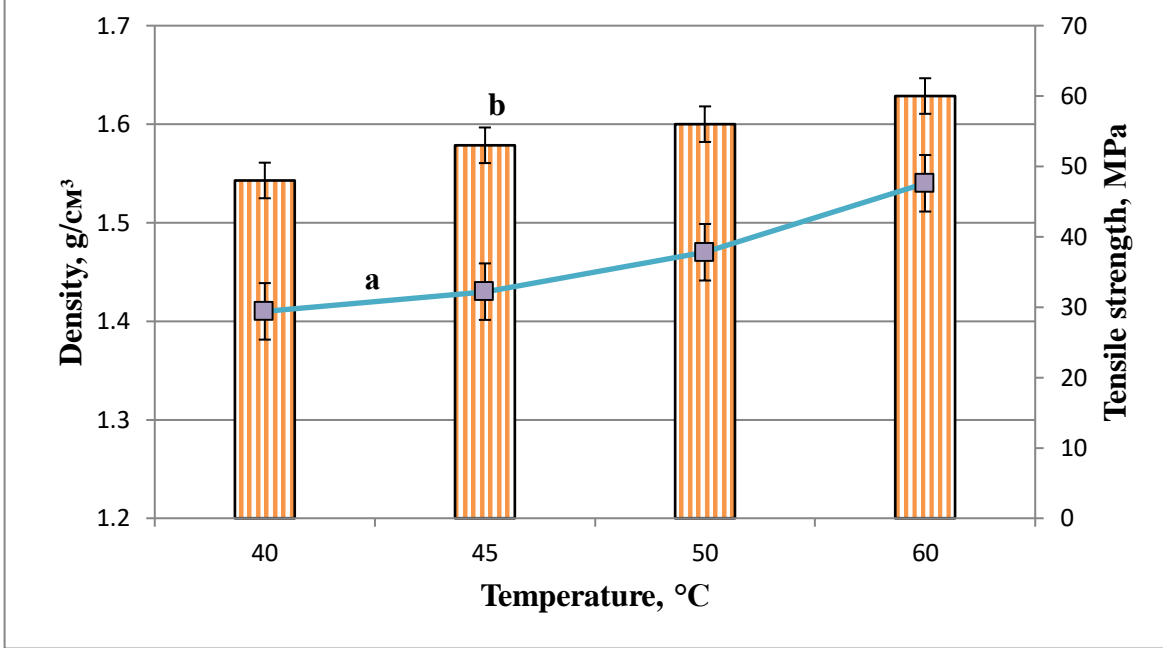


Fig. 5. Dependences of density (a) and tensile strength (b) of nanocellulose films on the temperature of the process at an acid concentration of 50%

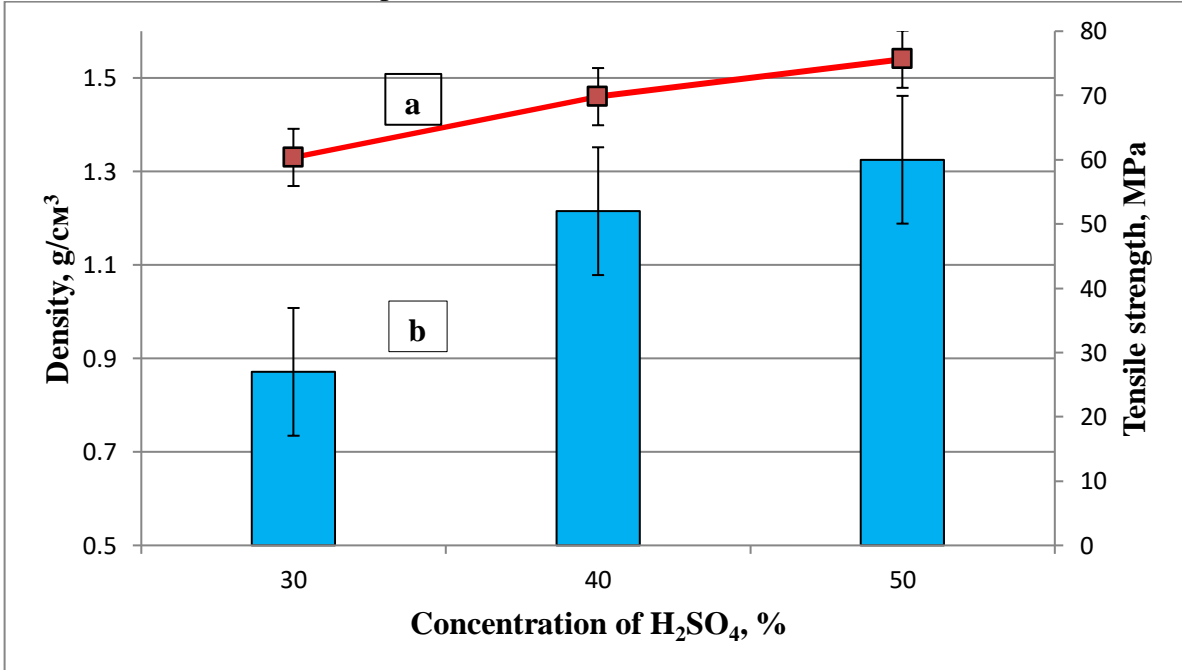


Fig. 6. Dependences of the density (a) and tensile strength (b) of nanocellulose films on the concentration of H₂SO₄ at a temperature of 60 °C

As can be seen from Figs. 5 and 6 data, increasing the acid concentration and

increasing the temperature increases the density and tensile strength of nanocellulose films, which can be explained by the formation of stronger bonds between cellulose nanoparticles. The obtained hemp nanocellulose can be used as a reinforcing additive in the production of paper and cardboard [20], as component of flexible energy storage electronic products, supercapacitors, lithium-ion batteries and solar cell, in the composition of epoxy materials [21], in the production of thermoelectric materials [22], as biodegradable flexible transparent films for ultraviolet and high energy visible light protection [23], as membranes for water purification [24].

Conclusions

1. Thermochemical treatment of hemp fibers by alkaline extraction and organosolv cooking for 180 minutes allows to obtain pulp with a minimum residual content of lignin (0.16%) and minerals (0.08%), suitable for the production of nanocellulose.
2. The process of extracting non-cellulosic components from hemp fibers with a change in the structure of hemp pulp was confirmed by the SEM data. Removal of hemicelluloses and lignin during the thermochemical treatment is confirmed by FTIR measurements.
3. It was shown that an increase in the temperature of hydrolysis and concentration of sulfate acid increases the density and tensile strength of nanocellulose films due to the formation of stronger bonds between cellulose nanoparticles, which is confirmed by the AFM data.
4. Obtaining result promotes the effective utilization of lignocellulosic fibers as a renewable source of nanocellulose for the production of bionanomaterials for diversified applications.

References

- [1] Z. Schlanger. (2019). "The problem with turning to paper after the EU's plastic ban" [Online]. Available: <https://qz.com/1582520/the-problem-with-turning-to-paper-after-the-eus-plastic-ban>
- [2] L. Jasmani, W. Thielemans, "Preparation of nanocellulose and its potential application", *Forest Res*, no.7, pp. 1-8, 2018. <https://doi.org/10.4172/2168-9776.10002.22>
- [3] H. Shaghaleh, X. Xu, S. Wang, "Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives". *RSC Adv*, no. 8, pp. 825-842, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA11157F>
- [4] A. Naderi and T. Lindström, "Rheological Measurements on Nanofibrillated Cellulose Systems: A Science in Progress" in *Cellulose and cellulose derivatives synthesis, modification and applications*, M. I. H. Mondal, Ed. Nova Science Publishers, Inc, 2015, pp. 185-202.
- [5] C. Yadav *et al.*, "Plant-based nanocellulose: A review of routine and recent preparation methods with current progress in its applications as rheology modifier and 3D bioprinting", *International Journal of Biological Macromolecules*, no. 166, pp. 1586–1616, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.038>
- [6] M. K. Bakri, M. R. Rahman, A. Kakar, "Current and Past: Nanocellulose and Nanocomposites and Its Future Applications", *Academia Letters*, Article 1483, 2021. <https://doi.org/10.20935/AL1483>.
- [7] M. Alavi, "Modifications of MCC, NFC, and NCC for antimicrobial and wound healing applications", *e-Polymers*, no. 19, pp. 103–119, 2019

- [8] S. Naz, J. S. Ali, M. Zia, “Nanocellulose isolation characterization and applications: a journey from non-remedial to biomedical claims”, *Bio-Design and Manufacturing*, pp. 1-26, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42242-019-00049-4>
- [9] S. Beck-Candanedo, M. Roman, D. G. Gray, “Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions”, *Biomacromolecules*, vol. 6, pp.1048-1054, 2005
- [10] Y. Habibi, “Key advances in the chemical modification of nanocelluloses”, *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp.1519–1542, 2014
- [11] F.T. Seta *et al.*, “Preparation and characterization of high yield cellulose nanocrystals (CNC) derived from ball mill pretreatment and maleic acid hydrolysis”, *Carbohydrate Polymers*, no. 234, pp. 115942-11612, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115942>
- [12] I. Deykun, V. Halysh, V. Barbash, “Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking”, *Cellulose Chem. Technol.*, vol. 52, no. 9-10, pp. 833-839, 2018.
- [13] A. A. Latif. *et al.*, “Ammonia-based pretreatment for ligno- cellulosic biomass conversion – an overview”, *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 13, no. 6, pp. 1595 – 1620, 2018.
- [14] Q. Lyu *et al.*, “One-pot fractionation of corn stover with peracetic acid and maleic acid”, *Bioresource Technology*, no. 320, pp. 124306-124313, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124306>
- [15] TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta, Georgia (2004).
- [16] V. Barbash, and O. Yaschenko, “Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials”, in *Novel Nanomaterials*", K. Krishnamoorthy, Ed. IntechOpen, pp. 1- 23, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94272>
- [17] G. A. Smook, “Handbook for Pulp & Paper Technologists”. 3rd edition, Angus Wilde Publications, Inc., 425 p, 2003.
- [18] N. A. Rosli, W. H. W. Ishak, I. Ahmad, “Eco-friendly high-density polyethylene/amorphous cellulose composites: Environmental and functional value”, *Journal of Cleaner Production*, no. 290, pp. 125886-12594, 2021.
- [19] R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak, E. S. Zainudin, “Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre”, *BioResources*, vol. 12, no. 4, pp. 8734–8754, 2017.
- [20] V. A. Barbash, O. V. Yaschenko, A. S. Gondovska, O. S. Yakymenko, “Nanocellulose from reed stalks to improve the properties of paper for packaging food products”, *KPI Science News*, no. 2, pp. 90-96, 2021.
- [21] D. Starokadomsky *et al.*, “Resistance and strength of bio-compatible epoxy-cellulose composites, as a function of concentration and dispersity of cellulose filler”, *Biomed J Sci & Tech Res*, vol. 31, no. 3, pp. 24211 – 24218, 2020.
- [22] N. P. Klochko *et al.*, “Efficient biodegradable flexible hydrophobic thermoelectric material based on biomass-derived nanocellulose film and copper iodide thin nanostructured layer”, *Solar Energy*, no. 212, pp. 231–240, 2020.
- [23] N. P. Klochko *et al.*, “Biodegradable flexible transparent films with copper iodide and biomass-derived nanocellulose for ultraviolet and high energy visible light protection”, *Solar Energy*, no. 220, pp. 852-863, 2021.
- [24] S. P. Espíndola *et al.*, “Nanocellulose recovery from domestic wastewater, Journal of Cleaner Production”, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124507>

ДОДАТОК Б2

Physico-Chemical nanomaterials science

Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers

Barbash V.A¹, Yashchenko O.V.¹, Gondovska A.S.¹, Zakharko R.M.¹

¹ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Prospect Peremogy, 37, Kyiv, Ukraine.

E-mail: v.barbash@kpi.ua

Cellulose is the most common organic compound in nature on Earth. Cellulose is widely used as a source for the production of building materials, paper, textiles and clothing, etc. In recent decades, cellulose has been seen as a source for replacing polymers from exhaustive materials - oil, gas, coal. In particular, this applies to the extraction of nanocellulose from plant raw materials due to its unique properties: high elasticity and a specific surface, high transparency and chemical resistance, biodegradability and biocompatibility, a low production cost in comparison with synthetic polymers and has lightweight [1].

In this work, we presented the details of extraction and results of study of the nanocellulose from hemp fibers. Hemp fiber is naturally one of the most environmentally friendly fibers. In order to obtain nanocellulose at the first stage, hemp fibers were extracted with NaOH solution with concentration 5 %. Cellulose cooking was performed with a mixture of glacial acetic acid and 30% solution of hydrogen peroxide in a ratio of 70:30. The ratio of liquid to solid was 10:1, temperature - 97 ± 2 °C and duration 60-180 minutes for both stages of processing.

Nanocellulose was obtained from organosolv hemp cellulose by chemical methods, in particular, by hydrolysis and oxidation. The hydrolysis process was performed with sulfuric acid with a concentration of 30 – 60 % at a temperature of 40-60 °C, and oxidation by the action of the reagent 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) at the consumption of 1.6 % at 2-24 hours according to the method [2]. Experimental results about morphology and physical-mechanical properties hemp fibers, pulp and nanocellulose were obtained with used next methods for research: SEM, FTIR, XRD, AFM, TEM and TGA. Obtained data and the results of their analysis have pointed to the prospects for nanocellulose materials application in science and technology.

1. *Mondal S.* Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials // Carbohydr Polym.-2017.-**163**.-P. 301-316.
2. *Barbash V.A., Yashchenko O.V., Gondovska A.S., Deykun I.M.* Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks. Appl Nanosci (2021).

ДОДАТОК БЗ

УДК 676.166.6+661.123

ОТРИМАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ ХІМІЧНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ ІЗ СТЕБЕЛ ПШЕНИЧНОЇ СОЛОМИ

магістрант Захарко Р. М., н.с. Яценко О. В., проф., к.х.н. Барбаш
В. А.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Анотація: Досліджено процес отримання із стебел пшеничної соломи целюлози для хімічного перероблення шляхом проведення двох стадій хіміко-термічної обробки. Встановлено, що в результаті проведення органосольвентного варіння отримано целюлозу із залишковим вмістом лігніну 1,92 % і мінеральних речовин 6,7 %. Показано, що збільшення тривалості лужної обробки призводить до зменшення вмісту лігніну і мінеральних речовин до рівня, який відповідає вимогам до целюлози, придатної для хімічного перероблення.

Ключові слова: ПШЕНИЧНА СОЛОМА, ОРГАНСОЛЬВЕНТНЕ
ВАРІННЯ, ЛУЖНА ОБРОБКА, ЦЕЛЮЛОЗА, ЛІГНІН, ЗОЛА

Summary: The process of obtaining pulp from stalks of wheat straw for chemical processing by carrying out two stages of chemical-heated treatment has been studied. It was found that as a result of organosolv cooking pulp with a residual content of lignin of 1.92% and minerals of 6.7% was obtained. It is shown that increasing the duration of alkaline treatment leads to a decrease in the content of lignin and minerals to a level that meets the requirements for cellulose suitable for chemical processing.

Keywords: WHEAT STRAW, ORGANOSOLV PULPING, ALKALINE
TREATMENT, CELLULOSE, LIGNIN, ASH

Отримання синтетичних полімерів з природних вичерпних джерел енергії на сьогоднішній день являє собою вивчений та розвинений напрямок в хімії полімерних сполук. Однак з часом перед людством постали дві гострі проблеми: переробка використаного пластику та його згубний вплив на навколишнє середовище. Одним із шляхів вирішення екологічних проблем є створення принципово нових природних полімерів на основі целюлози, яка є екологічно безпечним та відносно швидко відновлювальним ресурсом.

Основною сировиною для отримання целюлози у світовій целюлозно-паперовій промисловості залишається деревина хвойних і листяних порід. Вирубки лісів та довга тривалість росту дерев (у середньому до 80 років для хвойних порід і до 120 років для букових) призводять до зменшення світових запасів деревини і надає поштовх для пошуку альтернативної рослинної сировини. Такою сировиною може бути недеревна рослинна сировина, яка за хімічним складом основних компонентів та довжиною волокон не поступається деревині. До переваг використання недеревної рослинної сировини належать: простота її обробки, щорічна поновлюваність, менші витрати реагентів у порівнянні з обробкою деревини.

Україна, як країна з розвиненим сільським господарством, за обмежених запасів деревини щорічно збирає великі врожаї зернових культур, після збору яких залишаються млн. тонн соломи. За хімічним складом основних компонентів (целюлози, лігніну, геміцелюлози, СЖВ, мінеральних речовин) солома злакових культур близька до деревини, а за довжиною волокон не поступається листяній деревині, і тому розглядаються як цінне джерело целюлози та альтернатива деревині [1]. Найбільш розповсюдженими методами одержання целюлози у світовій практиці залишаються сульфатний та сульфітний способи делігніфікації рослинної сировини, які наносять шкоду довкіллю і потребують

удосконалення і створення нових більш екологічно чистих технологій перероблення рослинної сировини на целюлозу. До таких методів відносяться, зокрема органосольвентні способи одержання целюлози, які дозволяють відмовитися від небезпечних хімічних речовин та зменшити навантаження на довкілля. Тому метою роботи було одержання екологічно безпечним органосольвентним способом делігніфікації солом'яної целюлози, придатної для хімічного перероблення, зокрема для одержання наноцелюлози, етерів та естерів целюлози.

Для отримання целюлози використовували стебла соломи пшениці Київської області врожаю 2019 року. Середній хімічний склад відносно абсолютно сухої сировини (а.с.с.) становив: 44,2% целюлози, 18,6% лігніну, 25,2% пентозанів, 4,2% золи, 4,9% смоли, жирів та воску та 71,8% холоцелюлози. Для варіння використовували січку пшеничної соломи розміром 10 – 15 мм без вузлів, вміст золи яких становить 7,76 % від маси а.с.с. Процес одержання целюлози складався з двох стадій. На першій стадії процес варіння целюлози проводився в розчині крижаної оцтової кислоти і пероксиду водню із співвідношенням $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 70 : 30$ об'ємних %, за температури 97 ± 2 °C і гідромодуля 10:1 протягом 180 хв. Такі умови проведення варіння взяті на основі проведених раніше досліджень [2, 3]. Отримана целюлоза ретельно відмивається від залишків реагентів і продуктів реакції та мала вихід 46,6 %, вміст лігніну 1,92 % і золи 6,7 % від маси а.с.с..

З метою зниження вмісту лігніну і мінеральних речовин в целюлозі на другій стадії проводили її обробку розчином NaOH з витратою 5 % від маси а.с.с. за гідромодуля 10:1 та температури 97 ± 2 °C протягом 60-180 хв. На рис. 1 і 2 наведено залежності виходу, залишкового вмісту лігніну і золи в органосольвентній солом'яній целюлозі від тривалості лужної обробки.

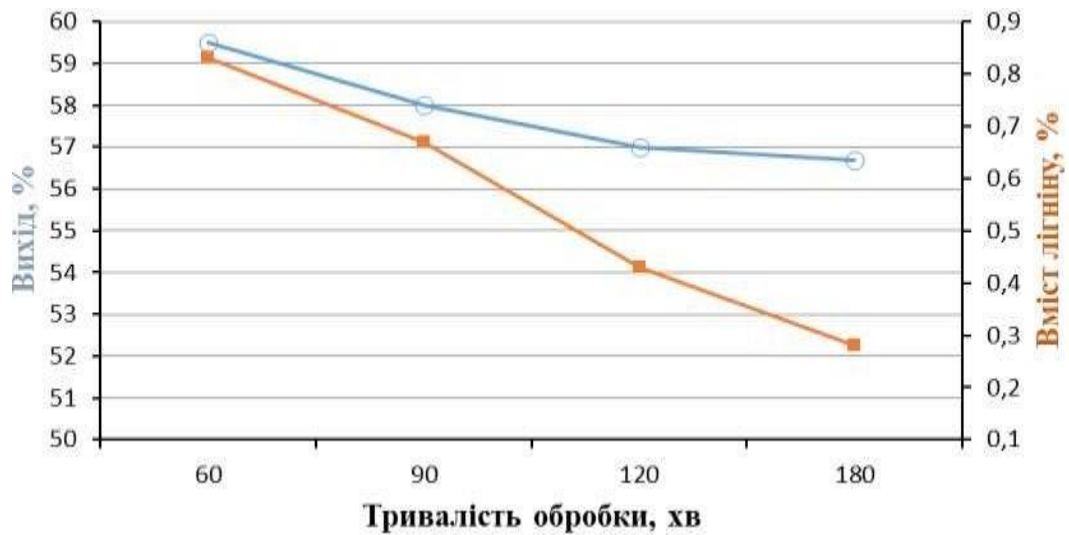


Рис. 1 – Залежність виходу (○) і залишкового вмісту лігніну (□) в органосольвентній солом'яній целюлозі від тривалості лужної обробки

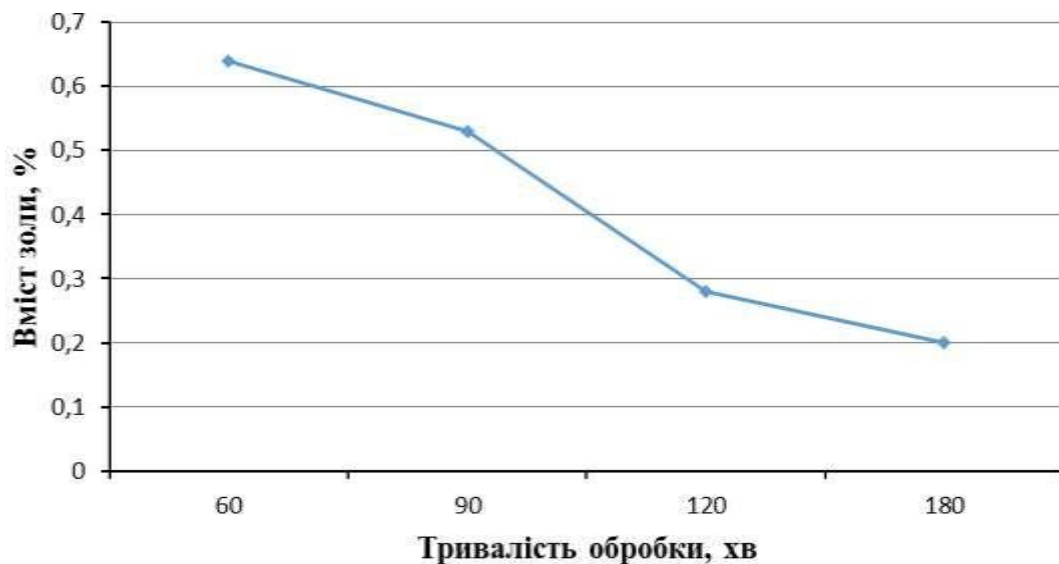


Рис. 2 - Залежність вмісту золи в органосольвентній солом'яній целюлозі від тривалості лужної обробки

Як видно з наведених на рис. 1-2 даних, зі збільшенням тривалості процесу лужного оброблення залишковий вміст лігніну і мінеральних речовин зменшується, що дозволяє отримати целюлозу необхідної якості для подальшого її хімічного перероблення на целюлозовмісні продукти, наприклад, для отримання наноцелюлози.

Перелік посилань:

1. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Shniruk O. M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12:241.
2. Барбаш В.А., Трембус І.В., Гапон О.С., Шевченко В.М. Одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів пероцтовим способом делігніфікації. *Наукові вісті НТУУ «КП»*. – 2010. – № 3. – С. 42–49.
3. Барбаш В.А., Трембус І.В., Оксентюк Н.Н., Примаков С.Ф. Альтернативна сировина для отримання органосольвентних волокнистих напівфабрикатів. *Енерготехнології та ресурсозбереження*.- 2012. - № 1. - С. 27-32.