

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЯКИМЕНКО ОЛЬГА СЕРГІЇВНА**

УДК 676.14 + 676.3 + 676.614

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ**  
**СИРОВИНИ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ У**  
**ВИРОБНИЦТВІ ПАПЕРУ І КАРТОНУ**

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Галузь знань: 16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.С. Якименко

Науковий керівник: Барбаш Валерій Анатолійович,  
кандидат хімічних наук, професор

Київ – 2025

## АНОТАЦІЯ

Якименко О.С. Розробка технологій одержання із недеревної рослинної сировини наноцелюлози та її використання у виробництві паперу і картону. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічна технологія та інженерія» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2025.

Концепція циркулярної економіки передбачає замкнутий кругообіг речовин у природі і максимальне збереження сировини в процесах виробництва товарів широкого споживання, до яких відноситься, зокрема, картонно-паперова продукції. У світовій целюлозно-паперовій промисловості основним джерелом для виробництва паперу і картону залишається целюлоза із хвойних і листяних порід деревини. У контексті стійкого розвитку та збереження лісових ресурсів актуальною проблемою для України, як країни з розвинутим сільським господарством, є розробка екологічно безпечних технологій виробництва целюлозовмісних матеріалів із недеревної рослинної сировини (НДРС), яка має низьку вартість у порівнянні з деревиною і щорічно відновлюється. Для досягнення необхідних показників якості паперу і картону у процесі їх виробництва, як правило, додають різні хімічні допоміжні речовини (ХДР) із вичерпних джерел – нафти, газу, вугілля, що призводить до забруднення довкілля. В останні роки в світовій практиці активно розвиваються дослідження, спрямовані на переробку рослинної сировини у целюлозовмісні матеріали з високою доданою вартістю, зокрема у наноцелюлозу (НЦ), що має унікальні властивості: високі значення модулю пружності, висока питома поверхня, оптична прозорість, хімічна реакційна здатність, низький коефіцієнт теплового розширення, здатність до біологічного розкладання і біосумісність, низька легкість і вартість виробництва в порівнянні із синтетичними

полімерами.

До асортименту багатотоннажної картонно-паперової продукції відносяться такі технічні її види, як: електроізоляційний папір, папір-основа для шпалер, папір для пакування харчових продуктів, картон для плоских шарів гофрокартону, картон тарний вологостійкий, тощо. Для досягнення передбачених стандартами специфічних показників якості такої продукції необхідна наявність розроблених відповідних ресурсозберігаючих технологій їх виробництва, зокрема з використанням наноцелюлози для покращення показників якості паперу і картону та зменшення витрати шкідливих синтетичних ХДР. Тому розробка екологічно безпечних способів одержання із НДРС целюлози і наноцелюлози та використання їх у виробництві паперу і картону є актуальною науково-практичною задачею.

**Мета дисертаційної роботи** полягає в науковому обґрунтуванні розроблення інноваційних технологічних підходів до отримання з вітчизняної недеревної рослинної сировини наноцелюлози та визначення оптимальних її витрат в композиції технічних видів паперу і картону для досягнення їх експлуатаційних характеристик.

Для реалізації мети було сформульовано наступні **завдання**:

1. Удосконалити методику одержання із пожнивних решток кукурудзи, стебел соняшника, очерету, волокон конопель целюлози, придатної для подальшої екстракції з неї наноцелюлози.

2. Визначити вплив технологічних параметрів процесів одержання наноцелюлози методами гідролізу розчинами сульфатної кислоти, окиснення в середовищі 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) та глибоких евтектичних розчинників (DES) на показники її якості.

3. Встановити вплив додавання отриманої наноцелюлози у волокнисту композицію і на поверхню зразків паперу і картону на показники їх якості та на зменшення витрат шкідливих хімічних допоміжних речовин.

4. Визначити точки введення наноцелюлози у технологічні потоки виробництва паперу і картону.

**Об'єкт дослідження** – екологічно безпечні процеси перероблення НДРС у целюлозу і nanoцелюлозу та використання їх у виробництві масових видів паперу і картону.

**Предмет дослідження** – технологічні параметри процесів одержання з вітчизняної НДРС целюлози і nanoцелюлози та рекомендованих їх витрат у процесах виробництва масових видів картонно-паперової продукції.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність комбінування стадій лужної обробки та пероцтового варіння з метою отримання целюлози з поживних решток кукурудзи, стебел соняшника, очерету та волокон конопель, придатної для екстракції з неї nanoцелюлози;

- встановлено зростання показників якості nanoцелюлози (щільності, міцності на розрив, прозорості, індексу кристалічності, термічної стабільності) у такій послідовності залежно від середовища її одержання: глибоких евтектичних розчинників – 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду – сульфатної кислоти;

- встановлено лінійну кореляцію між міцністю на розрив і прозорістю nanoцелюлози та щільністю nanoцелюлозних плівок.

**Удосконалено та отримало подальший розвиток:**

- способи одержання органосольвентної целюлози, визначено оптимальні параметри органосольвентного варіння різних представників НДРС для одержання целюлози з мінімальним залишковим вмістом лігніну та зольності;

- способи одержання картонно-паперової продукції широкого споживання з використанням nanoцелюлози як зміцнюючого реагенту для заміни традиційних та небезпечних для навколишнього середовища синтетичних хімічних допоміжних речовин.

*В першому розділі дисертаційної роботи описано сучасний стан із використанням НЦ у виробництві паперу і картону. Виконано порівняльний аналіз характеристик рослинної сировини для одержання целюлози для виготовлення НЦ. Описано характеристики методів отримання різних видів НЦ*

із рослинної сировини. Охарактеризовано наноцелюлозу як зміцнюючу добавку в композиції паперу та картону. Обґрунтовано вибір напряму досліджень.

*В другому розділі* дисертаційної роботи розглянуто об'єкти, методи та методики досліджень. Наведено характеристики вихідної рослинної сировини. Описано методи одержання органосольвентної целюлози з НДРС, та НЦ як з деревної, так і з недеревної целюлози. Описано методики виготовлення картонно-паперової продукції за використання НЦ та прилади контролю. Описано методи математичної обробки результатів експериментальних даних.

*Третій розділ* присвячено одержанню целюлози і НЦ із досліджених представників вітчизняної НДРС: із пожнивних решток кукурудзи, стебел соняшника та очерету, конопляних волокон методами кислотного гідролізу та окислення в середовищі ТЕМПО, а також НЦ з сульфатної хвойної невибіленої целюлози. Визначено оптимальні значення параметрів відповідних технологічних процесів.

*Четвертий розділ* присвячено розробці технологій використання НЦ із НДРС у композиції паперу і картону, зокрема: паперу для пакування харчових продуктів, паперу-основи для шпалер, електроізоляційного паперу, картону для плоских шарів гофрокартону і тарного макулатурного вологостійкого. Запропоновано технологічні схеми виробництва паперу і картону з використанням наноцелюлози із НДРС в їх волокнистих композиціях. Показано, що економічний ефект від використанням очеретяної НЦ в композиції паперу для пакування харчових продуктів масою  $110 \text{ г/м}^2$  для виробництва пакетів для фасування бакалійних виробів масою до 5 кг продуктивністю 50 тис. т на рік становитиме до 1,5 млн. грн. на рік.

**Ключові слова:** недеревна рослинна сировина, органосольвентне варіння, целюлоза, гідроліз, наноцелюлоза, папір, картон

## ABSTRACT

*Yakymenko O.S.* – Development of technologies for obtaining nanocellulose from non-wood plant raw materials and its use in the production of paper and cardboard. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 «Chemical technology and engineering» – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2025.

The concept of a circular economy provides for a closed cycle of substances in nature and maximum conservation of raw materials in the production processes of consumer goods, which include, in particular, cardboard and paper products. In the global pulp and paper industry, the main source for the production of paper and cardboard remains cellulose from coniferous and deciduous wood species. In the context of sustainable development and conservation of forest resources, an urgent problem for Ukraine, as a country with developed agriculture, is the development of environmentally friendly technologies for the production of cellulose-containing materials from non-wood plant raw materials (NWRM), which has a low cost compared to wood and is annually renewed. To achieve the required quality indicators of paper and cardboard, various chemical auxiliaries from exhaustible sources – oil, gas, coal – are usually added during their production, which leads to environmental pollution. In recent years, research has been actively developing in world practice aimed at processing plant raw materials into cellulose-containing materials with high added value, in particular nanocellulose (NC), which has unique properties: high values of the elastic modulus, high specific surface area, optical transparency, chemical reactivity, low coefficient of thermal expansion, biodegradability and biocompatibility, low lightness and cost of production compared to synthetic polymers.

The range of high-tonnage cardboard and paper products includes such technical types as: electrical insulating paper, wallpaper base paper, food packaging

paper, cardboard for flat layers of corrugated cardboard, moisture-resistant container cardboard, etc. To achieve the specific quality indicators of such products stipulated by the standards, it is necessary to have developed appropriate resource-saving technologies for their production, in particular using nanocellulose to improve the quality indicators of paper and cardboard and reduce the consumption of harmful synthetic chemical auxiliaries. Therefore, the development of environmentally safe methods for obtaining cellulose and nanocellulose from NWRM and their use in the production of paper and cardboard is an urgent scientific and practical task.

The purpose of the dissertation work is consists in the scientific substantiation of the development of innovative technological approaches to obtaining nanocellulose from domestic non-wood plant raw materials and determining its optimal consumption in the composition of technical types of paper and cardboard to achieve their operational characteristics.

To implement the goal, the following tasks were formulated:

1. To improve the method of obtaining cellulose from corn crop residues, sunflower stalks, reeds, hemp fibers, suitable for further extraction of nanocellulose from it.
2. To determine the influence of technological parameters of the processes of obtaining nanocellulose by methods of hydrolysis with sulfuric acid solutions, oxidation in the environment of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) and deep eutectic solvents (DES) on its quality indicators.
3. To establish the influence of adding the obtained nanocellulose to the fibrous composition and to the surface of paper and cardboard samples on their quality indicators and on reducing the consumption of harmful chemical auxiliaries.
4. To determine the points of introduction of nanocellulose into the technological flows of paper and cardboard production.

The object of the study is environmentally safe processes for the processing of NWRM into cellulose and nanocellulose and their use in the production of mass types of paper and cardboard.

The subject of the study is the technological parameters of the processes for obtaining cellulose and nanocellulose from domestic NWRM and their recommended costs in the processes of producing mass types of cardboard and paper products.

Scientific novelty of the results obtained:

- the feasibility of combining the stages of alkaline treatment and peracetic cooking in order to obtain cellulose from corn crop residues, sunflower stalks, reeds and hemp fibers, suitable for the extraction of nanocellulose from it, has been theoretically substantiated and experimentally confirmed;

- an increase in the quality indicators of nanocellulose (density, tensile strength, transparency, crystallinity index, thermal stability) has been established in the following sequence depending on the environment of its production: deep eutectic solvents - 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl - sulfuric acid;

- a linear correlation has been established between the tensile strength and transparency of nanocellulose and the density of nanocellulose films.

Improved and further developed:

- methods for obtaining organosolvent cellulose, optimal parameters for organosolvent cooking of various representatives of NWRM for obtaining cellulose with minimal residual lignin and ash content have been determined;

- methods for obtaining cardboard and paper products for mass consumption using nanocellulose as a strengthening reagent to replace traditional and environmentally hazardous synthetic chemical auxiliaries.

*The first section* of the dissertation describes the current state of the use of NC in the production of paper and cardboard. A comparative analysis of the characteristics of plant raw materials for obtaining cellulose for the manufacture of NC was performed. The characteristics of the methods for obtaining various types of NC from plant raw materials are described. NC is characterized as a strengthening additive in the composition of paper and cardboard. The choice of the research direction is justified.

*In the second section* of the dissertation work, the objects, methods and research techniques are considered. The characteristics of the initial plant raw



materials are given. Methods for obtaining organosolvent cellulose from NWRM, and NC from both wood and non-wood pulp are described. Methods for manufacturing cardboard and paper products using NC and control devices are described. Methods for mathematical processing of experimental data results are shown.

*The third section* is devoted to the production of cellulose and NC from domestic NWRM, in particular from corn crop residues, sunflower and reed stalks, hemp fibers by methods of acid hydrolysis and oxidation in TEMPO medium, as well as NC from sulfate coniferous unbleached cellulose. The optimal values of the parameters of the relevant technological processes were determined.

*The fourth section* is devoted to the development of technologies for the use of NC with NWRM in the composition of paper and cardboard, in particular: paper for packaging food products, base paper for wallpaper, electrical insulating paper, cardboard for flat layers of corrugated cardboard and moisture-resistant packaging waste paper. Technological schemes for the production of paper and cardboard using nanocellulose with NWRM in their fibrous compositions are proposed. It is shown that the economic effect of using reed NC in the composition of paper for packaging food products weighing 110 g/m<sup>2</sup> for the production of bags for packing grocery products weighing up to 5 kg with a capacity of 50 thousand tons per year will be up to 1.5 million UAH per year.

According to the results of the dissertation work, 24 scientific papers were published, of which: 2 articles - in scientific professional publications from the list of the Ministry of Education and Science of Ukraine; 11 articles in publications indexed by the scientometric databases Scopus and Web of Science, 11 abstracts of reports in the proceedings of scientific conferences.

**Keywords:** non-wood plant raw material, organosolvent cooking, cellulose, hydrolysis, nanocellulose, paper, cardboard.

#### **Список публікацій здобувачки:**

*Публікації у журналах, що входять до наукометричних баз даних Scopus:*

1. Barbash V. A., Yashchenko O. V., **Yakymenko O. S.**, Zakharko R. M., Myshak V. D. Preparation of hemp nanocellulose and its use to improve the properties of paper for food packaging. *Cellulose*. 2022. Vol. 29, no. 4. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04773-6>. (Особистий внесок дисертантки: виготовляла зразки паперу з введенням НЦ в композицію маси, проводила безпосереднє тестування зразків з метою дослідження впливу НЦ на характеристики паперу, та брала участь у написанні статті).

2. Barbash V. A., Yashchenko O. V., **Yakymenko O. S.**, Myshak V. D. Extraction, properties and use of nanocellulose from corn crop Residues / V. A. Barbash et al. *Appl. Nanoscience*. 2023. Vol. 13. P. 7455–7468. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02926-y> (Особистий внесок дисертантки: досліджувала властивості nanoцелюлози та брала участь у написанні статті).

3. Барбаш В. А., **Якименко О. С.**, Яценко О. В. Вплив конопляної nanoцелюлози на показники якості паперу для пакування харчових продуктів. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023. Т. 6. С. 5–12. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-5-12>. (Особистий внесок дисертантки: виготовляла лабораторні зразки паперу, досліджувала показники його якості та брала участь у написанні статті).

4. Barbash, V. A., Yashchenko, O. V., **Yakymenko, O. S.**, & Zakharko, R. M., Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*. Springer Cham. : conference paper / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. 2023. P. 245–254. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-18104-7\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-031-18104-7_17). (Особистий внесок дисертантки: приймала участь в одержанні nanoцелюлози, дослідженні основних властивостей конопляної та брала участь у написанні статті).

5. Barbash V. A., Yashchenko O. V., **Yakymenko O. S.**, Myshak, V. D. Extraction of organosolv pulp and nanocellulose from harvested corn residues *Nanoelectronics, nanooptics, nanochemistry and nanobiotechnology, and their*

*applications* : conference paper / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. Springer, 2023.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4> 1. (Особистий внесок дисертантки: приймала участь в отриманні та випробуваннях наноцелюлози, проводила розрахунок та контроль параметрів процесу гідролізу, виконала аналіз результатів та брала участь у написанні статті).

6. Lapshuda V., Koval V., Barbash V., Dusheiko M., Yaschenko O., **Yakymenko, O.** Application nanocellulose-based composites for flexible and biodegradable humidity sensors for breath monitoring. *J. IEEE Sensors Letters*. 2023. Vol. 7, no. 10. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/LSENS.2023.3311669> (Особистий внесок дисертантки: приймала участь в процесі отримання наноцелюлози і випробуваннях її характеристик та брала участь у написанні статті).

#### **Статті у наукових фахових виданнях:**

7. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Gondovska A. S., **Yakymenko O. S.** Nanocellulose from reed stalks to improve the properties of paper for packaging food products. *KPI Science News*. 2021. Vol. 2. P. 90–96. <https://doi.org/10.20535/kpispn.2021.2.236944>. (Особистий внесок дисертантки: приймала участь в процесі отримання наноцелюлози та досліджувала її вплив на показники паперу для пакування харчових продуктів, проводила розрахунок та контроль параметрів ТЕМПО-окислення: температура, співвідношення реагентів, та брала участь у написанні статті).

8. Barbash V. A., Yashchenko O. V., **Yakymenko O. S.**, Zakharko R. M. (2021). Extraction of organosolv pulp and production of nanocellulose from hemp fibres. *KPI Science News*, (3), 83-90. <https://scinews.kpi.ua/article/view/251456> (Особистий внесок дисертантки: приймала участь в процесі отримання конопляної наноцелюлози, аналізі отриманих результатів та у написанні статті).

9. Barbash V. A., Yashchenko O. V., **Yakymenko O. S.** Comparative characteristics of hemp nanocellulose extracted by different methods. *J. Mater. Sci.*

*Tech. Res.* 2022. Vol. 9. P. 53–64. <https://doi.org/10.31875/2410-4701.2022.09.06>.

(Особистий внесок дисертантки: проводила дослідження впливу основних технологічних параметрів процесів екстракції наноцелюлози із органосольвентної целюлози різними методами на показники якості наноцелюлози та брала участь у написанні статті).

10. Лапшуда В.А., Коваль В.М., Душейко М.Г., Барбаш В.А., Ященко О.В., Панченко С.А., **Якименко О.С.** Гнучкі сенсори вологості на основі плівок наноцелюлози для біомедичного застосування. *Перспективні технології та прилади*. 2023. Т. 22. С. 81–90. <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-22-12>. (Особистий внесок дисертантки: одержувала наноцелюлозу та досліджувала фізико-механічні показники її якості та брала участь у написанні статті).

11. Барбаш В. А., **Якименко О. С.**, Березовський Г. Г., Ященко, О. В. Вплив очеретяної наноцелюлози на показники якості паперу-основи для шпалер. *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving»*. 2024). Т. 1, № 23. С. 41–50. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2024>. (Особистий внесок дисертантки: виготовляла зразки паперу з додаванням НЦ в композицію маси та на поверхню, проводила безпосереднє тестування зразків для дослідження впливу НЦ на характеристики паперу та брала участь у написанні статті).

12. **Якименко О. С.**, Барбаш В. А., Ященко О. В. Вплив наноцелюлози із різної рослинної сировини на показники якості електроізоляційного паперу. *Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2024. Т. 2, № 23. С. 88–100. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2024.307366> (Особистий внесок дисертантки: виготовляла зразки паперу з введенням НЦ в композицію маси та на поверхню, проводила безпосереднє тестування зразків для визначення впливу НЦ на характеристики паперу та брала участь у написанні статті).

13. Барбаш В. А., **Якименко О. С.**, Березовський Г.Г., Ященко О.В. Вплив соняшникової наноцелюлози на показники якості картону тарного вологостійкого. *Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2024. № 4 (23). С. 69-77. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2024.319131>. (Особистий внесок дисертантки: приймала участь у виготовленні і тестуванні зразків картону, аналізі впливу НЦ на характеристики картону та брала участь у написанні статті).

**Тези доповідей:**

14. Плосконос В.Г., Комісаренко Р.В., Котляревська Н.О., **Якименко О.С.** Свіжа вода в процесах виробництва паперової продукції та принципи скорочення норм її споживання. *Збірник тез доп. 15-ї міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів та молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання»*. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2018. С. 149–150. (Особистий внесок дисертантки: проводила патентний пошук найближчих аналогів та написання тез).

15. Плосконос В.Г., Котляревська Н.О., **Якименко О.С.** Вимоги до якості свіжої води в залежності від виду продукції, що виготовляється. *Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конференції студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"*. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2022. С. 98–102. (Особистий внесок дисертанти: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез).

16. Вилку Ю., **Якименко О.**, Барбаш В. Використання хімічних допоміжних речовин для покращення показників картону для плоских шарів гофрокартону. *Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"* К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2022. С. 112–117. (Особистий внесок дисертанти: провела тестування зразків для дослідження впливу НЦ на характеристики картону та брала участь у написанні тез).

17. Килушик Т. І., **Якименко О.С.**, Барбаш В. А. Екстракція наноцелюлози із волокон конопель. Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2022. С. 195–199. *(Особистий внесок дисертанти: приймала участь в процесі отримання наноцелюлози, дослідженні її властивостей та у написанні тез).*

18. Naidonov A., Koval V., Barbash V., Dusheyko M., Yashchenko O., **Yakymenko O.** Nanocellulose based biodegradable bend sensors. *Proceedings 41th International conf. on electronics and nanotechnology (ELNANO–2022)*. Kyiv, 2022. P. 292–297. <https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927070>. *(Особистий внесок дисертанти: приймала участь в процесі отримання наноцелюлози, дослідженні її характеристик та у написанні тез).*

19. Klochko N.P., Klepikova K.S., Kopach V.R., Shepotko E.M., Kirichenko M. V., Khrypunova A. L., **Yakymenko O.S.**, Sukhov V. M. Flexible textile thermoelectric materials with CuI nanostructured films deposited on composites of nanocellulose and polyester fabric. *3rd KhPI week on advanced technology, conf. proceed. (2022 IEEE)*. Kharkiv, 2022. P. 70–75. *(Особистий внесок дисертанти: приймала участь в процесі отримання наноцелюлози, дослідженні її характеристик та у написанні тез).*

20. **Якименко О. С.**, Барбаш В. А. Розробка методології виготовлення лабораторних відливок паперу на малих підприємствах. Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" / укл. Я. М. Корнієнко. К : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 191–196. *(Особистий внесок дисертантки: розробила просте обладнання для виготовлення якісних паперових відливок, прийняла участь у його виготовленні, розробила технологію виготовлення відливок, випробувала її на розробленому обладнанні та брала участь у написанні тез).*

21. Barbash V. A., **Yakymenko O. S.**, Yashchenko O. V., Kilushik T. I., Bahman S. V. Extraction and use of nanocellulose from non-wood plant raw

materials in the composition of paper and cardboard. *Abstract book “International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023). Ukraine, Bukovel, 2023. P. 100.* (Особистий внесок дисертантки: виготовляла зразки паперу з введенням НЦ в композицію маси, проводила тестування зразків для дослідження впливу НЦ на характеристики паперу, та брала участь у написанні тез).

22. **Якименко О. С.**, Березовський Г. Г., Ященко О. В., Барбаш В. А. Застосування наноцелюлози для покращення показників якості паперу-основи для шпалер. *Збірник тез доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання»* / укл. Я. М. Корнієнко. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 167–172. (Особистий внесок дисертанти: виготовляла зразки паперу з введенням НЦ в композицію маси та на поверхню, проводила тестування зразків для дослідження впливу НЦ на характеристики паперу та брала участь у написанні тез).

23. Бахман С. О., **Якименко О. С.**, Барбаш В. А. Вдосконалення технології виготовлення картону на картоноробних машинах. *Збірник тез доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання»* / укл. Я. М. Корнієнко. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 145–149. (Особистий внесок дисертанти: приймала участь в дослідженнях технологічного обладнання і його можливостей та брала участь у написанні тез).

24. Бахман С. О., **Якименко О. С.**, Барбаш В. А. Використання наноцелюлози для покращення показників якості картону. *Збірник тез доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання»* / укл. Я. М. Корнієнко. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 184–188. (Особистий внесок дисертанти: проводила безпосереднє тестування зразків картону для дослідження впливу НЦ на його характеристики та брала участь у написанні тез).

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	19
<b>ВСТУП</b> .....	20
<b>РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ</b>	
<b>НАНОЦЕЛЮЛОЗИ У ВИРОБНИЦТВІ ПАПЕРУ І КАРТОНУ .....</b>	<b>26</b>
1.1 Порівняльна характеристика рослинної сировини для одержання целюлози та виготовлення наноцелюлози .....	26
1.2 Аналіз сучасних методів отримання різних видів наноцелюлози із рослинної сировини.....	34
1.3 Використання наноцелюлози в композиції паперу і картону .....	40
1.4 Вибір напрямку досліджень .....	45
Висновки до розділу 1 .....	47
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ...</b>	<b>49</b>
2.1 Характеристика вихідної рослинної сировини, що досліджувалася в роботі .....	49
2.2 Методи дослідження .....	52
2.2.1 Методи визначення характеристик рослинної сировини, целюлози, наноцелюлози, паперу та картону .....	53
2.3 Методики дослідження .....	55
2.3.1 Методики одержання органосольвентної целюлози із дослідженої рослинної сировини .....	55
2.3.2 Методики отримання наноцелюлози із органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини .....	57
2.3.3 Методики виготовлення паперу і картону з додаванням наноцелюлози та визначення показників якості рослинної сировини, целюлози, наноцелюлози, паперу і картону .....	60
2.4 Математична обробка результатів експериментальних даних.....	63



<b>РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ І НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ ВІТЧИЗНЯНОЇ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ .....</b>	<b>65</b>
3.1 Одержання целюлози і наноцелюлози із пожнивних решток кукурудзи .....	65
3.2 Одержання целюлози і наноцелюлози із стебел соняшника.....	78
3.3 Одержання целюлози і наноцелюлози зі стебел очерету .....	88
3.4 Одержання целюлози і наноцелюлози із волокон конопель .....	97
3.5 Порівняльна характеристика конопляної наноцелюлози, одержаної різними хімічними реагентам .....	106
Висновки до розділу 3.....	117
<b>РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ У КОМПОЗИЦІЇ ПАПЕРУ І КАРТОНУ.....</b>	<b>119</b>
4.1 Використання наноцелюлози в композиції паперу для пакування харчових продуктів на автоматах .....	119
4.2 Використання наноцелюлози в композиції паперу-основи для шпалер .....	136
4.3 Використання наноцелюлози в композиції електроізоляційного паперу .....	140
4.4 Використання наноцелюлози у виробництві картону для плоских шарів гофрокартону .....	153
4.5 Використання наноцелюлози у виробництві картону тарного вологостійкого .....	156
4.6 Блок-схема технологічного виробництва паперу і картону з використанням наноцелюлози .....	158
4.7 Техніко-економічна оцінка виробництва паперу і картону з використанням наноцелюлози із НДРС .....	161
Висновки до розділу 4 .....	164

<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>167</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>171</b>
<b>Додаток А</b> Похибки вимірювання експериментальних значень .....	<b>192</b>
<b>Додаток Б</b> Емпіричні формули експериментальних графічних залежностей .....	<b>193</b>
<b>Додаток В</b> Технологічна схема виробництва паперу марки «Гласин-40»	<b>198</b>
<b>Додаток Г</b> Технологічна схема виробництва картону для плоских шарів гофрокартону .....	<b>200</b>
<b>Додаток Д</b> Акт впровадження результатів дисертаційної роботи .....	<b>202</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ	- атомно-силова мікроскопія
а.с.с.	- абсолютно-суха сировина
АКД	- алкіл кетен димер
ВНФ	- волокнистий напівфабрикат
°ШР	- градус Шоппера – Ріглера
DES	- глибокі евтектичні розчинники
ІК	- індекс кристалічності
FTIR	- інфрачервона мікроскопія з Фур'є перетворенням
КРМ	- картоноробна машина
ЛВА	- листовідливний апарат
ЛРК	- лабораторний розмелювальний комплекс
НДРС	- недеревна рослинна сировина
НКЦ	- нанокристалічна целюлоза
НФЦ	- нанофібрильована целюлоза
НЦ	- наноцелюлоза
НЦЕ	- целюлоза отримана методом DES
НЦК	- целюлоза отримана кислотним гідролізом
НЦТ	- целюлоза отримана ТЕМПО методом
ОСЦ	- органосольвентна целюлоза
ПОК	- пероцтова кислота
ПРК	- пожнивні рештки кукурудзи
ПРМ	- папероробна машина
XRD	- рентгенівський дифракційний метод
РСА	- рентгено-структурний аналіз
СЕМ	- скануюча електронна мікроскопія
СП	- ступінь полімеризації
ТГА	- термогравіметричний аналіз
ТЕМ	- трансмісійна електронна мікроскопія
ТЕМПО	- 2,2,6,6-тетрометилпіперидин-1-оксил
ХДР	- хімічні допоміжні речовини
ЦПП	- целюлозно-паперова промисловість

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Постійне зростання чисельності населення, індустріалізація та урбанізація призводять до інтенсивного споживання природних ресурсів, спричиняє виснаження їхніх запасів та деградацію навколишнього середовища. Вирішення цих глобальних викликів потребує переходу від застарілої моделі “лінійної економіки” до орієнтованої на глобальний сталий розвиток підприємств і країн моделі “циркулярної економіки”, перевагою якої є мінімізація відходів, повторне використання існуючих ресурсів, зменшення шкідливого впливу на довкілля та підвищення ефективності виробництва. У таких умовах виникає нагальна потреба у впровадженні новітніх підходів і технологій, здатних забезпечити гармонійне співіснування людства з природою [25]. Основним компонентом рослинної сировини і найбільш поширеним полімером на Землі є целюлоза, яка є основою для широкого спектру целюлозовмісних матеріалів, зокрема паперу і картону. За даними фахівців, споживання паперу і картону зростають на 1,4% на рік [26] і досягне у 2025 році майже 500 млн. тонн. При цьому рівень споживання паперу і картону в Україні знаходиться на рівні «паперової бідності» – 29,5 кг на душу населення [26], що потребує збільшення обсягів вітчизняного виробництва целюлози, паперу і картону. Для досягнення необхідних споживчих властивостей та технічних показників, у процесі виробництва паперу і картону додають різні хімічні допоміжні речовини (ХДР) із вичерпних джерел – нафти, газу, вугілля, що призводить не тільки до забруднення довкілля, але і до погіршення здоров'я людей. Саме тому, заміна синтетичних ХДР із вичерпних джерел на полімери із рослинної сировини, які щорічно відновлюються і термін біологічного розкладу яких становить декілька років, а не сотні років, як, наприклад, для пластику, є важливою науково-практичною задачею.

У світовій целюлозно-паперовій промисловості основним джерелом целюлози залишається деревина хвойних і листяних порід. Для країн, які мають

обмежені запаси деревини, альтернативним джерелом волокон є різні представники недеревної рослинної сировини (НДРС). Україна, як країна із розвиненим сільським господарством, щорічно після збору врожаю має мільйони тонн НДРС, з якої можна отримувати целюлозу різного призначення. Зокрема із НДРС можна одержувати наноцелюлозу, яка має такі унікальні властивості, як: високі значення модуля пружності, питомої поверхні, оптичної прозорості, низький коефіцієнт теплового розширення [27, 28], здатність до біологічного розкладання і біосумісність, низьку вартість виробництва в порівнянні із синтетичними полімерами [29]. Завдяки таким властивостям наноцелюлоза знаходить широке застосування у таких галузях промисловості, як: целюлозно-паперовій, хімічній, цементній, машинобудівній, електротехнічній, текстильній, медицині, охороні навколишнього середовища [25, 27, 30, 31, 32-34]. Тому в контексті стійкого розвитку та циркулярної економіки розробка екологічно безпечних ресурсощадних технологій одержання із НДРС наноцелюлози та її використання у виробництві паперу і картону є актуальною науково-практичною задачею.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Деякі результати дисертаційної роботи отримані в ході 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", № держреєстрації 0120U102056 (2020–2022 р.р.). Замовник – Міністерство освіти і науки України. На кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського впродовж останніх десяти років проводяться дослідження з одержання із різних представників НДРС целюлози та її використання в різних видах целюлозовмісних матеріалів.

**Мета дисертаційної роботи** полягає в науковому обґрунтуванні розроблення інноваційних технологічних підходів до отримання з вітчизняної недеревної рослинної сировини наноцелюлози та визначення оптимальних її

витрат в композиції технічних видів паперу і картону для досягнення їх експлуатаційних характеристик.

Для реалізації мети було сформульовано наступні **завдання**:

1. Удосконалити методику одержання із пожнивних решток кукурудзи, стебел соняшника, очерету, волокон конопель целюлози, придатної для подальшої екстракції з неї наноцелюлози.

2. Визначити вплив технологічних параметрів процесів одержання наноцелюлози методами гідролізу розчинами сульфатної кислоти, окиснення в середовищі 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) та глибоких евтектичних розчинників (DES) на показники її якості.

3. Встановити вплив додавання отриманої наноцелюлози у волокнисту композицію і на поверхню зразків паперу і картону на показники їх якості та на зменшення витрат шкідливих хімічних допоміжних речовин.

4. Визначити точки введення наноцелюлози у технологічні потоки виробництва паперу і картону.

**Об'єкт дослідження** – екологічно безпечні процеси перероблення НДРС у целюлозу і наноцелюлозу та використання їх у виробництві масових видів паперу і картону.

**Предмет дослідження** – технологічні параметри процесів одержання з вітчизняної НДРС целюлози і наноцелюлози та рекомендованих їх витрат у процесах виробництва масових видів картонно-паперової продукції.

**Методи дослідження.** Для визначення хімічного складу недеревної рослинної сировини, показників якості органосольвентної целюлози і наноцелюлози, а також паперу та картону без та з додаванням наноцелюлози в їх волокнисту композицію та/або на їх поверхню, використовували хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методи аналізу. Зокрема, для дослідження їх морфологічної будови – скануюча електронна мікроскопія; для визначення зміни надмолекулярної структури – рентгенівський дифракційний метод (XRD); хімічного складу – інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворюванням (FTIR); термічної стійкості – термогравіметричний метод

(ТГА); для підтвердження нанорозмірів одержаних зразків nanoцелюлози – атомна силова мікроскопія (АСМ) і трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ).

Для одержання математичних залежностей показників якості органосольвентної целюлози від технологічних параметрів її одержання використовували рівняння регресії, які встановлювали за допомогою створеними власноруч простими програмами в Excel як інструмент для візуалізації й аналізу експериментальних даних.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Вперше:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність комбінування стадій лужної обробки та пероцтового варіння з метою отримання целюлози з поживних решток кукурудзи, стебел соняшника, очерету та волокон конопель, придатної для екстракції з неї nanoцелюлози;

- встановлено зростання показників якості nanoцелюлози (щільності, міцності на розрив, прозорості, індексу кристалічності, термічної стабільності) у такій послідовності залежно від середовища її одержання: глибоких евтектичних розчинників – 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду – сульфатної кислоти;

- встановлено лінійну кореляцію між міцністю на розрив і прозорістю nanoцелюлози та щільністю nanoцелюлозних плівок.

Удосконалено та отримало подальший розвиток:

- способи одержання органосольвентної целюлози, визначено оптимальні параметри органосольвентного варіння різних представників НДРС для одержання целюлози з мінімальним залишковим вмістом лігніну та зольності;

- способи одержання картонно-паперової продукції широкого споживання з використанням nanoцелюлози як зміцнюючого реагенту для заміни традиційних та небезпечних для навколишнього середовища синтетичних хімічних допоміжних речовин.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені ресурсозберігаючі технологічні процеси перероблення вітчизняної НДРС у целюлозу і наноцелюлозу та використання їх у виробництві масових видів паперу і картону дозволяють зменшити обсяги використання деревної целюлози та екологічне навантаження на довкілля; частково або повністю замінити екологічно шкідливі хімічні допоміжні речовини із вичерпних джерел енергії на НЦ із НДРС у композиції масових видів паперу і картону. Використання наноцелюлози із вітчизняної НДРС у виробництві паперу для пакування харчових продуктів дає можливість замінити до 50 % більш дорогої целюлози на макулатуру, що зменшить собівартість виробництва кінцевої продукції. Отримані результати мають науково-практичне значення для виробництва інших видів ізоляційних паперів: конденсаторного, кабельного, телефонного, просочувального, трансформаторного, тощо.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес при викладанні курсу лекцій «Хімія рослинних полімерів», «Хімічна переробка недеревної рослинної сировини», «Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження», «Технології виробництва і сфери застосування наноцелюлози», при виконанні нових лабораторних робіт з курсу «Методи досліджень процесів одержання та переробки волокнистих напівфабрикатів», магістерських і дипломних робіт студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» кафедри екології та технології рослинних полімерів НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського».

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі та систематизації літературних джерел за темою дисертаційної роботи; плануванні, виборі та підготовці сировини і матеріалів для досліджень; безпосередній участі у виконанні експериментальних досліджень, обробці та узагальненні одержаних результатів, участі у підготовці публікацій за результатами досліджень, апробації результатів роботи на наукових конференціях. Аналіз та узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків і підготовку публікацій виконано разом із науковим керівником дисертації. Основні результати отримання органосольвентної целюлози з досліджених представників



вітчизняної НДРС – пожнивних решток кукурудзи, волокон конопель, стебел очерету і соняшника – опубліковано у статтях [4, 5, 11, 13]. В роботах [1 - 13] описано процес екстракції наноцелюлози з отриманої органосольвентної целюлози із НДРС, а виготовлення та дослідження характеристик масових видів паперу і картону – електроізоляційного паперу, паперу для пакування харчових продуктів, паперу-основи для шпалер, картону для плоских шарів гофрокартону і картону вологостійкого з використанням наноцелюлози із досліджених видів НДРС – описано в роботах [ 1, 3, 7, 11 - 13].

**Апробація результатів досліджень.** Основні положення та результати досліджень дисертації доповідались та обговорювались на конференціях [14-24]: XXIII, XXIV і XXV міжнародних науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання (2022, 2023 і 2024 р.р.); 41th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), conference proceedings, October 10-14, 2022, (Kyiv, 2022); 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), conference Proceedings, October 03 - 07, 2022, (Kharkiv, 2022); The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022), 25–27 August 2022, (Lviv, 2022); The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), 16 - 19 August 2023, (Bukovel, 2023).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 24 наукових праць, з яких: 6 статей – у наукових фахових виданнях з переліку МОН України; 6 статей – у виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science, 1 стаття у періодичному науковому іноземному виданні, яка додатково відображає наукові результати; 11 тез доповідей у збірниках праць наукових конференцій.

**Структура і обсяг роботи.** Обсяг дисертації – 206 сторінок. Вона містить перелік умовних позначень, вступ, 4 розділи, висновки, список використаних джерел, і включає 60 рисунків, 29 таблиць та 3 додатки. Бібліографія – 195 джерел.

## **РОЗДІЛ 1**

### **СУЧАСНИЙ СТАН ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ У ВИРОБНИЦТВІ ПАПЕРУ І КАРТОНУ**

#### **1.1 Порівняльна характеристика рослинної сировини для одержання целюлози та виготовлення наноцелюлози**

Світові тенденції збільшення чисельності населення і прискорення процесу урбанізації потребують збільшення обсягів споживання товарів широкого вжитку, зокрема картонно-паперової продукції. Папір і картон продовжують виконувати важливу роль для суспільства як носії інформації, матеріал для спілкування, освіти, пакування, транспортування, особистої гігієни. Основною сировиною для виробництва картонно-паперової продукції у світовій целюлозно-паперовій промисловості (ЦПП) є целюлоза із хвойних і листяних порід деревини. Для країн, які не мають великих запасів вільної деревини, альтернативними джерелами волокнистої сировини може бути недеревна рослинна сировина (НДРС) – однорічні і багаторічні рослини та волокнисті відходи сільськогосподарського виробництва. Обсяги використання паперу і картону зростають щорічно і за останні 50 років збільшилися в чотири рази і в 2014 році вперше подолато межу в 400 млн. т на рік. Споживання і виробництво паперу і картону щорічно зростають (до 2,5% на рік), і досягнуть у 2025 році майже 500 млн. тонн на рік [26, 35].

Одним із показників рівня життя населення кожної країни є споживання паперу і картону на душу населення. Середньосвітовий показник споживання паперу і картону в 2018 р. становив 57 кг на людину за рік. Для країн Північної Америки споживання паперу і картону останніми роками дещо знижується, а для країн Азії – помітно збільшується, що пов'язано із підвищенням рівня життя і планомірним розширенням ЦПП у цих країнах [36]. Така ж залежність між рівнем споживання паперу і картону на душу населення та ВВП спостерігається і для України (рис. 1.1).

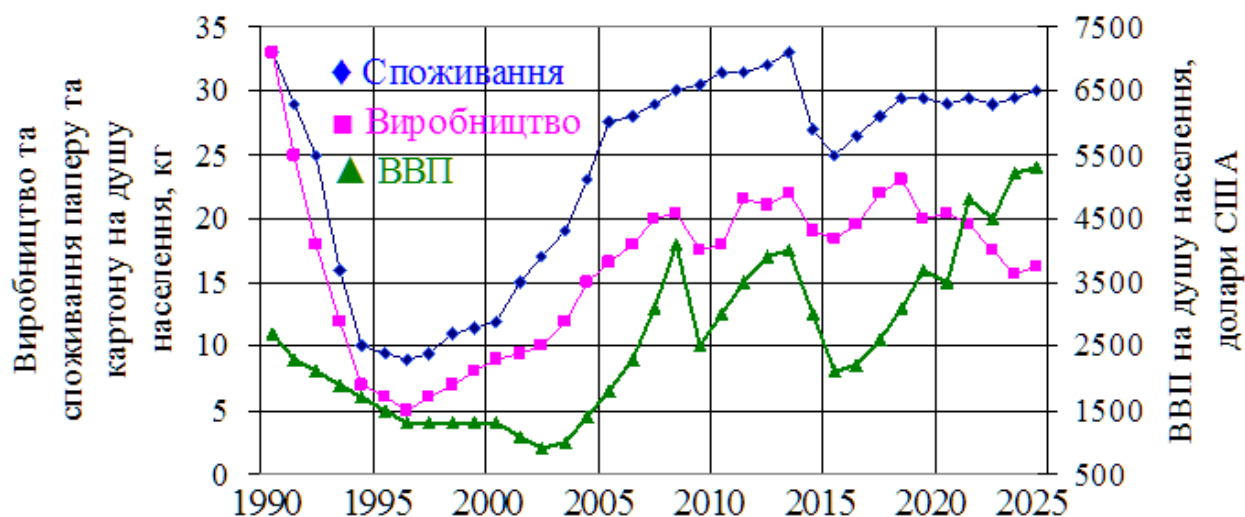


Рисунок 1.1 – Рівень споживання (◆) і виробництва (■) паперу і картону на душу населення України та ВВП (▲) за роки незалежності країни (розраховано за даними [37, 38])

Збільшення виробництва паперу і картону вимагає більшого обсягу целюлози, що викликає тривогу із-за більшого знищення природних ресурсів: лісів, джерел води, а також сировини, що використовується для виготовлення хімічних допоміжних речовин і необхідних добавок. Це викликає нагальні питання щодо забезпечення підприємств ЦПП необхідною сировиною та енергією, а також охорони довкілля із-за рівня парникових газів і забруднення повітря [36]. Частка природного волокна із деревини у світовій целюлозно-паперовій промисловості становить 92 %, а решта – становлять ВНФ із НДРС [39]. Зменшення навантаження на довкілля можливе за рахунок збільшення рівня використання місцевої НДРС і вторинної волокнистої сировини. З урахуванням того, що підприємства ЦПП галузі майже підійшли до межі використання макулатури у виробництві паперу і картону, особливо у регіонах, де вторинне волокно є основною сировиною, зокрема і в Україні, потреба у целюлозі для виробництва паперу і картону буде зростати. Тому збільшення обсягів виробництва товарної целюлози вимагатиме створення нових потужностей для її виробництва як із деревини, так і з НДРС. Порівняння площ,

які зайняті у світі лісом і сільськогосподарськими рослинами, наведено у табл. 1.1 [40].

Таблиця 1.1 – Площа лісів і площа сільськогосподарських рослин світу [41]

Регіон	Площа лісів, млн. га	Площі рослин сільського господарства, млн. га
Європейський Союз	157	190
Європа	1003	474
Північна Америка	614	479
Південна Америка	823	580
Азія, в тому числі:	574	1663
- Китай	205	553
- Індія	68	180
Африка	627	1157
Океанія	206	440
<b>Світ</b>	<b>3937</b>	<b>4932</b>

Як видно з табл. 1.1, площа сільськогосподарських угідь у всьому світі більша за площу лісів. Крім того, недеревні волокна зазвичай мають вищу щорічну врожайність біомаси з гектара ніж деревина [42]. Загальні світові запаси НДРС становлять 2,527 млрд. т, майже половини з яких становлять стебла злакових культур 1,25 млрд. т, а лідером за обсягом маси недеревних волокон є стебла кукурудзи – 750 млн. т/рік [36].

Україна, як країна з розвиненим сільським господарством, вирощує велику кількість зернових і технічних культур. В результаті їх перероблення щороку утворюються волокнисті відходи, які можна використовувати як сировину для ЦПП. За статистичними даними, щорічний врожай тільки пшениці становить більше 20 млн. т в рік [37] та утворюється до 22 млн. т пшеничної соломи. Використання для потреб ЦПП тільки 20% від цього обсягу дасть можливість виготовити до 3 млн. т волокнистих напівфабрикатів різної

якості, що дозволить збільшити споживання паперу і картону до 100 кг на душу населення України і наблизить за рівня європейського показника [36].

Основним хімічним компонентом картонно-паперової продукції є целюлоза – найпоширеніший органічний полімер на Землі та важливий сировинний ресурс для багатьох промислових процесів, включаючи виробництво паперу і картону, етерів та естерів целюлози, оксидів целюлози і мікрокристалічної целюлози, текстилю і наноцелюлози [43, 44]. Целюлоза, як основний компонент клітинної стінки вищих біологічних об'єктів, становить приблизно половину маси багаторічних та частину маси однорічних рослин, присутній як основний матеріал клітинної стінки у всіх овочах та фруктах, споживаних людиною, а також міститься в деревині листяних та хвойних порід дерев. Целюлоза  $(C_6H_{10}O_5)_n$  є стереорегулярним полісахаридом, що складається з лінійних ланцюгів  $\beta$ -D-глюкопіранози, які ковалентно з'єднані між собою 1–4 глікозидними зв'язками (рис. 1.2) [45].

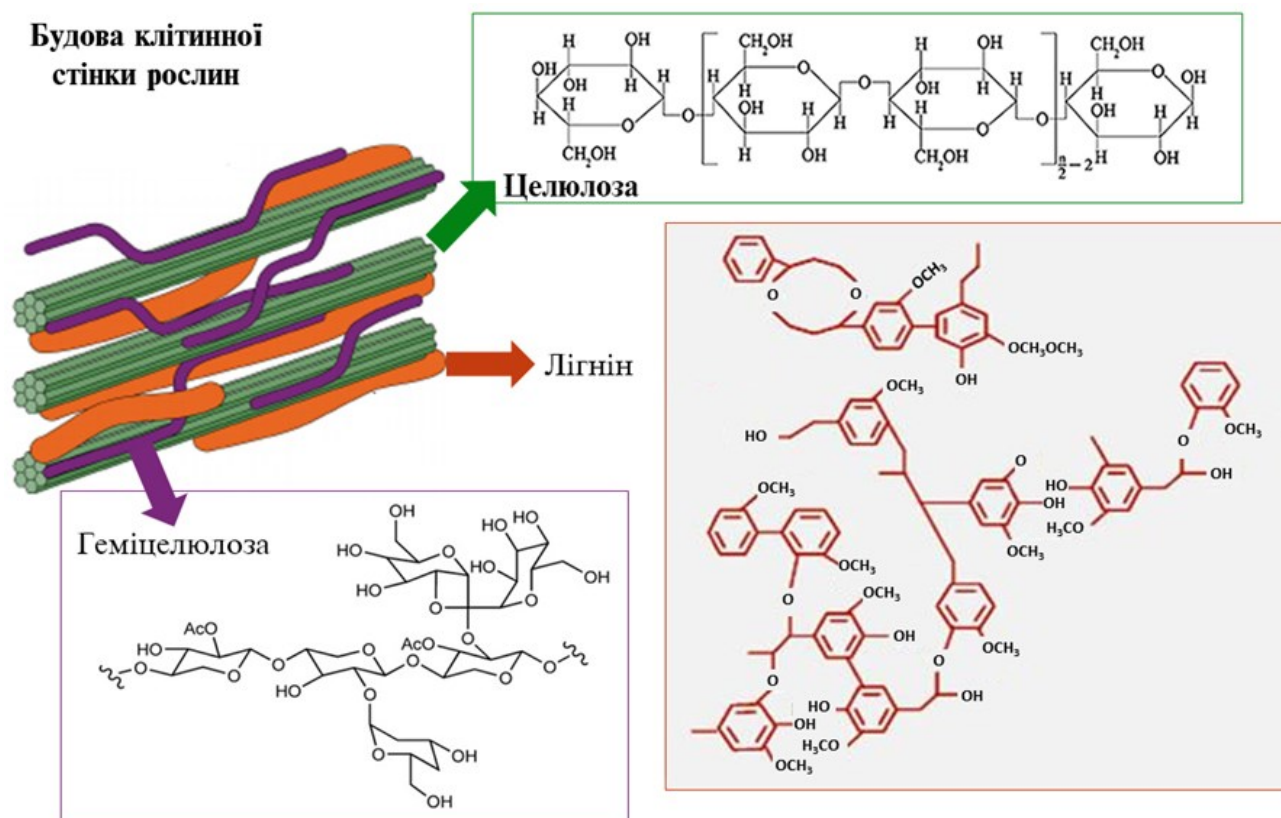


Рисунок 1.2 – Схема основних компонентів лігноцелюлозної біомаси об'єктів [45]

Кожне  $\beta$ -D-глюкопіранозне кільце макромолекули целюлози містить три гідроксильні групи, які визначають хімічні реакції, здатність утворювати внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні водневі зв'язки і властивості целюлози – розчинність, термостійкість і механічні властивості. У процесі біосинтезу внаслідок ферментативної полімеризації мономерів глюкози утворюються ланцюги целюлози, які за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язків утворюють елементарні фібрили, поперечний розмір яких становить 3–5 нм [46]. Ці елементарні фібрили мають кристалічні ділянки, які чергуються з менш організованими аморфними областями. Декілька елементарних фібрил об'єднуються в більші одиниці, які називаються мікрофібрилами, які мають діаметр 20-30 нм і довжину десятки і сотні мікрометрів. Мікрофібрили целюлози в поєднанні з іншими речовинами, такими як лігнін, геміцелюлоза, білки, екстрактивні речовини та мінерали складають основну структурну одиницю рослини клітинних стінок, як схематично показано на рис. 1.3.

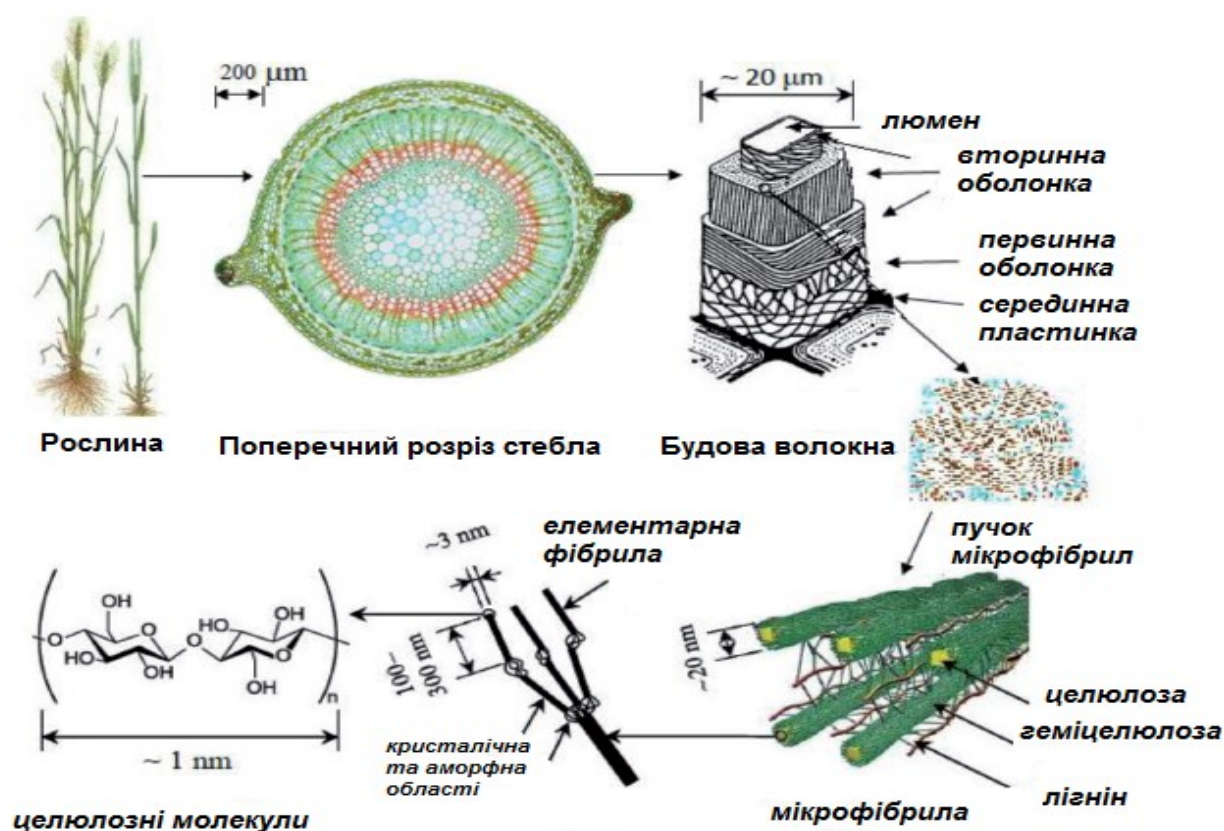


Рисунок 1.3 – Ієрархічна організація макромолекул целюлози в елементарних фібрилах і мікрофібрилах клітинної стінки рослин [46]

Основними споживачами целюлози у світовій практиці є підприємства ЦПП та хімічної промисловості для виробництва похідних целюлози – естерів та естерів целюлози. Останнім часом целюлоза розглядається як джерело сировини для екстракції з неї наноцелюлози. Основними джерелами сировини для одержання целюлози і наноцелюлози є деревина хвойних і листяних порід та недеревна рослинна сировина. Використання деревини для виробництва наноцелюлози обумовлено її відмінним фізико-хімічним властивостям та широкому спектру застосувань в тих країнах, які мають достатню кількість лісових ресурсів. При цьому для екстракції наноцелюлози, як правило, використовують сульфатну та сульфітну целюлозу [47, 48], отриману із деревини. Однак, країни, що не мають ресурсів деревини, для задовільнення попиту на продукцію ЦПП як альтернативну сировину використовують НДРС.

До НДРС відносяться злакові і технічні сільськогосподарські культури, однорічні і багаторічні рослини, які щорічно відновлюються у великій кількості та мають низьку вартості. Традиційні сільськогосподарські рослини дають великий об'єм біомаси завдяки коротким циклам росту з покращеним землекористуванням, одночасно компенсують екологічні проблеми, пов'язані з їх поточним використанням [49]. Хімічний склад основних компонентів різних представників НДРС наведено у табл. 1.2. Із наведених у таблиці 1.2 даних видно, що НДРС містять менше лігніну і більше геміцелюлози, ніж деревина хвойних і листяних порід, що покращує ефективність фібриляції пучків целюлози до нанорозмірних частинок. Головними перевагами такої рослинної сировини є їх щорічне відновлення і менші енергетичні витрати під час їх перероблення на целюлозу [50]. Використання НДРС для одержання целюлози і НЦ дасть можливість зберігати дефіцитну деревину і раціонально використовувати сільськогосподарські відходи.

Целюлоза для хімічного перероблення, зокрема для екстракції з неї наноцелюлози, має містити мінімальний залишковий вміст лігніну і мінеральних речовин [51].

Таблиця 1.2 – Хімічний склад рослинної сировини, % від маси [41]

Сировина	Целю- лоза	Лігнін	Розчинність у		Смоли, жири, воски	Пенто- зани	Золь- ність
			воді	NaOH			
Бавовник	36,7	22,5	7,5	18,3	3,9	19,2	4,6
Кенаф	52,4	15,9	8,9	26,1	2,21	25,5	3,3
Кукурудза	42,6	17,9	10,1	18,7	3,0	25,7	3,9
Льон	59,6	10,9	4,1	13,6	4,76	16,8	2,4
Пшенична солома	44,3	16,5	10,1	38,4	5,2	26,7	6,6
Житня солома	45,2	19,3	9,9	36,9	5,8	26,2	4,6
Рисова солома	40,8	12,2	12,7	48,2	5,9	23,4	17,2
Очерет	41,8	21,0	7,2	18,3	1,2	22,7	4,4
Береза	44,7	19,4	2,2	11,2	1,8	28,0	0,5
Сосна	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	10,4	0,2

Це досягається в результаті проведення, як правило, декількох стадій термохімічних обробок рослинної сировини, зокрема лужної екстракції та вибілювання. Так, наприклад, в результаті проведення лужної обробки п'яти різних джерел лігноцелюлозної біомаси (сизаль, капок, лист ананаса та койра) 2% розчином NaOH за температури 120 °C впродовж 1 години та подальшої їх делігніфікації розчином 1 % хлориту натрію за 70 °C протягом 1 год отримано целюлоза із залишковим вмісту лігніну менше 1% [52]. Автори статті [53] після лужної екстракції листя рослини *Mengkuang* 4% розчином NaOH за температури 125 °C впродовж 2 годин і проведення процесу вибілювання маси розчином 1.7 w/v% NaClO<sub>2</sub> за температури 125 °C впродовж 4 годин отримали целюлозу із залишковим вмістом лігніну 0,8%, яка придатна для екстракції наноцелюлози [53].



В результаті обробки висушеного порошкоподібного черешка олійної пальми 2% розчином гідроксиду натрію протягом 3 год. і відбілювання 4%-ним розчином гіпохлориту натрію протягом 8 годин за 80 °С отримано целюлозу із залишковим вмістом 1%, яку використовували для екстракції НЦ [54].

У світовій практиці ЦПП найбільш поширеним залишається сульфатний спосіб делігніфікації рослинної сировини, частка якого становить 93% целюлози, що виробляється у світі [36]. Сульфатний спосіб разом з натронним належать до лужних методів одержання целюлози, до основних переваг яких відносяться їх можливість переробляти різні види рослинної сировини та високі фізико-механічні властивості отриманої целюлози. При цьому до недоліків лужних методів делігніфікації рослинної сировини відносять наявність шкідливих сірковмісних речовини, що забруднюють довкілля. Тому останні десятиріччя розробляються способи делігніфікації з використанням органічних розчинників. Так, наприклад, мурашина або оцтова кислоти є хорошим розчинником лігніну в процесах варіння целюлози за атмосферного тиску, а додавання пероксиду водню робить процес делігніфікації ще більш ефективним. Такий варильний розчин не викликає проблем із сполуками кремнію, яких багато у НДРС, оскільки процес відбувається у кислому середовищі.

В сучасних дослідженнях як сировина для виробництва наноцелюлози розглядається також інші джерела целюлози, наприклад, водорості та гриби, оболонники, різні тверді целюлозовмісні відходи (залишки женьшеню і чайних пакетів) [55], макулатура [56]. Водорості та гриби завдяки їхньому швидкому росту і значній кількості целюлози (до 60%) та інших полісахаридів (альгінати та агар) є привабливими для отримання наноцелюлози. Водорості (зелені, сірі, червоні, жовто-зелені тощо) виробляють целюлозні мікрофібрили всередині клітинної стінки. Целюлоза з грибів має унікальні властивості, такі як висока міцність і здатність до формування гелів, що робить її придатною для використання у виробництві композитних матеріалів і упаковки [31]. Джерелами целюлозовмісного матеріалу є також оболонники – родина

морських тварини, які мають мантию, що складається з мікрофібрил целюлози і вбудована в білкову матрицю. Бактерії виділяють целюлозні мікрофібрили, утворюючи густий гель [57].

Макулатура також має великий обсяг малоцінної сировини, яка в основному складається з целюлози та залишків лігніну, геміцелюлози та інших домішок. В даний час велика частина цих відходів або спалюється, або закопується в ґрунт, але може розглядатися як джерело целюлози [55].

Таким чином, не зважаючи на те, що деревина хвойний і листяних порід залишається домінуючою сировиною у виробництві целюлози, перспективним волокнистим джерелом для виробництва целюлози і nanoцелюлози є НДРС [43, 44, 49].

## **1.2 Аналіз сучасних методів отримання різних видів nanoцелюлози із рослинної сировини**

Останнім часом спостерігається значне зростання наукових досліджень у галузі наноматеріалів і нанотехнологій, що призводить до нових наукових результатів і модернізації існуючих промислових технологій. При цьому спостерігається зростаючий інтерес до розробки нових біорозкладних матеріалів із рослинної сировини, зокрема nanoцелюлози, яка здатна замінити полімери, що виготовлені з вичерпних природних ресурсів (нафти, газу, вугілля) і завдають непоправної шкоди довкіллю за рахунок тривалого періоду їх біорозкладання [36]. Nanoцеллюлоза має кращі механічні властивості у порівнянні із целюлозою і такі унікальні властивості, як: висока еластичність, висока питома поверхня, оптична прозорість, низьке теплове розширення [28, 30]. Nanoцеллюлоза має здатність до біологічного розкладання і біосумісність, легкість і низьку вартість виробництва у порівнянні із синтетичними полімерами [58].

Термін «nanoцеллюлоза» використовується як загальний для різних типів нанорозмірних целюлозних частинок [59]. Відома наявність різних синонімів, що використовуються для визначення nanoцелюлози або целюлозних

наноматеріалів [60, 61]. Стандартні терміни та їх визначення для целюлозних наноматеріалів визначено в стандартах Технічною асоціацією ЦПІ (TAPPI) [62] та ISO/TS 20477:2023 [63] на основі розмірів наночастинок (рис. 1.4).

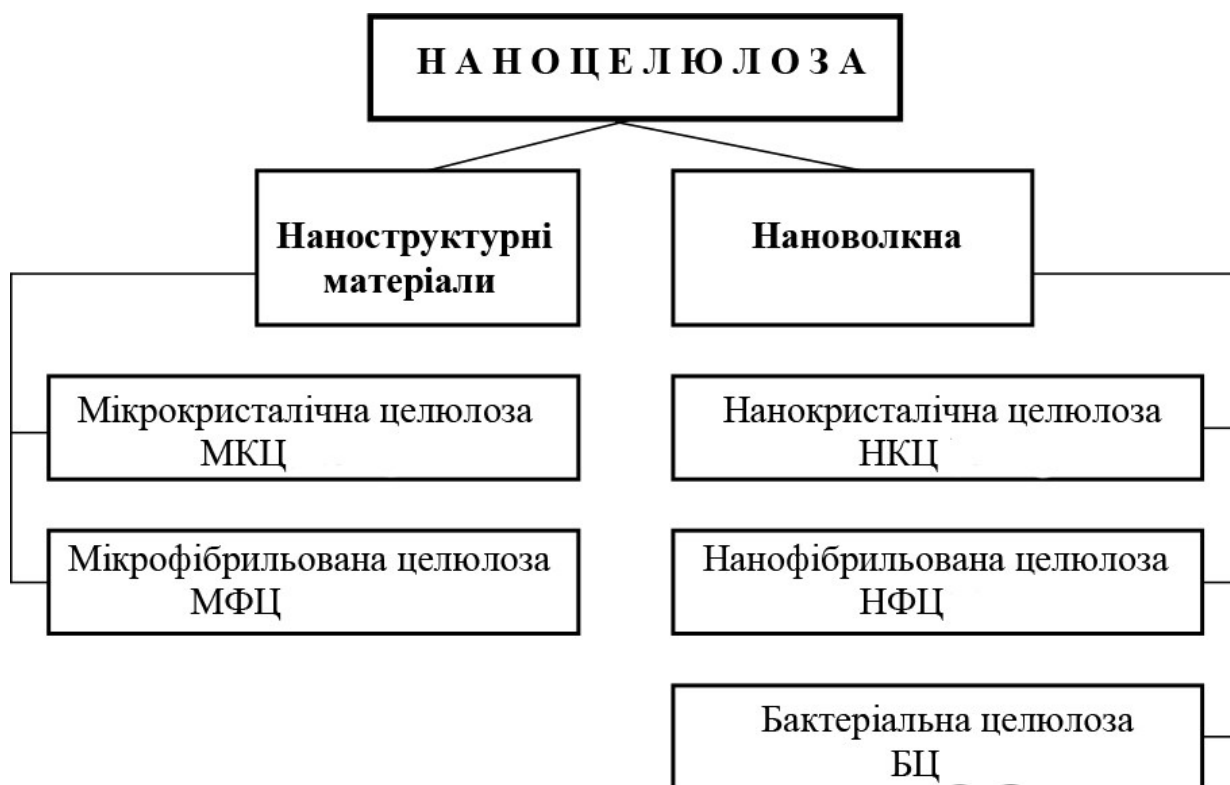


Рисунок 1.4 – Стандартні терміни для целюлозних наноматеріалів [62]

В залежності від вихідної рослинної сировини, методу і технологічних параметрів одержання отримують наночастинки целюлози з різними властивостями, а наноцелюлозу поділяють на три види [62]: нанокристалічна целюлоза (НКЦ), нанофібрильована целюлоза (НФЦ) і бактеріальна наноцелюлоза (БНЦ). Целюлоза нанокристалічна на 70-95 % складається з жорстких кристалічних нанострижнів, з яких можна отримати міцні прозорі плівки для різних застосувань. На відміну від НКЦ, плівки нанофібрильованої целюлози складається з кристалічних та аморфних ділянок, є гнучкішими, зокрема через більш високе відношення довжини до діаметру волокон.

Типові джерела вихідної целюлозовмісної сировини, методи одержання і розміри частинок наноцелюлози наведено у табл. 1.3. Порівняння

характеристик наноцелюлози з іншими матеріалам показує, що вона не поступається кевлару та сталевим волокнам (табл. 1.4).

Таблиця 1.3 – Види наноцелюлози та їх розміри [61]

Вид НЦ	Синоніми	Типові джерела	Формування та середній розмір
Нановібро- рильована целюлоза (НФЦ)	мікрофібриль ована целюлоза (МФЦ), нановібрили, мікрофібрили	деревина, цукровий буряк, бульба картоплі, коноплі, льон	розшарування деревної маси механічними методами до та/або після хімічної або ферментативної обробки діаметр: 5–60 нм довжина: кілька мкм
Нанокри- сталічна целюлоза (НКЦ)	нанокристали целюлози, кристаліти, голкоподібні мікронкрисали целюлози	деревина, бавовна, коноплі, льон, пшенична солома, рамі, туніцин, целюлоза від водоростей і бактерій	кислотний гідроліз целюлози з багатьох джерел діаметр: 5–70 нм довжина: 100–250 нм (з рослинних целюлоз); від 100 нм до кількох мкм (оболонники, водорості, бактерії)
Бакте- ріальна наноце- люлоза (БНЦ)	бактеріальна целюлоза, мікробна целюлоза, біоцелюлоза	бактеріальний синтез низькомолекуляр- них цукрів і спиртів	діаметр: 20–100 нм; різні види мереж, що переплітаються з утворенням стійких структур

Як видно із даних табл. 1.4, наноцелюлоза майже у 2 рази міцніше і в 5 разів легше сталі, у 2 рази міцніше кевлару і при цьому є біорозкладаним, стабільним, гнучким, прозорим, антимікробним матеріалом з чудовими механічними і захисними властивостями [36]. Для екстракції наноцелюлози із

целюлозовмісної сировини використовується різні методи, які включають механічну, хімічну та біологічну обробку.

Таблиця 1.4 – Властивості целюлозних та інших інноваційних матеріалів [36]

Матеріал	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розтяг, ГПа	Модуль пружності, ГПа
Наноцелюлоза	1.6	7.5–7.7	110–220
Кевлар	1.4	3.5	124–130
Вуглецеві волокна	1.8	1.5–5.5	150–500
Сталеве волокно	7.8	4.1	210
Вуглецеві нанотрубки	-	11–63	270–950
Вовна	1.3	0.5-3.15	2.3-5

Технологічні параметри кожного із цих методів одержання наноцелюлози залежать від типу вихідного целюлозовмісного матеріалу, попередніх етапів його обробки та властивостей кінцевої продукції.

У відповідності з цим, отримання наноцелюлози НКЦ та НФЦ в узагальненому розгляді слід вважати таким, коли крім головних факторів – кислотного гідролізу та механічного процесу, застосовується попередня та кінцева обробка.

**Кислотний гідроліз** є найбільш доступним і добре вивченим методом отримання кристалічної наноцелюлози (НКЦ). У цьому методі для розчинення аморфної целюлозної області використовуються різні сильні кислоти, такі як сірчана кислота та соляна кислота. Однак інші сильні кислоти також рекомендуються для кислотного гідролізу, такі як бромистоводнева кислота, фосфорна кислота і азотна кислота. Перевагою сірчаної кислоти є естерифікація поверхні целюлози та імплантації аніонного сульфатного ефіру; цей негативний аніонний заряд допомагає у розчинності НКЦ у воді. Крім того, іони гідронію розривають глікозидний зв'язок шляхом гідролітичного розщеплення в аморфній області.

**Попередня обробка** здійснюється, здебільшого за використання одного з трьох процесів: ферментативного, за допомогою іонних рідин та ТЕМПО окислення. У попередній обробці целюлози ферментативний процес модифікує та розкладає геміцелюлозу та лігнін шляхом селективного гідролізу, одночасно захищаючи целюлозу. Целюлоза складається з різних органічних молекул; отже, ферменти використовуються для ферментативного розкладання целюлози. Ферментативний процес може перетворювати целюлозу в моносахариди за допомогою групи ферментів целюлози. Як правило виділяють три типи ферментів: Ендоглюканази, Целюлобіогідролази, Екзоглюканази. Попередня ферментативна або хімічна обробка целюлози зменшує витрати енергії на виробництво наноцелюлози, але, як правило, займає багато часу і має велику собівартість. Тому найбільш розповсюдженим методом екстракції наноцелюлози з целюлозовмісних матеріалів є використання хімічних методів обробки, зокрема кислотного гідролізу із застосуванням мінеральних та органічних кислоти, глибоких евтектичних розчинників та окиснювачів (фталімід-N-оксильний радикал (PINO) і 2,2,6,6-тетраметил-піперидин-1-оксил (ТЕМПО) [64]. Як правило, в результаті хімічної обробки целюлози одержують так звану целюлозу нанокристалічну (CNC).

Кінцева обробка має на меті видалення розчинника, нейтралізація, промивання, очищення, фільтрація, центрифугування, обробка ультразвуком, діаліз, фракціонування, модифікація поверхні, стабілізація та сушіння (ліофільна сушка, сушіння розпиленням) [34].

Для гасіння реакції використовується деіонізована вода. Ця суміш потім піддається ряду етапів розділення (центрифугування або фільтрування) і промивання щоб видалити залишки кислоти або нейтралізованої солі. Для видалення більш великих агрегатів із кінцевих наночастинок целюлози можна використовувати етап остаточного поділу або відцентровій фільтрації. Ультразвукова обробка може бути використана для полегшення дисперсії кристалів целюлози в суспензії [65, 66].

**Механічний процес** не передбачає жодних хімічних добавок. Для синтезу nanoцелюлози доступні різні механічні методи. Механічні методи вимагають механічної та електричної енергії, що впливає на вихід продукції та морфологію nanoцелюлози; отже, дослідники зосереджуються на нових механічних методах і модифікації сучасних методів [67], що наведено нижче.

**Мікрошліфування** є важкий механічний процес за допомогою шліфувального круга. У цьому процесі целюлозний матеріал пропускають через нерухому та обертову поверхню. Цей процес створює силу зсуву, щоб порушити структуру целюлози та молекулярні зв'язки та форму nanoцелюлозні волокна [68-70].

**Кульове подрібнення** – це процес механічного подрібнення, який призводить до зменшення розміру матеріалу. У цьому процесі порожнистий циліндр заповнюється керамічними або металевими кульками, які обертаються. Це обертання породжує тертя; отже, целюлозний матеріал фрагментується через сильне механічне зіткнення [71, 72]. Цей метод використовується для попередньої обробки вихідної целюлози, але збереження однорідності розмірів наночастинок є проблемою цього методу.

**Кріодроблення** – це охолодження целюлозного матеріалу з подальшим перетворенням його на менший розмір. Целюлозний матеріал поглинає воду у внутрішніх порах. Водно-целюлозний матеріал кристалізується в рідкому азоті і подрібнюється вручну за допомогою ступки [73]. Механічна сила, прикладена до кристалічної водної целюлози, перетворює целюлозу в nanoцелюлозу.

**Метод гомогенізації під високим тиском** передбачає прокачування розчину целюлози через клапан з невеликим зазором. Ця механічна сила зменшує целюлозні волокна до нанорозміру шляхом роздавлювання, зсуву та сили кавітації [73-75].

**Ультразвук високої інтенсивності** (УЗВІ) лежить між 20 і 100 кГц, потужність 10-1000 Вт/см<sup>2</sup>. Ультразвукова обробка викликає розширення та стиснення в обробленій рідинній системі, що призводить до кавітації бульбашок [76]. Основні параметри при застосуванні УЗВІ: розмір волокна,

потужність обробки ультразвуком, відстань до зонда та температура [77]. В окремих роботах відмічається збільшення виходу целюлози після з'єднання УЗВІ з окисленням ТЕМПО [78]. Обробка УЗВІ підвищує кристалічність.

*Механізм мікрофлюїдизації* передбачає використання мікроканалів в камері взаємодії для отримання нанорозмірних частинок целюлози під дією високого тиску, що створюється насосом інтенсифікатора [79, 80].

*Біологічні методи* одержання наноцелюлози розглядаються як альтернатива механічним і хімічним методам екстракції наноцелюлози. Вони застосовують бактерії та ферменти, за допомогою яких виробляється так звана бактеріальна целюлоза. Зокрема, бактерії виробляють бактеріальну целюлозу для свого захисту від УФ випромінювання, агресивного хімічного середовища та дії кисню. Ферменти діють на компоненти рослинної сировини, розкладають лігнін, пектин та інші речовини рослин для досягнення цілей екстракції целюлози та одержання наноцелюлози із рослинної сировини.

Для одержання наноцелюлози зазвичай використовується целюлозу із деревини. Враховуючи світову тенденцію зменшення лісових ресурсів та збереження їх запасів, зараз інтенсивно проводяться дослідження з отримання наноцелюлози із різних представників недеревної рослинної сировини.

### **1.3 Використання наноцелюлози в композиції паперу та картону**

Унікальні характеристики наноцелюлози викликали надзвичайно великий інтерес в науковій спільноті та підштовхнули до розробки її практичних застосувань. За даними [81, 82], в наш час найбільш широкі промислові застосування НЦ із НДРС спостерігаються у виробництві паперу, картону, пакування – 36% ринку; композитів – 25% та фільтрів – 19%. Головними сферами наукових досліджень застосуванню НЦ із НДРС є визначення фундаментальних характеристик НЦ – 36%, використання НЦ в композиції пластикових нанокомпозитів – 19% і біонанокомпозитів – 9%, біомедичних продуктів – 8% та електронних пристроїв – 6% [83, 84].



Використання nanoцелюлози в процесі виробництва паперу і картону сприяє покращенню показників їх якості та є потенційним рішенням багатьох проблем виробництва картонно-паперової продукції. На даний час опубліковано багато успішних результатів щодо різних застосувань НЦ у виробництві паперу та картону, включаючи кілька оглядових статей і розділів книг, які аналізують її потенційне використання [85-93]. Серед різних таких застосувань у виробництві паперу слід виділити так зване «сухе» застосування, тобто обробка поверхні вже виготовлено паперу, та «мокре» – введення НЦ у композицію паперової маси. Серед перших переважають зміцнювальні добавки [93] та покривні агенти [86]; серед других – добавки в якості допоміжного зміцнення у вологому стані [94, 95], як утримуючої добавки [96, 97], для видалення флексографічних чорнил [98, 99], для реставрації книг [100], як засіб для боротьби з ворсинками [101, 102] або як засіб для надання спеціальних властивостей паперу, таких як: антимікробні [103], електричні [104] та пожежобезпечні властивості [105]. Однак через високу собівартість виробництва НЦ вони ще не набули широкого застосування в промислових масштабах.

Поліпшення міцності на розрив, індексу розриву та внутрішньої когезії паперу з НЦ зумовлено великою кількістю гідроксильних груп, присутніх на її поверхні, що збільшує водневий зв'язок з волокнами целюлози. Таким чином, коли метою є підвищення механічних властивостей паперових виробів, зазвичай використовується введення НЦ у волокнисту масу. Однак, висока здатність НЦ до утворення водневих зв'язків збільшує споживання енергії для ефективної дисперсії НЦ у масі і зменшує білість паперу.

Додавання НЦ на поверхню паперу і картону усуває деякі вищевказані проблеми [106], але виникають проблеми, пов'язані із забезпеченням додаткового обладнання для нанесення НЦ на папір чи картон [107] та однорідного розподілу НЦ на їх поверхні [108, 109]. Крім того, виникають і додаткові недоліки, пов'язані з їх високою здатністю НЦ до набухання, що впливає на пористість і бар'єрні властивості картонно-паперової продукції.

Наявність НЦ на поверхні паперу зменшує пористість, що збільшує час дренажу та зниження продуктивності папероробної машини. Застосування НФЦ додатково може збільшувати ступінь млива волокнистої маси через меншу пористість мокрого полотна [110]. З іншого боку, низька пористість поверхні покращує бар'єрні властивості, що є важливою характеристикою для пакувальних видів паперу [111].

Важливо також зауважити, що час дренажу також сильно залежить від інших умов виробництва, таких як рН, концентрації мінеральних речовин і типу ХДР [112]. За низького рН карбоксильні групи ТЕМПО-окисленого НФЦ протонуються, що зменшує сили відштовхування між ними та зменшує здатність утримувати воду, тим самим покращуючи дренаж. Внесок концентрації мінеральних речовин є більш складним: мінімальна швидкість дренажу була знайдена за концентрації солі 0,01 М. За меншої концентрації солі, збільшується набряк НЦ і волокон за рахунок зміни осмотичного тиску. Крім того, електростатичні сили зменшуються з більшою концентрацією солі, що впливає на флокуляцію [112]. Також, під час формування паперового полотна незалежно від природи рослинної сировини, целюлозні волокна здебільшого орієнтовані вздовж його. У цьому контексті краща орієнтація НФЦ або НКЦ може призвести до більшого приросту механічних властивості, а також до кращої дисперсії окремих наночастинок [112]. Один з найпоширеніших методів орієнтації висококонцентрованих водних гелів НФЦ – це вологе розтягування [113]. Цей процес може використовувати для покриття паперу, оскільки він створює високу орієнтацію в площині, досягаючи параметрів кореляції порядку 0,6-0,8 (0 – випадкова орієнтація, а 1 – ідеальне вирівнювання).

Нижче наведено приклади використання НЦ у виробництві різних видів картонно-паперової продукції. Велика кількість публікацій присвячена результатам досліджень використання НЦ у композиції паперового і картонного пакування харчових продуктів, що може забезпечити широку функціональність пакетів, здатних до біологічного розкладу і контролю

мікробної популяції в їжу, вивільнення або захоплення специфічних речовин [29, 114, 115]. Використання НЦ у виробництві такої продукції сприятиме її екологічності, покращенню механічних властивостей і здатності до повторної переробки, зменшенню обсягів витрат целюлози (особливо в країнах з обмеженими запасами лісів) [116-118].

Відомі спроби застосувати НЦ та деякі спеціальні добавки для надання зразкам паперу вологостійкості і бактерицидності [119]. При цьому отриману композитну суспензію із бджолиного воску, наночастинки срібла і НКЦ використовували для покриття паперу для отримання багатофункціонального продукту з антибактеріальними та водонепроникними властивостями, а при додатковому додаванні нанодротів (AgNW) і гідрофобної неорганічної кераміки досягалося ефективне екранування від електромагнітних хвиль [120].

Для отримання водостійкого паперу також використовувати лігнін з додаванням НФЦ [121]. Результати показали, що оптимальний 10%-ний вміст лігніну може створити плівку з майже вдвічі більшою міцністю, порівняно з плівкою НФЦ без лігніну, надавши їй властивості водонепроникнення та кращої антиоксидантної активності, УФ-екранування та пропускання видимого світла. Це може створити нові можливості для сфери «зелених нанокompозитних матеріалів» та застосування для пакування харчових продуктів, очищення води та у біомедичних програмах.

Є спроби використання НЦ, в особливості з НДРС, у харчовій промисловості для інгібування (захисту) продуктів від росту бактерій і грибів, а також ферментів, які викликають перезрівання овочів та фруктів під час тривалого їх зберігання [122, 123]. Добавка біополімерів, зокрема НЦ, може подолати цю проблему.

Молекулярна структура НЦ містить велику кількість активних гідроксильних груп, які можуть вступати в реакцію з іншими речовинами і надати паперу властивостей гідрофобності та ліпофільності [124]. Це важливо для паперу, який може ефективно поглинати надлишки жиру у продуктах харчування.

В роботі [125] показана можливість використання НЦ у композиції антибактеріального паперу. НКЦ готували із жомової м'якоті, а антибактеріальний хітозан використовувався як агент для покриття поверхні антибактеріального паперу. Поєднання НЦ з оксидом цинку з додаванням у волокнисту масу сприяло покращенню показників повітропроникності і механічних властивостей антибактеріального паперу [125, 126].

НФЦ є перспективним зв'язуючим компонентом у композиції електроізоляційного паперу. Автори робіт [127, 128] з використанням НЦ із електроізоляційної крафт-целюлози і протилежно заряджених поліелектролітів отримали папір високої міцності і щільності, в той час як діелектрична проникність його в маслі корелює з таким же показником сухого паперу аналогічної щільності [129].

В роботі [130] досліджувався вплив НЦ чотирьох типів немодифікованих і модифікованих НКЦ та НФЦ на показники якості ізоляційного паперу. Результати показали, що НФЦ може значно підвищити міцності ізоляційного паперу на розрив та покращити електричну міцність на змінному та постійному струмі [130].

Наноцелюлозні композити можна використовувати в електронній техніці, особливо в гнучкій електроніці. Наприклад, заміна скла на наноцелюлозні плівки може бути особливо корисною завдяки як екологічності, так і властивостям наноцелюлози [131]. Наноцелюлоза сама по собі не є електропровідною, але вона підходить як підкладка для електроніки, оскільки має багато бажаних якостей порівняно із традиційними підкладками – металевою фольгою, пластиком або склом. На додаток до легкої ваги та можливості відновлення, архітектура наноцелюлози має хорошу спорідненість з різними активними матеріалами, такими як наночастинки золота та срібла або оксиди металів [132].

Використанню НЦ в нетканому матеріалі (папері-основі) для шпалер присвячено мало публікацій, серед яких все ж варто виділити огляд [133], в якому можливості НФЦ оцінено шляхом детальної характеристики кількох

покритих НФЦ тканих і нетканих матеріалів. Суспензії НФЦ із вибіленої крафт-целюлози бамбука і листяної деревини наносили на різні ткани та неткані матеріали. Встановлено, що покриття НФЦ, отримані з листяної деревини, показали більший опір повітропроникності, ніж покриття, отримані з бамбука, що могло бути наслідком більш рівномірних і тонких мереж, утворених коротшими НФЦ, отриманими з листяної деревини. Властивості збереження тепла також покращено після покриття НФЦ тканих і нетканих матеріалів. НФЦ можуть покривати та заповнювати більші пори в матеріалах підкладки, але не мікропори. Відповідна частина повітряного шару, захоплена мікропорами, забезпечувала збереження тепла.

Наведений перелік сфер використання НЦ як композиційного елементу в целюлозних матеріалах показав, що використання НЦ може надати цілий ряд переваг композиційним виробам. Тому подальші наукові дослідження щодо процесу виробництва та застосування НЦ у виробництві паперу і картону є важливою науково-практичною задачею.

#### **1.4 Вибір напрямку досліджень**

У світовій ЦПП основною сировиною для отримання целюлози, придатної для подальшого хімічного перероблення, є деревина і бавовна. Запаси деревини щороку зменшуються і довго відновлюються, а існуюча конкуренція між галузями промисловості (целюлозно-паперовою, будівельною, меблевою, вугільною) не сприяє забезпеченню зростаючих потреб у сировині підприємств вищевказаних галузей. Дефіцит рослинної сировини особливо характерний для країн, які мають обмежені запаси вільної деревини або практично відсутні запаси бавовни, що характерно для України. Тому розробка нових технологій отримання целюлози для подальшого хімічного перероблення з вітчизняної НДРС, залишається важливою науково-практичною задачею.

На основі проведеного аналізу літературних даних можна зробити висновок про те, що НДРС близька за хімічним складом до деревини листяних порід і за приблизно однакового вмісту вуглеводів в них міститься значно

менше лігніну, але значно більше мінеральних речовин, ніж у деревині. Це апріорі свідчить про можливість її використання в процесах одержання целюлози з меншими витратами хімічних реагентів, що дозволить раціонально використовувати стебла зернових і технічних рослин та зберігати дефіцитну, більш дорогу деревину. При цьому, окремі представники НДРС, зокрема волокна конопель, мають більший вміст целюлози і менший вміст лігніну ніж у деревині хвойних і листяних порід, що робить їх привабливим як сировина для одержання целюлози для хімічного перероблення.

Використання екологічно безпечних органосольвентних методів делігніфікації рослинної сировини для одержання целюлози із вітчизняної НДРС сприятиме вирішенню екологічних проблем і дозволить виключити із композиції масових видів паперу і картону імпорту більш дорогу целюлозу.

На жаль, в літературі практично відсутні дані щодо технологічних параметрів одержання целюлози для хімічного перероблення, зокрема для екстракції наноцелюлози, із інших представників вітчизняної НДРС – пожнивних решток кукурудзи, стебел очерету і соняшника, волокон конопель. Відсутні також дані щодо впливу морфологічної будови і хімічного складу цієї рослинної сировини на показники якості целюлози і наноцелюлози.

З урахуванням суттєвого збільшення в останні десятиріччя обсягів виробництва наноцелюлози і кількості публікації результатів досліджень способів одержання із різної рослинної сировини наноцелюлози та розширення сфер її використання в різних галузях промисловості (ЦПП, хімічній, цементній, харчовій, фармацевтичній, у медицині, електроніці, охороні довкілля, в композиції нових видів матеріалів), актуальним залишається продовження пошуку нових джерел рослинної сировини для одержання целюлози і наноцелюлози.

Наявні в літературі дані щодо використання наноцелюлози в процесі виробництва паперу і картону свідчать про покращення показників їх якості та є зменшення навантаження на довкілля за рахунок зменшення частки хімічних допоміжних речовин, що застосовуються у виробництві картонно-паперової

продукції. При цьому потрібно відзначити відсутність даних щодо технологічних параметрів процесів одержання наноцелюлози ще з багатьох представників рослинної сировини.

Незважаючи на велику дослідницьку роботу, проведену світовою науковою спільнотою, необхідні ще широкі дослідження з отримання оптимальних значень технологічних параметрів процесів одержання целюлози і наноцелюлози із різних представників рослинної сировини і даних щодо впливу витрат одержаної наноцелюлози із НДРС на показники якості різних видів паперу і картону. Таким чином можна зробити висновок про необхідність проведення подальших досліджень з розробки нових технологій отримання з вітчизняної недеревної рослинної сировини целюлози, придатної для екстракції з неї наноцелюлози та використання наноцелюлози в композиції масових видів паперу і картону.

### **Висновки до розділу 1**

1. Показано, що для країн, які не мають достатніх вільних запасів деревних ресурсів, альтернативним джерелом волокна для одержання целюлози, придатної для хімічного перероблення, зокрема екстракції з неї наноцелюлози, є недеревна рослинна сировина. Площа сільськогосподарських угідь у всьому світі та в Україні більша за площу лісів, а НДРС зазвичай мають вищу щорічну врожайність біомаси з гектара ніж деревина, що свідчить про великий потенціал її як сировини для одержання целюлози.

2. Встановлено, що хімічний склад представників вітчизняної НДРС близький до хімічного складу листяних порід деревини, що апріорі свідчить про можливість використання НДРС як сировину для отримання целюлози і наноцелюлози для розширення сировинної бази підприємств целюлозно-паперової і хімічної промисловості і збереження лісових насаджень.

3. Встановлено, що целюлоза для хімічного перероблення, зокрема для екстракції з неї наноцелюлози, має містити мінімальний вміст лігніну і мінеральних речовин, що досягається в результаті проведення, як правило,

декількох стадій термохімічних обробок рослинної сировини, зокрема лужної екстракції та делігніфікації (вибілювання) рослинної сировини.

4. Показано, що делігніфікація рослинної сировини органосольвентними методами сприяє одержанню целюлози, придатної для хімічного перероблення, з мінімальним впливом на навколишнє середовище.

5. Показано, що наноцеллюлоза має здатність до біологічного розкладання, низьку вартість виробництва у порівнянні із синтетичними полімерами, та кращі механічні властивості у порівнянні із целюлозою і такі унікальні властивості, як: високі значення щільності, міцності на розтяг, модуля пружності і термостійкості; здатність утворювати плівки, що може бути використано як зміцнююча добавка у виробництві паперу і картону.

6. Доведено, що серед механічних, хімічних та біологічних методів екстракції наноцеллюлози із целюлозовмісної сировини, з урахуванням типу вихідного матеріалу, етапів її попередньої обробки та властивостей кінцевої наноцеллюлози, процеси кислотного гідролізу та окиснення набули найбільшого застосування у світовій практиці виробництва наноцеллюлози.

7. Наведено перелік сфер використання НЦ, як складової композиційних целюлозовмісних матеріалах. Показано, що використання НЦ у композиції різних видів картонно-паперової продукції покращує її споживчі характеристики і тому подальші наукові дослідження технологій одержання та застосування НЦ у виробництві паперу і картону є важливою науково-практичною задачею.



## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### **2.1 Характеристика вихідної рослинної сировини, що досліджувалася в роботі**

Україна має розвинене сільське господарство і щорічно збирає велику кількість зернових та технічних культур, з яких в результаті їх перероблення можна отримувати волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) різного призначення. Фахівцями визнано придатними для отримання ВНФ різні представники НДРС, зокрема солома злакових культур, стебла очерету і кукурудзи, олійних та інших технічних культур, соняшник, ріпак, кенаф, волокно та костриця льону і конопель [134-136].

На кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського впродовж останніх десятиліть досліджується використання різних представників НДРС: пшеничної соломи, канарника очеретяного, кенафу, конопель, льону, кукурудзи, рапсу, сорго цукрового, сої, міскантусу та інших нових рослин, що починають культивуватися, для одержання з них ВНФ із різними показниками якості для використання у композиції картонно-паперової продукції [137], етерів та естерів целюлози, мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози і наноцелюлози [30]. При цьому є ще низка вітчизняної НДРС і одержаної з неї целюлози та наноцелюлози, яку ще не досліджено як матеріал виготовлення масових видів паперу і картону, і для якого також не визначено параметри технологічних процесів. До таких видів вітчизняної НДРС відносяться пожнивні рештки кукурудзи (ПРК), стебла соняшника, стебла очерету, волокна конопель, які були об'єктом дослідження в дисертаційній роботі.

**Кукурудза звичайна** (*Zea mays*) відноситься до одних із найбільших за обсягами вирощування сільськогосподарських культур у світі із щорічними запасами близько 750 млн. т на рік [138], стебла з якої можна розглядати як джерело волокнистої сировини. Урожайність стебел кукурудзи становить

порядку 7,4 т/га, а щорічний обсяг зеленої маси стебел кукурудзи, який можна переробити на целюлозу, в останні п'ять роки в Україні становить приблизно 20 млн. тон [139]. **Пожнивні рештки кукурудзи (ПРК)** із стебел рослини, які утворюються під час збору кукурудзи на зерно, використовувалися як волокниста сировина для одержання целюлози. ПРК із Київської області у подрібненому вигляді різного діаметру частинок стебел кукурудзи додатково сортували в лабораторії кафедри на ситах для відбору фракцій частинок, які проходили через сито з отворами діаметром 1 мм і залишалися на ситі з отворами діаметром 0,5 мм.

До представників НДРС, які щорічно можуть забезпечити значну кількість біомаси, відносяться **стебла соняшника**. Україна є одним з провідних виробників соняшника у світі, щорічно вирощуючи мільйони тонн цієї культури. За даними Державної служби статистики України, у 2023 році було зібрано близько 11,3 мільйонів тонн соняшника з утворенням значних обсягів стебел як побічного продукту [140]. На жаль, велика частина цих стебел залишається невикористаною, що створює додаткове навантаження на навколишнє середовище. Тому використання стебел соняшника для виробництва целюлози сприятиме зменшенню обсягів агропромислових відходів, збереженню лісових ресурсів та покращенню екологічного стану довкілля. Стебла соняшнику (СН) із Київської області врожаю 2023 року звільняли від залишків листя, розділяли на дві частини вздовж стебла для видалення пористої білої серцевини – паренхіми, яка становила 12,6 вагових % від загальної ваги стебла. Подрібнені деревна частина стебла і паренхіми соняшника розміром 2–5 мм зберігали в ексикаторах для подальшого аналізу хімічного складу та отримання з них целюлози.

**Очерет звичайний** (*Phragmites australis*) є однією із поширеною в Україні рослиною, щорічна заготівля якої складає в середньому 3200 тонн в рік із тенденцією до зростання площ вирощування цієї культури. Ця багаторічна рослина має циліндричне або тригранне стебло висотою до 3,5м, поширена по всій земній кулі, росте в болотистій місцевості, не має проблем для розведення

[141]. Стебла очерету звичайного (*Phragmites australis*) із Черкаської області перед варінням очищали від залишків листя і трави, подрібнювали до розмірів 2-5 мм та зберігали в ексікаторі для підтримання постійної вологості. Визначали також фракційний склад стебел очерету, що містили приблизно  $12 \pm 2\%$  вузлів, які не використовували для отримання будови волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) та були відділені від стебел під час їх подрібнення.

**Конопля** є однією з унікальних різновидностей НДРС і до неї прикута увага дослідників усього світу. Попит на конопляну целюлозу в Європі та США складає понад 6 мільйонів тонн рік [142]. Середня врожайність конопляної соломи знаходиться в межах від 7 до 11,5 т/га, а щорічний обсяг маси стебел конопель, який можна переробити на целюлозу, за останні роки в Україні приблизно становить близько 30 тис. т [141]. В роботі використовували **волокна конопель**, вирощені у Житомирській області, які відсортовували від залишків деревної частини стебел (костриці), подрібнювали до розмірів 5-10 мм та зберігали в ексікаторі для підтримання постійної вологості і проведення подальших досліджень.

В таблиці 2.1 наведено хімічний склад основних компонентів досліджених представників вітчизняної НДРС і для порівняння – найбільш розповсюджених представників хвойної та листяної порід деревини [28].

Як видно з наведених у таблиці 2.1 даних, за вмістом основного хімічного компонента – целюлози – досліджена недеревна рослинна сировина близька до берези і незначно поступається вмісту целюлози у найбільш розповсюдженій в Україні хвойній деревині – сосни. Стосовно вмісту лігніну, то навіть стебла очерету, які мають найбільший його вміст серед досліджених НДРС, містять менше лігніну, ніж деревина хвойних і листяних порід, що апріорі передбачає менше споживання хімічних реагентів і меншу тривалість процесу їх делігніфікації у порівнянні з отриманням целюлози з деревини. При цьому потрібно визначити, що стебла НДРС відрізняються від хвойної і листяної деревини більшим вмістом речовин, що екстрагуються гарячою водою і 1%

розчином лугу, і значно більшим вмістом мінеральних речовин (зольність), що призведе до зменшення виходу волокнистих напівфабрикатів (целюлози).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад основних компонентів рослинної сировини, що використовувалася в роботі, % від маси а.с.с.

Сировина	Целю- лоза	Лігнін	Розчинність у		СЖВ*	Пенто- зани	Золь- ність
			воді	NaOH			
Стебла очерету	49,3	22,9	10,6	19,4	2,3	22,7	3,5
ПРК загальне	42,6	17,9	10,1	18,7	3,0	25,7	3,9
ПРК просіяне	44,5	19,3	14,9	38,4	1,7	26,3	3,2
Деревна частина СН	41,2	20,7	12,2	35,6	3,8	16,7	3,4
Паренхіма СН	40,3	18,8	18,5	43,4	5,2	29,1	11,2
Пшенична солома	44,3	16,5	10,1	38,4	5,2	26,7	6,6
Волокна конопель	73,9	8,8	4,2	20,2	1,9	20,2	1,6
Сосна [143]	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	10,4	0,2
Береза [143]	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,5

\*СЖВ – смоли, жири, воски

## 2.2 Методи дослідження

У роботі використовувалися емпіричні та емпірико-теоретичні методи дослідження, які відносяться до загальних методів наукових досліджень та охоплюють різні підходи, що використовуються в різних наукових галузях на

різних етапах дослідження. Емпіричні методи використовувалися для збору необхідної інформації про процеси, що досліджувалися, та формулювання відповідних теоретичних висновків. До емпіричних методів належать спостереження, порівняння, вимірювання та експеримент. Емпірико-теоретичні методи відомі також як комплексні, оскільки вони використовуються як на емпіричному, так і на теоретичному рівнях. У роботі серед емпірико-теоретичних методів використовували аналіз й синтез, а також методи моделювання.

### **2.2.1 Методи визначення характеристик рослинної сировини, целюлози, наноцелюлози, паперу та картону**

Споживчі властивості будь-якого продукту визначаються характеристиками складових його компонентів. Тому для цілеспрямованого управління ними важливо визначити та встановити характерні для цього продукту властивості і знати, який вплив чинить кожна властивість на характеристики кінцевого матеріалу. Наприклад, показники якості паперу і картону залежать від характеристик вихідної целюлози, для якої встановлено певні нормативні показники, що дозволяє цілеспрямовано підійти до її вибору.

Наноцелюлоза, яка додається у волокнисту масу паперу чи картону, або наноситься на їх поверхню, здатна покращити показники їх якості. Наноцелюлоза має частинки з поперечним розміром у десятки нанометрів, що знаходиться майже на межі можливостей інструментальних методів вимірів і потребує сучасної спеціальної вимірювальної техніки та методик її застосування. Саме тому ці обставини в першу чергу зумовили вибір цільових характеристик для одержаної наноцелюлози, і вже потім їх вдосконалення та вивчення впливу на показники якості продукту.

Основна специфіка розроблених на сьогоднішній день методів досліджень полягає в тому, що одним методом, і, відповідно, приладами, що забезпечують роботу даного методу, можна виміряти цілий ряд характеристик наноцелюлози; і навпаки – певна характеристика НЦ може бути виміряна за

застосування кількох методів та приладів цього методу. Наприклад, така характеристика НЦ як індекс кристалічності може бути визначена методами ядерного магнітного резонансу (ЯМР), інфрачервоної мікроскопії (FTIR), рентгенівської дифракції (XRD), і навпаки, використання методу XRD дозволяє отримати такі характеристики НЦ, як: вид НЦ, міжплощинні відстані у кристалічній решітці, параметри кристалічної елементарної комірки, латеральні розміри нанокристалів.

На жаль, як показало вивчення літературних джерел, існує незначна кількість даних щодо класифікації характеристики НЦ – методи їх досліджень, чи навпаки, методи досліджень НЦ – її характеристики. Все ж даних щодо другого варіанту зустрічається більше, тому наш розгляд характеристик nanoцелюлози, одержаної з досліджених представників НДРС, ми проведемо саме таким шляхом. У роботі використовували наступні інструментальні методи дослідження характеристик рослинної сировини, целюлози, nanoцелюлози і картонно-паперової продукції, що наведено нижче.

Для морфологічних досліджень використовували метод *скануючої електронної мікроскопії (СЕМ)* за допомогою електронного мікроскопа «PEM-106i» (SEIMI, Україна). Для дослідження морфолого-топографічних характеристик отриманої nanoцелюлози використовували *атомно-силову мікроскопію (АСМ)* із застосуванням приладу «Solver Pro M» (NT-MDT) з кремнієвим кантилівером, що працює, як правило, в безконтактному чи напівконтактному режимі. Для визначення топографічних характеристик отриманої nanoцелюлози використовували також *трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ)* за допомогою приладу «Selmy EMV-125» (SEIMI, Україна). ТЕМ-аналізи проводилися за кімнатної температури з використанням прискорювальної напруги 75 кВ.

Для вимірювання структурних характеристик досліджених матеріалів використовували метод *рентгенівської дифракції (XDR)* із застосуванням рентгенівського дифрактометра «Ultima IV» (Rigaku, Японія) з використанням CuKa випромінювання за напруги 40 кВ і струму 30 мА. Первинна обробка

рентгенівського знімка спектру проводилася за допомогою програмного забезпечення PDXL з комплекту дифрактометра. **Рентген-флуоресцентний** аналіз мінеральних залишків проводили на експрес-аналізаторі хімічного складу «*ЕКСПЕРТ 3Л*» (Україна).

Для зняття спектрів волокон НДРС, целюлози і НЦ використовували **інфрачервону спектроскопію з Фур'є-перетворюванням** (FTIR) із застосуванням спектрометра «*Tensor-37*» (BRUKER, Німеччина) з роздільною здатністю  $4\text{ см}^{-1}$  в діапазон частот  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

Прозорість плівок НЦ визначали методом зняття електронних спектрів поглинання за довжини хвилі 600 нм за допомогою двопроменевого спектрофотометру «*4802*» (UNICO, США) з роздільною здатністю 1 нм.

**Термогравіметричний метод** використовували для визначення термічної стійкості целюлозовмісних матеріалів із досліджених НДРС за допомогою термоаналізатора «*Q50*» (TA Instrument, США).

При проведенні випробувань механічних характеристик плівок наноцелюлози, зразків паперу і картону застосовували прилад «*TIRAtest- 2151*» (Німеччина) та розривну машину РБМ-30. Зазначені методи досліджень та обладнання для їх проведення виконували у відповідності з міжнародними стандартами.

## **2.3 Методики дослідження**

### **2.3.1 Методи одержання органосольвентної целюлози із дослідженої рослинної сировини**

Як відомо, сутність отримання целюлози із рослинної сировини полягає в тому, щоб в процесі делігніфікації рослинної сировини під дією хімічних реагентів та температури перевести лігнін у розчин і відділити лігнін та інші екстрактивні речовини від целюлози. Для отримання із досліджених представників вітчизняної НДРС целюлози, придатної для екстракції з неї наноцелюлози, у роботі використовували дві стадії обробки рослинної сировини. На першій стадії проводили обробку подрібненої сировини розчином

NaOH з концентрацією 50 г/л [7] та витратою 5 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.) [8] для видалення основної частини геміцелюлози і часткового видалення лігніну. Для цього наважку рослинної сировини завантажували в термостійку скляну колбу заливали розраховану кількість розчину NaOH за гідромодуля 10:1, колбу зі зворотнім холодильником встановлювали на електричну плитку і підтримували температуру процесу екстракції в межах  $98 \pm 2$  °C впродовж 60 хв. Після закінчення процесу лужної екстракції відпрацьований розчин зливали, а отриманий волокнистий напівфабрикат промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН, віджимали, зважували наважку на визначення коефіцієнта сухості, виходу, залишкового вмісту лігніну і мінеральних речовин, а основну масу переносили в герметичний кульок для зберігання до проведення стадії варіння целюлози.

Варіння целюлози проводили екологічно більш безпечним органосольвентним способом делігніфікації дослідженої НДРС з використанням розчину пероцтової кислоти яка утворюється із суміші льодяної оцтової кислоти і 35 %-вого розчину пероксиду водню за співвідношення 7 : 3 за об'ємом. Такі значення технологічних параметрів були визначені раніше як оптимальні для вилучення різних представників недеревної рослинної сировини [144].

Варіння органосольвентної целюлози проводили в скляних термостійких колбах і зворотними холодильниками за температури  $98 \pm 2$  °C за тривалості від 60 до 180 хв. Зварену органосольвентну целюлозу промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН, зважували наважку на визначення коефіцієнта сухості, виходу, залишкового вмісту лігніну і мінеральних речовин, а основну масу органосольвентної целюлози переносили в герметичні кульки для зберігання до проведення процесів екстракції наноцелюлози.

Визначення виходу ВНФ, вмісту залишкового лігніну та вмісту мінеральних речовин проводилося згідно з прийнятими методиками [145, 146].

Відпрацьований варильний щолок після органосольвентного варіння переливали в ємності, в яких відфільтровували лігнін методом осадження, а



відфільтрований розчин переганяли для отримання оцтової кислоти для повторного її використання в процесі варіння целюлози.

### **2.3.2 Методики отримання наноцелюлози із органосольвентної целюлози із не деревної рослинної сировини**

Процеси екстракції наноцелюлози з одержаної органосольвентної целюлози проводили методами кислотного гідролізу, окиснення в середовищі 2,2,6,6 – тетрометилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) та глибоких евтектичних розчинників (DES). Екстракцію наноцелюлози *методом кислотного гідролізу* отриманої органосольвентної целюлози проводили розчинами сульфатної кислоти концентрації 40 %, 45 %, 50 %, 55 % і 60 % за температури від  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  до  $60 \pm 3^\circ\text{C}$  тривалістю від 30 хвилин до 180 хв із періодичними механічним перемішуванням целюлозної суспензії скляною паличкою. Розраховану кількість сульфатної кислоти необхідної концентрації повільно додавали в термостійкий стакан із суспензією целюлози. Для підтримання температури процесу гідролізу стакан із суспензією целюлози ставили у термошафу. Після закінчення визначеної тривалості процес гідролізу зупиняли додаванням 10-кратного надлишку дистильованої води, охолоджували суспензію до кімнатної температури перед проведенням багаторазового центрифугування. Центрифугування проводили зі швидкістю 8000 об/хв впродовж 10 хв для відмивання наноцелюлози від залишків кислоти. Для цього рідину над осадом зливали та додавали нову порцію дистильованої води, інтенсивно перемішували та проводили центрифугування. Багаторазовим центрифугуванням досягали рН суспензії 6 - 6,5, а в деяких випадках (за гідролізу високими концентраціями сульфатної кислоти) додатково проводили діаліз впродовж 12 – 24 годин для досягнення рН розчину 6 – 7. Отриману суспензію наноцелюлози направляли на гомогенізацію методом *ультразвукової обробки*, яку проводили на ультразвуковому диспергаторі УЗДН - 2т. Для цього 50-200 см<sup>3</sup> суспензії наноцелюлози з концентрацією близько 1% наливали в склянку, встановлювали її в баню з холодною водою. В суспензію

наноцелюлози опускали універсальний випромінювач з частотою 22 КГц, який перетворює електричні коливання в механічно пружні і передає їх в середовище, що диспергується. Для охолодження температури суспензії через нагрівання під час ультразвукової обробки через кожні 10 – 15 хв змінювали воду у водяній бані. Для запобігання швидкого нагрівання і випаровування води із суспензії наноцелюлози потужність диспергатора встановлювали на рівні 65% від максимальної. Тривалість ультразвукової обробки становила від 30 до 90 хв для отримання гомогенної гелеподібної суспензії. Отриману суспензію наноцелюлози відливали у пластикові чашки Петрі діаметром 90 мм і висушували за кімнатної температури впродовж до 7 днів в залежності від її об'єму для одержання наноцелюлозних плівок для визначення фізико-механічних показників їх якості.

**Екстракція НЦ методом ТЕМПО-**опосередкованого окислення проводили з використання системи ТЕМПО/NaBr/NaOCl з подальшою обробкою ультразвуком. Така обробка призводить до селективного видалення аморфних областей органосольвентної целюлози при збереженні кристалічних областей макромолекул целюлози [147]. Для одержання наноцелюлози 1 г органосольвентної целюлози з урахуванням її коефіцієнта сухості переносили в склянку, додавали 100 мл дистильованої води та змішували отриману водну суспензію целюлози з 0,16 г натрію броміду та необхідною кількістю ТЕМПО в межах від 0,8% до 2,0% від маси целюлози. Для рівномірного просочування целюлозної суспензії цими реагентами використовували ультразвукову обробку в ультразвуковому дезінтеграторі УЗДН-А (SELMi) за 22 кГц впродовж 5 хв. Розчин, що містить NaClO за 10 ммоль/г целюлози, додають до суспензії за кімнатної температури та рН 10 для створення умов опосередкованого окислення ТЕМПО (з постійним додаванням 0,5 М NaOH розчину для підтримки рН суміші 10). Тривалість окислення ТЕМПО становило від 2 до 24 годин. Для зупинки процесу ТЕМПО-окислення додавали 100 мл етанолу. Потім суспензію центрифугували від ТЕМПО, солей та інших сполук, присутніх в окислювальній суміші, тричі за 4000 об/хв по 10 хв кожен і

проводили ультразвукову обробку ТЕМРО-окисленої наноцелюлозної суспензії протягом 10 –30 хв до прозорого стану наноцелюлозного гелю, що утворюється [148]. Отриману наноцелюлозну суспензію розливали в чашки Петрі та сушили на повітрі за кімнатної температури для отримання наноцелюлозних плівок та визначення їх показників якості та для подальшого використання в процесах виготовлення паперу.

**Екстракція наноцелюлози у середовищі глибоких евтектичних розчинників (DES)** проводили відповідно до методики, описаної в статті [9]. Систему DES готували шляхом змішування дигідрату щавлевої кислоти, холіну хлориду та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у масовому співвідношенні 4:1:0,2 та нагрівання цієї суміші в сферичній колбі за температури 80 °C на масляній бані при постійному перемішуванні. Після цього до системи DES додавали 1 г органосольвентної целюлози і витримували за цієї температури протягом 7 годин. Після завершення процесу колбу негайно охолоджували до кімнатної температури водопровідною водою, суміш переносили в хімічний стакан, а потім розбавляли 100 мл гарячої деіонізованої води. Розведену суміш центрифугували за 8000 об/хв протягом 3 хв для негайного видалення DES. Відокремлений осад промивали ще три рази дистильованою водою за 4000 об/хв для видалення залишків DES. Після центрифугування осад розбавляли деіонізованою водою, а отримані суспензії обробляли деіонізованою водою за допомогою діалізної мембрани до досягнення нейтрального рН. Ультразвукову обробку суспензії наноцелюлози проводили протягом 30 хв до утворення прозорого наноцелюлозного гелю. Отриману суспензію наноцелюлози зберігали за кімнатної температури в закритих контейнерах для отримання плівок наноцелюлози або подальшого використання у виробництві паперу [9].

**2.3.3 Методики виготовлення паперу і картону з додаванням наноцелюлози та визначення показників якості рослинної сировини, целюлози, наноцелюлози, паперу та картону**

Лабораторні відливки зразків паперу і картону виготовлялися на листовідливному апараті (ЛА) за стандартною методикою [143].

Для виготовлення зразків *паперу для пакування харчових продуктів на автоматах* були прийняті прототипи серійних марок: «В» – 220 г/м<sup>2</sup>, «Д» – 110 г/м<sup>2</sup>, «Е-П» – 83 г/м<sup>2</sup>.

Для відливок-аналогів 220 г/м<sup>2</sup> у відповідності з НТД використовували сульфатну хвойну білену целюлозу, відливок-аналогів 110 г/м<sup>2</sup> – сульфітну хвойну невібілену целюлозу, та відливок-аналогів 83 г/м<sup>2</sup> - макулатуру марки МС-4А за ДСТУ 3500:2009 та сульфітну хвойну невібілену целюлозу у співвідношенні 50 : 50 %.

Зразки паперу були виготовлені відповідно вагою  $220 \pm 3$  г/м<sup>2</sup>,  $110 \pm 2$  г/м<sup>2</sup> та  $83 \pm 1$  г/м<sup>2</sup> з додавання в масу і без додавання крохмального клею «Callpress» та алкіл кетен димеру (АКД) з витратою 1,5 % від маси а.с.с. Подрібнені до розмірів 2-5 см волокнисті напівфабрикати масою по 108 г замочували на 20 хв у 2392 мл холодної води, розпускали по 20 хв в гідророзбивачі, а потім ще 10 хв для сульфатної невібіленої целюлози та 22 хв для макулатури марки МС-4А в млині для забезпечення однорідності суспензії і уникнення грудок і згустків у ЛРК, отримали 2500 мл маси з концентрацією 4 %, ступенем млива 30 °ШР (Шоппер-Рігlera). Після висихання відливок на їх поверхню наносили суспензія *очеретяної наноцелюлози* з витратою від 1 до 3 г/м<sup>2</sup> на одну сторону. В отриманих зразках визначали показники якості згідно з ГОСТ 7247-90 [149].

Для виготовлення зразків-аналогів *паперу для пакування харчових продуктів* масою  $40 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> використовували сульфатну невібілену целюлозу, яку розпускали і розмелювали в млині ЛРК (Україна) для забезпечення однорідності волокнистої суспензії. Відливки паперу отримували на листовідливному апараті ЛА-1 за стандартною методикою з використанням ХДР з витратою 0,3% від маси паперу, що становить 50% від традиційної витрати ХДР на виробництві. Витрати конопляної НЦ становили від 0 до 2,0% від маси паперу та від 1 до 5 г/м<sup>2</sup> на поверхню паперу [3].

Морфологію поверхні і поперечного розрізу паперу спостерігали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі РЕМ–106І (SELMІ, Україна) з попереднім нанесенням на зразки шару золота методом напилення. Фізико-механічні показники одержаних зразків паперу (щільність, руйнующе зусилля, абсолютний опір продавлюванню, відносне видовження, жиропроникність) визначали за прийнятими в паперовій галузі стандартами. Всі експерименти виконувались тричі, на основі яких розраховано середні значення з відносною похибкою менше 5%.

Для виготовлення відливок зразків *паперу-основи для шпалер* використовували сульфатну хвойну вибілену целюлозу та поліефірне синтетичне волокно, у волокнисту масу яких перед відливанням зразків паперу на листовідливного апарату ЛА-1 добавляли наступні ХДР: суспензію алкіл кетен димеру (АКД) концентрацією 20% та очеретяну НЦ, одержану гідролізом органосольвентної очеретяної целюлози, концентрацією 0,75%, зв'язуюче та оптичний вибілювач. Витрата АКД і НЦ варіювалася в межах 0 – 0,7 % від маси паперу [22]. Додатково на поверхню відливок наносилася суспензія НЦ із витратою від 0,5 до 2,0 г на 1 м<sup>2</sup>. Відливки паперу-основи для шпалер виготовляли масою  $60 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> та щільністю  $0,42 \pm 0,03$  г/см<sup>3</sup>. Значення показників якості зразків паперу-основи для шпалер визначали згідно із вимогами ТУ У 21.1-00278735-061:2009. Зокрема, руйнівне зусилля зразків паперу вимірювали за контрольованої температури ( $23 \pm 1$  °С) і вологості ( $50 \pm 2\%$ ) відповідно до ISO 527-1. Випробування зразків на руйнівне зусилля в сухому та вологому станах проводили на випробувальній машині Zwick з допустимим навантаженням 500 Н. Для тестування використовували тест-смужки шириною  $15 \pm 0,5$  мм і довжиною  $100 \pm 1$  мм. Інші фізико-механічні властивості паперу визначали відповідно до наступних стандартів: лінійну деформацію за ISO 1924-3:2005, білість за ДСТУ 2570, непрозорість за ГОСТ 8874. Для визначення кожного з показників якості паперу тестувалося по п'ять зразків та розраховувалися їх середні значення.

Для виготовлення лабораторних зразків *електроізоляційного паперу* використовували сульфатну невібілену хвойну целюлозу, яку розпускали і розмелювали у лабораторному розмелювальному комплексі ЛРК (Україна) для забезпечення однорідності волокнистої суспензії та досягнення ступеня млива 50°ШР. Відливки паперу масою  $65 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> і товщиною  $100 \pm 5$  мкм одержували на листовідливному апараті ЛА-1 (Україна) за стандартною методикою. Ідентичні відливки були виготовлені з додаванням у волокнисту композицію НЦ, екстрагованої в процесі гідролізу органосольвентної конопляної целюлози і з сульфатної невібіленої хвойної целюлози з витратою 1%, 2%, 3% і 5% від маси паперу [12]. Показники якості отриманих зразків електроізоляційного паперу досліджували відповідно вимог ГОСТ 1931-80.

Лабораторні відливки зразків-аналогів *картону для плоских шарів гофрованого картону* масою  $175 \pm 10$  г/м<sup>2</sup> одержували на листовідливному апараті ЛА-1 (Україна) з використанням макулатури марки МС-5Б. Макулатуру розпускали у ЛРК до 45 °ШР (Шоппер-Ріглера). Витрата алкіл кетен димеру (АКД) становило 1,5% або 3,0 % від маси картону, а витрати НЦ із поживних решток кукурудзи змінювали в межах 1,5, 3,0, 5,0 та 10,0 кг/т картону. Отримані зразки картону кондиціонували в камері за 23 °С і вологості 50% протягом 24 годин перед визначенням їх фізико-механічних параметрів і порівнювали з вимогами ТУ У 17.1-41085075-002:2017.

Для виготовлення відливок зразків-аналогів *картону тарного вологостійкого* використовували макулатуру марки МС-5Б-2, у волокнисту масу якої перед відливанням на листовідливного апарату ЛА-1 добавляли наступні ХДР: суспензію алкіл кетен димеру (АКД); НЦ, екстраговану із органосольвентної соняшникової целюлози; коагулянт і барвник. Витрата АКД становила 0, 10, 15 і 20 кг/т, НЦ – 0, 2, 4, 6 і 10 кг/т, коагулянту – 4,9 кг/т, барвника – 1,6 кг/т картону. Додатково на поверхню відливок масою  $160 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> наносилася суспензія модифікованого крохмального клею з витратою 25 кг/т картону [13]. Значення показників якості зразків картону визначали за контрольованої температури ( $23 \pm 1$  °С) і вологості ( $50 \pm 2\%$ ) згідно із вимогами

відповідних стандартів. Абсолютний опір продавлювання зразків картону вимірювали відповідно до ISO 2759, зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі (SCT) – за ISO 9895, поверхневу вбирність води під час однобічного змочування для поверхневого і нижнього шару – за ДСТУ EN ISO 535. Для визначення кожного з показників якості картону тестувалося по п'ять зразків та розраховувалися їх середні значення.

## 2.4 Математична обробка результатів експериментальних даних

Математичні, і зокрема, статистичні методи, в інтерпретації емпіричних даних є одними з основних, оскільки результат хімічного, чи іншого експерименту за своїм характером є випадковим через наявність випадкових факторів та впливів. Ці методи є важливими і для постановки експериментів, коли на ряд факторів, які ми хочемо дослідити, впливає велика кількість вхідних факторів з великими діапазонами значень, і важливо встановити, які з них і в яких діапазонах цих значень необхідно взяти для отримання достовірних результатів. Тому в роботі використовували такі основні математичні поняття та формули [150]. Відповідно до основ математичної статистики, оцінкою величини  $a$  вважається середнє арифметичне з усіх наявних експериментальних значень  $X$ , тобто середнє за вибіркою, або вибіркове середнє [150]:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad (2.1)$$

Зазвичай саме  $X$  і приймається як оцінка величини  $a$ , тобто вважається, що  $X \approx a$ . Для оцінки похибок вимірювань використовувались вибіркова дисперсія і похибка результатів вимірювання.

**Вибіркова дисперсія**  $s^2$  є оцінкою істинного значення дисперсії  $\sigma^2$ . У разі збільшення обсягу вибірки до нескінченного (при  $n \rightarrow \infty$ ) величина  $s^2 \rightarrow \sigma^2$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.2)$$

Величина  $s = \sqrt{s^2}$  зветься «середнє стандартне відхилення» (середнє квадратичне відхилення) та, як і дисперсія, кількісно характеризує розкид

експериментальних даних щодо центру розподілу. Використання параметра  $s$  у ряді випадків зручніше, оскільки він має ту ж розмірність, що і вимірювана величина  $X$ , а розмірність дисперсії є квадрат розмірності. Саме ця величина використовувалась в наших розрахунках. У всіх випадках абсолютна похибка кожного дослідження була менше подвоєної середньоквадратичної похибки  $2s$ , тому усі результати можна вважати достовірними

**Похибка результатів вимірювання** для невеликої кількості експериментальних даних відповідає нормальному розподілу, який називається розподілом Стюдента, і визначається за рівнянням :

$$\Delta X = \pm \frac{s \cdot t(f(\alpha, n))}{\sqrt{n}} \quad (2.3)$$

де:  $s$  – середньоквадратична похибка;  $t(f(\alpha, n))$  – коефіцієнт Стюдента, як функція від ступеня надійності  $\alpha$  (задається дослідником, від 0 до 1) і кількості визначень  $n$ , і визначається за таблицею [150]. Наприклад, при  $\alpha = 0,95$  і  $n = 6$  коефіцієнт  $t = 2,45$ . Відносна похибка вимірювань в %, визначається за формулою:

$$\delta = \Delta X / X. \quad (2.4)$$

Результати лабораторних експериментів оброблялися за допомогою метода варіаційної статистики [151]. Досліди виконувалися за надійності результатів експерименту  $\alpha=0,95$ . Всі експериментальні дані аналізувались на однорідність. Результати експерименту, які не входили в діапазон заданої точності, були виключені [152, 153].

Математичні розрахунки середніх значень параметрів технологічних процесів, дисперсії, похибок, а також знаходження рівнянь регресії та їх оптимізації здійснювали за допомогою власних створених програм в Excel. Значення середньоквадратичних похибок та похибок результатів вимірювань, що розраховувались в роботі, наведено в табл.1 Додатку А.



### РОЗДІЛ 3

## ОДЕРЖАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ СТЕБЕЛ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

### 3.1 Одержання целюлози і наноцелюлози із пожнивних решток кукурудзи

Для одержання целюлози отриману від фермерів Київської області пожнивні рештки кукурудзи (ПРК) спочатку просіювали на ситах з різним діаметром отворів та отримали три фракції: I – велика фракція, що залишилася на ситі з отворами 0,5 мм (68,5% від маси сировини); II – фракція з розміром частинок 0,5–0,25 мм (13,2%), III – фракція дрібнодисперсної сировини та пилу, що пройшов через сито з отворами діаметром 0,25 мм (18,3%). Хімічний склад фракцій ПРК наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3. 1 – Хімічний склад фракцій пожнивних решток кукурудзи

Фракція ПРК, розміри, мм	Целю- лоза, %	Лігнін, %	Екстракція		СЖВ, %	Золь- ність, %
			водою, %	лугом, %		
I. $\geq 0,5$	44,5	19,3	14,9	38,4	1,7	3,2
II. 0,25 – 0,5	43,8	19,5	15,1	39,2	1,9	5,42
III. $\leq 0,25$	43,2	20,3	15,6	39,4	2,2	38,02
Після промивання холодною водою	43,0	19,7	10,5	39,2	1,5	2,0
Після промивання гарячою водою	42,8	19,8	7,8	38,6	1,3	1,7

Як видно із даних табл. 3.1, фракція I має нижчу зольність (3,2%) порівняно з фракціями II та III відповідно 5,4% та 38,0%, яку і використовували

у подальших дослідженнях. Хімічний склад золи вихідних ПРК, ПРК фракції I та ПРК після промивання холодною та гарячою водою проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу на експрес-аналізаторі хімічного складу «EXPERT 3L», який наведено в табл. 3.2 [2].

Таблиця 3.2 – Хімічний склад мінеральних речовин із фракцій поживних решток кукурудзи

Хімічний елемент	Вихідні ПРК	Фракція I ПРК	ПРК після промивання холодною водою	ПРК після промивання гарячою водою
<b>12Mg</b>	8.042±0.538	9.270±0.520	6.893±0.467	5.793±0.437
<b>14Si</b>	8.038±0.117	6.989±0.108	13.208±0.134	14.584±0.141
<b>15P</b>	5.354±0.147	5.454±0.142	4.555±0.145	4.126±0.146
<b>16S</b>	3.776±0.083	3.882±0.084	3.614±0.082	3.422±0.081
<b>19K</b>	13.571±0.091	12.630±0.084	4.758±0.034	4.088±0.031
<b>20Ca</b>	57.951±0.363	57.863±0.354	64.598±0.357	64.485±0.356
<b>22Ti</b>	0.302±0.019	0.206±0.014	0.266±0.020	0.513±0.024
<b>25Mn</b>	0.256±0.008	0.207±0.006	0.335±0.010	0.300±0.010
<b>26Fe</b>	2.232±0.022	3.055±0.025	1.491±0.018	2.370±0.023
<b>29Cu</b>	0.083±0.002	0.203±0.003	0.053±0.002	0.042±0.002
<b>30Zn</b>	0.277±0.004	0.137±0.002	0.184±0.003	0.194±0.003
<b>37Rb</b>	0.025±0.001	0.020±0.001	0.007±0.001	0.007±0.001
<b>38Sr</b>	0.043±0.001	0.036±0.001	0.030±0.001	0.029±0.001
<b>40Zr</b>	0.016±0.001	0.007±0.001	0.005±0.001	0.010±0.001

Як видно з даних табл. 3.2, промивання ПРК холодною та гарячою водою приблизно однаково впливає на вміст хімічних елементів у золі та значно знижує вміст таких елементів, як К, Fe, P, Mg, але не видаляє з рослинної сировини елементи Ca і Si, які важко видаляються в процесі делігніфікації рослинної сировини і забезпечують целюлозу з високим залишковим вмістом мінеральної складової. У той же час просіювання є ефективним способом очищення CCR від залишків піску і пилу (елементи Si і Ca). Тому з економічної точки зору перед термохімічною обробкою ПРК його рекомендується відсіяти від бруду та дрібних часток. Такий хімічний склад ПРК апріорі вказує на необхідність його врахування в процесах декальцифікації та делігніфікації цієї рослинної сировини для отримання целюлози, придатної для хімічної переробки, зокрема, для екстракції кукурудзяної НЦ [2].

Загальна схема процесу отримання з поживних решток кукурудзи (ПРК) органосольвентної кукурудзяної целюлози і НЦ наведено на рис. 3.1 [2].



Рисунок 3.1 – Загальна схема процесу одержання з ПРК целюлози і НЦ

З метою зниження вмісту екстрактивних речовин в ПРК на першому етапі їх обробляли 5 % розчином лугу впродовж 180 хвилин, в результаті чого одержали кукурудзяний ВНФ з виходом 58,9 % і вмістом залишкового лігніну

2,97 % та мінеральних речовин 2,6 %, що потребувало подальшої його делігніфікації. Результати процесу варіння кукурудзяної целюлози в розчині пероцтової кислоти за різної тривалості наведено на рис. 3.2 і 3.3.

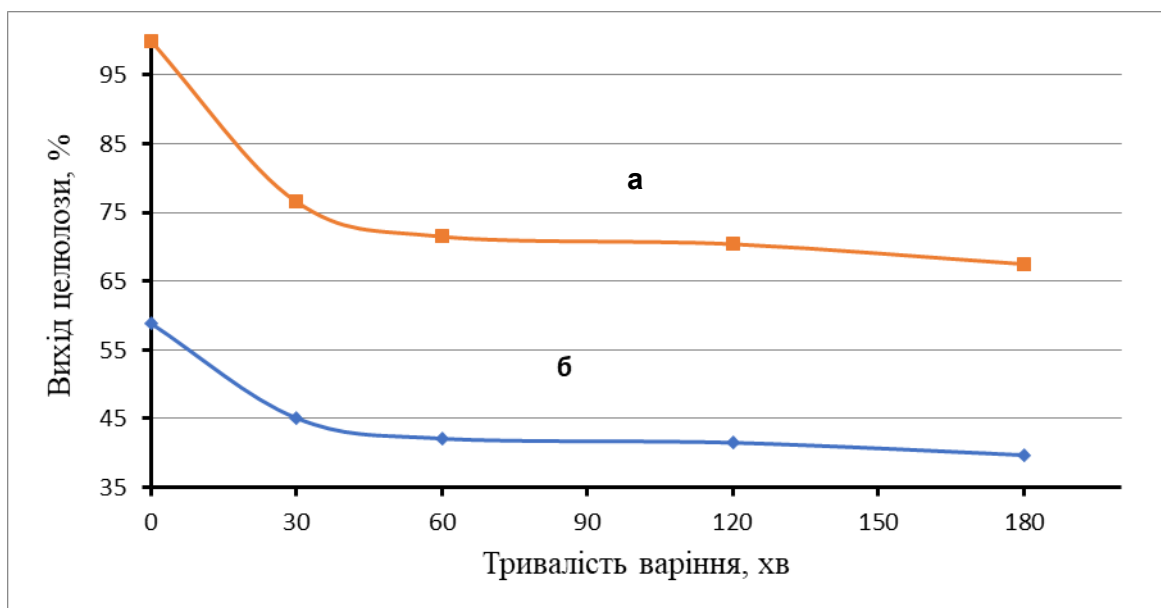


Рисунок 3.2 – Вихід целюлози з ПРК після двох стадій обробки рослинної сировини: лужна обробка в розчині 5 % NaOH впродовж 180 хв та ПОК різної тривалості: **а** – відносно 2-ої стадії обробки, **б** – відносно вихідної сировини

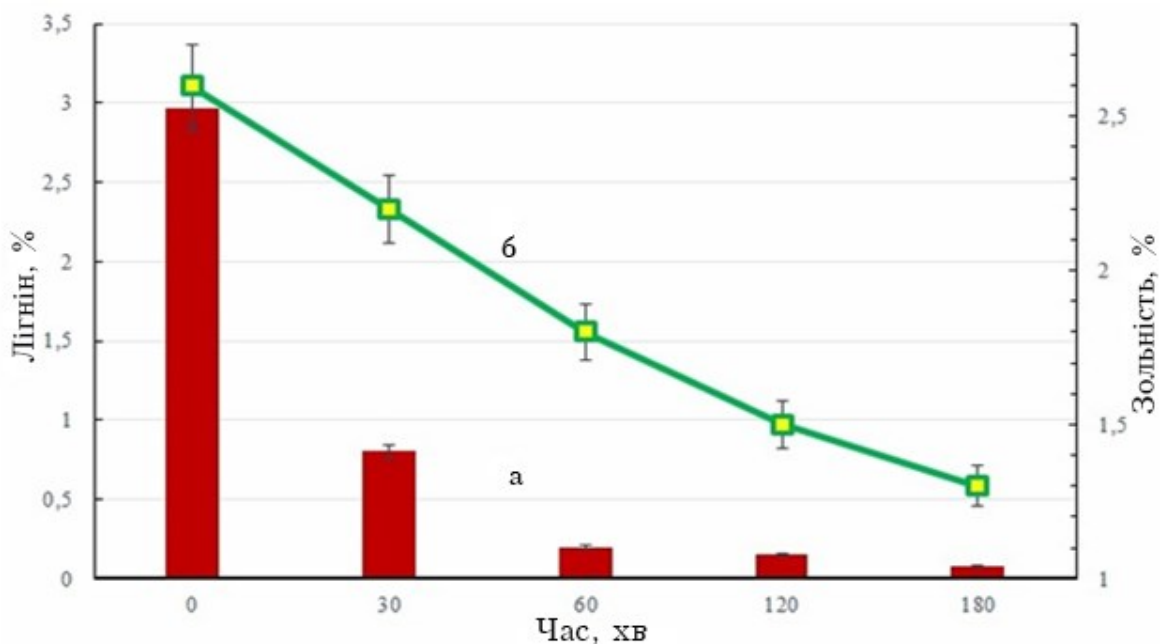


Рисунок 3.3 – Залежність залишкового вмісту лігніну і золи в кукурудзяній целюлозі від тривалості процесу пероцтового варіння

Як видно з наведених даних, збільшення тривалості процесу варіння з 30 хвилин до 180 хвилин призводить до значного видалення лігніну (до 0,13%) і мінеральних речовин (1,3%) і незначно знижує вихід целюлози. Водночас високий залишковий вміст мінеральних речовин потребував проведення додаткової стадії лужної обробки органосольвентної целюлози. Результати додаткової обробки кукурудзяної целюлози 5% розчином NaOH впродовж різної тривалості наведено в (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Вплив тривалості лужної обробки на показники якості органосольвентної кукурудзяної целюлози

№ варіанту	Тривалість лужної обробки, хвилини	Вихід целюлози, %	Вміст лігніну, %	Вміст золи, %
Вихідна целюлоза	-	100	0,13	1,38
1	30	53.9	0,08	0,34
2	45	52.4	0.06	0,32
3	60	46.2	0.02	0,34
4	75	45.5	0.01	0,34

Отримана органосольвентна кукурудзяна целюлоза (ОКЦ) із залишковим вмістом лігніну 0,02 % та 0,34 % мінеральних речовин має кращі показники, ніж, наприклад, вибілена хвойна целюлоза із вмістом залишкового лігніну 0,66% [154] і близька до значень органосольвентної целюлози, отриманої раніше з інших представників НДРС – пшеничної соломи, волокон льону, кенафу, міскантусу, очерету [7, 148]. Отримана ОКЦ з такими параметрами використовувалася для подальшої хімічної переробки, зокрема для екстракції з неї НЦ. Для цього проведено серію гідролізів ОКЦ розчинами сульфатної кислоти відповідно методикам, описаним в розділі 2. Гідроліз невисушеної ОКЦ проводили розчином сульфатної кислоти концентрацією 43% за співвідношення рідина/тверда речовина 10:1 і температури 60 °C тривалістю 60 хв. Розраховану кількість сульфатної кислоти відповідної концентрації

повільно додавали в колбу з ОКЦ. Після закінчення часу реакції гідроліз припиняли десятикратним розведенням дистильованою водою з наступним охолодженням суспензії до кімнатної температури. Гідролізовану наноцелюлозу промивали та обробляли ультразвуком впродовж 60 хв, а стійкий у часі прозорий наноцелюлозний гель зберігали у герметичних ємностях до подальшого використання в композиції картону або відливали в чашки Петрі і сушили за кімнатної температури для отримання плівок для визначення фізико-механічних показників.

Морфологічні зміни структури кукурудзяних целюлозних матеріалів під час їх термохімічної обробки аналізували за допомогою СЕМ (рис. 3.3).

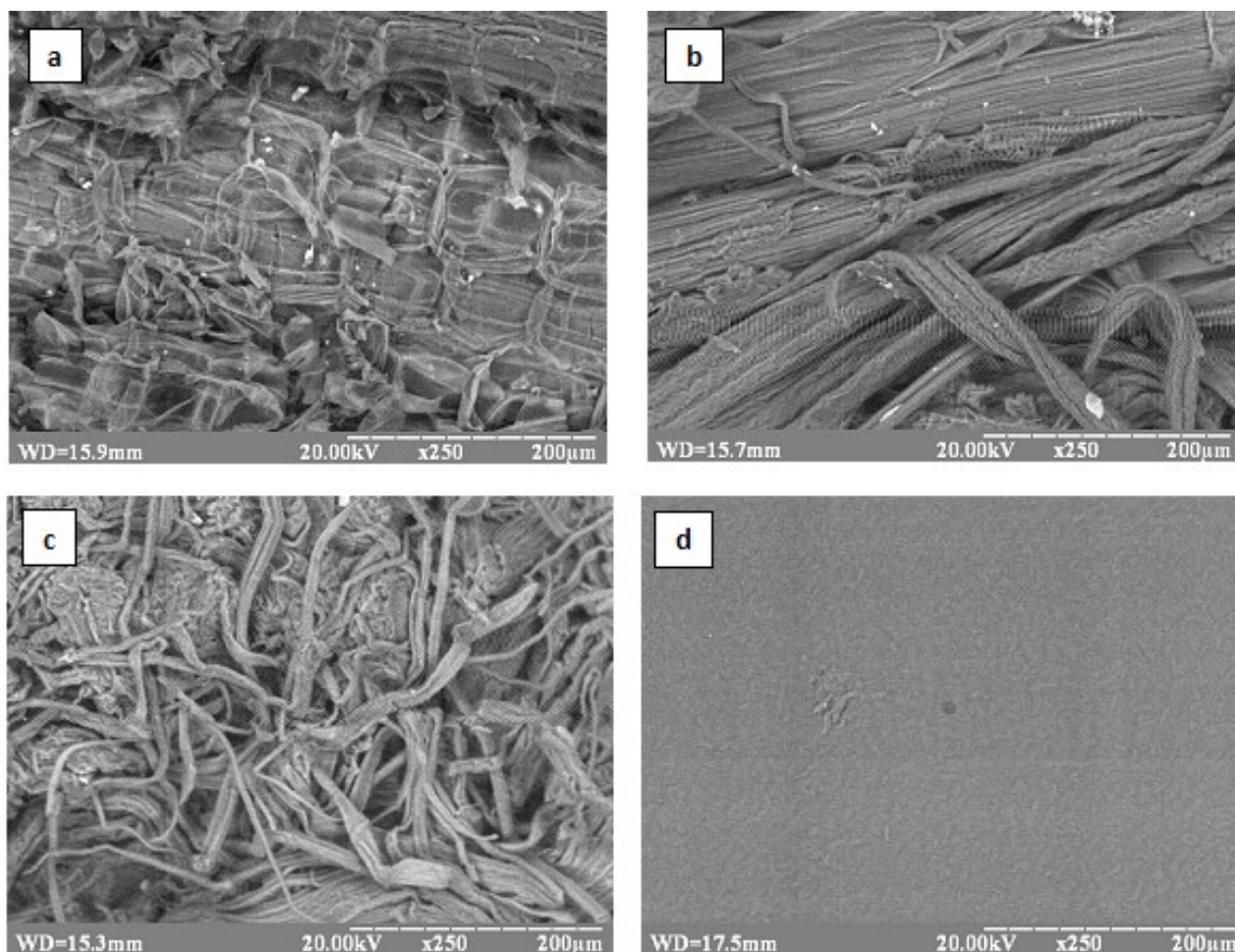


Рисунок 3.3 – СЕМ зображення зразків: ПРК (а), ВНФ після лужної обробки (b), ОКЦ (c) і кукурудзяної НЦ (d)

Як видно із даних рис. 3.3, вихідна сировина має пористу структуру із щільно розташованими волокнами ПРК (рис. 3.3a). У процесі термохімічної

обробки ця структура поділяється на окремі волокна, причому спочатку відбувається часткове видалення під дією лугу (рис. 3.3b), а потім під дією розчину пероцтової кислоти і повне видалення лігніну, які зв'язували волокна в сировині, та геміцелюлозу і мінеральні речовини (рис. 3.3c). Під впливом хімікатів і температури волокна частково руйнуються зі зменшенням їх поперечних розмірів від 20-82 мкм (для ПРК, рис. 3.3a) до 5-25 мкм (для ОКЦ, рис. 3.3c). Після кислотного гідролізу екстрагована кукурудзяна наноцелюлоза не містить аморфної частини і має однорідні наночастинки розміром менше десятків мікрометрів (рис. 3.3d).

Методом FTIR досліджено зміни хімічного складу компонентів кукурудзяних целюлозовмісних матеріалів до та після проведених термохімічних обробок (рис. 3.4).

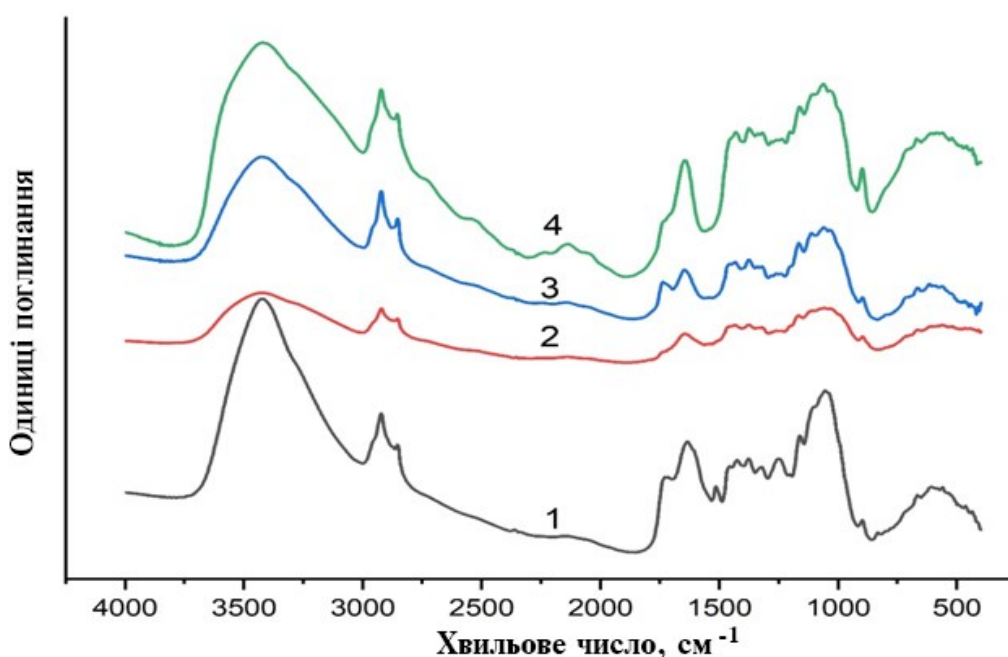


Рисунок 3.4 – FTIR спектри кукурудзяних зразків: ПРК (1), ВНФ після лужної обробки (2), ОКЦ (3) і НЦ (4)

Розтягнуті піки в області  $3383\text{--}3485\text{ см}^{-1}$  на наведених спектрах відповідають валентним коливанням О-Н груп полісахаридів із внутрішньо молекулярними та міжмолекулярними водневими зв'язками [155]. Спектри всіх зразків кукурудзяних целюлозовмісних матеріалів мають піки, що



характеризують валентні асиметричні ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) та симетричні ( $2853\text{ см}^{-1}$ ) коливання метильної та метиленової груп целюлози. Смуга при  $1745\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням  $\text{C}=\text{O}$  карбонільних груп геміцелюлози та ацетильних груп лігніну, а також груп складного ефіру целюлози в кукурудзяній наноцелюлозі [156]. Збільшення інтенсивності піку при  $1745\text{ см}^{-1}$  для спектра зразка 3 (рис. 3.4) пов'язане з утворенням карбонільних і карбоксильних груп у процесі окиснення гідроксильних груп целюлози під дією пероцтової кислоти. Відсутність піків при  $1512\text{ см}^{-1}$  та  $1244\text{ см}^{-1}$  у спектрах целюлози та наноцелюлози вказує на видалення лігніну з ПРК у процесі хіміко-термічної обробки. Смути при  $1512\text{ см}^{-1}$ , що пов'язані з ароматичним кільцем, присутнім в лігніні, та  $1244\text{ см}^{-1}$  (пов'язані з арильною групою в лігніні) різко зменшуються в спектрі зразка ОКЦ. Смути в області  $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  пов'язані з наявністю адсорбованої води, до якої молекули целюлози мають сильну спорідненість [157]. Зростання піків при  $1427\text{ см}^{-1}$  і  $897\text{ см}^{-1}$  підтверджує збільшення вмісту целюлози в зразках ОКЦ і НЦ. Як відомо [158], область  $850\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  чутлива до кристалічної структури целюлозного матеріалу. Зокрема, інтенсивність спектральних смуг за  $1420\text{--}1430\text{ см}^{-1}$  і  $893\text{--}897\text{ см}^{-1}$  використовуються для визначення такого показника, як *індекс латерального порядку (LOI)* целюлозного матеріалу, який розраховували за формулою [10]

$$\text{LOI} = I_{1426} / I_{897} \quad (3.1)$$

де:  $I_{1426}$  – інтенсивність піку за  $1426\text{ см}^{-1}$ ,  $I_{897}$  – інтенсивність піку за  $897\text{ см}^{-1}$ .

Розраховані значення показника LOI для досліджених целюлозовмісних кукурудзяних матеріалів наведено в табл. 3.4. Як видно із наведених в табл. 3.4 даних, значення індексу латерального порядку LOI зменшується в послідовності ПРК — ВНФ після лужної екстракції — ОКЦ — кукурудзяна НЦ, що свідчить про зменшення латеральних розмірів целюлозних волокон.

Зміна кристалічності кукурудзяних целюлозовмісних матеріалів досліджувалася методом рентгенівської дифракції, дифрактограми яких наведено на рис. 3.5. Піки XRD в інтервалі  $2\text{ тета } 20,7^\circ\text{--}22,5^\circ$  відносяться до кристалографічної площини (200) целюлози I. Піки в діапазоні  $13,2^\circ\text{--}14,6^\circ$



відповідають кристалографічній площині (1–10), в діапазоні 15.4°–15.7° – кристалографічна площина (110), а біля 33.2°–35° – кристалографічна площина (004) целюлози I [159].

Таблиця 3.4 – Характеристики кристалічності целюлозовмісних кукурудзяних матеріалів [153]

Целюлозовмісний кукурудзяний матеріал	Показник LOI	Індекс кристалічності (ІК), %	Розмір кристаліту (CrS), нм
Пожнивні залишки кукурудзи (ПРК)	$3.000 \pm 0.021$	$60.7 \pm 0.10$	$3.447 \pm 0.024$
ВНФ після лужної екстракції (ВКП)	$2.816 \pm 0.019$	$68.3 \pm 0.12$	$3.201 \pm 0.022$
Органосольвентна кукурудзяна целюлоза (ОКЦ)	$2.625 \pm 0.017$	$72.4 \pm 0.14$	$2.987 \pm 0.018$
Кукурудзяна наноцелюлоза (НЦ)	$1.594 \pm 0.015$	$74.9 \pm 0.16$	$2.636 \pm 0.016$

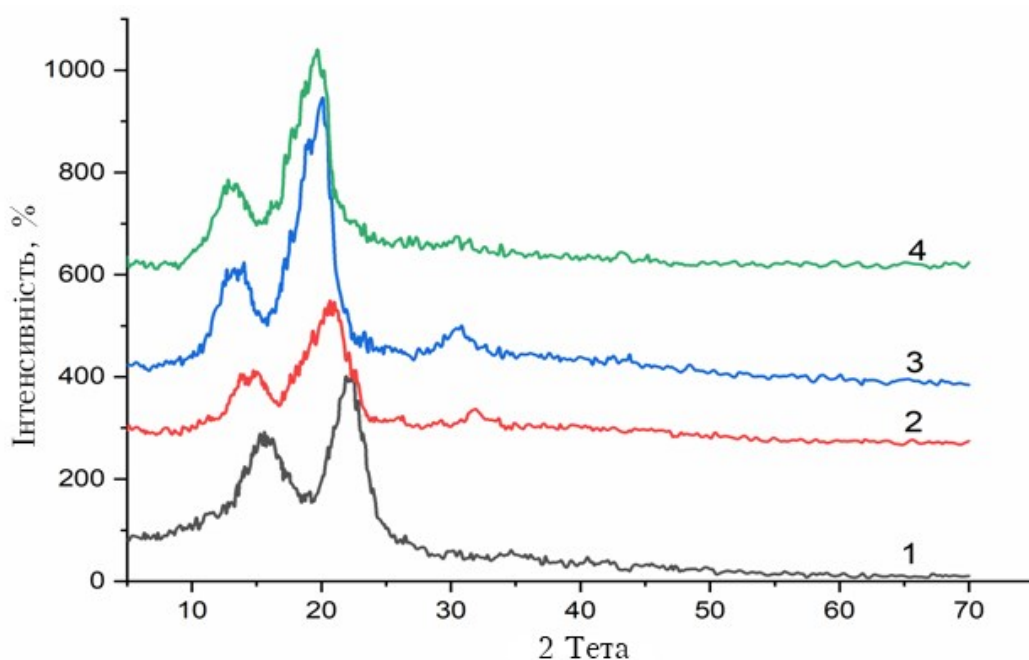


Рисунок 3.5 – Рентгенограми зразків: ПРК (1), ВНФ після лужної обробки (2), ОКЦ (3) і НЦ (4)

В діапазоні  $40^{\circ}$ – $70^{\circ}$   $2\theta$  додаткові піки на рентгенівських дифрактограмах не спостерігаються. Кристалічність зразків целюлози характеризується співвідношенням у них кристалічної та аморфної частин і визначається, зокрема, індексом кристалічності (ІК).

**Індекс кристалічності** (ІК) кукурудзяних целюлозних матеріалів розраховували за висотою піку кристалічної фази 200 ( $I_{200}$ ) і мінімальною інтенсивністю між піками 200 і 110, що відповідає аморфній фазі ( $I_{am}$ ) за допомогою метода Сегала [160]:

$$IK (\%) = [(I_{200} - I_{am}) / I_{200}] \times 100, \quad (3.2)$$

де:  $I_{200}$  – інтенсивність піку кристалічної фази (200) при  $2\theta = 21,5^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$ , а  $I_{am}$  – інтенсивність аморфної фази за  $17,8^{\circ} \pm 1,5^{\circ} 2\theta$ .

**Розмір кристалітів** (CrS) структури целюлози I відносно площини (200) розраховували за допомогою рівняння Шеррера [161]

$$CrS (nm) = K \times \lambda / ((\beta \times \cos \lambda)), \quad (3.3)$$

де  $K$  — константа зі значенням 0,94,  $\lambda$  — довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\beta = (B - b)$  або  $\beta = (B^2 - b^2)^{0,5}$ , де  $B$  є повною шириною на половині максимуму (FWHM), і  $b$  – розширення піку за допомогою приладу в радіанах,  $\theta$  позначає кут Бреґґа піку рентгенівської дифракції (200).

Як показано в табл. 3.4, значення CrS зменшуються від ПРК до НЦ, що пояснюється зменшенням розміру їх кристалітів у процесі послідовної термохімічної обробки досліджуваних целюлозних матеріалів. Розрахований розмір кристалітів кукурудзяної НЦ знаходиться в діапазоні значень, отриманих іншими дослідниками для різних рослин, для яких значення CrS коливаються від 1,9 до 4,0 [162].

На основі отриманих даних, наведених у табл. 3.4, можна зробити висновок про те, що значення індексу кристалічності кукурудзяних целюлозних матеріалів зростають у такому порядку: ПРК – ВНФ після лужної екстракції – ОКЦ – НЦ. Підвищення індексу кристалічності відбувається за рахунок видалення екстрактивних речовин (геміцелюлози та лігніну) із ПРК у процесі термохімічних обробок, що призводить до збільшення частки кристалічних

ділянок целюлози. Зростання значення ІК у вищезазначеному порядку характерне і для інших представників рослинної сировини [154].

Кукурудзяна НЦ після гідролізу та ультразвукової обробки мала вигляд прозорої однорідної гелеподібної стабільної суспензії, яка зберігає свої властивості після тривалого зберігання за кімнатної температури (до року). Характер стабілізації колоїдної суспензії НЦ пояснюється наявністю на її поверхні заряджених груп, які утворюються під час взаємодії целюлози з сульфатною кислотою в результаті реакції естерифікації [112].

Топографічні характеристики кукурудзяної НЦ визначали методом атомної силової мікроскопії АСМ (рис. 3.6) [5].

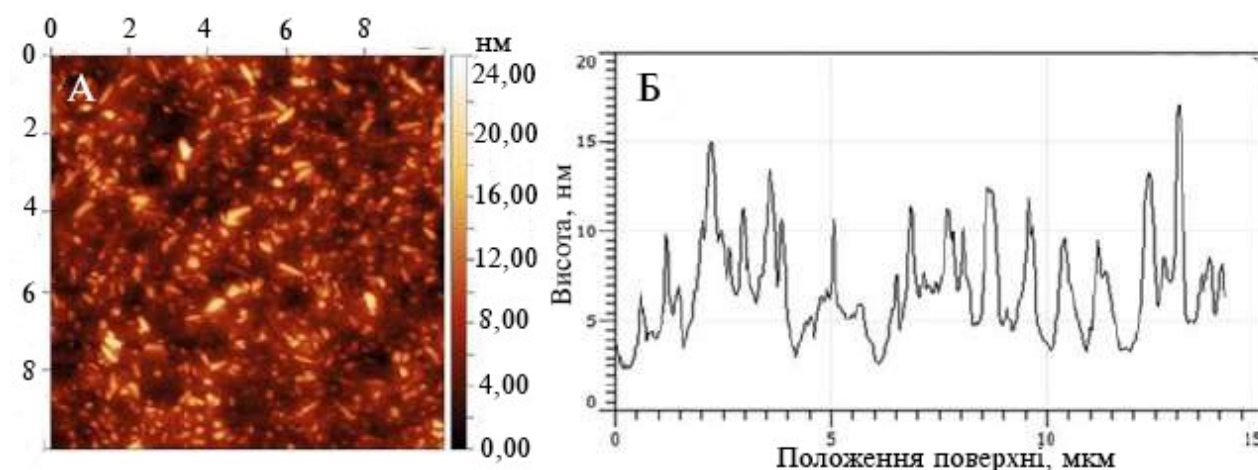


Рисунок 3.6 – АСМ-зображення плівок кукурудзяної НЦ: поверхні (А) і профілю поперечного перерізу поверхні (Б)

Як видно з рис. 3.6, частинки НЦ кукурудзи утворюють багатошарову структуру між наночастинками за рахунок дії водневих зв'язків і сил Ван-дер-Ваальса [163]. Аналіз АСМ-зображень показав, що суспензії НЦ кукурудзи, екстрагованих сірчанокислотним методом, складаються з нанокристалічних частинок у формі голок з поперечним розміром у діапазоні 3-18 нм (рис. 3.6б), довжиною в кілька мікрометрів. Такі значення поперечних розмірів НЦ кукурудзи підтверджуються даними для наноцелюлози, екстрагованої кислотним гідролізом органосольвентної целюлози з інших представників недеревної рослинної сировини: соломи пшениці (10 – 45 нм), льону (15 – 65 нм), кенаф (10 – 28 нм), міскантус (10 – 20 нм) [30].

На основі даних трансмісійної електронної мікроскопії ТЕМ (рис. 3.7) зроблено висновок про те, що отримана кукурудзяна НЦ є нанофібрильованою целюлозою з багатошаровою структурою [2].

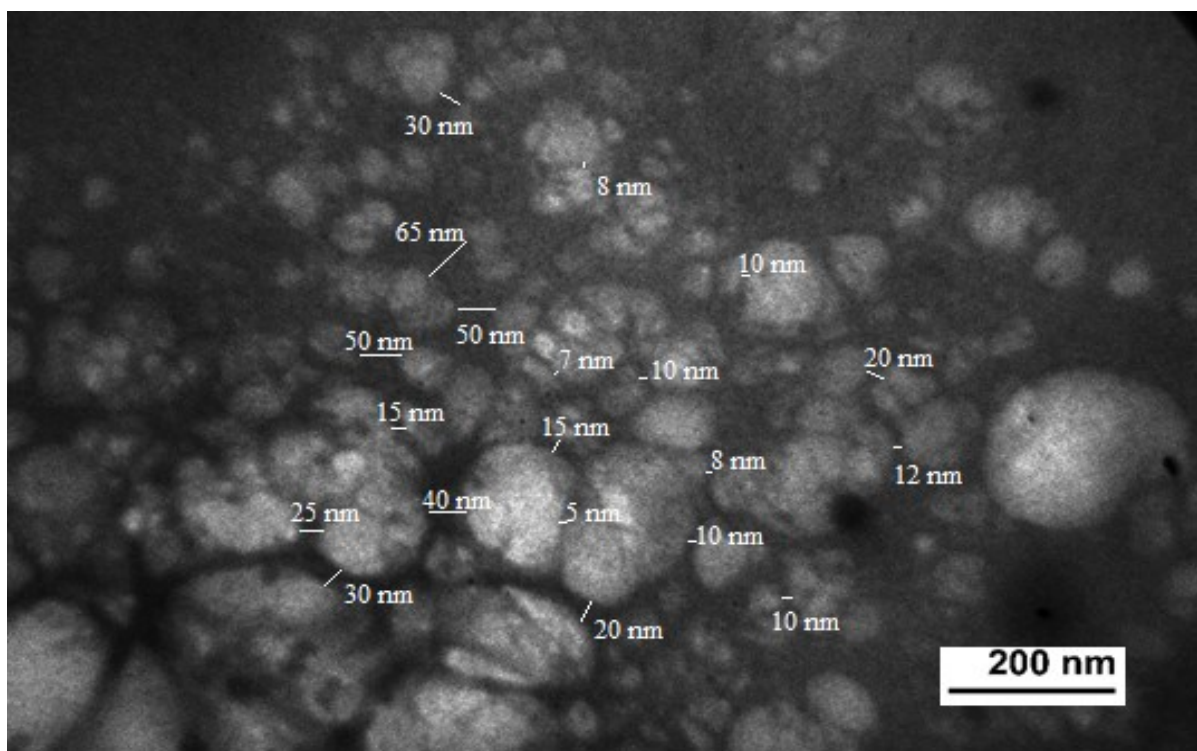


Рисунок 3.7 – ТЕМ зображення кукурудзяної наноцелюлози

Нановолокна утворюють дрібну сітку в результаті взаємодії між частинками НЦ та мають високе співвідношення сторін. Експериментально встановлено, що поперечний розмір окремих наночастинок НК коливається від 5 до 65 нм, а їх довжина досягає кількох мікрометрів. Подібні результати спостерігаються для НЦ, отриманих шляхом кислотного гідролізу целюлози з різних представників недеревних рослинних матеріалів [144, 164].

Вплив температури на стабільність ПРК, ОКЦ та НЦ досліджувався за допомогою термогравіметричного аналізу (рис. 3.8) [5]. Як видно із наведених даних, термогравіметричні (ТГ) криві показують зміни ваги зразків під час нагрівання, а її похідна (ДТГ) показує температурні піки, за яких відбувається значна втрата ваги. З термогравіметричних кривих (рис. 3.8а) видно, що початкова температура втрати маси для всіх зразків становить близько 100 °С, що пов'язано з випаровуванням з них вільної води.

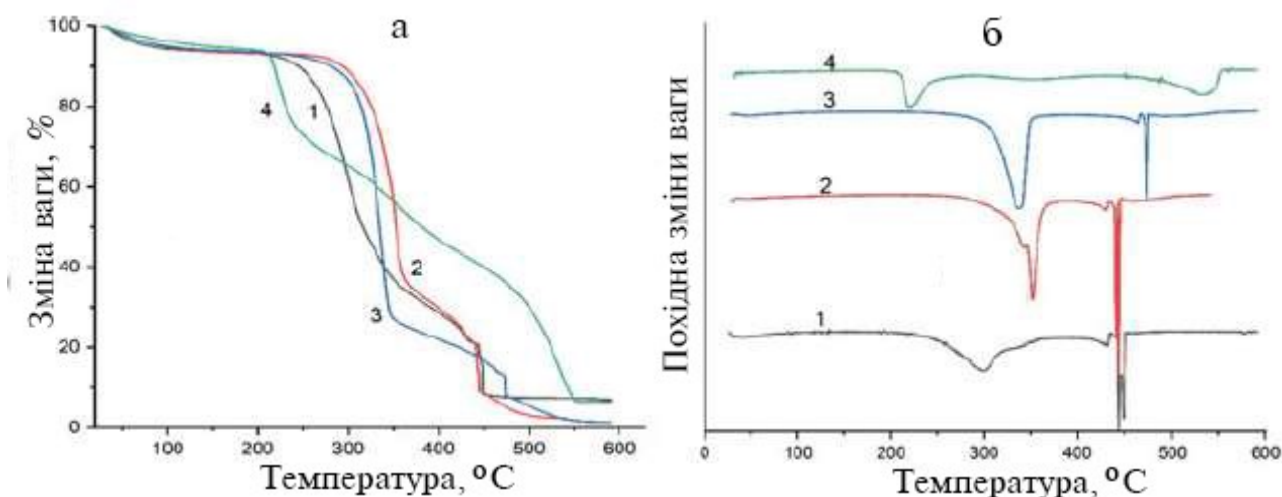


Рисунок 3.8 – Криві ТГ (а) і ДТГ (б) термічного аналізу: 1 – ПРК;  
2 – ВНФ після лужної екстракції; 3 – ОКЦ; 4 – кукурудзяна НЦ

Для температурної деструкції наноцелюлозної плівки (крива 4) в інтервалі температур 200-250 °С спостерігається втрата до 30% маси НЦ, що підтверджується плавним малим піком на диференційній кривій (рис. 3.8б). Для наноцелюлозних плівок не характерна різка втрата маси в інтервалі температур 250–500 °С. За температури 500 °С зберігається до 30 % маси НЦ кукурудзи, а для зразків (1), (2) і (3) за цієї температури – залишаються 7%, 3% і 5% маси, відповідно. Тобто дані термографічного аналізу підтверджують формування щільної однорідної структури між частинками наноцелюлози в процесі термохімічної обробки та ультразвукової гомогенізації.

Початок деструкції наноцелюлозних плівок кукурудзи за відносно нижчої температури, ніж сировини рослинної сировини та ОКЦ, пояснюється наявністю складноєфірних сульфатних груп на поверхні целюлози та більшою кількістю вільних кінців ланцюгів НЦ, які розкладаються за нижчих температур [165]. Наявність складноєфірних сульфатних груп знижує термічну стабільність наночастинок кукурудзи, оскільки для видалення залишків сірчаної кислоти з гідроксильної групи при 6-му атомі вуглецю в піранозному кільці целюлози потрібно менше енергії, ніж для руйнування глюкопіранозного кільця ОКЦ. За термостійкістю та збереженням маси за температури 500 °С

досліджувані зразки кукурудзи розташовані в наступній послідовності: ВНФ після лужної екстракції – ОКЦ – ПРК – кукурудзяна НЦ.

З метою отримання рівнянь регресії, що описують залежність показників якості кукурудзяної НЦ від технологічних параметрів процесу гідролізу було проведено математичне моделювання процесу за допомогою методу повного факторного експерименту типу  $2^3$ . Застосовуючи методику плану  $2^3$ , були розраховані коефіцієнти рівнянь регресії для всіх показників якості, а за допомогою методу Харінгтона знайдено рівняння для оптимізації параметрів процесу гідролізу (Додаток Б.3).

Оптимальні значення технологічних параметрів процесу одержання НЦ методом кислотного гідролізу становлять: концентрація робочого розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 43 %; тривалість гідролізу – 60 хвилин; температура гідролізу – 60 °С. Отримані за цих параметрів кукурудзяні наноцелюлозні плівки мали поперечний розмір у діапазоні 3 – 18 нм, щільність до 1,2 г/см<sup>3</sup>, міцність на розрив до 43 МПа, прозорість до 57% та показник кристалічності 74,9% [2], що близько до цього значення наноцелюлоз, отриманих раніше з інших представників НДРС [29]. Кукурудзяна НЦ з такими фізико-механічними параметрами застосовувалася для подальших досліджень, зокрема використання як зміцнююча добавка у виробництві паперу і картону та інших композиційних матеріалів.

### **3.2 Одержання целюлози та наноцелюлози зі стебел соняшника**

У роботі досліджено процес одержання целюлози із стебел соняшнику екологічно безпечним органосольвентним методом з використанням розчину пероцтової кислоти, екстракції з неї соняшникової наноцелюлози методом кислотного гідролізу та визначення її властивостей. Для цього використовували стебла соняшнику (СН), вирощеного в Київській області, аналіз фракційного складу яких показав, що деревна частина СН становить 87,4 %, а внутрішня біла пориста серцевина – паренхіма – 12,6% від маси стебла соняшника.



За вмістом основного хімічного компонента рослинної сировини – целюлози (41,2%) і другого за кількістю компонента – лігніну (20,7%) – деревна частина стебел СН близька до стебел кукурудзи і пшениці та листяним породам деревини (табл. 2.1) [166]. Вміст мінеральних речовин (золи) у деревній частині СН та особливо в паренхімі СН є вищим, ніж у деревині, що свідчить про бажане проведення стадії відділення паренхіми із стебел СН перед проведенням стадії варіння целюлози.

Одержання соняшникової целюлози здійснювали у дві стадії – лужної обробки і пероцтового варіння – за методикою, описаною в розділі 2. Результати термохімічної обробки деревної частини і паренхіми стебел соняшнику в залежності від стадії обробки наведено на рис. 3.9.

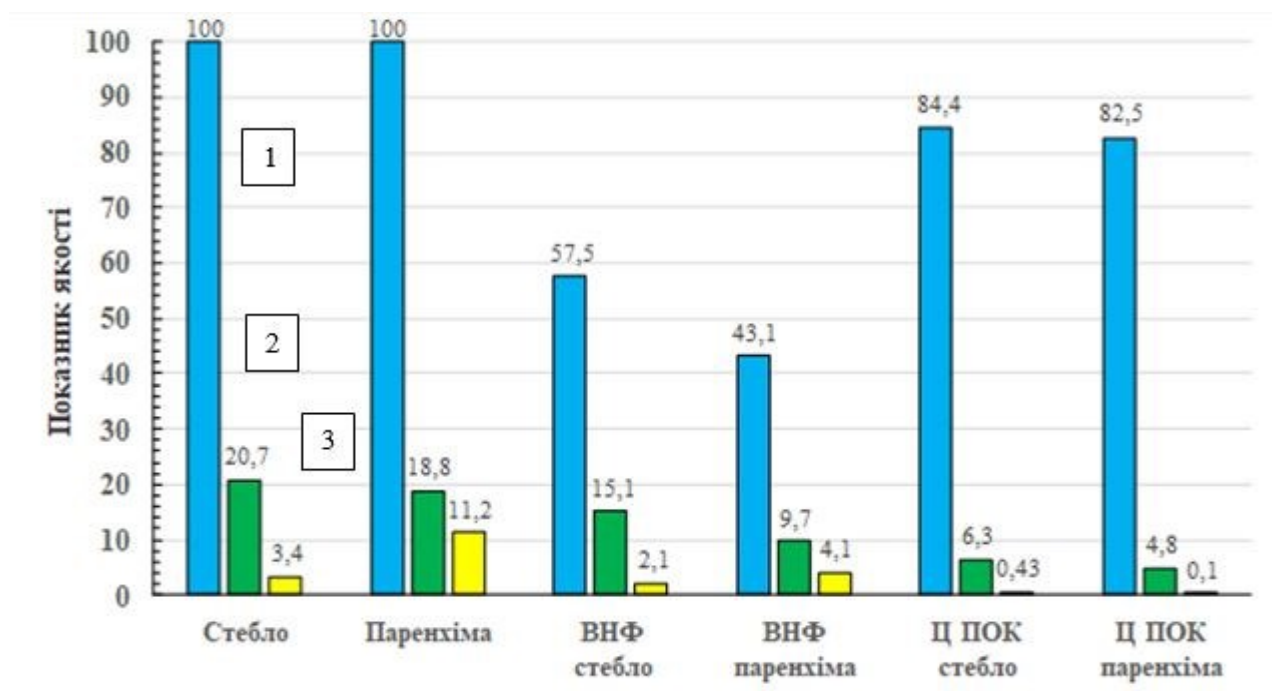


Рисунок 3.9 – Залежність показників якості сировини від стадії обробки:

1 – вихід, %; 2 – лігнін, %; 3 – зола, %.

Як видно із наведених на рис. 3.9 даних, в результаті проведення лужної екстракції стебел СН отримано ВНФ із залишковим вмістом лігніну 15,3% і золи 4,1%, а в результаті варіння в середовищі пероцтової кислоти дозволяє отримати целюлозу (Ц ПОК) з мінімальним залишковим вмістом лігніну та мінеральних речовин (0,43%). Отримана в такий спосіб органосольвентна

соняшникова целюлоза із стебел СН придатна для подальшої хімічної переробки, зокрема для одержання з неї наноцелюлози.

Мікроскопічні дослідження стебел та паренхіми соняшнику до та після відповідних етапів термохімічної обробки наведені на рис. 3.10.

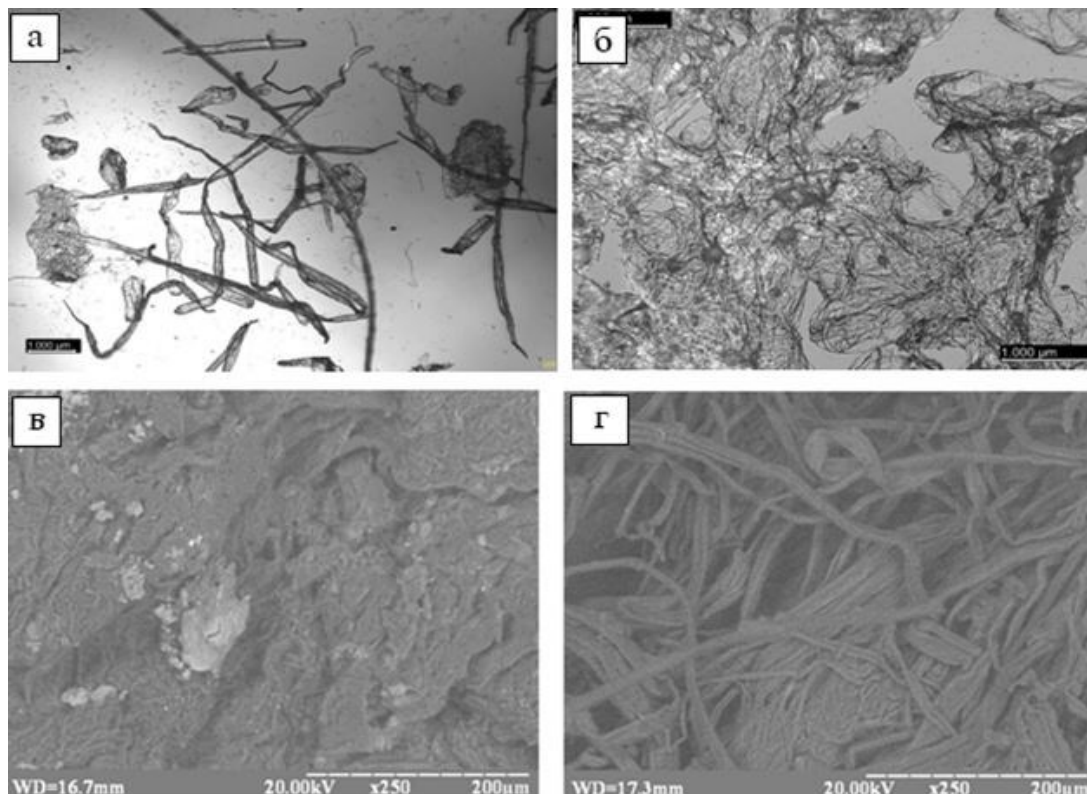


Рисунок 3.10 – СЕМ зображення: а – стебла соняшнику, б – паренхіма соняшнику, в – ВНФ зі стебел СН після обробки NaOH, г – ОСЦ зі стебел СН

На зображеннях скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) видно зміни природної структури стебел СН у процесі термохімічної обробки вихідної сировини. Стебла соняшнику характеризуються щільною волокнистою структурою з високим вмістом геміцелюлози та лігніну (рис. 3.10а). Паренхіма соняшнику, навпаки, має дуже короткі волокна і менш щільну структуру з високою пористістю (рис. 3.10б). Зображення ВНФ зі стебел соняшнику після обробки NaOH (рис. 3.10в) свідчать про ефективність видалення геміцелюлози та мінеральних речовин у процесі лужної екстракції. Ці зображення показують більш чисту волокнисту структуру з меншою кількістю нецелюлозних домішок після лужної обробки сировини. На рис. 3.10г показано СЕМ-зображення ОСЦ,



яке підтверджує майже повне видалення лігніну та екстрактивних речовин із волокнистого матеріалу. Така більш однорідна і чиста структура волокон із стебел соняшнику є необхідною умовою для подальшого процесу отримання з них наноцелюлози. НЦ отримували методом гідролізу ОСЦ розчином сульфатної кислоти концентрацією 45%, 50% і 55%, із співвідношенням рідина/тверда речовина 10:1, за температури 60 °С впродовж 60 хв згідно з методикою, описаною у розділі 2. Проведені дослідження процесу гідролізу ОСЦ показали, що екстрагована соняшникова наноцелюлоза мала вигляд прозорої, однорідної, стабільної у часі суспензії. Стабільність прозорої гелеподібної суспензії наноцелюлози зберігається при тривалому зберіганні за кімнатної температури впродовж кількох місяців. Така стабільна форма суспензії соняшникової НЦ пояснюється наявністю на її поверхні заряджених сульфатних груп, які утворюються при взаємодії целюлози з сульфатною кислотою в результаті реакції естерифікації. Залежність показників якості плівок соняшникової НЦ від концентрації кислоти в процесі гідролізу наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Залежність показників якості плівок соняшникової наноцелюлози від концентрації сульфатної кислоти в процесі гідролізу за температури 60°С впродовж 60 хв [13]

Концентрація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Подовження, %	Міцність на розрив, МПа
45	1,24	3,8	47,8
50	1,35	2,4	56,2
55	1,51	1,2	65,4

Як видно з наведених у табл. 3.5 даних, збільшення концентрації сульфатної кислоти за постійної температури та тривалості гідролізу призводить до збільшення щільності і міцності на розрив та до зменшення значень подовження наноцелюлозних плівок. Така залежність пояснюється прискоренням процесу гідролізу ОСЦ, що призводить до інтенсифікації

руйнування 1-4 глікозидних зв'язків між глюкопіранозними ланками макромолекули целюлози як під дією іонів гідроксонію, так і під дією підвищеної температури [13].

Збільшення концентрації сульфатної кислоти в процесі гідролізу сприяє подальшому вимиванню аморфних ділянок целюлози, що підтверджується даними XRD (рис. 3.11).

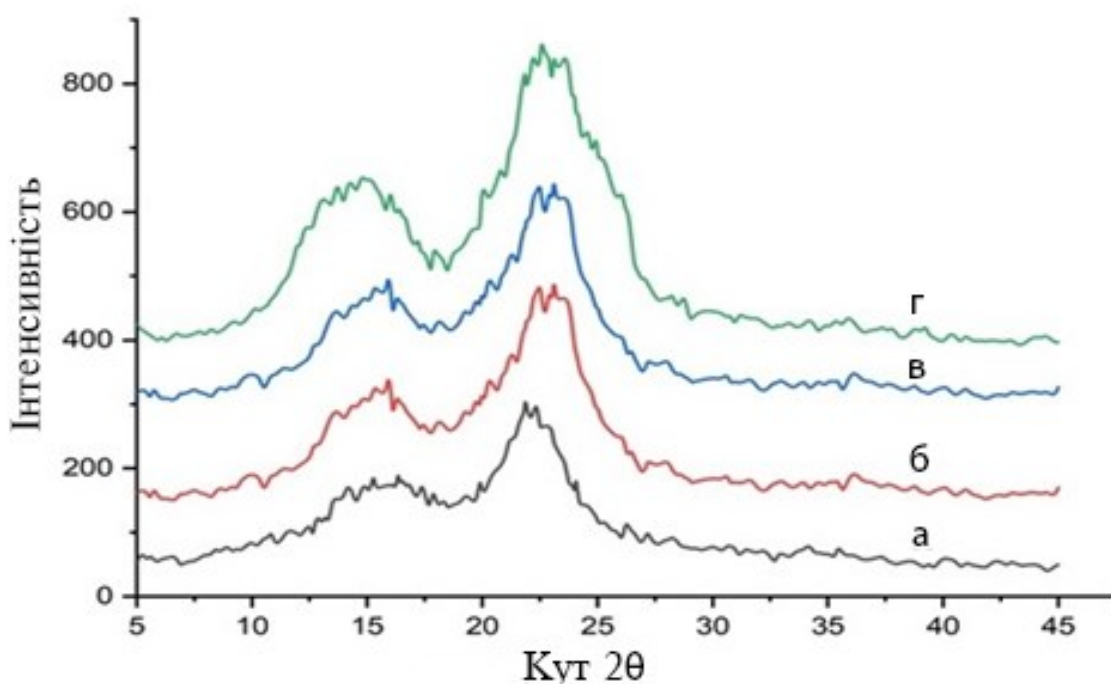


Рисунок 3.11 – Рентгенограми XRD: стебло соняшнику (а); ВНФ після лужної обробки (б); ОСЦ (в) і соняшникова НЦ (г)

Піки на дифрактограмах в діапазоні  $20,7^{\circ}$ - $22,5^{\circ}$   $2\theta$  відносяться до кристалографічної площини (200) целюлози I, піки в діапазоні  $13,2^{\circ}$ - $14,6^{\circ}$   $2\theta$  відповідають кристалографічній площині (1-10), в діапазоні  $15,4^{\circ}$ - $15,7^{\circ}$   $2\theta$  – кристалографічна площина (110), а біля  $33,2^{\circ}$ - $35^{\circ}$   $2\theta$  – кристалографічної площини (004) целюлози I [167]. Зміну кристалічності зразків целюлози визначали за ІК, який розраховували за рівнянням (3.2), значення яких наведено у табл. 3.6. Із наведених в табл. 3.6 даних видно, що індекс кристалічності целюлозовмісних соняшникових матеріалів зростає від вихідної рослинної сировини до соняшnikової наноцелюлози.

Таблиця 3.6 – Значення індексу кристалічності (ІК) целюлозовмісних соняшникових матеріалів інтенсивність піку кристалічної фази 2 $\theta$

№ зразка	Целюлозовмісний соняшниковий матеріал	Інтенсивність піку за 2 $\theta$		ІК, %
		18,5°	22,5°	
1	Стебло соняшника	135,6	264,5	48,7
2	ВНФ із стебла СН після обробки NaOH	140,1	382,9	63,9
3	Органосольвентна соняшникова целюлоза	73,9	271,2	73,5
4	Соняшникова наноцелюлоза	112,2	515,1	78,4

Методом FTIR досліджено зміну хімічного складу компонентів целюлозовмісних соняшникових матеріалів до та після хіміко-термічних обробок (рис. 3.12). Усі спектри мають однакові типові піки, що характеризують валентні коливання гідроксильних груп, що приймають участь

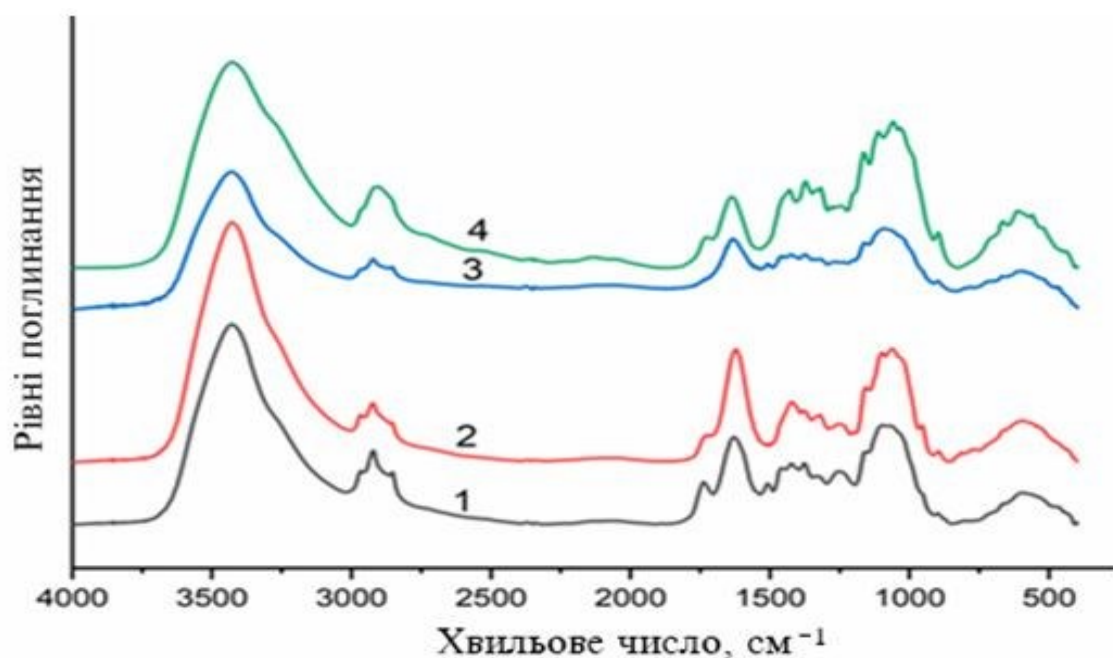


Рисунок 3.12 – FTIR-спектри зразків целюлозовмісних соняшникових матеріалів: стебло соняшнику (1), ВНФ після екстракції лугом (2), ОСЦ (3), соняшникова наноцелюлоза (4)

в утворенні внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків ( $3000\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ ), валентних асиметричних ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) і симетричних ( $2853\text{ см}^{-1}$ ) коливань метильних і метиленових груп, деформаційних коливань зв'язків  $\text{-CH}_2$  і  $\text{-O-H}$  у групах  $\text{-CH}_2\text{OH}$  ( $1236\text{--}1433\text{ см}^{-1}$ ), валентні коливання зв'язків  $\text{C-O}$  та містка  $\text{C-O-C}$  глюкопіранозного кільця ( $1160\text{ см}^{-1}$ ,  $1112\text{ см}^{-1}$  і  $1058\text{ см}^{-1}$ ) та деформаційних коливань зв'язків  $\text{C-H}$  ( $520\text{--}667\text{ см}^{-1}$ ) целюлози. Як видно зі спектрів (рис. 3.12), характерна смуга при  $1745\text{ см}^{-1}$  для всіх спектрів відповідає валентним коливанням  $\text{C=O}$  карбонільних груп геміцелюлози та ацетильних груп лігніну, а також естерних груп целюлози в НЦ. Відсутність піків при  $1512\text{ см}^{-1}$  та  $1244\text{ см}^{-1}$  у спектрах целюлози та НЦ свідчить про видалення лігніну зі стебел соняшника під час проведених термохімічних обробок. Зростання інтенсивності піків при  $1427\text{ см}^{-1}$  і  $897\text{ см}^{-1}$  на спектрах 3 і 4 підтверджує збільшення вмісту целюлози в зразках ОСЦ і отриманої соняшникової наноцелюлози.

Обробкою даних FTIR-спектру соняшникової НЦ за формулою (3.1) встановлено, що її індекс латерального порядку становить 1,83. Таким чином, отримані значення індексу кристалічності (ІК) та індексу латерального порядку (LOI) для соняшникової НЦ відповідають значенням цих показників для наноцелюлози з інших представників рослинної сировини [1, 168].

Топографічні характеристики зразків соняшникової НЦ досліджувалися методом атомно-силової мікроскопії (рис. 3.13). Як видно із наведених на рис. 3.13 даних, отримані за різних умов гідролізу частинки соняшникових НЦ мають такі поперечні розміри: 9-20 нм після гідролізу розчином 45% сульфатної кислоти; 7 – 13 нм після гідролізу розчином 50% і 5 – 11 нм після гідролізу розчином 55%. Зменшення розмірів наночастинок соняшникової НЦ призводить до підвищення прозорості отриманих наноцелюлозних плівок. Залежність прозорості наноцелюлозних плівок від умов процесу гідролізу органосольвентної соняшникової целюлози наведено на рис. 3.14.

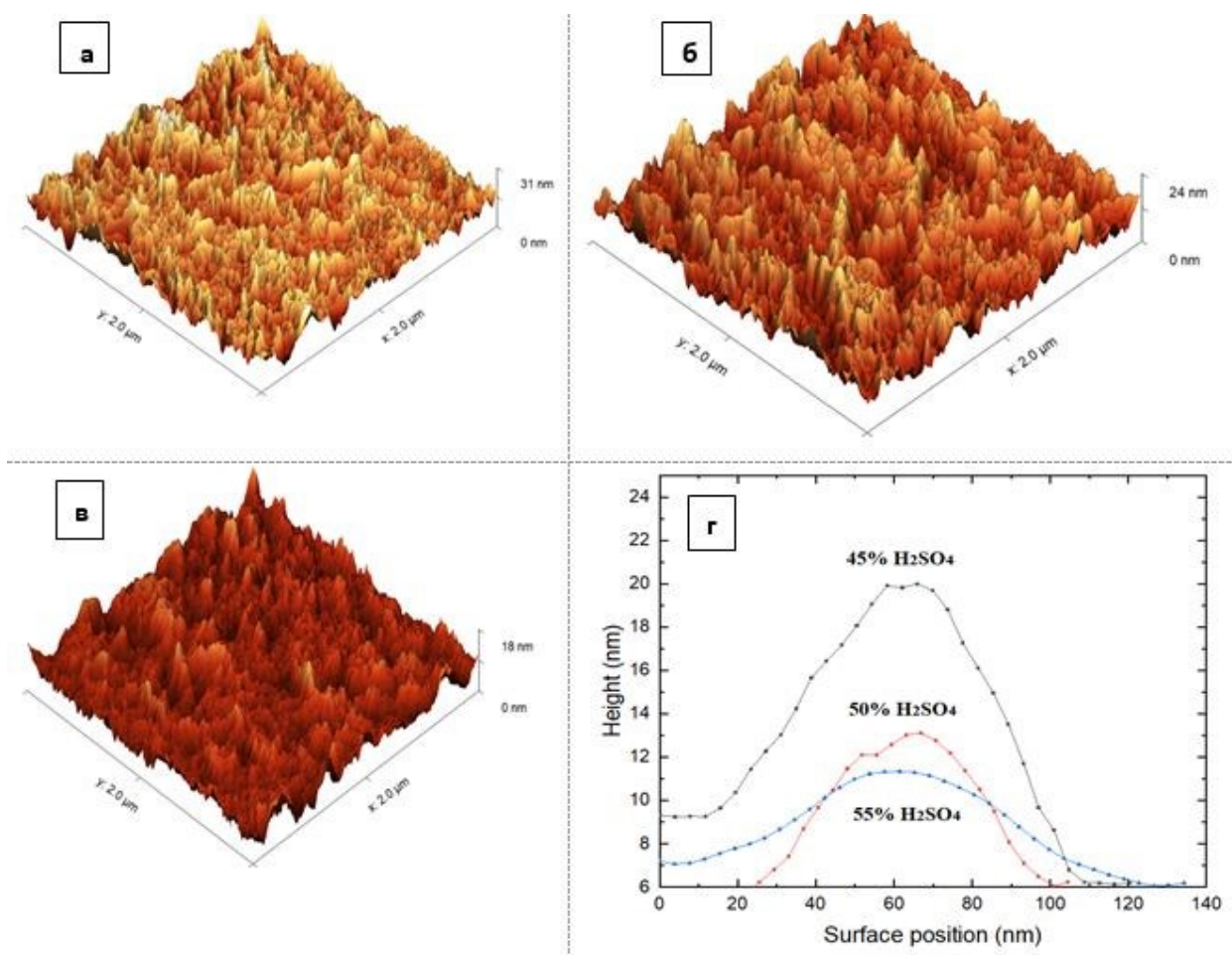


Рисунок 3.13 – 3D-зображення поверхні плівок соняшникових НЦ, отриманої гідролізом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> різної концентрації: 45% (а), 50% (б), 55% (в) та амплітуди поперечного перерізу поверхні отриманих НЦ плівок (г)

Отримана суспензія соняшnikової НЦ мала високу прозорість до 87,6 % за довжиною хвилі 600 нм на електронних спектрах поглинання, що підтверджує висновок про розчинення аморфних областей макромолекули целюлози з утворенням гомогенних наноцелюлозних плівок в процесі кислотного гідролізу та ультразвукової обробки ОСЦ.

Вплив температури на стабільність вихідної рослинної сировини, органосольвентної целюлози і соняшnikової НЦ досліджували за допомогою термогравіметричного аналізу (рис. 3.15). Термогравіметричного криві (ТГ) показують зміни ваги зразків під час нагрівання, а її похідна (ТГА) показує температурні піки, при яких відбувається значна втрата ваги.

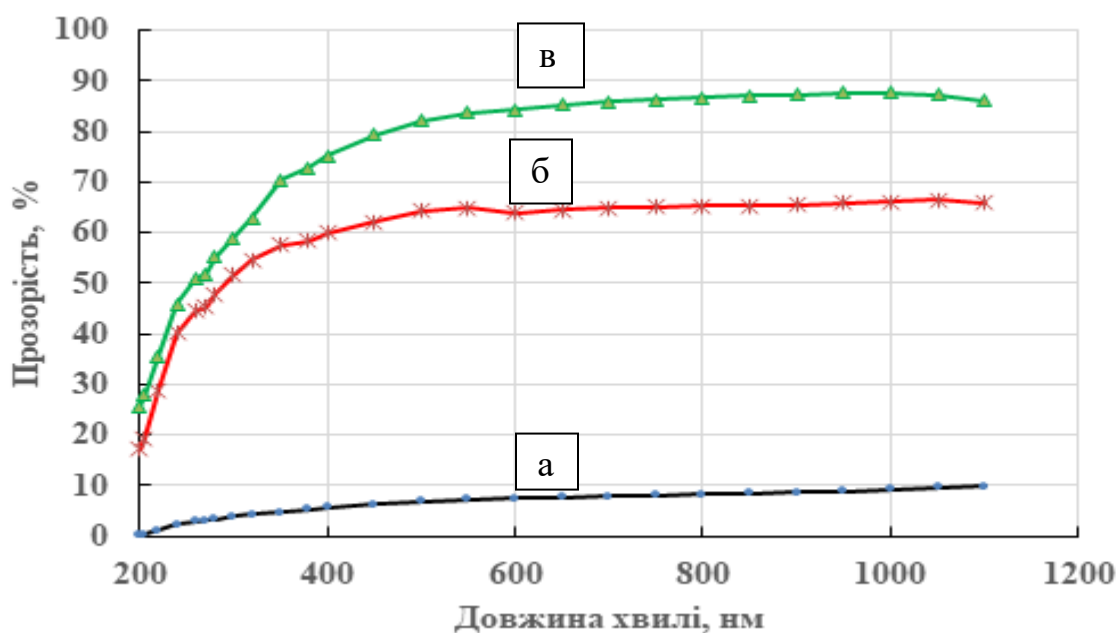


Рисунок 3.14 – Прозорості соняшникових наноцелюлозних плівок, отриманих гідролізом сульфатної кислоти різної концентрації: 45% (а); 50% (б) і 55% (в)

З термогравіметричних кривих (рис. 3.15а) видно, що початкова температура втрати маси для всіх зразків становить близько 100 °С, що пов'язано з випаровуванням з них вільної вологи. Термічна деструкція стебла соняшнику починається за температури 230°С, а паренхіми – за температури

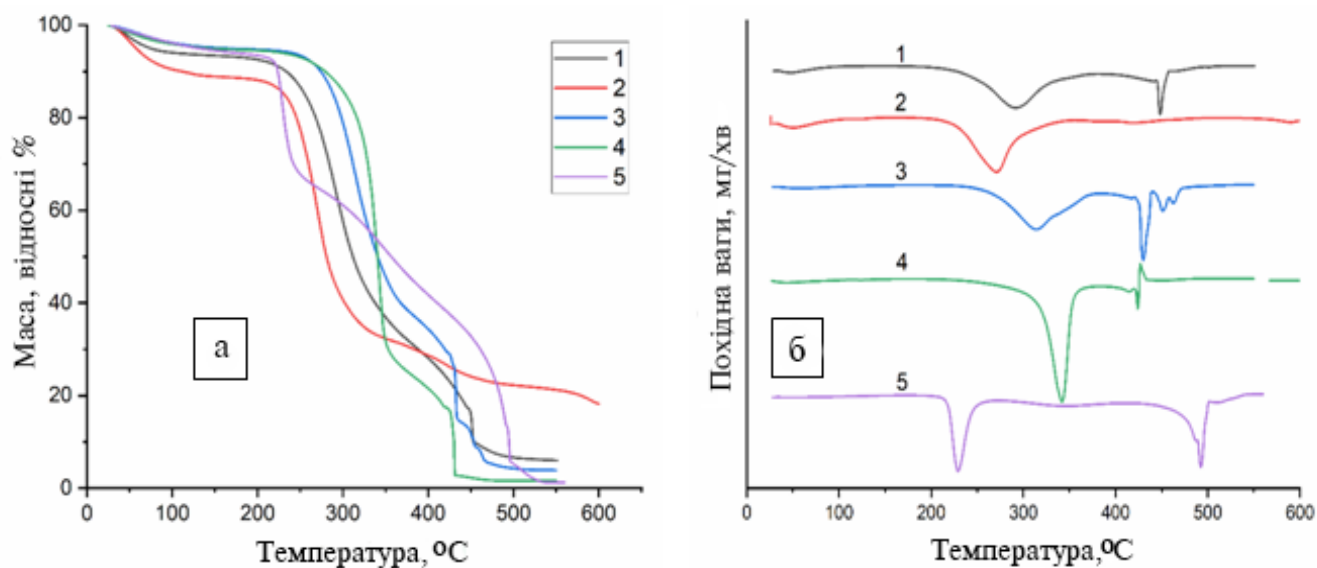


Рисунок 3.15 – ТГ (а) та ТГА (б) криві термічного аналізу: стебла соняшнику (1), паренхіма (2) ВНФ після екстракції лугом (3), ОСЦ (4), НЦ (5)

210 °C, що пов'язано з виділенням міжмолекулярної води. Основна стадія процесу термічної деструкції стебла соняшнику проходить в інтервалі температур 270-330 °C, після чого залишається близько 40 % маси ВВ. Другий пік руйнування стебел соняшнику спостерігається за температури 440 – 450 °C, після чого залишається лише 10% маси. Втрата маси при нагріванні паренхіми відбувається за нижчих температур і з більшою швидкістю. В інтервалі температур 210-300 °C втрачається 70 % органічної маси паренхіми. Після цього відбувається поступове зменшення маси зразка. Залишок маси після нагрівання до 600 °C становить 20%, що пов'язано з високим вмістом мінеральних речовин у паренхімі (рис. 3.15б). Для зразка (3) характерний різкий початок втрати маси спостерігається в інтервалі температур 260 – 360 °C. Другий пік соняшникової мезги після лужної екстракційної деструкції спостерігається за температури 420 – 470 °C, після чого залишається менше 10 відсотків маси. А для зразка (4) втрата маси спостерігається в інтервалі температур 300 – 360 °C. Потім відбувається поступове зменшення маси зразка з підвищенням температури і закінчується різким зменшенням маси до залишку 2 % за температури 420 °C.

Початок деструкції наноцелюлозних плівок соняшнику за відносно нижчої температури, ніж рослинної сировини та ОСП, пояснюється наявністю складноефірних сульфатних груп на поверхні целюлози та більшої кількості вільних кінців ланцюгів НЦ, які розкладаються за нижчої температури. Наявність складноефірних сульфатних груп знижує термічну стабільність наночастинок кукурудзи, оскільки для видалення залишків сірчаної кислоти з гідроксильної групи при 6-му атомі вуглецю в піранозному кільці целюлози потрібно менше енергії, ніж для руйнування глюкопіранозного кільця целюлози. Наноцелюлозна плівка виявляє більшу стійкість до температурних впливів. В інтервалі температур 240 – 460 °C відбувається рівномірне зменшення маси зразка, що підтверджується кривими ТГА, і зберігається близько 30 % маси зразка НЦ. А остаточна втрата маси відбувається за температури 500 °C, що перевищує всі попередні температури деструкції

похідних соняшнику. За стійкістю до високих температур досліджувані целюлозовмісні зразки соняшнику розташовані в такій послідовності: паренхіма – стебла соняшнику – ВНФ після лужної екстракції – ОСЦ – соняшникова НЦ.

Таким чином, в результаті процесу гідролізу ОСЦ була отримана стабільна суспензія НЦ з частинками діаметром 5 – 20 нм, яка мала високі механічні властивості: щільність НЦ плівок становить до 1,52 г/см<sup>3</sup>; прозорість – до 87,6%; міцність на розрив – до 65 МПа, яка і використовувалася в композиції одного із масових видів картонно-паперової продукції – картону тарного вологостійкого.

### 3.3. Одержання целюлози і наноцелюлози із стебел очерету

Для одержання із очерету звичайного (*Phragmites australis*) целюлози, придатної для екстракції з неї наноцелюлози, відповідно до методики (розділ 2) на першій стадії подрібнені стебла очерету піддавали обробці розчином NaOH концентрацією 50 г/л за гідромодуля 10:1 та температури 98±2 °С впродовж 60-240 хв [8]. Залежність показників якості очеретяного ВНФ від тривалості лужної екстракції наведено на рис. 3.16.

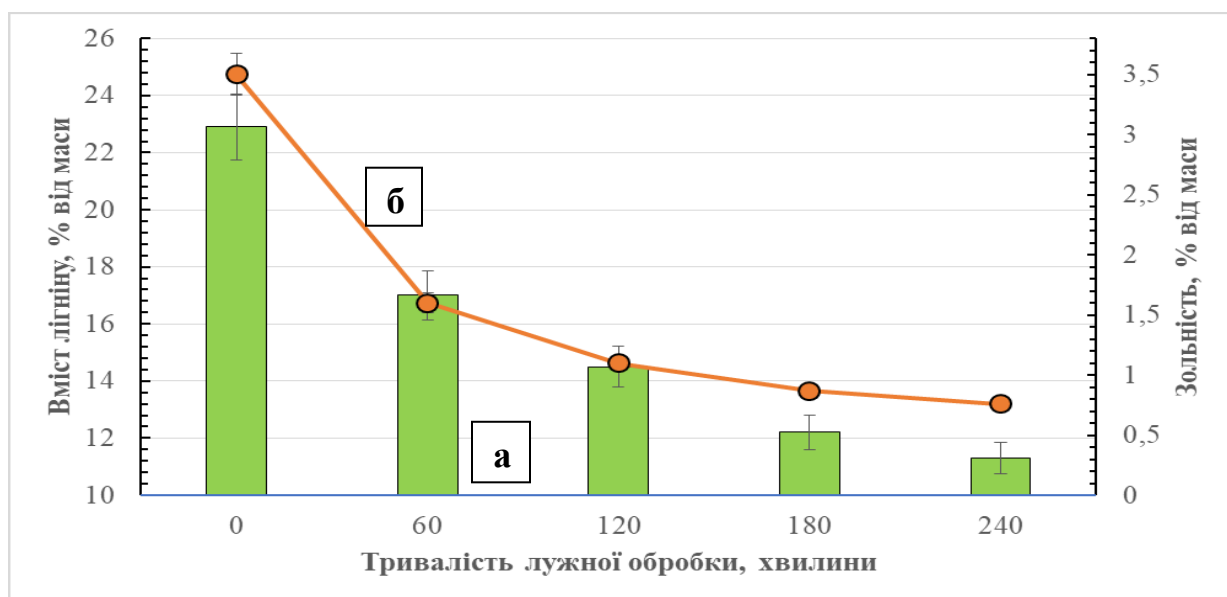


Рисунок 3.16 – Залежність вмісту лігніну (а) і мінеральних речовин (б) в очеретяному ВНФ від тривалості лужної екстракції розчином NaOH концентрації 50 г/л



З наведених на рис. 3.16 даних видно, що збільшення тривалості екстракції стебел очерету розчином луку призводить до зниження значень залишкового вмісту лігніну і мінеральних речовин (зольності). Збільшення тривалості лужної обробки від 60 хв до 240 хв також призводить до зменшення виходу очеретяного ВНФ від 76,5% до 68,2%, відповідно, за рахунок видалення лігніну, геміцелюлоз та екстрактивних речовин (мінеральних солей, смол, жирів, восків).

Для варіння органосольвентної очеретяної целюлози (ООЦ) використовували ВНФ, отриманий лужною екстракцією концентрацією 50 г/л впродовж 180 хв., а варіння проводили в розчині пероцтової кислоти за температури  $98 \pm 2$  °С тривалістю від 30 до 180 хвилин, результати яких наведено на рис. 3.17.

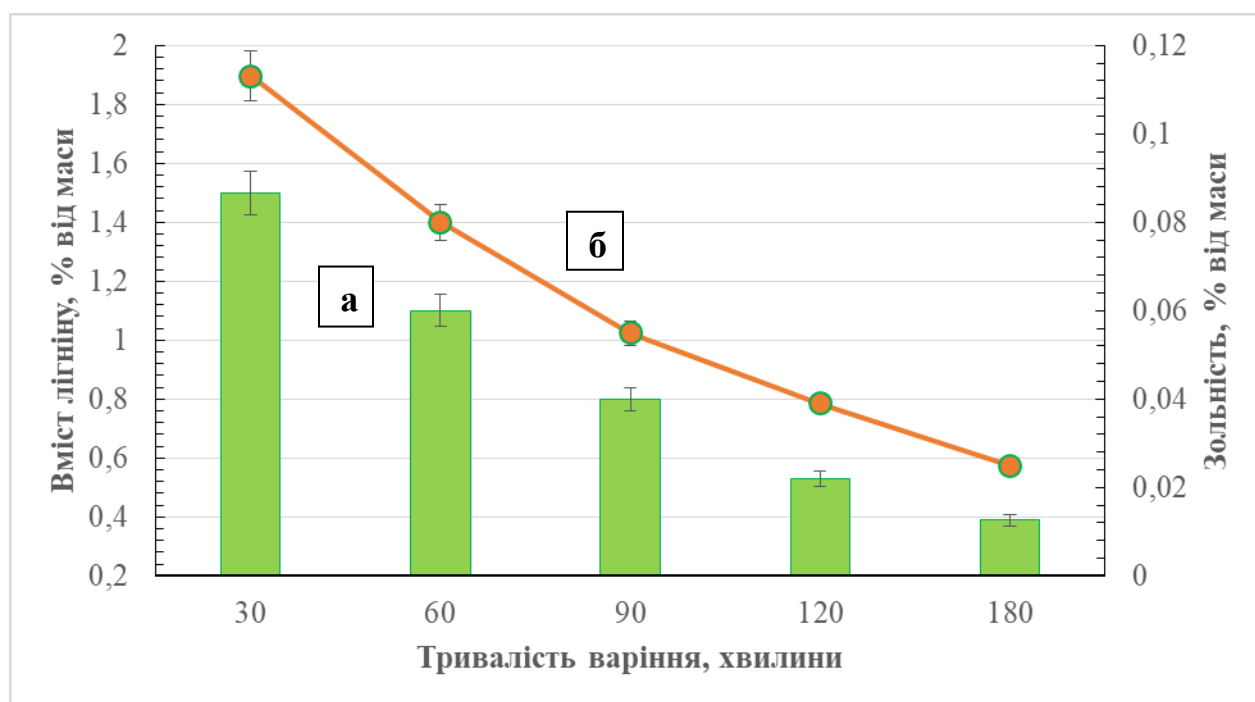


Рисунок 3.17 – Залежність вмісту лігніну (а) і мінеральних речовин (б) в органосольвентній очеретяній целюлозі від тривалості варіння

Як видно з даних рис. 3.17, збільшення тривалості органосольвентного варіння в середовищі пероцтової кислоти закономірно зменшує залишковий вміст лігніну і мінеральних речовин. Така залежність пояснюється проходженням процесу делігніфікації волокон очерету за рахунок розщеплення

$\alpha$  – і  $\beta$  – етерних зв'язків лігніну під дією електрофільних частинок гідроксонію  $\text{OH}^+$ , що утворюються пероксокислотами в кислому середовищі [169]. Іон гідроксонію сприяє підвищенню реакційної здатності лігніну щодо розщеплення етерних зв'язків, утворення більш простіших речовин та переведенню їх у розчин. В процесі органосольвентного варіння із збільшенням тривалості варіння від 30 хв до 180 хв закономірно зменшується вихід целюлози від 82,7% до 68,3%, відповідно. Отримана органосольвентна очеретяна целюлоза із залишковим вмістом лігніну 0,39% і мінеральних речовин 0,02% використовувалася для екстракції з неї наноцелюлози.

Зміни, що відбуваються з хімічним складом целюлозовмісних очеретяних матеріалів у процесі їх термохімічної обробки, досліджувалася методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є FTIR (рис. 3.18).

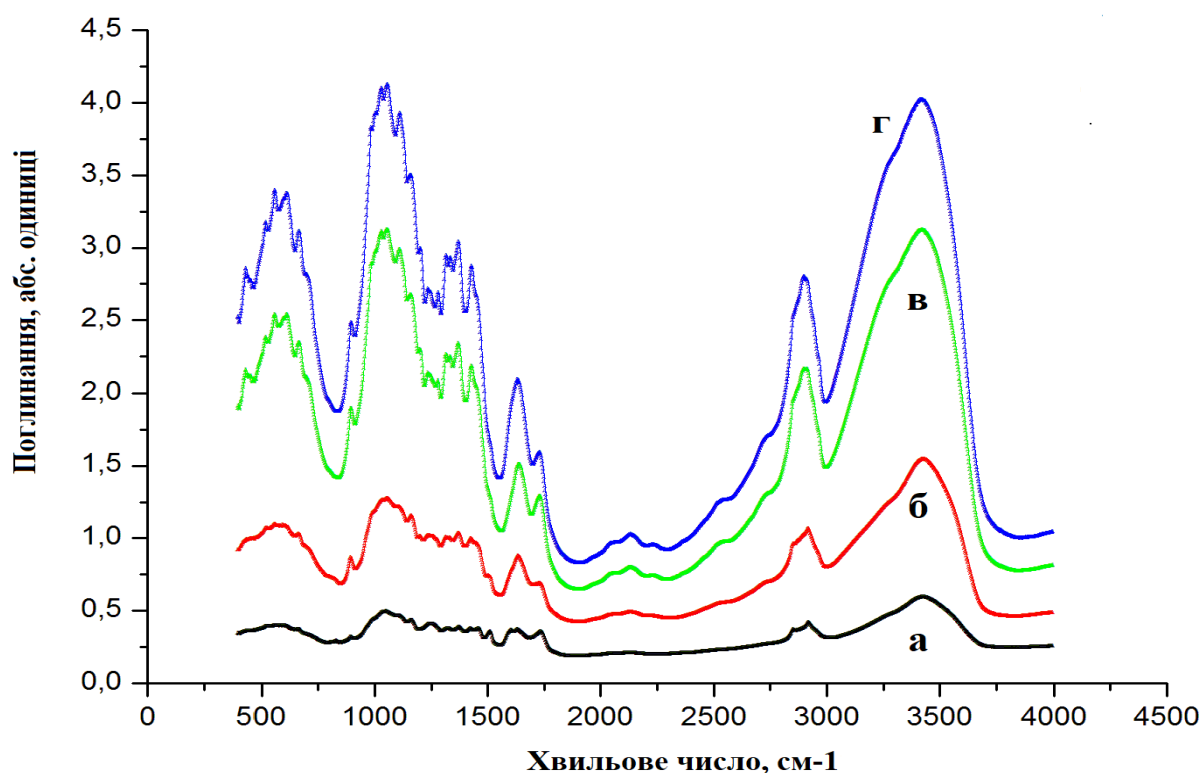


Рисунок 3.18 – FTIR-спектри зразків очерету: стебла очерету (а); ВНФ після лужної обробки (б); ОСС (в); очеретяна наноцелюлоза (г)

Отримані спектри мають такий же вигляд, як і для спектрів поглинання, що наведено на рис. 3.12 для целюлозовмісних соняшникових матеріалів. У

FTIR-спектрах очеретяних ВНФ після лужної обробки і ПОК варіння (рис. 3.18 б і в) порівняно із спектром стебел очерету (рис. 3.18а) спостерігається зменшення інтенсивності смуг в області  $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , що відповідають смугам коливань подвійних зв'язків, характерних для молекул лігніну та наявності карбонільних груп геміцелюлоз ( $1740\text{ см}^{-1}$ ). Як видно з рис. 3.18б, лужна обробка значно видаляє геміцелюлози із целюлозної частини, але подальше органосольвентне оброблення збільшує кількість карбонільних груп за рахунок окислення перекисом водню. Зменшення інтенсивності вібрацій в районі  $1600\text{ см}^{-1}$  свідчить про видалення лігніну із рослинної сировини в процесі її обробки. Збільшення інтенсивності смуг в області  $1050, 1400$  та  $3400\text{ см}^{-1}$  демонструє ефективність видалення компонентів лігніну та нецелюлозної частини з целюлозовмісних соняшникових матеріалів. Отримана в результаті лужної обробки та варіння органосольвентним методом целюлоза із стебел очерету має високу хімічну чистоту, низький вміст лігніну (до 0,39 %) та незначну зольність (не більше 0,02 %), що задовольняє вимогам для целюлози для хімічного перероблення, а, значить, може використовуватися для одержання похідних целюлози, зокрема, виробництва із неї наноцелюлози.

Екстракцію наноцелюлози проводили двома методами: з використанням процесу окиснення органосольвентної очеретяної целюлози реагентом 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксилом (ТЕМПО) в системі ТЕМПО/NaBr/NaOCl і методом гідролізу розчином сульфатної кислоти. Результати проведення процесу окиснення ООЦ за витрат ТЕМПО від 0,8% до 2,0% від маси целюлози за температури  $18\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 20 годин та наступної ультразвукової обробки НЦ суспензії впродовж 60 хв показали, що збільшення витрати ТЕМПО призводить до збільшення щільності НЦ плівок від  $1,37\text{ г/см}^3$  до  $1,48\text{ г/см}^3$  (за щільності целюлози  $0,53\text{ г/см}^3$ ) та розривного зусилля від 9,4 МПа до 60,4 МПа (за міцності на розрив ООЦ 1,73 МПа). Залежність показників якості очеретяних наноцелюлозних плівок від тривалості процесу окиснення ООЦ за витрат ТЕМПО 1,6% від маси целюлози наведено у табл.3.7.

Таблиця 3.7 – Залежності показників якості очеретяних наноцелюлозних плівок від тривалості процесу окиснення в середовищі ТЕМПО

Тривалість окиснення ТЕМПО, год	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозорість, %
2	0,71	5,05	28,5
4	0,92	12,5	35,7
8	1,10	21,5	45,7
18	1,32	55,5	72,8
20	1,48	60,4	78,3
24	1,51	69,7	82,4

Як видно із наведених в табл. 3.7 даних, збільшення витрати ТЕМПО призводить до підвищення щільності, міцності на розрив і прозорості наноцелюлозних плівки за рахунок зменшенням розміру макромолекул очеретяної целюлози в процесі окиснення з їх перетворенням на наночастинки, які утворюють більш щільні структури з більш міцними зв'язками між ними [148].

Рентгенівська дифрактограма очеретяної наноцелюлози, отриманої методом окиснення за витрати ТЕМПО 1,6% від маси ООЦ впродовж 24 години, наведено на рис. 3.19, а розраховані на основі її показники – в табл. 3.8.

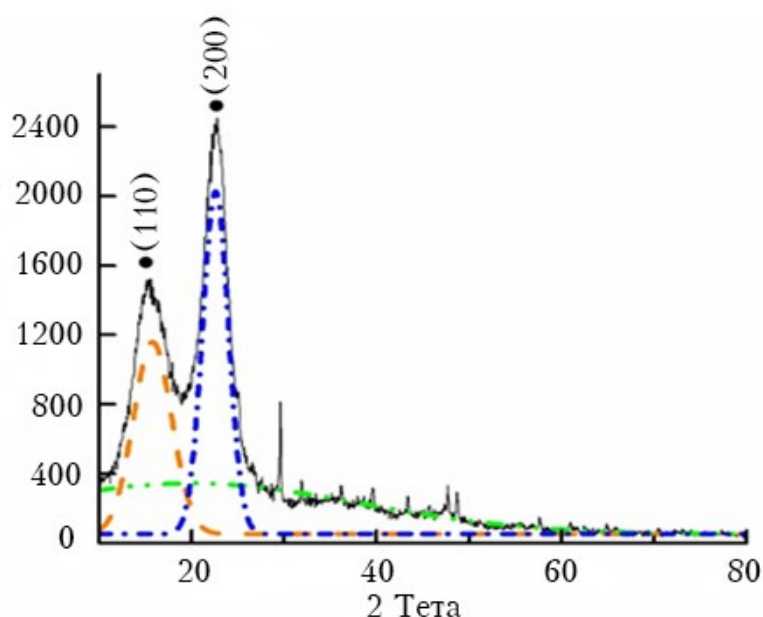


Рисунок 3.19 –  
Рентгенівська  
дифрактограма  
очеретяної НЦ, яка  
отримана методом  
окиснення ТЕМПО

Таблиця 3.8 – Значення індексу кристалічності (ІК) і розмір кристаліту (CrS) очеретяної nanoцелюлози

Кут 2 $\theta$ градусів	Інтенсивність піку	ІК, %	CrS, nm
19,2°	214,1	78,1	2,873
22.6°	973,2		

Розраховані за рівняннями (3.1 і 3.2) значення показників індексу кристалічності і розмірів кристаліту очеретяної nanoцелюлози близький до значень, отриманих для nanoцелюлози з пожнивних решток кукурудзи – 74,9% і 2,636 нм, відповідно.

Нанорозмір частинок очеретяної nanoцелюлози підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 3.19).

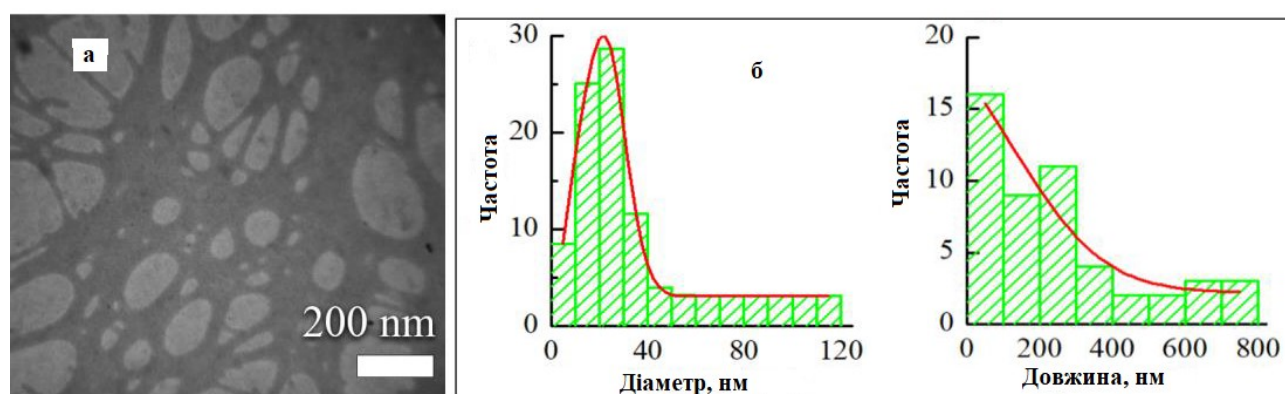


Рисунок 3.19 – ТЕМ-зображення nanoцелюлозних плівок (а) і розподіл частинок за їх розмірами

Як видно із наведених даних, поперечний розмір частинок nanoцелюлози знаходиться в межах 7-40 нм, хоча окремі нановолокна мають поперечний розмір до 120 нм і довжину 800 нм.

З метою отримання рівнянь регресії, що описують залежність показників якості очеретяної nanoцелюлози від технологічних параметрів процесу окиснення в середовищі ТЕМПО, проведено математичне моделювання процесу за допомогою методу повного факторного експерименту типу 2<sup>3</sup>. В якості параметрів були вибрані: витрата окиснювача ТЕМПО, час окиснення та

час обробки УЗ для отримання найкращих значень кінцевих показників якості (плівок) таких як: щільність, межа міцності та прозорість.

Застосовуючи методику плану  $2^3$ , були розраховані коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, знайдено рівняння для оптимізації параметрів (Додаток Б). Оптимальні значення технологічних параметрів процесу одержання НЦ методом окиснення в середовищі ТЕМПО становлять: витрата окисника ТЕМРО – 2,0 %; тривалість гідролізу – 24 годин; тривалість обробки УЗ – 60 хвилин.

Слід зауважити, що, як видно, оптимальні значення технологічних параметрів процесу окиснення знаходяться практично на межі області; однак, як було показано вище, ці параметри мають обмеження на цих значеннях, так як, наприклад, з ростом часу гідролізу та УЗ обробки починає зменшуватися ІК. Тому саме отримані параметри і є дійсно оптимальними для даного процесу. За цих параметрів була виготовлена наноцелюлоза з органосольвентної очеретяної целюлози за застосування ТЕМПО окиснення для подальших експериментів її застосування в композиції паперу для пакування харчових продуктів.

Одержання наноцелюлози із очеретяної органосольвентної целюлози *методом кислотного гідролізу* проводили розчином сульфатної кислоти концентрацією 50% за температури 60 °C впродовж 60 хв із подальшим промиванням наноцелюлози дистильованою водою методом центрифугування в лабораторній центрифугі за 4000 об/хв для видалення залишків кислоти та обробкою суспензії НЦ ультразвуком відповідно до методики, описаної в розділі 2. Такі значення технологічних параметрів проведення процесу гідролізу очеретяної органосольвентної целюлози визначені як оптимальні на основі попередньо проведеної серії дослідів, проведених на кафедрі екології та технології рослинних полімерів для процесів гідролізів органосольвентної целюлози із інших представників НДРС, зокрема із пшеничної соломи, стебел міскантусу і кукурудзи [5, 28].

В результаті проведених досліджень встановлено, що отримана очеретяна наноцелюлоза мала однорідну та стабільну у часі суспензію наночастинок. Доказом стійкості наноцелюлозної суспензії є фотографії (рис. 3.20) їх зовнішнього вигляду відразу після приготування, після обробки ультразвуком та після тривалого зберігання.



Рисунок 3.20 –  
Фотографії флаконів  
із очеретяною НЦ:  
**а** – після гідролізу  
ООЦ без УЗ обробки;  
**б** – теж саме після УЗ  
обробки; **в** – зразок **б**  
після 3 місяців  
зберігання

Як видно із наведеної на фото НЦ, за тривалого зберігання за кімнатної температури у НЦ суспензії не відбувається осадження частинок наноцелюлози (рис. 3.20в). Характер стабілізації суспензії НЦ пояснюється наявністю заряджених груп на поверхні наноцелюлози, які утворюються взаємодією гідроксильних груп целюлози з сульфатною кислотою внаслідок реакції естерифікації. Така стабільність в часі наноцелюлозних суспензій підтверджена іншими дослідниками [171] та попередніми даними [144]. Отримана гідролізом суспензія очеретяної НЦ мала високу прозорість до 82,4 % на довжині хвилі 600 нм на електронних спектрах поглинання, що свідчить про те, що кислотний гідроліз та ультразвукова обробка призводить до розчинення аморфних областей макромолекули целюлози з утворенням гомогенних наноцелюлозних плівок [168]. Щільність НЦ плівок становила до  $1,52 \text{ г/см}^3$ , а міцність на розрив становила до 65 МПа, що знаходиться в межах відомих даних для наноцелюлози з іншої рослинної сировини [172].

Нанорозміри частинок очеретяної НЦ підтверджено методом АСМ у контактному режимі сканування поверхні. Як видно із рис. 3.21, поверхня НЦ плівки достатньо однорідна за своїм фазовим складом, не містить сторонніх



включень і складається з однорідних частинок, які мають злегка витягнуту форму з поперечним розміром частинок в межах 5-25 нм (рис. 3.21б), а окремі частинки очеретяної НЦ мають ширину до 30 нм і довжину кілька мікрометрів.

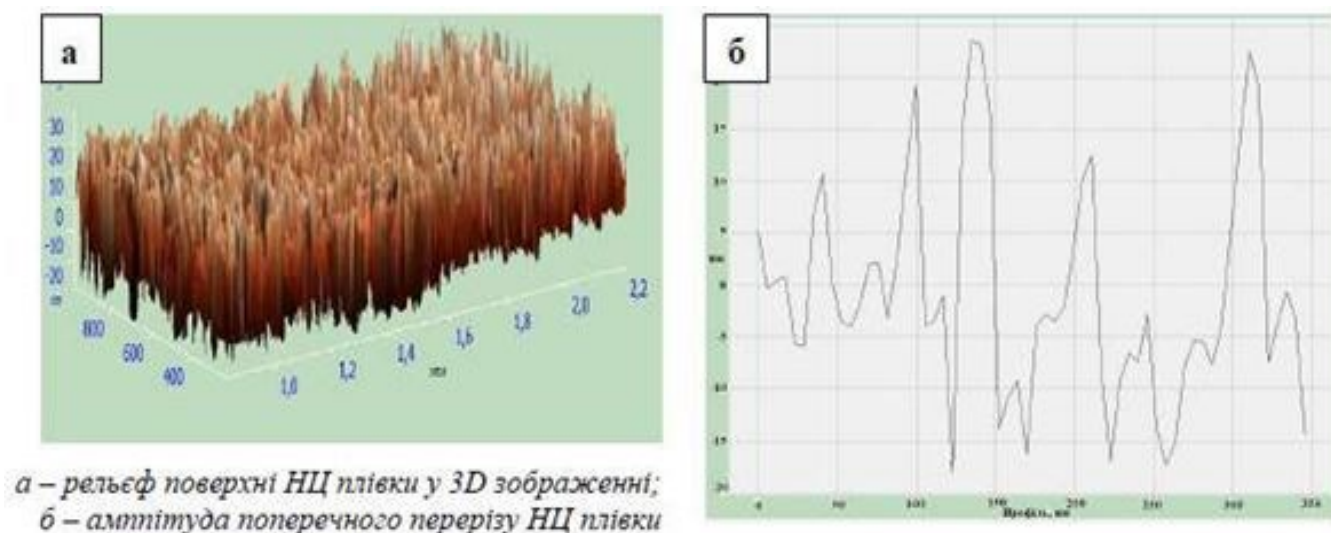


Рисунок 3.21 – АСМ зображення очеретяної наноцелюлозної плівки:

3D-зображення рельєфу поверхні плівки (а) та амплітуда поперечного перерізу поверхні (б)

З метою отримання рівнянь регресії, що описують залежність показників якості наноцелюлози зі стебел очерету від технологічних параметрів процесу гідролізу, було проведено математичне моделювання процесу за допомогою методу повного факторного експерименту типу план  $2^3$ . Застосовуючи методику плану  $2^3$ , були розраховані коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, знайдено рівняння для оптимізації параметрів (Додаток Б.2). Оптимальні значення технологічних параметрів процесу одержання НЦ методом кислотного гідролізу становлять: концентрація розчину  $H_2SO_4$  – 50 %; тривалість гідролізу – 60 хвилин; температура гідролізу – 60 °С. За цих параметрів була виготовлена наноцелюлоза з органосольвентної целюлози зі стебел очерету для подальших експериментів її застосування в технічних видах паперу і картону, зокрема папері для пакування харчових продуктів та папері-основі для шпалер.



### 3.4 Одержання целюлози і nanoцелюлози із волокон конопель

Волокна конопель містять 73,9% найціннішої частини рослинної сировини – целюлози, що суттєво більше вмісту целюлози у хвойних і листяних породах деревини та у пшеничній соломі – одного із найбільшого за обсягом відходів сільського господарства (табл. 1.2). За вмістом основних хімічних компонентів волокна конопель близькі до волокон льону, а вміст лігніну в них у 3-4 рази менший, ніж у деревині, і в 2 рази менший, ніж у пшеничній соломі [3]. Водночас конопляні волокна містять більше мінеральних речовин (1,6%), ніж хвойні та листяні породи (0,2%-0,7%). Вміст речовин, що екстрагуються водою, у волокнах конопель знаходиться в межах між листяними і хвойними породами деревини. Такі дані свідчать про необхідність менших витрат хімікатів в процесах одержання з них технічної целюлози у порівнянні з одержанням целюлози із деревини.

Як зазначалося вище, для одержання nanoцелюлози потрібно мати в якості вихідної сировини целюлозу, яка містила б незначну кількість залишкового вмісту лігніну і мінеральних речовин. Тому підготовку рослинної сировини та її термохімічну обробку проводили згідно з методиками, описаними в розділі 2.

Для цього луб'яні волокна конопель подрібнювали до розмірів від 2 мм до 10 мм і зберігали в ексікаторі для подальших досліджень. Для отримання конопляної целюлози застосовують методи лужної екстракції та варіння в колбах при атмосферному тиску зі зворотним холодильником. Витрата розчину NaOH становила 5% від маси конопляних волокон, при співвідношенні рідини до твердої речовини 10:1. Лужну екстракцію проводили за температури близько 100 °C впродовж 60, 120 і 180 хвилин. Промитий ВНФ направляли на варіння в суміші крижаної оцтової кислоти та пероксиду водню у співвідношенні 70:30 за об'ємом за температури  $98 \pm 2$  °C протягом 60, 120 і 180 хвилин [4]. Отриману органосольвентну конопляну целюлозу (ОКЦ) ретельно промивали гарячою дистильованою водою і зберігали у вологому стані в герметичних контейнерах для екстракції nanoцелюлози. Такі значення температури та тривалості

термохімічної обробки були прийняті на основі наших попередніх досліджень для іншої недеревної рослинної сировини [144].

Залежність показників якості конопляних ВНФ від тривалості лужної екстракції та пероцтової варіння наведено на рис. 3.22 і 3.23.

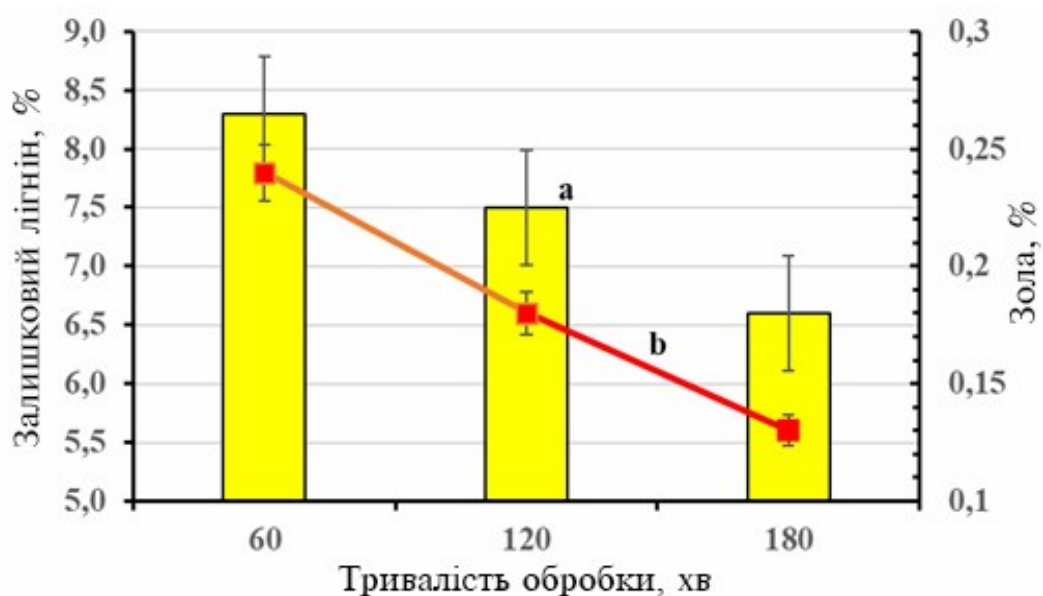


Рисунок 3.22 – Залежність вмісту залишкового лігніну (а) та золи (б) після лужної екстракції від тривалості обробки

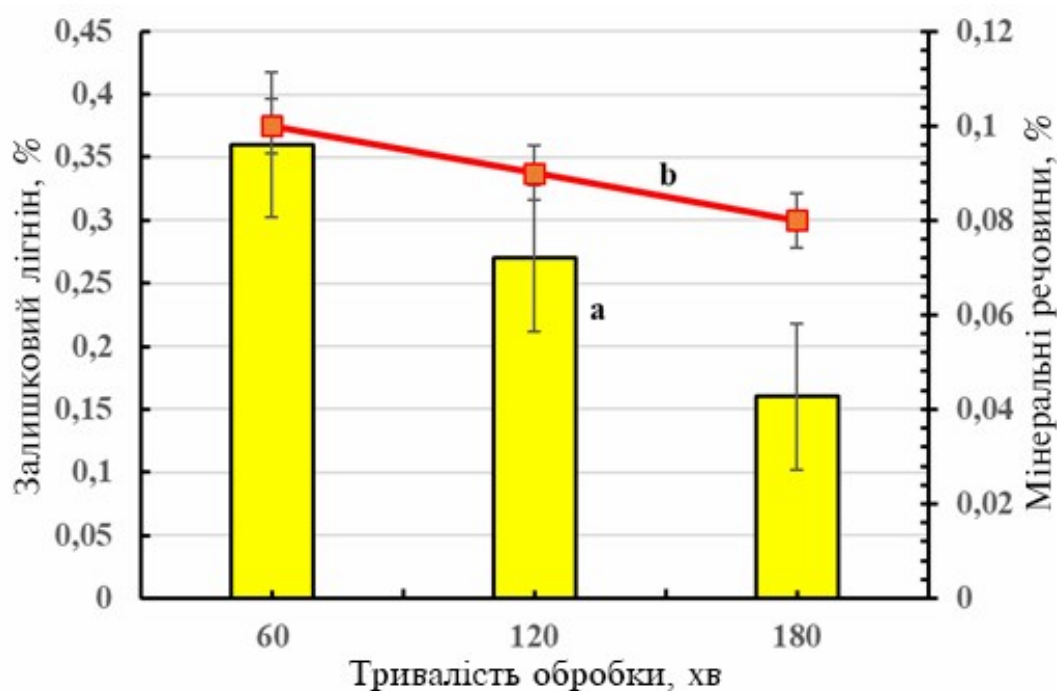


Рисунок 3.23 – Залежність вмісту залишкового лігніну (а) та мінеральних речовин (б) після пероцтового варіння від тривалості обробки

Як видно з рис. 3.22 і 3.23, зі збільшенням тривалості процесу лужної обробки та пероцтового варіння зменшується залишковий вміст лігніну та мінеральних речовин, що дозволяє отримати целюлозу необхідної якості для подальшої хімічної переробки на целюлозовмісні продукти, зокрема для отримання наноцелюлози. При цьому вихід конопляних ВНФ після 180 хв лужної екстракції становив 75,3% від маси а.с.с., а вихід органосольвентної конопляної целюлози (ОКЦ) після 180 хв варіння 86% від маси конопляного ВНФ. Вихід конопляного ВНФ після лужної екстракції по відношенню до маси сухого матеріалу і вихід ОКЦ після пероцтової варіння по відношенню до маси ВНФ після лужної екстракції природно зменшуються зі збільшенням тривалість термохімічних обробок за рахунок переходу лігніну, органічних і мінеральних речовин (золи) з рослинної сировини у варильний розчин. Для отримання наноцелюлози використовували ОКЦ, отриману після варіння протягом 180 хв із вмістом залишкового лігніну 0,16 % і золи 0,08 %. Процес вилучення нецелюлозних компонентів із рослинної сировини підтверджується даними СЕМ (рис. 3.24).

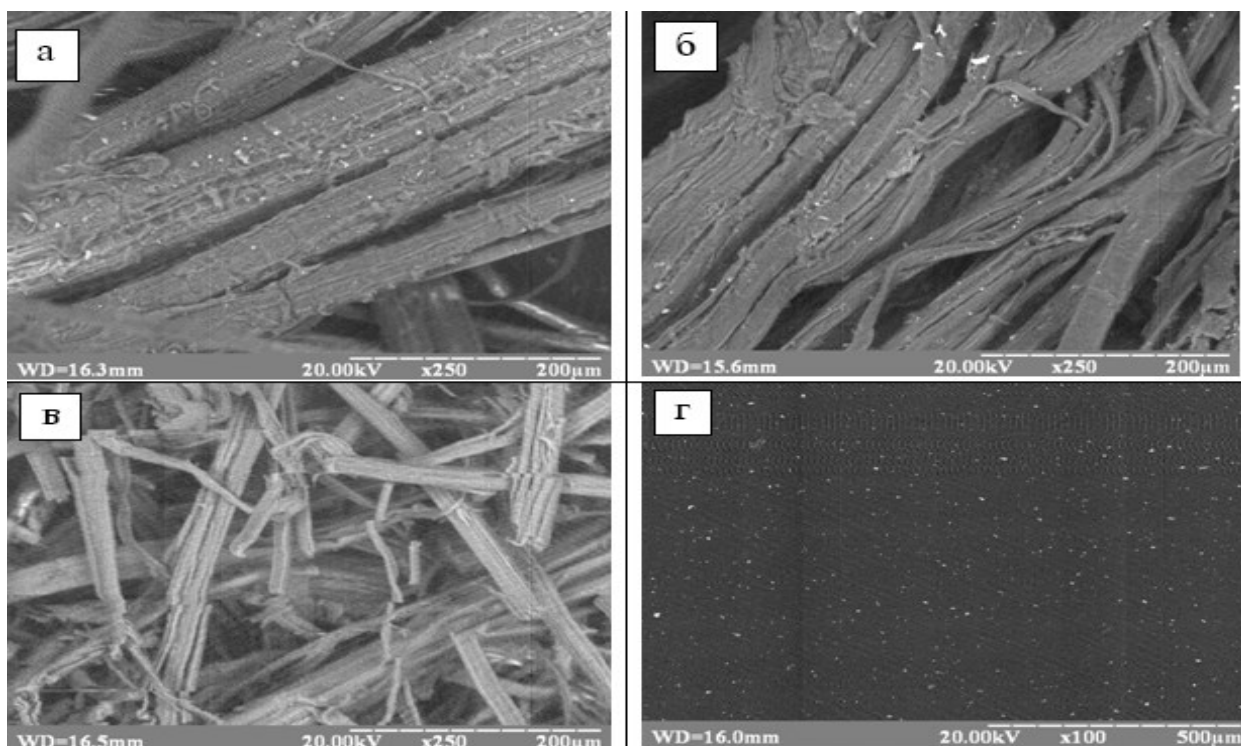


Рисунок 3.24 – СЕМ зображення волокон конопель (а); ВНФ після обробки лугом (б); ОКЦ (в) і наноцелюлоза (г)

Як видно з наведених даних, лужна обробка призводить до видалення основної частини геміцелюлоз і мінералів і часткового видалення лігніну (рис. 3.24б). Проведення подальшого пероцтового варіння целюлози призводить до видалення залишків лігніну, екстрактивних речовин і вкорочення розмірів волокон (рис. 3.24в). 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. 3.24г) [173].

Для отримання конопляної наноцелюлози використовували метод кислотного гідролізу ОКЦ з подальшою його обробкою ультразвуком. Процес гідролізу ОКЦ проводили з використанням математичного моделювання процесу методом повного факторного експерименту (ПФЕ) типу  $2^3$ . Технологічні фактори ( $X_i$ ) процесу гідролізу та діапазони їх значень наведено у табл. 3.9, а робоча матриця ПФЕ типу  $2^3$  – у Додатку Б, табл. 4.

Таблиця 4.1 - Найменування факторів та діапазони їх значень

Діапазон варіювання факторів	Концентрація сульфатної кислоти, % $X_1$	Тривалість гідролізу, хв, $X_2$	Температура гідролізу, °C $X_3$
Нижній (-1)	40.0	60.0	40.0
Нульовий (0)	45.0	75.0	50.0
Верхній (+1)	50.0	90.0	60.0
Інтервал варіювання ( $\Delta_i$ )	5.0	15.0	10.0

Статистичною обробкою отриманих результатів за стандартною методикою проведення ПФЕ визначено наступні математичні моделі процесу гідролізу органосольвентної конопляної целюлози для показників:

щільності  $Y_1 = 1,2475 + 0,065 \cdot x_1 + 0,065 \cdot x_2 + 0,2325 \cdot x_3 - 0,0125 \cdot x_1 x_2 - 0,7125 \cdot x_1 x_3 - 1,0125 \cdot x_2 x_3$ ;

міцності на розрив  $Y_2 = 41,6 + 5,350 \cdot x_1 + 3,1 \cdot x_2 + 16,825 \cdot x_3 - 0,013 \cdot x_1 x_2 - 0,713 \cdot x_1 x_3 - 1,013 \cdot x_2 x_3$

прозорості наноцелюлозних плівок:  $Y_3 = 77,1 + 3,3 \cdot x_1 + 1,975 \cdot x_2 + 5,85 \cdot x_3 - 0,013 \cdot x_1 x_2 - 0,713 \cdot x_1 x_3 - 1,013 \cdot x_2 x_3$

В результаті проведення оптимізації отриманих рівнянь регресії за методом Харінгтона визначено наступні оптимальні значення технологічних параметрів процесу гідролізу: концентрація  $H_2SO_4$  – 50%, температура – 60°C, тривалість – 90 хв [4].

Рентгенівські дифрактограми вихідних конопляних волокон, органосольвентної конопляної целюлози та НЦ зображені на рис. 3.25.

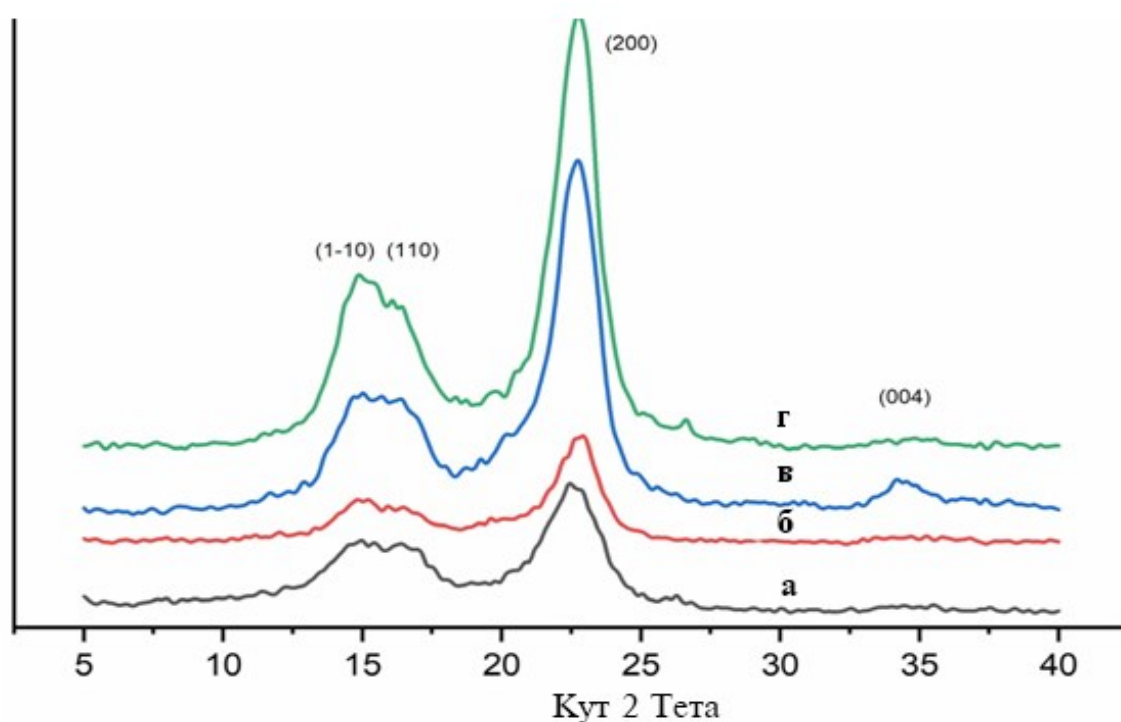


Рисунок 3.25 – Рентгенівські дифрактограми волокон конопель (а); б ВНФ після лужної екстракції (б); ОКЦ (в) і конопляної НЦ (г)

Аналіз рентгенівських дифрактограм показує, що пік з більшою інтенсивністю за 22,2° – 22,9° 2θ відбиття належить до (200) кристалографічної

площини целюлози. Пік із максимальним відображенням у діапазоні  $14,4^{\circ}$ – $14,9^{\circ}$  відповідає кристалографічній площині (1–10), пік у діапазоні  $15,5^{\circ}$  –  $16,2^{\circ}$  2 $\theta$  відбиття, призначений кристалографічній площині (110), а пік навколо  $34,6^{\circ}$  належить до кристалографічної площини (004) целюлоза I [168]. Наявність цих піків у всіх зразках вказує на те, що кристалічна структура конопляної целюлози не змінилася під час термохімічних обробок і належить до типової структури целюлози I. На підставі аналізу дифракційних картин та змін у співвідношенні аморфної та кристалічної частин досліджуваних зразків за формулою (3.2) розраховано індекс кристалічності (ІК), який становив для волокон конопель 72,0%, для ВНФ після лужної екстракції – 79,9%, для ОКЦ – 84,7% та для конопляної НЦ – 87,2%. Зростання значень ІК в цьому ряду пов'язано з тим, що під час термохімічних обробок кристалічність волокон конопель підвищується за рахунок видалення з рослинної сировини нецелюлозних компонентів і видалення аморфних ділянок целюлози під дією сульфатної кислоти. Збільшення показників ІК наноцелюлози порівняно з ІК вихідної целюлози встановлено і для інших представників рослинної сировини. [1, 174].

Залежність фізико-механічних показників конопляної наноцелюлози від тривалості процесу гідролізу за концентрації кислоти 50 % і температури  $60^{\circ}\text{C}$  наведено в табл. 3.10 [1]. Як видно з наведених у табл. 3.10 даних, збільшення кожного з трьох технологічних параметрів – концентрації кислоти, температури та тривалості процесу гідролізу, призводить до збільшення щільності, міцності на розрив і прозорості конопляної НЦ. Така залежність пояснюється прискоренням процесу гідролізу ОКЦ, що призводить до інтенсифікації руйнування 1-4 глікозидних зв'язків між глюкопіранозними ланками макромолекули целюлози під дією як іонів гідроксонію, так і підвищення температури, а також збільшення тривалість гідролізу сприяє подальшому вимиванню аморфних ділянок целюлози, що підтверджується збільшенням індексу кристалічності наноцелюлози, як це показано вище.

Таблиця 3.10 – Залежність показників якості конопляної наноцелюлози від технологічних параметрів процесу кислотного гідролізу [1]

Температура °C	Тривалість, min	Концентрація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Щільності г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозорість, %
40	60	40	0.78 ± 0.01	15.4 ± 0.6	58.2 ± 2.4
		50	0.95 ± 0.01	27.0 ± 0.9	64.3 ± 2.5
		60	1.05 ± 0.02	34.0 ± 1.1	67.2 ± 2.6
	90	40	1.07 ± 0.02	35.8 ± 1.2	71.8 ± 2.8
		50	1.26 ± 0.03	48.1 ± 1.8	80.0 ± 3.0
50	60	40	1.18 ± 0.02	47.8 ± 1.7	75.3 ± 2.8
60	30	50	1.16 ± 0.02	44.2 ± 1.6	76.1 ± 2.9
	60	30	1.33 ± 0.03	50.4 ± 2.0	82.3 ± 3.1
		40	1.46 ± 0.04	55.2 ± 2.1	82.0 ± 3.1
		50	1.54 ± 0.05	60.0 ± 2.3	85.5 ± 3.3
	90	40	1.48 ± 0.04	57.8 ± 2.2	83.0 ± 3.2
		50	1.56 ± 0.05	66.7 ± 2.5	87.3 ± 3.3

На рис. 3.26 наведено лінійну залежність міцності на розрив і прозорості плівок наноцелюлози від її щільності, що пояснюється утворенням більш міцних водневих зв'язків між частинками конопляної наноцелюлози зі зменшенням відстані між наночастинками, що призводить до збільшення значень вищевказаних показників якості наноцелюлози.

Отримана після кислотного гідролізу та обробки ультразвуком конопляна НЦ мала однорідну прозору стабільну гелеподібну суспензію при тривалому зберіганні за кімнатної температури (більше 6 місяців) без осідання частинок НЦ. Із отриманих даних видно, що збільшення концентрації кислоти та підвищення температури збільшує щільність та міцність на розрив наноцелюлозних плівок, що можна пояснити зменшенням розмірів частинок, нанорозміри яких підтверджено методом АСМ у напівконтактному режимі

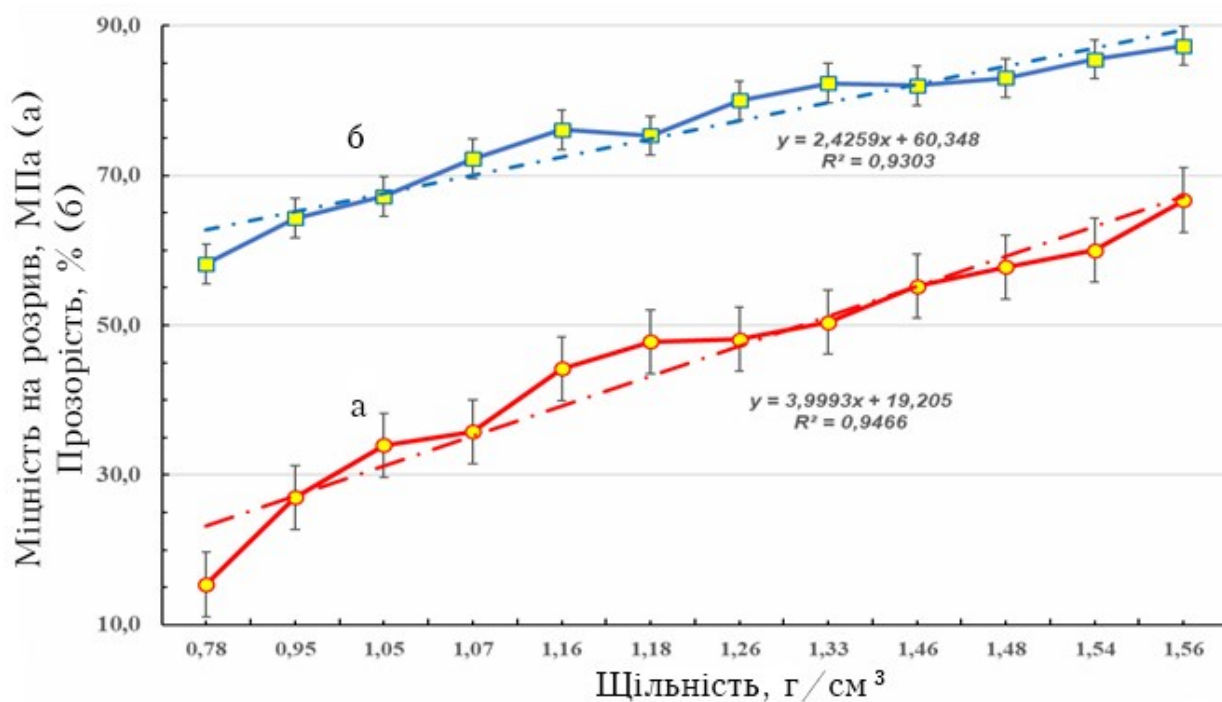


Рисунок 3.26 – Залежність міцності на розрив (а) та прозорості (б) від щільності конопляної наноцелюлози

(рис. 3.27). Як видно з даних на рис. 3.27, поперечний розмір частинок конопляної НЦ коливається в межах від 8 нм до 23 нм, що відповідає розмірам наноцелюлозних частинок, отриманих гідролізом органосольвентної целюлози з інших представників НДРС, наприклад, 16 – 20 нм для пшеничної соломи, 10–28 нм для кенаф, 10 –18 нм для міскантуса, 20 – 60 нм для волокон льону [144].

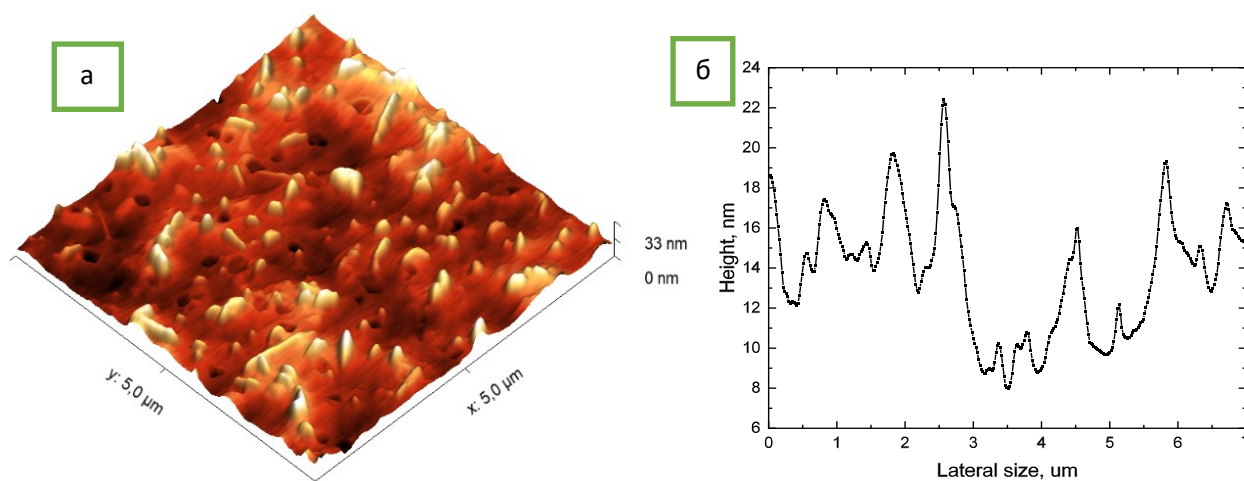


Рисунок 3.27 – Зображення АСМ наноцелюлозної плівки по висоті (а) і латеральний розмір конопляної наночастинок (б)



Термічну стабільність органосольвентної конопляної целюлози та НЦ досліджували за допомогою термогравіметричного аналізу. Із залежності втрати маси від температури на термогравіметричні кривій (рис. 3.28а) видно, що при нагріванні зразків від 25 °С до 100 °С спостерігається незначна зміна маси за рахунок випаровування вологи.

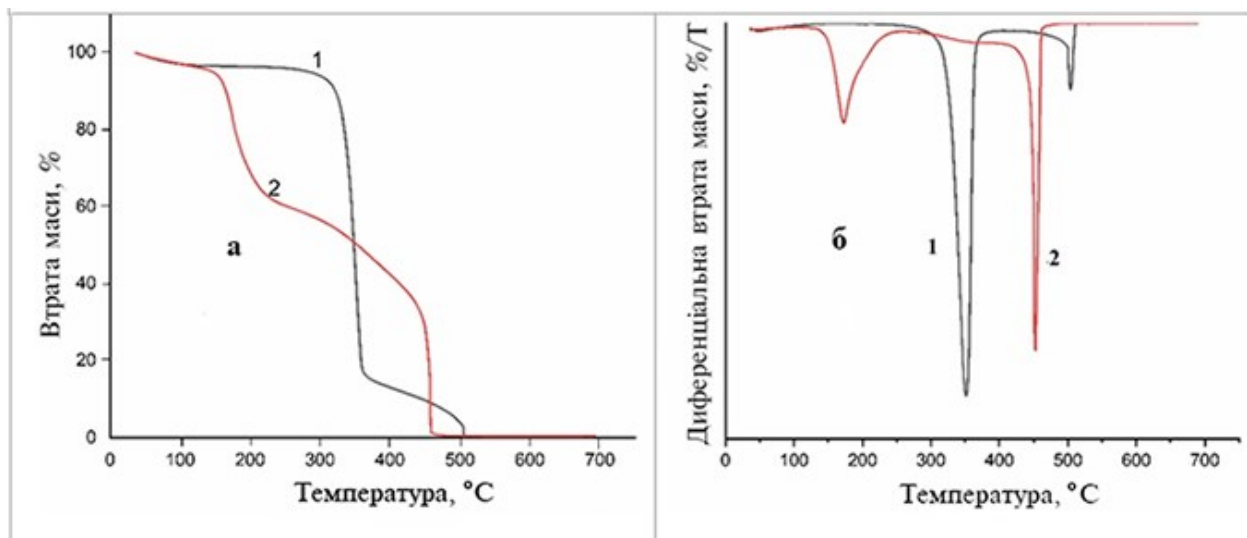


Рисунок 3.28 – Термогравіметричні криві (а) і похідні термогравіметричної залежності (б): ОКЦ (1) і конопляна наноплівка (2)

Подальше підвищення температури по-різному впливає на руйнування ОКЦ і НЦ. На термогравіметричній кривій НЦ (рис. 3.28а) є два різких вигини при 159 °С і за 452 °С. Перший вигин спостерігається за нижчої температури розкладання, ніж для ОКЦ, і відповідає процесу дегідратації хімічно зв'язаної води та деструкції легкодоступних груп сульфатних ефірів НЦ [156]. Другий різкий вигин кривої ТГ за 450°C відповідає кінцевому окисленню та розкладу обвуглених залишків НЦ. Між цими температурами спостерігається поступове зменшення маси конопляної НЦ, що відповідає процесам деполімеризації та деградації основної частини аморфних ділянок НЦ та розпаду глікозидних зв'язків під дією сірчаної кислоти. Крива ОКЦ свідчить про початок його деградації при температурі 228,8 °С і різке зменшення маси за температури 351°C за рахунок деполімеризації глікозидних зв'язків ОКЦ. В інтервалі температур 351 °С – 500 °С спостерігається поступове зменшення маси ОКЦ за

рахунок його піролізу, а за 500 °С – різке окислення та розщеплення обвуглених залишків ОКЦ. Диференціальні криві (рис. 3.28b) показують, що розкладання НЦ плівок починається за температури 159 °С, а максимальна швидкість їх розкладання спостерігається при 452 °С, тоді як для ОКЦ початок розкладання починається за 228,8 °С, а максимальна швидкість його розкладання спостерігається за 351 °С. Отримана конопляна НЦ розкладається при відносно нижчій температурі, ніж ОКЦ, через наявність складноєфірних сульфатних груп на поверхні целюлози та більшої кількості вільних кінців ланцюгів НЦ, які розкладаються за нижчої температури [167]. Наявність складноєфірних сульфатних груп знижує термостійкість наночастинок коноплі, оскільки для видалення залишків сульфатної кислоти з гідроксильної групи при 6-му атомі вуглецю в піранозному кільці целюлози потрібно менше енергії, ніж для руйнування глюкопіранозного кільця ОКЦ.

Отримана конопляна наноцелюлоза досліджувалася для використання в композиції паперу для пакування харчових продуктів [1,3], електроізоляційного паперу [12], паперу-основи для шпалер [22], пакувального паперу та картону [1, 2], а також як самостійний матеріал з НДРС для більш широких досліджень технології виготовлення наноцелюлози, а також її споживчих характеристик [4, 8, 9].

### **3.5 Порівняльна характеристика конопляної наноцелюлози, одержаної різними хімічними реагентами**

Поряд із найбільш розповсюдженим в світовій практиці отримання наноцелюлози метода кислотного гідролізу, описаного вище, науковцями пропонують інші методи, наприклад [175], метод із використанням окисників, зокрема в середовищі ТЕМПО, та метод з використанням глибоких евтектичних розчинників (DES) [9]. Тому в роботі розглянуто ці методи одержання наноцелюлози і проведена порівняльна характеристика конопляної наноцелюлози, одержаної з використанням різних хімічних реагентів. Вихідною сировиною для отримання НЦ служила конопляна органосольвентна

целюлоза, отримана за технологією, описаною вище у пункті 3.4. Для цього спочатку волокна конопель із Сумської області України врожаю 2021 року подрібнювали до  $4\pm 1$  мм і зберігали в ексикаторі для подальших досліджень. В результаті лужної екстракції та пероцтового варіння протягом 180 хв кожної обробки отримана ОКЦ мала залишковий вміст лігніну 0,16% і зольність 0,08%, яку і використовували для екстракції конопляної наноцелюлози [9].

Отримання наноцелюлози шляхом кислотного гідролізу (НЦГ) проводили з використанням сульфатної кислоти концентрації 50% за температури 60 °С, тривалістю 90 хвилин з використанням механічного перемішування з подальшою обробкою ультразвуком за методикою, детально описаною в статті [1]. За другим методом наноцелюлозу одержували екстракцією ОКЦ методом ТЕМПО-опосередкованого окислення (НЦТ) у середовищі ТЕМПО/NaBr/NaOCl з подальшою обробкою ультразвуком за методикою, детально описаною у розділі 2 в статтях [147, 148]. Третій метод одержання наноцелюлози з ОКЦ проводили в середовищі глибоких евтектичних розчинників (НЦЕ) згідно з методикою, детально описаною у розділі 2 та у статті [9].

Одержана різними методами конопляна наноцелюлоза мала різні значення виходу. Вихід НЦ конопляної НЦ, екстрагованої методом кислотного гідролізу, становив 45% від маси ОКЦ. Вихід НЦ, екстрагованої за методом ТЕМПО-окислення становив 73% та методом в середовищі глибоких евтектичних розчинників – 70% від маси ОКЦ. Вищі виходи конопляної НЦ за методом ТЕМПО пояснюється меншим руйнуванням целюлози під дією відносно м'якого окисника ТЕМПО у порівнянні з дією щавлевої кислоти розчині DES або у порівнянні з більш сильною дією сульфатної кислоти на целюлозу в процесі кислотного гідролізу.

Зміна морфології конопляних волокон, ОКЦ та НЦ досліджено методом СЕМ (рис. 3.29). Як видно з рис. 3.29а, вихідний рослинний матеріал складається з декількох переплетених шарів фібрил з поперечним розмір в межах 25 – 140 мкм. В процесі лужної обробки волокна конопель набухають і частково розділяються на окремі волокна за рахунок видалення головним

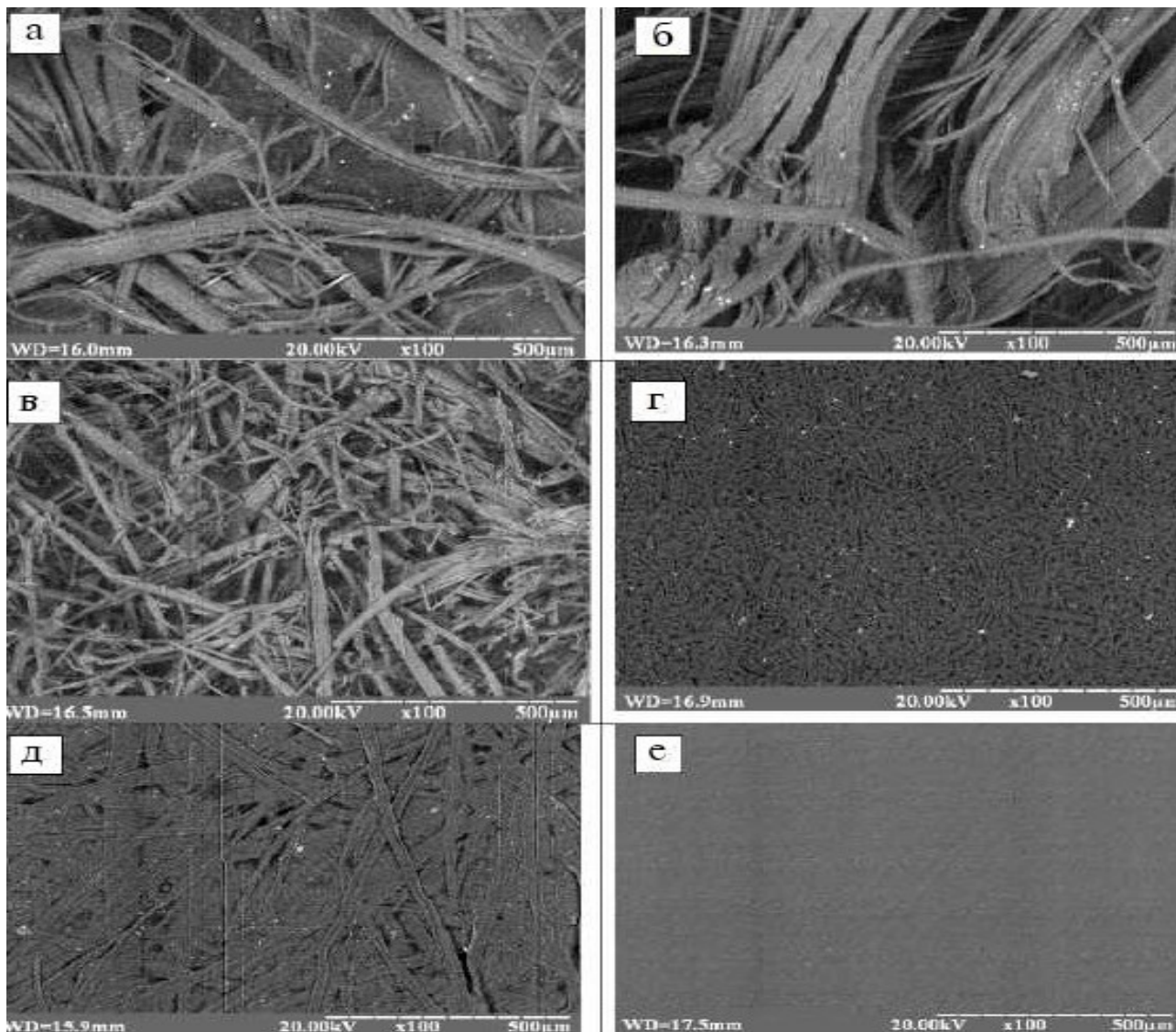


Рисунок 3.29 – СЕМ зображення: конопляні волокна (а); ВНФ після лужної екстракції (б); ОКЦ (в); НЦК (г); НЦТ (д) та НЦЕ (е)

чином геміцелюлоз та мінеральних речовин, і частково за видалення лігніну (рис. 3.29б). У цьому випадку є відокремлення шарів фібрил і збільшення частини з окремих волокон діаметром кілька мікрон. Подальша пероцтова варка целюлози веде до видалення залишків лігніну та екстрактивних речовин, відбілювання і вкорочення волокон. Як видно з рисунка 3.29в, це призводить до майже повного поділу на целюлозу волокна з поперечним розміром 5 – 30 мкм.

Дія сульфатної кислоти, ТЕМПО чи DES на ОКЦ призводить до перетворення гідроксильної групи на 6-му атомі вуглецю глюкопіранозного кільця в альдегідну або карбоксильну групу, а потім до утворення естерів

сірчаної або щавлевої кислоти і до зниження ступеня полімеризації, розриву 1-4 глікозидних зв'язків між піранозними ланками макромолекул целюлози, до розчинення аморфної частини целюлози [176, 177] і значного зменшення розміру волокон конопель до наночастинок (рис. 3.29 г, д, е).

Зміна хімічного складу конопель волокна в процесі їх термохімічної обробки та дії різних хімічних реагентів підтверджена даними FTIR (рис. 3.30).

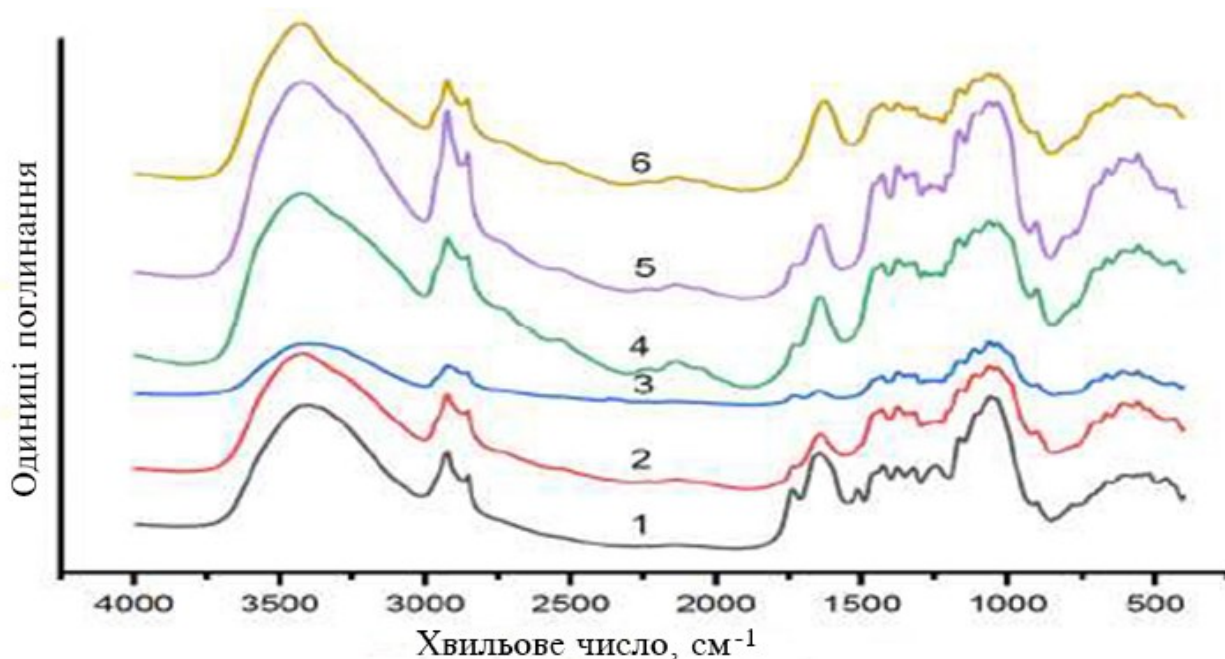


Рисунок 3.30 – FTIR-спектри зразків: (1) – конопляне волокно; (2) – ВНФ після лужної екстракції; (3) – ОСКЦ; (4) – НЦД; (5) – НЦК і (6) – НЦТ

Як видно з наведених на рис. 3.30 спектрах, вони всі мають однакові типові піки, які характеризують валентні коливання гідроксильних груп, що входять до складу внутрішньо молекулярного і міжмолекулярного водневих зв'язків ( $3000-3750\text{ см}^{-1}$ ), валентно-асиметричні ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) і симетричні ( $2853\text{ см}^{-1}$ ) коливання метильних та метиленових груп, деформаційні коливання зв'язків  $-\text{CH}_2$  і  $-\text{O}-\text{H}$  у групах  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $1236-1433\text{ см}^{-1}$ ), валентні коливання  $\text{C}-\text{O}$  зв'язків та  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  моста глюкопіранозного кільця ( $1160\text{ см}^{-1}$ ,  $1112\text{ см}^{-1}$  і  $1058\text{ см}^{-1}$ ) та деформаційні коливання зв'язків  $\text{C}-\text{H}$  ( $520 - 667\text{ см}^{-1}$ ) целюлози [166]. Смуга в спектрі біля  $1736\text{ см}^{-1}$  характеризує в основному  $\text{C}=\text{O}$  валентні коливання, карбонільні та ацетильні групи в геміцелюлозах і лігніні та



складноєфірні групи целюлози в наноцелюлозі [1]. Лужна екстракція видаляє карбонільні групи геміцелюлози (спектр 2), але наступні органосольвентні варіння збільшують кількість карбонільних груп за рахунок окислення целюлози перекисом водню (спектр 3). Відсутність смуг при  $1512\text{ см}^{-1}$  і  $1244\text{ см}^{-1}$  у спектрах 2 – 6 свідчить про видалення лігніну з целюлози коноплі. Спектральні смуги в області  $1645\text{ см}^{-1}$  пов'язані з наявністю адсорбованої води та охарактеризує ступінь вологості зразка [9].

Дія сульфатної кислоти, ТЕМПО чи DES на ОКЦ призводить до перетворення гідроксильної групи у 6-го атома вуглецю глюкопіранозного кільця молекули целюлози на альдегідні або карбоксильні групи, а потім до утворення сірчаного або щавлевих етерів НЦ [181] (спектри 5, 4 та 6, відповідно).

Рентгенівські дифрактограми вихідних конопляних волокон, ОКЦ і НЦ в результаті різної екстракції зображені на рис. 3.31.

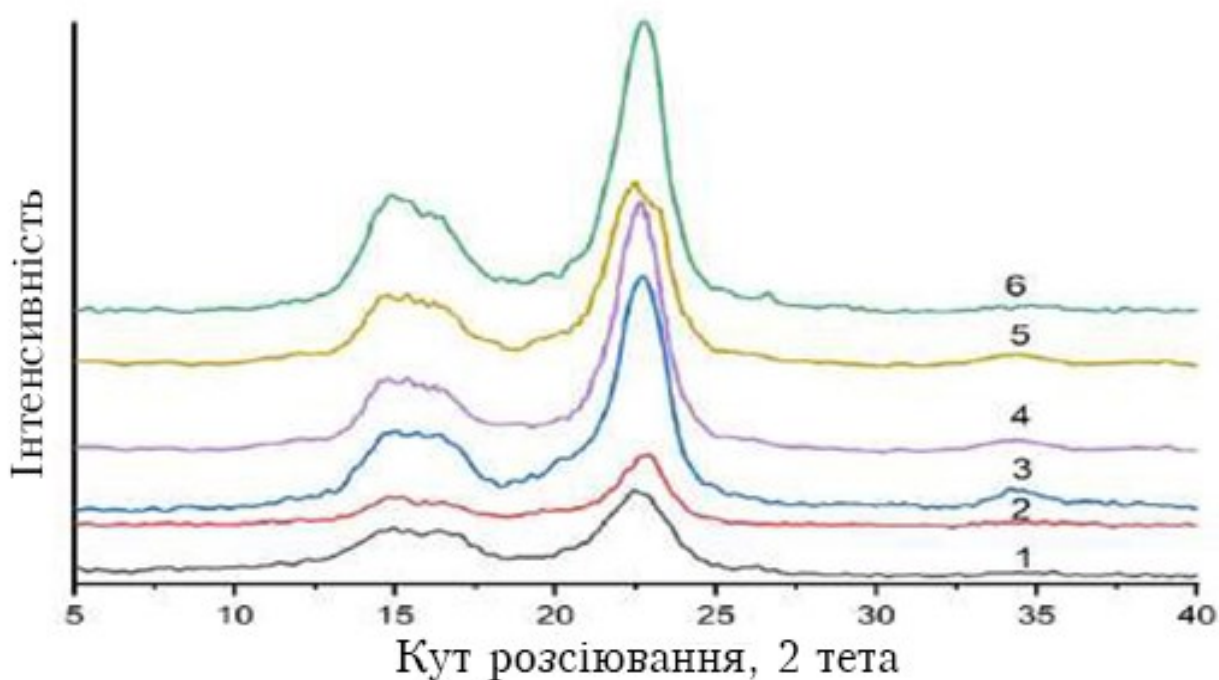


Рисунок 3.31 – Рентгенівські дифрактограми: (1) конопляного волокна; (2) ВНФ після лужної екстракції; (3) ОКЦ; (4) НЦЕ; (5) НЦК і (6) НЦТ

Аналіз рентгенівських дифрактограм показує, що пік з більшою інтенсивністю при  $22,2^\circ - 22,9^\circ$   $2\theta$  відбиття належить кристалографічній

площині (200) целюлози I. Пік з максимумом відображення в діапазоні  $14,4^{\circ}$ – $14,9^{\circ}$  відповідає кристалографічній площині (1-10), пік в діапазоні  $15,5$  –  $16,2^{\circ}$   $2\theta$  відбиття характеризує кристалографічну площину (110), і пік навколо  $34,6^{\circ}$  належить кристалографічній площині (004) целюлози I [180].

Наявність цих піків у всіх зразках свідчить про те, що кристалічна структура конопляної целюлози не змінилася під час термохімічної обробки розчинами сірчаної кислоти, DES або TEMPO і належить до типової структури целюлози I. На основі аналізу дифрактограм та зміни співвідношення аморфної та кристалічної частин досліджуваних зразків за формулою (3.2) розраховано їх індекси кристалічності (ІК) (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Значення інтенсивності ліній на дифрактограмах та індексу кристалічності целюлозовмісних конопляних зразків

№ зразка	Зразок	Інтенсивність за $2\theta$		ІК, %
		$18,5^{\circ}$	$22,5^{\circ}$	
1	Волокна конопель	104.5	374.0	72.0
2	ВНФ після екстракції лугом	64.6	321.8	79.9
3	ОКЦ	159.0	1041.0	84.7
4	НЦГ	160.5	1254.0	87.2
5	НЦТ	106.6	796.0	86.6
6	НЦЕ	153.7	1075.0	85.7

Як видно з отриманих даних [9], ІК зразків коноплі зростає в наступному порядку: вихідна рослинна сировина – ВНФ після лужної екстракції – ОКЦ – НЦЕ – НЦТ – НЦК. Це пов'язано з тим, що при термохімічних обробках ІК збільшується за рахунок видалення з рослинної сировини нецелюлозних компонентів і аморфних ділянок целюлози під дією сульфатної кислоти, середовища TEMPO або DES. Збільшення ІК НЦ порівняно з ІК вихідної целюлози встановлено і для інших представників рослинної сировини [6, 10]. Топографічні характеристики екстрагованих різними методами конопляних НЦ

визначались за допомогою АСМ (рис. 3.32). Як видно з рис. 3.32, частинки конопляної НЦ утворюють багатшарову структуру між наночастинками завдяки дії водневих зв'язків і сил Ван-дер-Ваальса [4].

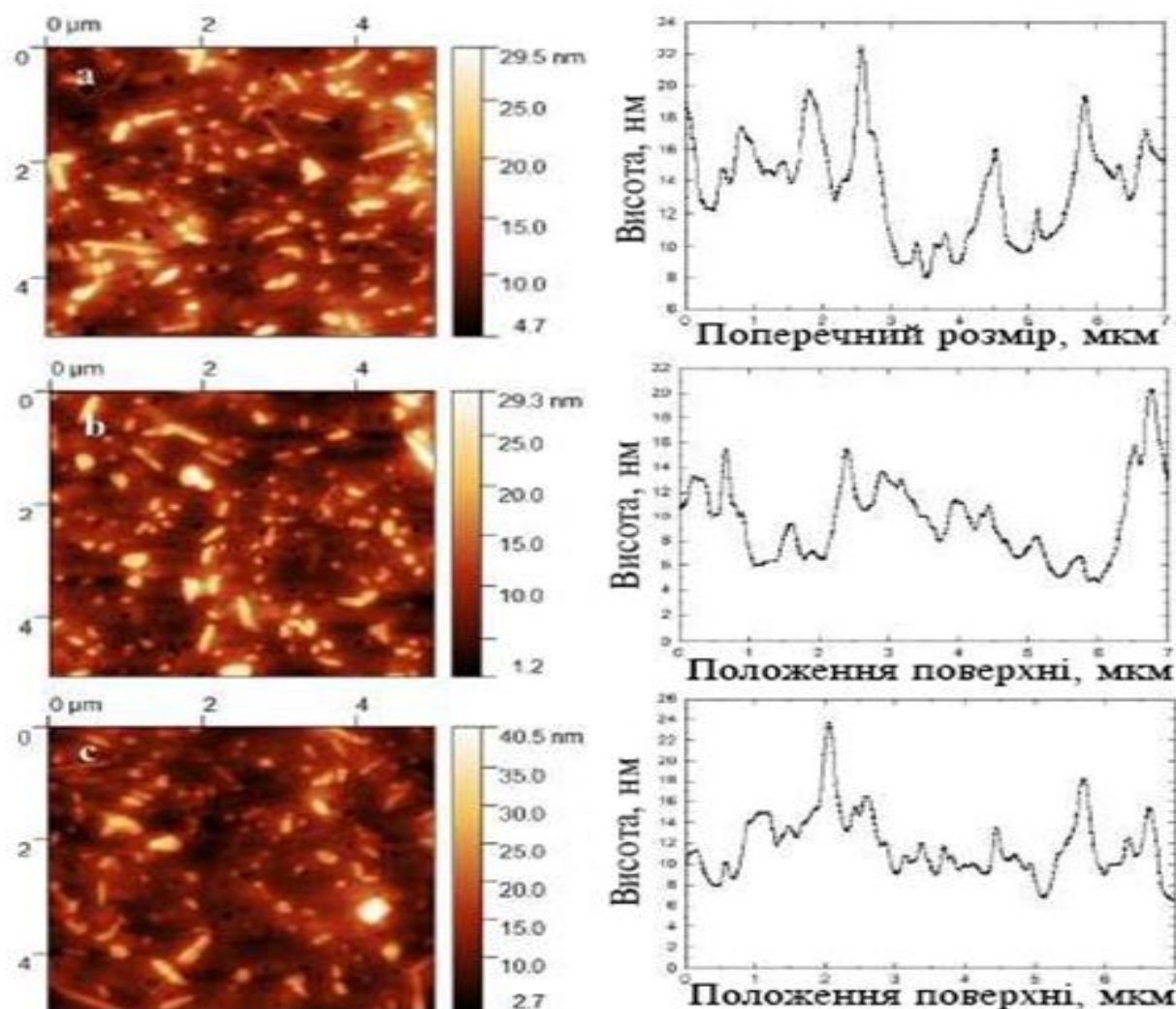


Рисунок 3.32 – АСМ-зображення поверхні плівок НЦ (ліворуч) і профілю поперечного перерізу поверхні (праворуч) конопляних НЦ, екстрагованих методами: (а) кислотного гідролізу (НЦК), (б) окислення ТЕМПО (НЦТ) і (с) методом DES (НЦЕ)

Аналіз АСМ-зображень показав, що суспензії НЦ конопель, екстрагованих методами кислотного гідролізу, ТЕМПО-окислення та глибокими евтектичними розчинниками (DES), складаються з наночастинок у формі голок із поперечним розміром у діапазоні 6 – 35 нм (на рисунку праворуч) і довжиною кілька мікрометрів. Такі значення поперечних розмірів



НЦ конопель підтверджуються даними для НЦ, екстрагованої кислотним гідролізом органосольвентних целюлоз для інших представників НДРС: соломи пшениці (10 – 45 нм), льону (15 – 65 нм), кенафу (10 – 28 нм), міскантусу (10 – 20 нм) [9]. Порівняння термічної стійкості одержаних наноцелюлоз вивчалось методом термографічного аналізу (рис. 3.33). У таблиці 3.12 наведено порівняльні значення фізико-механічних показників конопляних НЦ, отриманих різними методами екстракції ОКЦ.

Таблиця 3.12 – Параметри конопляної наноцелюлози, отриманої методами кислотного гідролізу, ТЕМПО-окислення та методом DES [9]

Нано-целюлоза	Поперечний розмір, нм	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозорість, %
НЦГ	8 – 35	1.54	66.7	85.5
НЦТ	7.5 – 34	1.45	62.0	79.8
НЦЕ	6 – 33	1.25	51.2	70.3

Порівняння даних табл. 3.12 показує, що при приблизно однакових значеннях поперечних розмірів наночастинок конопляної НЦ, наноцелюлоза, що отримана в процесі кислотного гідролізу (НЦГ), має дещо вищі значення фізико-механічних параметрів, ніж НЦ, отримані методом ТЕМПО (НЦТ) і в середовищі глибоких евтектичних розчинників (НЦЕ).

Температурну стабільність конопляної целюлози ОКЦ та наноцелюлози, одержаної різними методами, досліджували методами термогравіметричного (ТГ) та диференційного термогравіметричного (ДТГ) аналізів (рис. 3.33). Криві ТГ показують зміни ваги зразків під час нагрівання, а їх похідні (ДТГ) показують температурні піки, при яких відбувається значна втрата ваги. Як видно з даних на рис. 3.33б, при підвищенні температури від 30 °С до 100 °С спостерігається випаровування поверхнево зв'язаної вологи з ОКЦ та НЦ, а при подальшому підвищенні температури – випаровування води, яка зв'язується

між молекулами водневими зв'язками. У табл. 3.13 наведено значення температури, за яких втрачається до 5 % маси зв'язаної води.

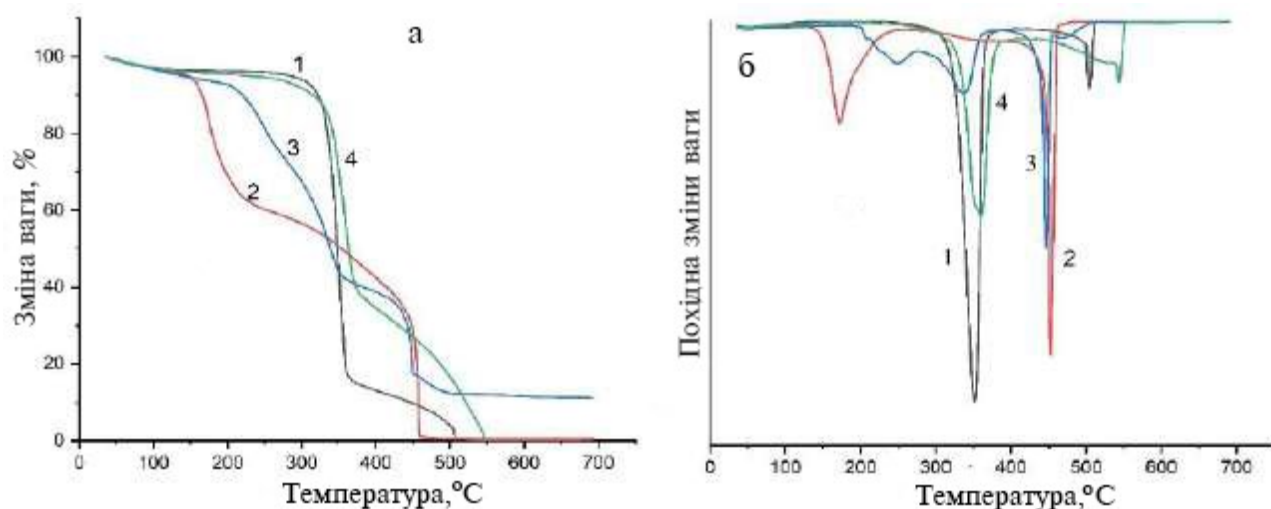


Рисунок 3.33 – Криві ТГ (а) і ДТГ (б) аналізу: плівки ОКЦ (1) і НЦ, екстраговані методами – кислотного гідролізу (2), ТЕМПО (3) і DES (4)

Таблиця 3.13 – Характеристики термічної деградації ОКЦ та НЦ [10]

ОКЦ і НЦ	Температура втрати 5% маси, °C	Температура початку і кінця швидкої деградації, °C	Температура максимальної деградації, °C	Температура за якої зали- шається 40% маси, °C
ОКЦ	228.8	276 / 363 480 / 514	351 504	350
НЦГ	145.3	154 / 225 425 / 460	170 452	410
НЦТ	144.8	204 / 275 290 / 362 400 / 455	250 338 445	390
НЦЕ	217.4	265 / 375 432 / 552	360 544	370

Після втрати зв'язаної води починається деградація целюлозного матеріалу ОКЦ і НЦ. Така деградація характеризується різною інтенсивністю, а швидка деградація матеріалу досягає свого піку за температурах, наведених у табл. 3.13, і спостерігається на кривих ДТГ. Крива ТГ ОКЦ свідчить про початок його деградації за температури 228,8 °С (рис. 3.33а) та різке зменшення маси за температури 351 °С за рахунок деполімеризації глікозидних зв'язків у ОКЦ. В інтервалі температур 351 °С – 500 °С спостерігається поступове зменшення маси ОКЦ за рахунок його піролізу, а за 500 °С – різке окислення та розщеплення обвуглених залишків ОКЦ (рис. 3.33б). Дані ДТГ показують відносно вищий вміст води в НЦ, ніж у ОКЦ. Обробка ОКЦ розчинами сульфатної кислоти, НЦТ чи НЦЕ призводить до того, що деякі гідроксильні функціональні групи, зокрема у 6-го атома вуглецю на поверхні частинок наноцелюлози, стають сульфатованими або перетворюються на карбоксильні групи. Ці аморфні області целюлозних нановолокон збільшують міжланцюгові простори, які можуть захоплювати молекули води завдяки утворенню нових водневих зв'язків. Подальше підвищення температури по-різному впливає на руйнування ОКЦ і НЦ. На кривій ТГ для НЦК (рис. 3.33 а) є два різких вигини за 171°С і за 452°С. Перший вигин спостерігається за нижчої температури розкладання, ніж для ОКЦ, і відповідає процесу дегідратації хімічно зв'язаної води та деструкції легкодоступних сульфатноестерних груп наноцелюлози [181]. Другий різкий вигин кривої ТГ за 452°С відповідає кінцевому окисленню та розкладу обвуглених залишків НЦ. Між цими температурами спостерігається поступове зменшення маси НЦ коноплі, що відповідає процесам деполімеризації та деградації основної частини аморфних ділянок НЦ та розпаду глікозидних зв'язків під дією сульфатної кислоти [9].

Криві ТГА (рис. 3.33б) показують, що розкладання плівок НЦГ починається за температури 171 °С, а максимальна швидкість їх розкладання спостерігається за 452 °С, тоді як для ОКЦ початок розкладання починається за 228,8 °С і максимальна швидкість його розкладання спостерігається за 351°С. Наявність складноефірних сульфатних груп знижує термостійкість конопляної

НЦ, оскільки для видалення залишків сульфатної кислоти з гідроксильної групи при 6-му атомі вуглецю в піранозному кільці целюлози потрібно менше енергії, ніж для руйнування глюкопіранозного кільця ОКЦ. Крива ДТГ ОКЦ показує розкладання в трьох процесах піролізу з початковою температурою швидкого розкладання за 218 °С, 305 °С і 442 °С і максимальними температурними піками за 250 °С, 337 °С і 445 °С, відповідно.

ОСЦ та НЦЕ мають ендотермічні піки на залежностях ДТГ в діапазоні температур 330 – 350 °С, що значно нижче ніж для НЦ, екстрагованих методами гідролізу та ТЕМПО-окислення, для яких спостерігаються ендотермічні піки деструкції основної маси НЦ в інтервалі температур 430 – 450 °С. Можливо, це пояснюється наявністю в них більшого вмісту геміцелюлози та лігніну, які мають нижчу термічну стійкість, ніж чиста целюлоза. Водночас ОКЦ та НЦЕ мають ендотермічні піки за температур 500 °С та 550 °С відповідно, що пояснюється вищим вмістом у них залишкових мінеральних речовин. При збільшенні температури, за якої зразки коноплі мають 40 % залишкової маси, що характеризує їх термічну стабільність, похідні конопляної целюлози розташовуються в такій послідовності: ОКЦ – НЦЕ – НЦТ – НЦГ [9].

Таким чином, можна зробити висновок, що конопляна НЦ, отримана в процесі кислотного гідролізу (НЦГ), має дещо вищі значення фізико-механічних параметрів, ніж НЦ, отримана методом ТЕМПО-опосередкованого окисдування (НЦТ) та методом глибоких евтектичних розчинників (НЦЕ) за приблизно однакових значень поперечного розміру наночастинок НЦ в діапазоні 6 – 35 нм.

Проведені дослідження, їх аналіз та зроблені висновки були покладені в основу для вибору методу отримання НЦ для практичного застосування в технічних видах паперу, зокрема електроізоляційного. Фактично, подальша робота звелась до оптимізації технологічних параметрів кислотного гідролізу НЦ, в якості яких були вибрані: концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тривалість процесу

обробки та температура розчину для отримання найкращих значень її кінцевих показників якості (плівок) таких як: щільність, межа міцності та прозорість.

З метою отримання рівнянь регресії, що описують залежність показників якості НЦ коноплі від технологічних параметрів процесу гідролізу, було проведено математичне моделювання процесу за допомогою методу повного факторного експерименту типу план  $2^3$ . Застосовуючи методику плану  $2^3$ , були розраховані коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, знайдено рівняння для оптимізації параметрів (Додаток Б.4).

Розраховані оптимальні значення технологічних параметрів становили: концентрація робочого розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 %; тривалість гідролізу – 90 хвилин; температура гідролізу – 60 °С. За цих параметрів виготовлена конопляна наноцелюлоза для подальших експериментів її застосування в технічних видах паперу і картону, зокрема в композиції електроізоляційного паперу.

### **Висновки до розділу 3**

1. Доведена можливість отримання із пожнивних решток кукурудзи екологічно безпечним органосольвентним методом з використанням розчину пероцтової кислоти целюлози, придатної для екстракції з неї наноцелюлози. Встановлено, що попереднє промивання ПРК гарячою або холодною водою знижує вміст таких компонентів, як К, Fe, Р і Mg, але не видаляє компоненти Са і Si. Такий хімічний склад ПРК апріорі вказує на необхідність ефективних процесів декальцинації та делігніфікації цього рослинного матеріалу.

2. Даними СЕМ підтверджено, що під дією варильного розчину пероцтової кислоти відбувається часткове руйнування волокон ПРК зі зменшенням їх довжини. Показано, що внаслідок дії сульфатної кислоти в процесі гідролізу органосольвентної целюлози відбувається руйнування 1-4 глікозидних зв'язків між глюкопіранозними ланками макромолекул целюлози, розчинення аморфної частини целюлози, що призводить до зменшення розмірів волокон до наночастинок.

3. На основі даних FTIR та XRD вперше встановлено такі показники для кукурудзяної НЦ, як: індекс кристалічності (ІК), індекс латерального порядку (LOI), розмір кристаліту (CrS). Показано, що в процесі термохімічної обробки целюлозовмісних зразків ППК зменшується залишковий вміст лігніну та кількість аморфної частини, індекс кристалічності зразків целюлози підвищується, а значення показників LOI і CrS – зменшуються.

4. Даними АСМ і ТЕМ встановлено, що наноцелюлозні плівки із ППК мали поперечний розмір у межах 3 – 18 нм, щільність до  $1,2 \text{ г/см}^3$ , міцність на розрив до 22 МПа, прозорість до 57 % та індекс кристалічності 74,9 %. Дані термографічного аналізу підтверджують утворення щільної однорідної структури між частинками наноцелюлози в процес термохімічної обробки та ультразвукової гомогенізації.

5. Показано, що термохімічна обробка стебел соняшника лужною екстракцією та органосольвентним варінням дозволяє екологічно більш безпечним способом отримати целюлозу з мінімальним залишковим вмістом лігніну та мінеральних речовин, що підтверджує ресурсоефективність та екологічність даного процесу за рахунок збереження більш дорогої деревини і свідчить про придатність соняшникової целюлози для подальшої хімічної обробки, зокрема для одержання з неї наноцелюлози.

6. В результаті процесу гідролізу органосольвентної целюлози екстраговано стабільну у часі суспензію НЦ із частинками діаметром 6 – 20 нм, з високими механічними властивостями: щільністю НЦ плівок до  $1,52 \text{ г/см}^3$ ; прозорістю – до 87,6 %; міцністю на розрив – до 65 МПа, індексом кристалічності до 78,4% та індексом латерального порядку до 1,83. За даними термографічного аналізу доведено, що за стійкістю до високих температур досліджувані целюлозовмісні зразки соняшнику розташовані в такій послідовності: паренхіма – стебла соняшнику – ВНФ після лужної екстракції – ОСЦ – соняшникова НЦ.

7. Встановлено, що термохімічна обробка стебел очерету в дві стадії – лужна екстракція та органосольвентне варіння – дають змогу отримати

целюлозу, придатну для подальшої хімічної обробки, в тому числі для виробництва наноцелюлози.

8. Доведено, що збільшення тривалості окиснення органосольвентної очеретяної целюлози в середовищі 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО) призводить до отримання стабільного в часі наноцелюлозного гелю, підвищення щільності, міцності на розрив і прозорості НЦ плівок. На основі даних XRD і АСМ встановлено значення показників очеретяної НЦ – ІК і CrS, які дорівнюють відповідно 78,1 % і 2,873 нм; а за даними АСМ доведено, що поперечний розмір частинок очеретяної НЦ знаходиться в межах 7 – 40 нм і довжину до 800 нм.

9. Встановлено, що отримана кислотним гідролізом очеретяна НЦ мала високу прозорість до 81,6 %. Методом АСМ підтверджено, що суспензія НЦ складається з однорідних частинок, які мають злегка витягнуту форму з поперечним розміром частинок в межах 5 – 25 нм і довжину кілька мікрометрів, а поверхня НЦ плівки достатньо однорідна за своїм фазовим складом та не містить сторонніх включень.

10. Показано, що зі збільшенням тривалості лужної екстракції та пероцтового варіння вміст залишкового лігніну та мінеральних речовин у ВНФ із волокон конопель зменшується, а отримана органосольвентна целюлоза придатна до подальшої хімічної переробки на целюлозовмісні продукти, зокрема для отримання наноцелюлози. Отриману після варіння протягом 180 хв конопляна целюлоза мала вміст залишкового лігніну 0,16 % і золи 0,08 %.

11. Досліджено вплив параметрів кислотного гідролізу на властивості конопляної НЦ. Показано, що збільшення концентрації сульфатної кислоти, температури і тривалості процесу гідролізу інтенсифікує деструкцію органосольвентної целюлози, зменшує частку аморфної частини целюлози, збільшує щільність, міцність на розрив і прозорість НЦ плівок.

12. Встановлено лінійну залежність міцності на розрив і прозорості конопляної НЦ від щільності плівок НЦ. Доведено, що індекс кристалічності целюлозовмісних конопляних матеріалів збільшуються в такому порядку:

вихідна сировина – целюлоза після лужної екстракції – органосольвентна целюлоза – НЦ.

13. За даними XRD встановлено, що конопляна НЦ має вищий індекс кристалічності (87,2%), ніж органосольвентна целюлоза (72,0%), але меншу термічну стабільність через наявність сульфогруп на поверхні целюлози. Показано, що конопляна НЦ мала щільність до  $1,56 \text{ г/см}^3$ , міцність на розрив до 66,7 МПа, прозорість до 87,3%. Методом АСМ доведено, що поперечний розмір частинок наноцелюлози становить від 8 до 23 нм, але окремі нановолокна мають ширину до 30 нм і довжину кілька мікрометрів.

14. Порівняльна характеристика конопляної наноцелюлози, одержаної за допомогою різних хімічних реагентів, показала, що при приблизно однакових значеннях поперечних розмірів наночастинок конопляної НЦ (у діапазоні 6-35 нм), наноцелюлоза, що отримана в процесі кислотного гідролізу (НЦГ), має дещо вищі значення індексу кристалічності, прозорості і фізико-механічних параметрів, ніж НЦ, отримані методом ТЕМПО (НЦТ) і в середовищі глибоких евтектичних розчинників (НЦЕ), та за збільшенням термічної стабільності похідні конопляної целюлози розташовуються в такій послідовності: органосольвентна целюлоза – НЦЕ– НЦТ – НЦГ.

15. Статистичною обробкою за ПФЕ отримано рівняння регресії, які описують залежності показників якості наноцелюлози від технологічних параметрів процесів гідролізу органосольвентної целюлози із досліджених представників вітчизняної НДРС, а за допомогою метода Харінгтона визначено оптимальні значення технологічних параметрів: концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 %; тривалість гідролізу – 90 хвилин; температура гідролізу – 60 °С; тривалість УЗ обробки – 60 хвилин.



## РОЗДІЛ 4

# РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ У КОМПОЗИЦІЇ ПАПЕРУ І КАРТОНУ

### **4.1 Використання наноцелюлози в композиції паперу для пакування харчових продуктів на автоматах**

Розробка технологій одержання матеріалів із рослинної сировини, використання яких покращує споживчі властивості картону та паперових виробів і не забруднює навколишнє середовище шкідливими речовинами з синтетичних полімерів, є актуальною науковою проблемою. Високі вимоги, що висуваються, зокрема до паперу для пакування харчових продуктів, який традиційно виробляється із застосуванням хімічних допоміжних речовин (ХДР), одержаних переробленням вичерпних природних джерел (нафти, газу, вугілля), що мають довгий період біологічного розкладу та є екологічно небезпечними. Альтернативою таким ХДР є екологічно безпечні матеріали, зокрема НЦ, яка покращує показники якості картонно-паперової продукції, є біорозкладним і відновлюваним матеріалом з унікальними властивостями, описаними в розділі 1. Враховуючи вищезазначені обставини, а також те, що папір для упаковки харчових продуктів є технічним видом паперу і випускається в Україні, дослідження можливостей застосування наноцелюлози з целюлози із НДРС в технології його виробництва є актуальною науково-технічною задачею. Тому в роботі досліджено використання наноцелюлозу із органосольвентної целюлози, отриманої зі стебел очерету та волокон конопель, в композиції паперу для пакування харчових продуктів.

Згідно з методикою, описаною у розділі 2, для приготування волокнистої композиції паперу використовувалися макулатура марки МС-4А (М) і сульфатна невібілена целюлоза з хвойних порід деревини (СЦ). Зразки паперу виготовлялися масою  $83 \pm 1$  г/м<sup>2</sup> і  $110 \pm 2$  г/м<sup>2</sup> з додаванням і без додавання до маси ХДР: крохмального клею “Callpress” (КК) та алкіл кетен димеру (АКД) з

витратою 1,5% від маси паперу за різних витрат наноцелюлози (НЦ) з органосольвентної очеретяної целюлози на його поверхню. Для отримання НЦ застосовувався метод окиснення целюлози реагентом 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО) в системі ТЕМПО/NaBr/NaOCl (TONC) з подальшою обробкою ультразвуком, описаний в параграфі 4.2. В отриманих зразках паперу визначалися його показники якості згідно з ГОСТ 7247-90 «Папір для пакування харчових продуктів на автоматах» [149]. Фізико-механічні властивості паперу для пакування харчових продуктів на автоматах масою лабораторних зразків  $83 \text{ г/м}^2$  наведено в табл. 4.1 і на рис. 4.1.

Таблиця 4.1 – Фізико-механічні показники паперу для пакування харчових продуктів (лабораторні зразки масою  $83 \text{ г/м}^2$ )

№ з/п	Композиція	Руйнівне зусилля, Н	Ступінь проклейки, мм	Поверхнева вбирність, Кобб <sub>30</sub> , г
1	Макулатура (М)	29.5	1.0	176.2
2	М + АКД	30.2	2.0	48.2
3	М + КК	31.3	2.0	52.3
4	М + АКД + КК	31.8	2.0	41.5
5	М + НЦ $1 \text{ г/м}^2$	33.4	2.0	75.9
6	М + НЦ $2 \text{ г/м}^2$	38.7	2.0	71.8
7	М + НЦ $3 \text{ г/м}^2$	49.2	2.0	46.3
Вимоги стандарту [149]		Не менше 30	Не менше 1.0	Не більше 50

*АКД — алкіл кетен димер; КК — клей крохмальний; НЦ — наноцелюлоза*

Як видно з наведених у табл. 4.1 даних, значення розривного зусилля для зразків паперу вагою  $83 \text{ г/м}^2$  без додавання до волокнистої маси ХДР і НЦ на поверхню (зразок 1) не відповідає вимогам стандарту [149]. Додавання проклеючих реагентів АКД і КК до волокнистої композиції підвищує значення цього показника до вимог стандарту, а додавання суспензії очеретяної

наноцелюлози на поверхню паперу призводить до перевищення показника розривного зусилля на 11% – 64% відносно вимог стандарту. Додавання НЦ на поверхню зразків також призводить до збільшення значень показника розривної довжини паперу (рис. 4.1).

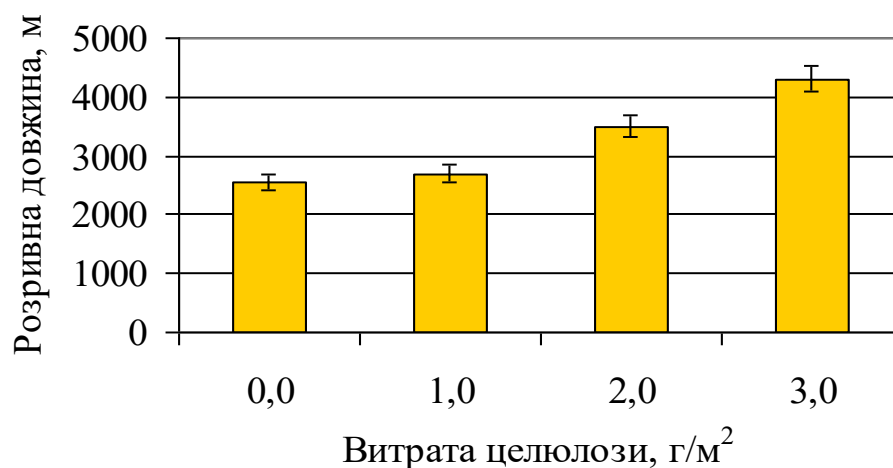


Рисунок 4.1 – Вплив витрати очеретяної наноцелюлози на розривну довжину зразків пакувального паперу масою 83 г/м<sup>2</sup>

Аналогічна залежність збільшення значень фізико-механічних показників із збільшенням витрати НЦ спостерігається і для лабораторних зразків паперу масою 110 г/м<sup>2</sup> (табл. 4.2 і рис. 4.2). Із даних, наведених у табл. 4.1 та 4.2, видно, що значення ступеня проклейки, який визначається для паперу штриховим методом, відповідають вимоги стандарту до ваги зразків 83 г/м<sup>2</sup> з додаванням і без додавання до складу паперової маси модифікованого крохмального клею або АКД. А для зразків паперу масою 110 г/м<sup>2</sup> значення цього показника відповідають вимогам стандарту лише після введення у волокнисту композицію вищезазначених проклеюючих реагентів КК та АКД. Поліпшення міцності та поверхневої поглинаючої здатності паперу зі збільшенням доданої НЦ обумовлено утворенням додаткових водневих зв'язки між волокнами паперу та наноцелюлози під час її поверхневого нанесення. Одним із важливих показників якості паперу для пакування харчових продуктів є вбирність – здатність поверхні паперу з площею одностороннього змочування 1 м<sup>2</sup> всмоктувати воду за певний проміжок часу (Кобб<sub>30</sub>, Кобб<sub>60</sub> або Кобб<sub>1800</sub>).

Таблиця 4.2 – Фізико-механічні показники паперу для пакування харчових продуктів масою  $110 \text{ г/м}^2$

№	Композиція	Руйнівне зусилля, Н	Ступінь проклейки, мм	Поверхнева Вбирність, $\text{Кобб}_{30}$ , г
1	Макулатура (М)	76.4	1.0	202.7
2	Сульфатна целюлоза	80.4	1.0	144.3
3	50 М : 50 СЦ без ХДР	78.4	1.0	169.5
4	50М : 50 СЦ + АКД	71.5	2.0	31.8
5	50М : 50 СЦ + СЦ	76.4	2.0	21.7
6	50М : 50 СЦ + КК +	77.4	2.0	18.3
7	50 М : 50 СЦ + КК + НЦ $1 \text{ г/м}^2$	91.1	2.0	20.2
8	50 М : 50 СЦ + КК + НЦ $2 \text{ г/м}^2$	92.1	2.0	18.4
9	50 М : 50 СЦ + КК + НЦ $3 \text{ г/м}^2$	99.9	2.0	14.8
Вимоги стандарту [149]		Не менше 39	Не менше 1	Не більше 40

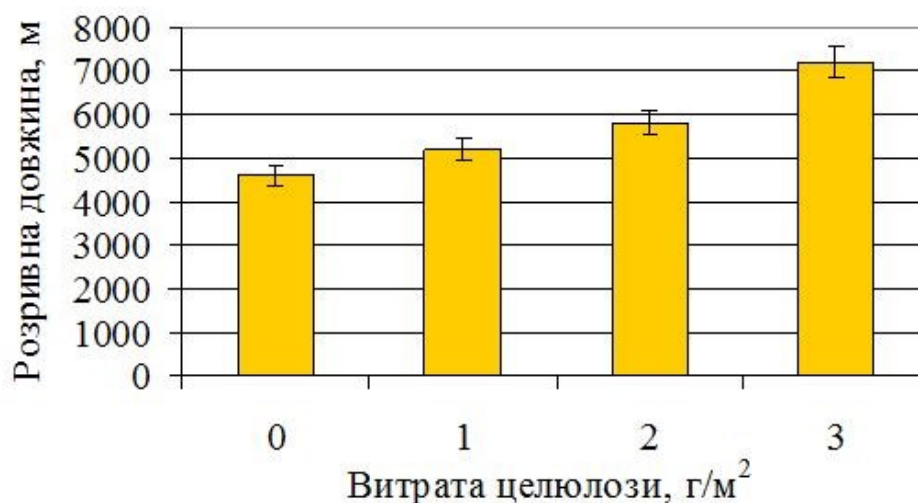


Рисунок 4.2 – Вплив витрати очеретяної наноцелюлози на розривну довжину зразків пакувального паперу масою  $110 \text{ г/м}^2$

Як видно з даних табл. 5.1, додавання до волокнистої композиції модифікованого крохмалю та АКД за витрати 1,5% від маси целюлози, або нанесення на її поверхню 3 г/м<sup>2</sup> очеретяної НЦ дозволяє отримати зразки паперу із значенням поверхневої вбирності паперу, що відповідає вимогам стандарту [149] для паперу для пакування харчових продуктів на автоматах марки Е-П. Для зразків паперу масою 110 г/м<sup>2</sup> необхідне стандартом значення цього показника досягається після додавання до волокнистої маси модифікованого крохмального клею або АКД, а також значно покращується при нанесенні на її поверхню суспензії очеретяної НЦ.

Таким чином, показано, що нанесенням до 3 г/м<sup>2</sup> наноцелюлози на поверхню зразків паперу отримано продукт, який відповідає вимогам стандарту [149] до паперу для пакування харчових продуктів на автоматах. Також встановлено, що використання наноцелюлози зі стебел очерету як зміцнюючої речовини у виробництві паперу дає можливість замінити макулатурою до 50% дорогої целюлози, що здешевить виробництво паперу при збереженні значень показників якості паперу, які передбачено вимогами стандарту.

У роботі також досліджувався вплив конопляної НЦ на показники якості паперу для пакування харчових продуктів на автоматах для зразків паперу підвищеної маси 220 г/м<sup>2</sup> [1, 3]. Методика виготовлення зразків паперу з використанням волокнистої маси із сульфатної вибіленої хвойної целюлози (СЦ) і додаванням АКД за витрати 0,5% і 1% від маси паперу та конопляної наноцелюлози (НЦ) за витрати від 0,5% до 2% від маси паперу, наведено у розділі 2 де описано також методика одержання НЦ із волокон конопель. Конопляна НЦ мала щільність 1,5 г/см<sup>3</sup>, міцність на розрив 66,7 МПа, прозорість до 87,3%, поперечний розмір наночастинок від 8 нм до 23 нм [1, 3]. Результати додавання конопляної НЦ до волокнистої композиції паперу для пакування харчових продуктів наведено в табл. 4.3 та на рис. 4.3. Для порівняння з вимогами стандарту, в табл. 4.3 наведено показники якості паперу без хімічних добавок і з добавкою 1% АКД – речовини, що синтезується з нафтопродуктів і забезпечує гідрофобність та проклейку паперу.

Таблиця 4.3 – Фізико-механічні властивості паперу для пакування харчових продуктів на автоматах з використанням у його складі конопляної НЦ

№	Композиція	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Руйнівне зусилля, Н	Відносне видовження, %	Розривна довжина, м	Поверхнева вбирність Кобб <sub>30</sub> , г/м <sup>2</sup>
1	Без АКД	0,82	180	2,3	5020	136
2	+1%АКД	0,82	184	2,5	5300	19
3	+0,5%АКД+0,5%НЦ	0,83	186	2,8	5400	22
4	+0,5%АКД+1,0%НЦ	0,83	190	3,1	6000	17
5	+0,5%АКД+1,5%НЦ	0,84	220	3,4	6300	16
6	+0,5%АКД+2,0%НЦ	0,85	250	3,7	7150	15
Вимоги стандарту [149]		0,7-0,85	>78	2,4	-	<25

Додавання 0,5% або 1% АКД до маси вибіленої хвойної сульфатної целюлози забезпечує отримання зразків паперу з необхідними значеннями показників, які відповідають вимогам стандарту для паперу першого сорту за такими показниками, як подовження та розривне зусилля при стисненні кільця (рис. 4.3). Для варіанту 3, за умов додавання 0,5% АКД і 0,5% НЦ до волокнистої маси, отримано зразки паперу з показниками розривного зусилля при стисненні кільця, які відповідають вимогам стандарту для першого сорту паперу. У випадку варіанта 6, за умов додавання 0,5% АКД і 2,0% НЦ отримано зразки, що відповідають всім вимогам стандарту для вищого сорту даного виду продукції. При цьому руйнівне зусилля перевищує вимоги стандарту для паперу преміум-класу на 40%, а розривна довжина збільшується на 42% у порівнянні зі зразком паперу без хімічних добавок. Така залежність пояснюється утворенням додаткових водневих зв'язків між частинками НЦ та волокнами паперу, що покращує його фізико-механічні властивості.

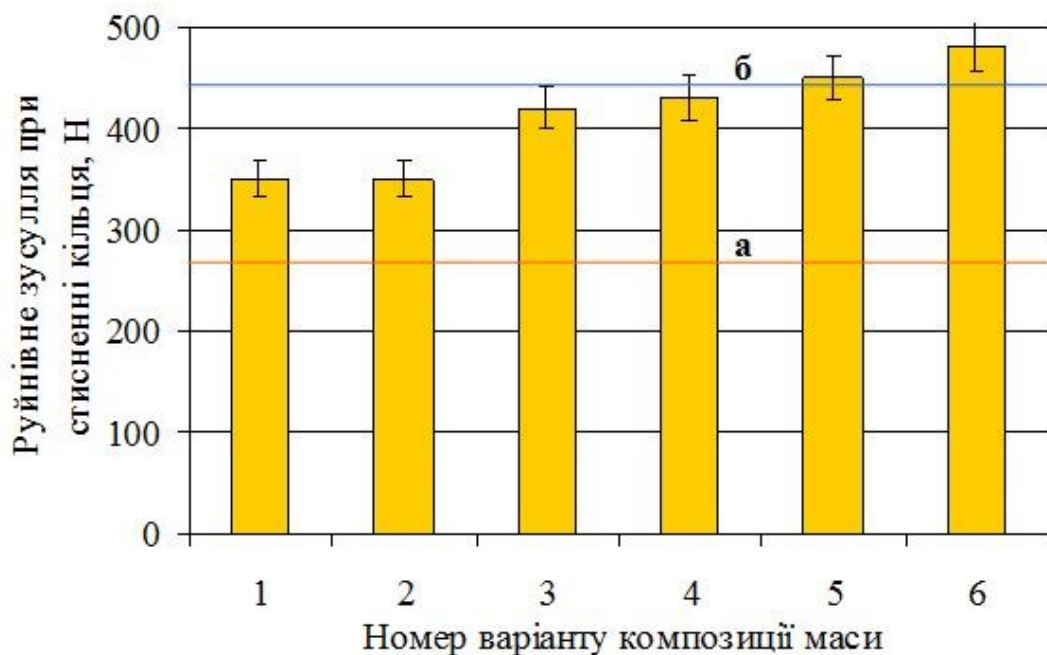


Рисунок 4.3 – Залежність показника руйнівне зусилля при стисненні кільця для зразків паперу різного композиційного складу (нумерація згідно табл. 4.3); вимоги стандарту для паперу першого сорту (а) та вищого сорту (б)

Використання НЦ робить аркуш паперу міцнішим, заповнюючи порожнечі між целюлозними волокнами наночастинками та збільшуючи кількість водневих зв'язків між макромолекулами целюлози, і, як наслідок, зміцнюючи зв'язки в папері. Зразки паперу за такими показниками як: щільність, ступінь проклейки штриховим методом, гладкість, білизна відповідали вимогам стандарту для всіх розглянутих видів волокнистої композиції варіантів 1-6 (табл. 4.3). Із даних табл. 4.3 також видно, що збільшення витрати конопляної НЦ від 0,5% до 2,0% від маси паперу зменшує значення показника вбирності води ( $K_{обб_{30}}$ ) від 19 до 15 г/м<sup>2</sup>. При цьому потрібно відзначити, що вимогам стандарту щодо показника вбирності води при односторонньому змочуванні відповідають всі зразки паперу, за виключенням варіанту 1 – без додавання до маси хімічних допоміжних речовин – АКД і НЦ.

Таким чином, із наведених даних видно, що додавання конопляної наноцелюлози до волокнистої композиції дає змогу отримати зразки паперу, що

відповідають вимогам стандарту на папір для пакування харчових продуктів на автоматах та значно зменшити використання у виробництві паперу ХДР із синтетичних речовин нафто- та газопереробки [4].

За результатами проведених фізико-механічних випробувань встановлено, що отримана кислотним гідролізом конопляна наноцелюлоза мала щільність  $1,56 \text{ г/см}^3$  і міцність на розрив  $66,7 \text{ МПа}$ . Методом атомної силової мікроскопії показано, що поперечний розмір частинок наноцелюлози становив від  $8 \text{ нм}$  до  $23 \text{ нм}$  [8], що свідчить про можливість її використання як ХДР для покращення показників якості паперу.

В роботі також досліджено вплив конопляної наноцелюлози на показники якості паперу для пакування харчових продуктів масою  $40 \pm 3 \text{ г/м}^2$  з додаванням НЦ у волокнисту масу паперу та на його поверхню (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Варіанти додавання хімічних допоміжних речовин у волокнисту масу і на поверхню паперу для пакування харчових продуктів

№ варіанту	Витрати ХДР, % від маси	Витрати НЦ, % від маси	Витрати НЦ на поверхню, $\text{г/м}^2$	Відносне видовження, %	
				у сухому стані	у вологому стані
1	0	0	0	$1,36 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,03$
2	0,3	0	0	$1,87 \pm 0,09$	$1,06 \pm 0,05$
3	0,3	0,5	0	$2,04 \pm 0,10$	$1,47 \pm 0,07$
4	0,3	1	0	$2,23 \pm 0,11$	$1,64 \pm 0,08$
5	0,3	1,5	0	$2,28 \pm 0,11$	$1,76 \pm 0,09$
6	0,3	2	0	$2,31 \pm 0,12$	$1,85 \pm 0,09$
7	0,3	0	1,0	$2,81 \pm 0,14$	$0,72 \pm 0,04$
8	0,3	0	2,0	$4,11 \pm 0,19$	$0,80 \pm 0,04$
9	0,3	0	3,0	$4,68 \pm 0,22$	$1,51 \pm 0,07$
10	0,3	0	5,0	$5,14 \pm 0,24$	$1,92 \pm 0,09$



Визначено, що лабораторні відливки паперу мали масу  $40 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> і щільність  $0,56 \pm 0,4$  г/см<sup>3</sup>. Як видно із наведених в табл. 4.4 даних, додавання НЦ у волокнисту масу або на поверхню паперу призводить до підвищення значень показника відносного видовження лабораторних зразків паперу в сухому і вологому станах. Отримана залежність пояснюється тим, що додавання НЦ сприяє утворенню додаткових водневих зв'язків між гідроксильними групами целюлози і НЦ, що призводить до збільшення значень видовження (еластичності) зразків паперу. Додавання наночастинок НЦ у волокнисту масу сприяє рівномірному розподілу між волокнами целюлози і заповненню порожнеч в матриці матеріалу. Це покращує структуру матеріалу, забезпечуючи збільшення опору деформації та розтягування під навантаженням, що підвищує значення показника відносного видовження.

Вплив НЦ на руйнівне зусилля зразків паперу в сухому і вологому стані для додавання НЦ у волокнисту масу (варіанти 1- 6 табл. 4.4) наведено на рис. 4.4.

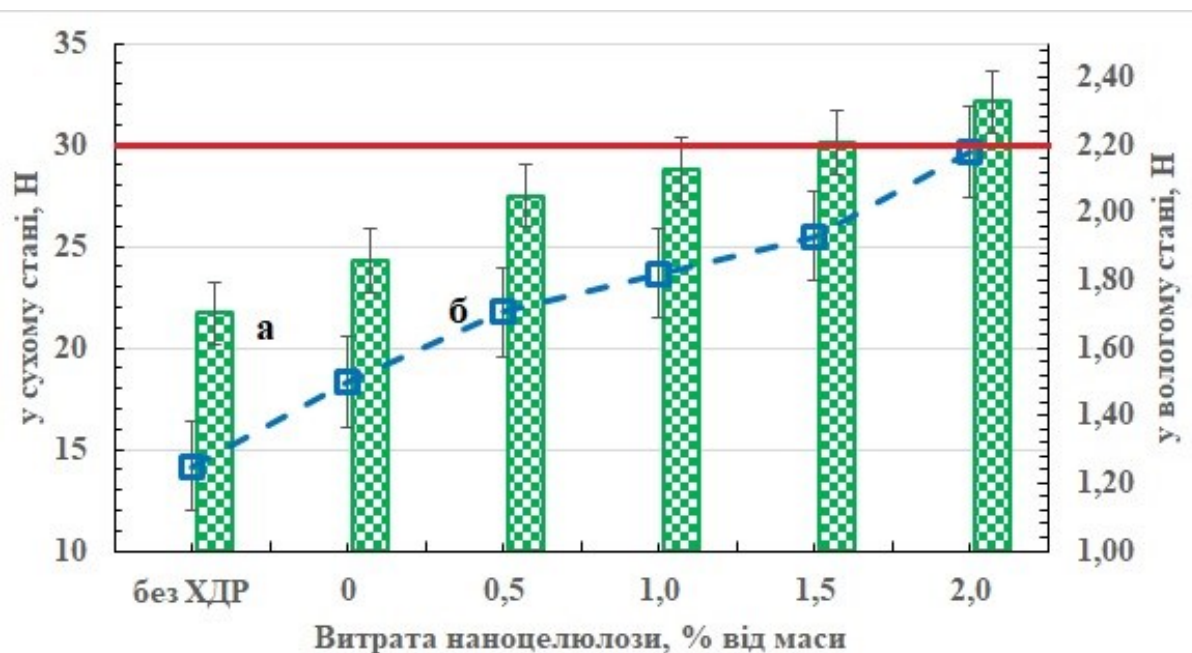


Рисунок 4.4 – Залежність руйнівного зусилля зразків паперу від витрати НЦ у масу в сухому (а) і вологому (б) стані (горизонтальна лінія – вимога стандарту для паперу у сухому стані)

Як видно із отриманих даних, збільшення вмісту НЦ у волокнистій композиції призводить до поступового зростання значень показника руйнівного зусилля. При цьому

значення вимог стандарту показника руйнівного зусилля паперу для пакування харчових продуктів у сухому стані досягаються за витрати НЦ у масу від 1,5%. За витрати 2% НЦ від маси паперу спостерігається підвищення руйнівного зусилля одержаних зразків паперу на 47,9% (у сухому стані) і на 74,4% (у вологому стані) у порівнянні зі значеннями цього показника без ХДР і, відповідно, на 31,1% і 45,3% у порівнянні з папером з додаванням в його композицію тільки 0,3% ХДР. Підвищення показника руйнівного зусилля відбувається за рахунок утворення нових додаткових водневих зв'язків між паперовою масою і частинками НЦ, що покращує стійкість зразків паперу до стиснення і здатність їх витримувати більші сили руйнування.

Вплив додавання НЦ у волокнисту масу на показник абсолютного опору продавлюванню зразків паперу для варіантів 1 – 6 табл. 4.4 наведено на рис. 4.5.

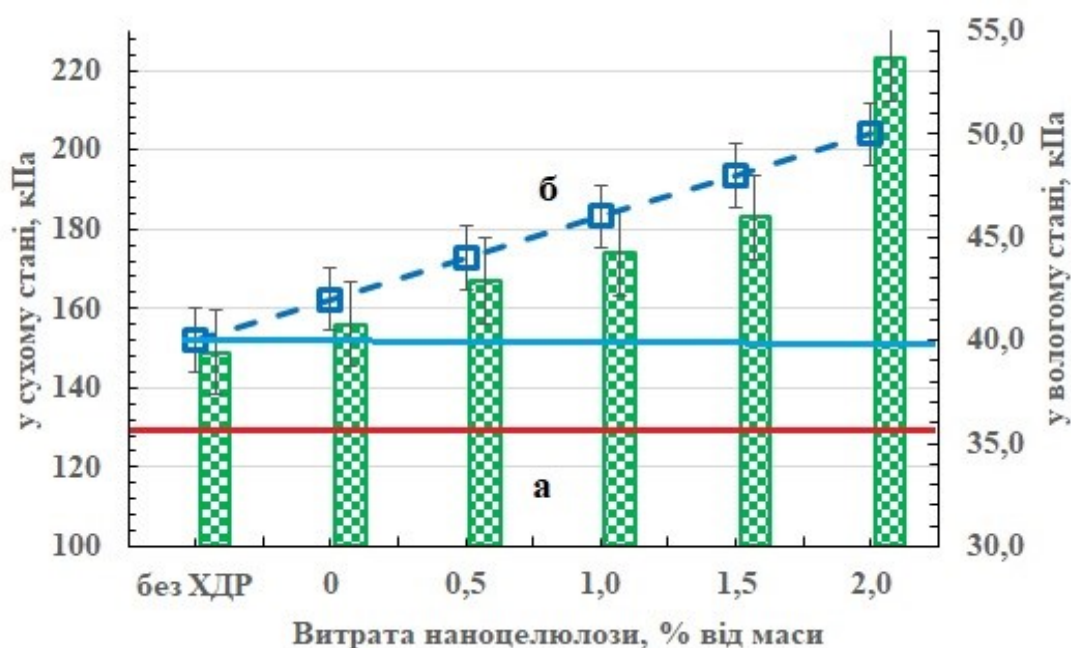


Рисунок 4.5 – Залежність абсолютного опору продавлюванню зразків паперу від витрати НЦ у масу в сухому (а) і вологому (б) стані (горизонтальні лінії – вимоги стандарту для паперу у сухому (червона) і вологому (синя) стані)

Із отриманих залежностей видно, що збільшення вмісту НЦ у композиції паперу призводить до покращення значень показника абсолютного опору продавлювання як у сухому, так і у вологому стані. Підвищення показника

абсолютного опору продавлювання зразків паперу пояснюється утворенням додаткових зв'язків частинок НЦ, які мають високу поверхневу активність, з макромолекулами целюлози паперової маси, що сприяє утворенню більш міцних зв'язків між ними. Формування більш міцних зв'язків зменшує деформацію паперу під час дії на нього сил тиску і зберігає його цілісність. Наночастинки НЦ, як матеріал із високим модулем пружності, сприяють витримці більших значень деформації, перш ніж зразок паперу починає руйнуватися. Встановлено, що додавання НЦ у волокнисту масу з витратою 2% від маси паперу призводить до закономірного підвищення абсолютного опору продавлювання одержаних зразків паперу на 49,7% (у сухому стані) і на 25% (у вологому стані) у порівнянні із значеннями цього показника без ХДР і, відповідно, на 42,9% і 19,1% у порівнянні із зразками паперу тільки з додаванням 0,3% ХДР.

Підвищення показника руйнівного зусилля паперу в сухому і вологому стані спостерігається також у випадку додавання конопляної НЦ на його поверхню (рис. 4.6).

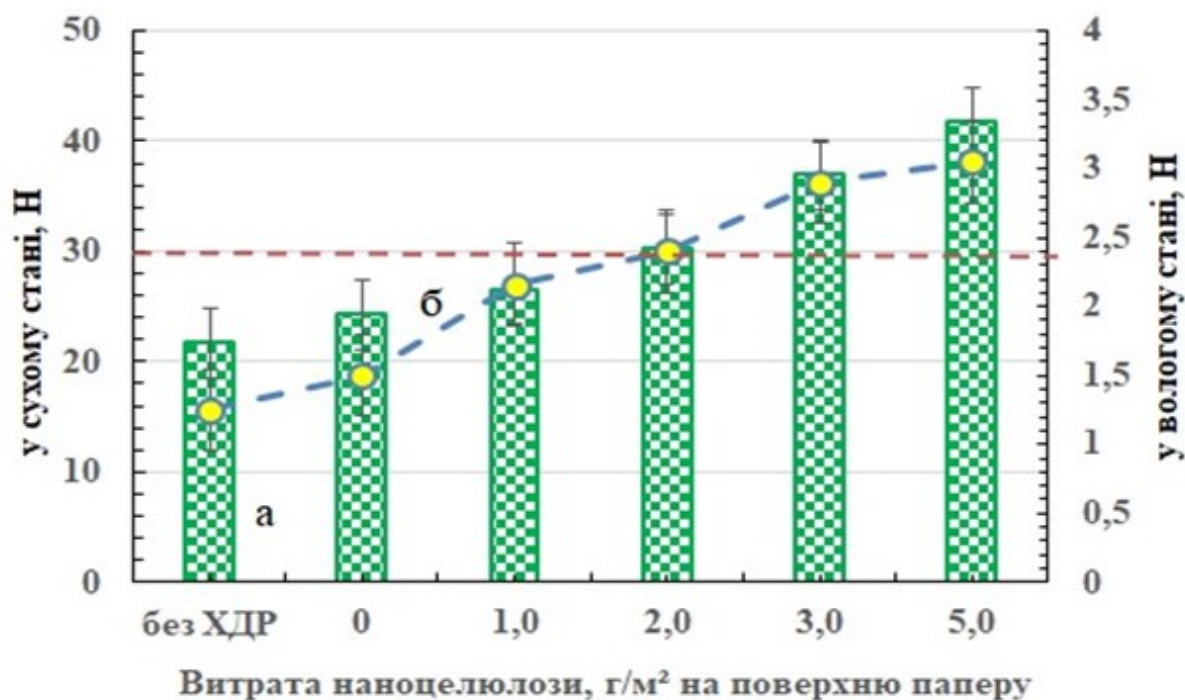


Рисунок 4.6. – Залежність руйнівного зусилля зразків паперу з додаванням НЦ на його поверхню в сухому (а) і вологому (б) стані (горизонтальна лінія – вимога стандарту)

Як видно із рис. 4.6, нанесення суспензії НЦ на поверхню призводить до закономірного підвищення руйнівного зусилля одержаних зразків паперу в сухому і вологому стані у порівнянні із значеннями цього показника без ХДР та у порівнянні із зразками паперу тільки з додаванням 0,3% ХДР. Отримані залежності пояснюються утворенням більш гладкої та однорідної поверхні паперу з нанесення на неї наночастинок НЦ, що підтверджується даними СЕМ (рис. 4.7).

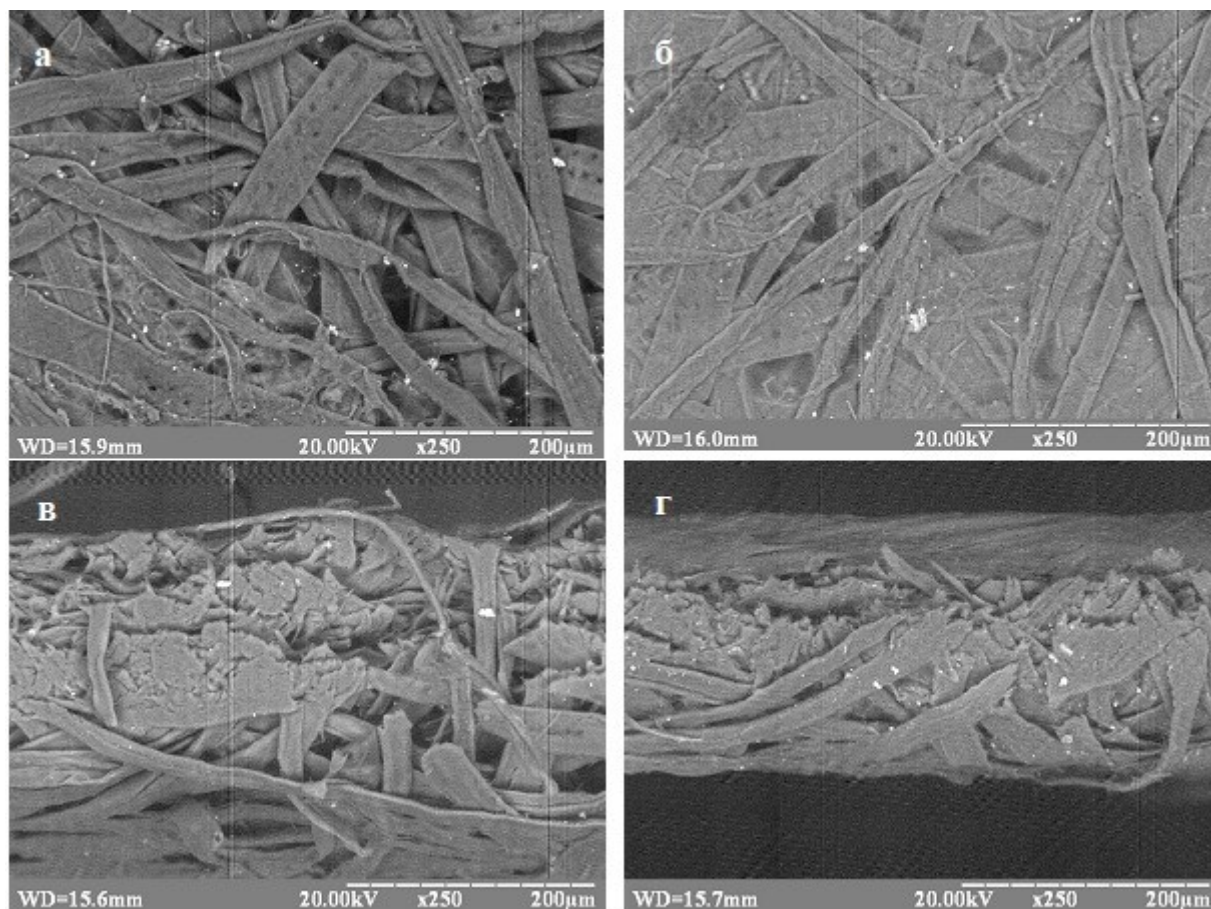


Рисунок 4.7 – Зображення СЕМ поверхні зразків паперу без нанесення (а) і з нанесенням (б) НЦ на їх поверхню, (в) і (г) – поперечний розріз зразків (а) і (б)

Аналіз зображень СЕМ на рис. 4.7 свідчить про те, що нанесення суспензії НЦ на поверхню паперу призводить до закриття пустот між целюлозними волокнами і нерівностей структури поверхні паперу (рис. 4.7 б і г), зменшенню можливості появи мікротріщин та інших дефектів, які могли б сприяти його руйнуванню. Тому збереження цілісності поверхні сприяє підвищенню показника руйнівного зусилля отриманих зразків паперу. Наведені



на рис. 4.7 дані показують, що за витрати НЦ на поверхню  $3 \text{ г/м}^2$  значення руйнівного зусилля паперу перевищують вимоги стандарту і підвищують руйнівне зусилля паперу на 70,5 % (у сухому стані) і в 2,3 рази (у вологому стані) у порівнянні зі значеннями цього показника без ХДР та на 40,7 % і 1,9 рази, відповідно, у порівнянні зі зразками паперу тільки з додаванням 0,3% ХДР.

Вплив витрати конопляної НЦ на показник абсолютного опору продавлювання зразків паперу для варіантів 7 – 10 табл. 4.4 із нанесенням суспензії НЦ на поверхню паперу наведено на рис. 4.8.

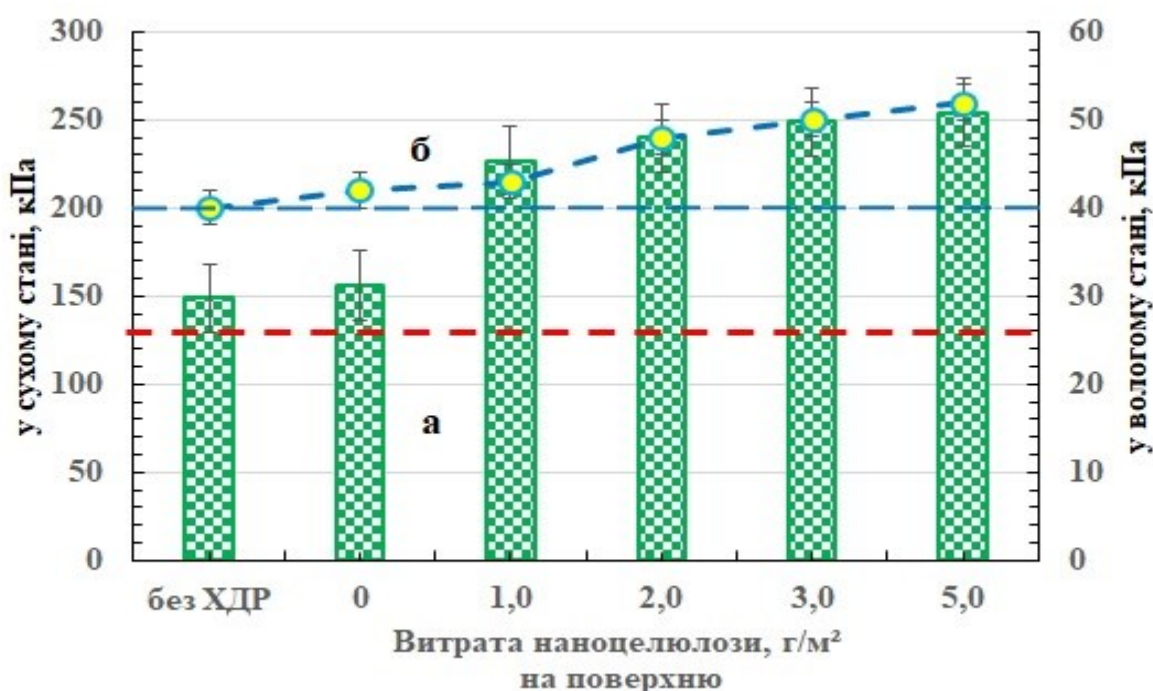


Рисунок 4.8 – Залежність абсолютного опору продавлюванню зразків паперу з додаванням НЦ на його поверхню в сухому (а) і вологому (б) стані (горизонтальні лінії – вимоги стандарту для паперу у сухому (червона) і вологому (синя) стані)

Як видно із наведених на рис. 4.8 даних, вже за витрат НЦ  $1 \text{ г/м}^2$  показник абсолютного опору продавлювання перевищує вимоги стандарту для паперу як у сухому, так і у вологому стані. Збільшення чисельних значень показника з додаванням НЦ відбувається за рахунок збільшення поверхневої міцності за рахунок високої поверхневої активності наночастинок НЦ і закриттю

нерівностей поверхні паперового зразка. Це призводить до збільшення контакту та зчеплення між поверхнями НЦ і целюлозними волокнами, що забезпечує вищий опір продавлюванню паперу. Встановлено, що за витрати НЦ на поверхню  $3 \text{ г/м}^2$  підвищує абсолютний опір продавлюванню паперу на 67,1 % (у сухому стані) і на 25 % (у вологому стані) у порівнянні зі значеннями цього показника без ХДР та на 59,6 % і на 20 %, відповідно, у порівнянні зі зразками паперу тільки з додаванням 0,3 % ХДР.

Послідовне збільшення витрати суспензії НЦ на поверхню призвело до підвищення відносного видовження зразків паперу для пакування харчових продуктів (табл. 4.4), що пов'язане з утворенням міцної плівки за рахунок взаємодії наночастинок з поверхневими целюлозними волокнами паперу і підтверджується даними СЕМ (рис. 4.7). Така особливість взаємодії НЦ може бути особливо корисним для паперу, який піддається значним напруженням або розтягуванню, наприклад, у застосуваннях, де потрібна висока зносостійкість.

Наноцелюлоза має високу поверхневу енергію та здатність до утворення міцних зв'язків із целюлозними волокнами паперу, що покращує його фізико-механічні показники та його гідрофобність і жиропроникність. Залежність жиронепроникності зразків паперу від витрати НЦ на його поверхню наведено на рис. 4.9. Отримана залежність жиропроникності від витрат НЦ свідчить про утворення наночастинок суспензії НЦ на поверхні паперу бар'єрного гідрофобного шару із заповненням пор та нерівностей структури поверхні паперу, що підтверджують експериментальні дані СЕМ (рис. 4.7) і призводить до зменшення показника жиропроникності паперу. Як видно із даних на рис. 4.9, додавання НЦ із витратою  $3 \text{ г/м}^2$  поверхні паперу достатньо до досягнення вимог стандарту за показником жиропроникності. те, що нанесення

За результатами досліджень можна зробити висновки про те, що використання суспензії конопляної наноцелюлози у волокнистій композиції або на поверхні паперу для харчових продуктів дозволяє частково (на 50%) замінити екологічно шкідливі хімічні допоміжні речовини у технологічному процесі виробництв паперу і картону.

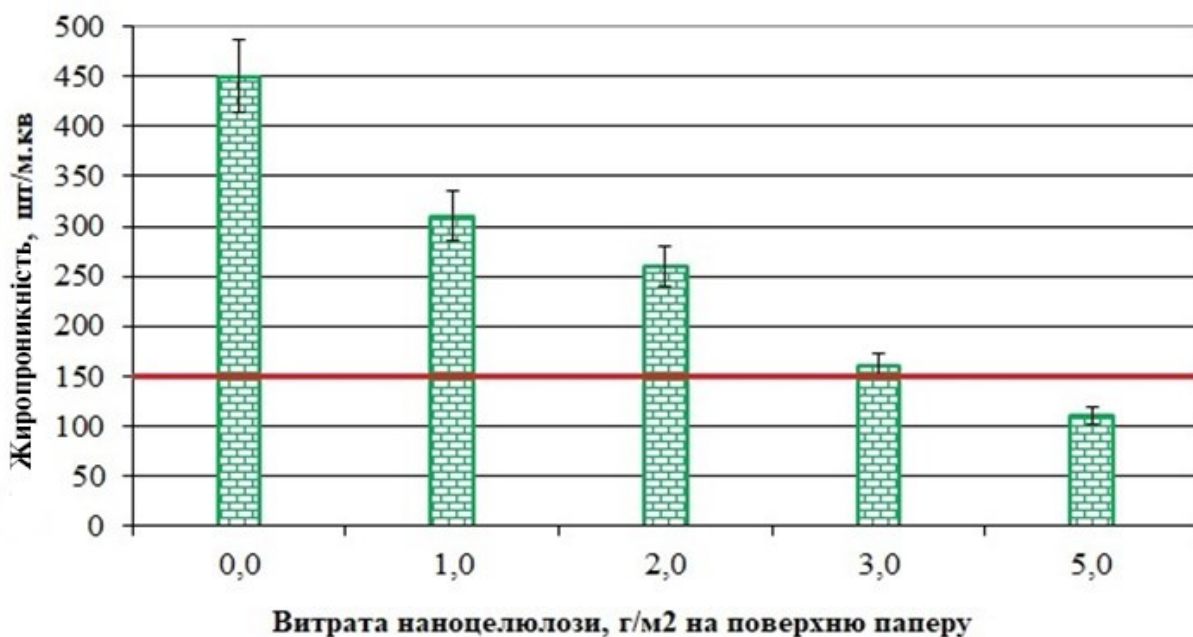


Рисунок 4.9 – Залежність жиропроникності зразків паперу від витрати НЦ на його поверхню (горизонтальна лінія – вимога стандарту)

Додавання конопляної наноцелюлози у волокнисту масу або на поверхню паперу сприяє підвищенню його фізико-механічних показників і зменшенню його гідрофільності, що суттєво покращує його споживчі властивості і зменшує на 50% використання екологічно шкідливої хімічної допоміжної речовини, синтезованої із нафти.

Використання витрати суспензії конопляної наноцелюлози 2,0 % у волокнисту композицію або від 3 г/м<sup>2</sup> на поверхню паперу дозволяє отримати зразки паперу для харчових продуктів, які задовольняють всім вимогам стандарту для такого виду продукції.

Одержані результати лабораторних досліджень можуть бути використані для розробки екологічно безпечних ресурсозберігаючих технологій переробки недеревної рослинної сировини у товари широкого споживання, зокрема у виробництві паперу і картону, що матиме позитивний вплив на сталий розвиток агропромислового комплексу, економіку та екологію.

## **4.2 Використання наноцелюлози в композиції паперу-основи для шпалер**

До останнього часу річний обсяг випуску шпалер в Україні був близько 90 тисяч стандартних рулонів (10 метрів довжини на 1 метр ширини), що за маси 80-100 г/м<sup>2</sup> складає близько 80-ти тисяч тонн. Більше 30% цього об'єму – це вінілові шпалери, для виробництва яких застосовується спеціальний папір з добавкою 10-15% синтетичного волокна для отримання високої повітропроникності (так званий матеріал – фліз). ПрАТ «Малинська паперова фабрика-Вайдманн» має виробничі потужності для випуску такого паперу близько 2,5 тис. тонн в місяць, або 30 тис. тонн на рік, що практично повністю задовольняє потребу виробництва вінілових шпалер в Україні. Не дивлячись на сьогоднішній практично повний спад виробництва цього продукту, ситуація в будь-який момент може кардинально змінитись в бік його відновлення, тому питання і проблеми його випуску залишаються все ж актуальними.

Папір-основа для шпалер є одним із самих складних видів паперової продукції. Велика кількість складних в досягненні показників якості цього продукту в поєднанні з необхідністю забезпечення міцного зв'язку синтетичного та целюлозного волокна, застосування значної кількості допоміжних хімічних речовин, створюють складну науково-технічну задачу. Саме тому дослідження можливості покращення цільових показників якості, спрощення технологічних процесів і технологій його виробництва за застосування такого перспективного компонента як НЦ є актуальним.

Для виготовлення лабораторних зразків паперу-основи для шпалер використовувалась сульфатна хвойна вибілена целюлоза та поліефірне синтетичне волокно, у волокнисту масу яких перед відливанням зразків паперу на листовідливному апараті ЛА-1 додавались наступні ХДР: суспензія АКД концентрацією 20%, зв'язуюче, оптичний вибілювач та НЦ концентрацією 0,75%. Витрата АКД і НЦ варіювалася в межах 0-0,7% від маси паперу. Додатково на поверхню відливок наносилась суспензія НЦ із витратою від 0,5 до 2,0 г на 1 м<sup>2</sup> відповідно до методики, описаної в розділі 2. У дослідженнях



використовувалася очеретяна НЦ, яка мала наночастинки діаметром 5-25 нм, щільність до  $1,52 \text{ г/см}^3$ , прозорість до 81,6 % та міцність на розрив до 65 МПа (глава 3.3). Результати вивчення впливу очеретяної НЦ на фізико-механічні властивості паперу-основи для шпалер наведено в табл. 4.5 і на рис. 4.10 [11, 22].

Таблиця 4.5 – Результати експериментальних досліджень

Варіант досліджу	АКД, % від маси	НЦ, % від маси	НЦ, $\text{г/м}^2$ на поверхню	Деформація лінійна, %	Білість, %	Непрозорість, %
1	0,00	0,00	—	0,75	93,8	91,4
2	0,70	0,00	—	0,65	95,0	92,7
3	0,35	0,35	—	0,50	94,3	92,6
4	0,35	0,70	—	0,48	94,8	92,1
5	0,35	1,0	—	0,43	95,3	91,1
6	0,00	0,70	—	0,55	94,2	90,3
7	0,70	0,00	0,5	0,60	95,4	93,8
8	0,70	0,00	1,0	0,50	96,0	94,1
9	0,70	0,00	2,0	0,46	96,6	96,3
10	0,00	0,70	0,5	0,50	95,2	92,2
11	0,00	0,70	1,0	0,43	96,3	94,6
12	0,00	0,70	2,0	0,38	97,4	95,4
Вимоги [182]	—	—	—	<0,5	>93	>72

Як видно із даних табл. 4.5, значення лінійної деформації для зразків паперу без додавання ХДР в її волокнисту масу (варіант 1), для зразків без додавання НЦ на їх поверхню, але з додавання АКД (варіант 2) або НЦ (варіант 6) за витрати 0,7% від їх маси не відповідають вимогам стандарту [182]. Дані табл. 4.5 також показують, що збільшення витрат НЦ від 0,35% до 1,0% від маси відливок, в які внесено АКД за витрати 0,35 % від їх маси, призводить до

зменшення значень лінійної деформації зразків паперу до вимог стандарту (варіанти 3-5). Встановлено, що нанесення НЦ за витрати більше  $1,0 \text{ г/м}^2$  на поверхню відливок, в які внесено АКД за витрати 0,7% від їх маси (варіанти 8 і 9), або НЦ за витрати більше  $0,5 \text{ г/м}^2$  на поверхню відливок, в які внесено НЦ за витрати 0,7% від їх маси (варіанти 10 – 12), також дозволяє отримати зразки паперу, що відповідають вимогам нормативної документації за показником лінійної деформації (менше 0,5%).

Позитивний вплив додавання НЦ в масу, або нанесення її на поверхню паперу на зменшення значень його лінійної деформації пояснюється утворенням додаткових водневих зв'язків між волокна сульфатної вибіленої целюлози, що зміцнює структуру паперу і збільшує руйнівне зусилля зразків паперу як у сухому, так і вологому стані (рис. 4.10 і 4.11).

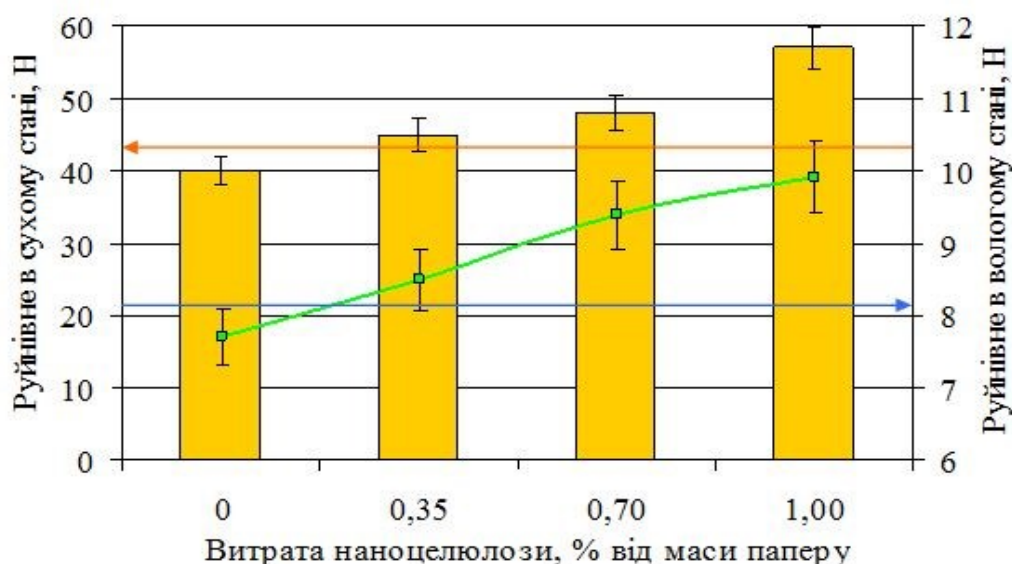


Рисунок 4.10 – Залежність руйнівного зусилля паперу у сухому (■) і вологому (■) стані від витрати НЦ за витрати АКД 0,35% від маси паперу (горизонтальні лінії – вимоги стандарту)

Аналіз отриманих даних за показником руйнівне зусилля сухих і вологих зразків паперу-основи для шпалер (рис. 4.10) свідчить про те, що заміна 50% синтетичної ХДР АКД на екологічно безпечну суспензію НЦ за витрати по 0,35% АКД і НЦ від маси паперу задовольняє вимогам стандарту. Спостерігається зростання руйнівного зусилля сухих і вологих зразків паперу-

основи зі збільшенням витрати НЦ від 0,35 % до 1,0 % від їх маси. Дані, наведені на рис. 4.11 показують, що збільшення витрати НЦ для нанесення на поверхню відливок, в які внесено АКД або НЦ за витрати 0,7 % від їх маси, призводить до зростання значень руйнівне зусилля зразків паперу у сухому і вологому станах.

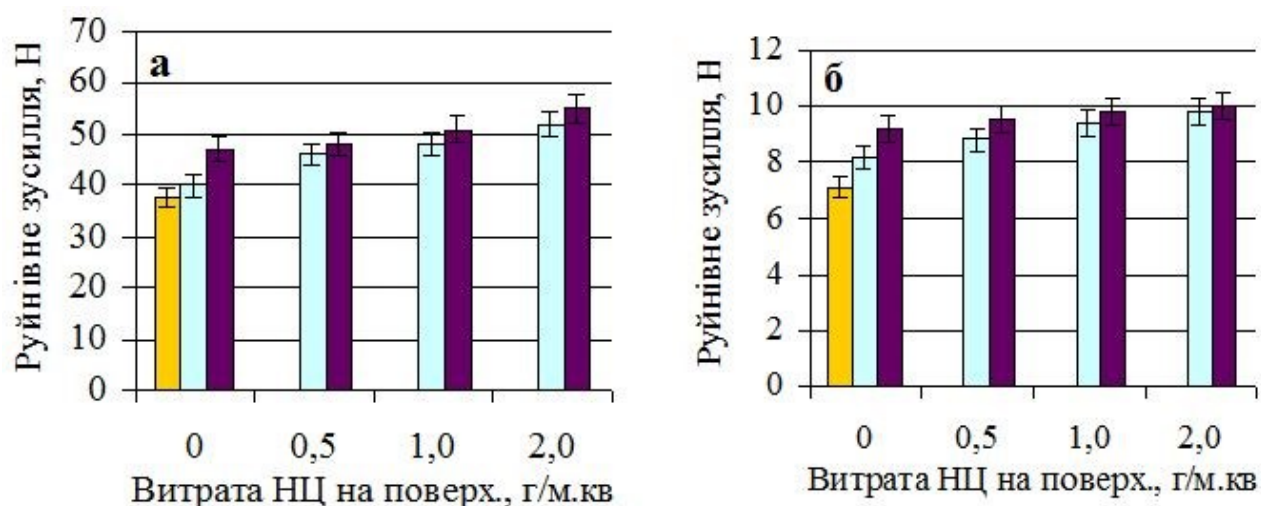


Рисунок 4.11 – Залежність руйнівного зусилля сухих (а) і мокрих (б) зразків паперу від витрати НЦ на його поверхню для відливок без ХДР (■) та відливок за витрати АКД (■) або НЦ (■) 0,7% від їх маси

З даних табл. 4.5 також видно, що введення у волокнисту композицію АКД і НЦ позитивно впливає на показник непрозорості зразків паперу, підвищує його значення у порівнянні із зразками без використання ХДР. При цьому в процесі збільшення витрат НЦ від 0,35 % до 1,0 % від маси паперу спостерігається незначне зниження їх непрозорості (на декілька відсотків) до 91,1%, що суттєво перевищує вимоги стандарту (більше 72 %). Зменшення непрозорості досліджених зразків паперу пов'язано з тим, що вихідна суспензія НЦ є прозорою стабільною гелеподібною речовиною.

Встановлено позитивний вплив додавання НЦ в масу або нанесення її на поверхню паперу на збільшення значень показника білості паперу-основи для шпалер, що пов'язано із утворенням більш щільної поверхні відливок, яка підвищує відсоток електромагнітних променів, що падають на зразок.

Таким чином показано, що використання НЦ з витратою до 1% від маси паперу призводить до суттєвого покращення фізико-механічних показників якості паперу-основи для шпалер. Підтверджена можливість заміни 50% екологічно шкідливого синтетичного АКД на НЦ (або додаткове нанесення НЦ з витратою 0,5 г/м<sup>2</sup> на поверхню відливки за витрати 0,7 % АКД від їх маси), що відповідає економічному та екологічному складникам технології.

#### **4.3 Використання наноцелюлози в електроізоляційному папері для спрощення досягнення окремих нормативних показників якості**

Серед різноманіття технічних видів паперу одним з самих важливих є електроізоляційний папір. Для трансформатора та силового конденсатора він складає до 15% по масі, а для силового кабелю це один із головних компонентів ізоляції. Збільшення питомих характеристик таких виробів можлива за рахунок покращення електроізоляційних характеристик паперу, використанню спеціальних просочувальних олив, використанню інших спеціальних конструктивних матеріалів. Такі електротехнічні прилади поряд із генератором є фундаментом енергетики, а електроізоляційний папір в них виконує одну із головних функцій, і тому покращення показників якості та технології виробництва електроізоляційного паперу є актуальною науково-практичною задачею [183].

Одним із перспективних матеріалів, що активно досліджується в останні десятиріччя і дозволяє покращити показники якості картонно-паперової продукції, є НЦ [184 – 186]. Вона має унікальні властивості і підвищує, зокрема, щільність, розривну довжину, опір продавлюванню, міцність на злом під час багаторазових перегинів, водо- та жиропроникність паперу і картону, дозволяє зменшити витрати шкідливих синтетичних хімічних допоміжних речовин (ХДР) і дороговартісних видів целюлози.

Електроізоляційний папір характеризується набагато ширшим переліком показників якості у порівнянні з іншими традиційними видами паперу. Цей перелік показників включає такі спеціальні електроізоляційні характеристики,

як: електрична міцність, тангенс кута діелектричних втрат, діелектрична проникність, ступінь полімеризації, термічне та електричне старіння електроізоляції. Для досягнення необхідних значень показників якості електроізоляційного паперу використовуються різні ХДР, зокрема і НЦ. В роботах [187, 188] показано, позитивний вплив НЦ на електричну та механічну міцності паперу з використанням НЦ із деревини. На жаль, в літературі практично відсутні результати досліджень, присвячених впливу витрат НЦ із недеревної рослинної сировини на характеристики електроізоляційного паперу. При цьому відомі дані про використання НЦ із недеревної рослинної сировини для покращення показників якості інших видів паперу та картону. Попередні результати досліджень показали можливість отримання НЦ із стебел злакових і волокон технічних культур та її використання для покращення показників якості різних видів картонно-паперової продукції [12]. Але невирішеною частиною науково-практичної проблеми залишається відсутність даних про одержання та використання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини та із деревини на широкий спектр показників якості електроізоляційного паперу.

Для виготовлення лабораторних зразків електроізоляційного паперу використовувалась сульфатна невивілена хвойна целюлоза, яку розпускали і розмелювали у лабораторному розмелювальному комплексі ЛРК (Україна) для забезпечення однорідності волокнистої суспензії та досягнення ступеня млива 50 °ШР. Відливки паперу масою  $65 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> і товщиною  $100 \pm 5$  мкм одержували на листовідливному апараті ЛА-1 (Україна) за стандартною методикою. Ідентичні відливки були виготовлені з додаванням у волокнисту композицію 1%, 2%, 3% і 5 % НЦ із волокон конопель (ВК) і хвойної деревини (ХД) від маси паперу.

Проведений попередньо хімічний аналіз волокон конопель показав, що вони містять більше 70% целюлози, що суттєво більше ніж у хвойній та листяній деревині (40-50%). Вміст лігніну у ВК (6,5%) у 3-4 рази менший, ніж у деревині, тому саме ця сировина видавалась найбільш придатною для одержання з неї целюлози і НЦ. Одержання із ВК целюлози проводили

екологічно безпечним органосольвентним способом делігніфікації за методикою, детально описаною в главах 3.2. та 4.2. Для екстракції НЦ проводився гідроліз органосольвентної конопляної і сульфатної невібіленої хвойної целюлози за розрахованих оптимальних параметрів технологічного процесу: 50%-ним розчином сульфатної кислоти за гідромодуля 10:1 та температури 60°C упродовж 90 хвилин згідно з методиками, детально описаними в главах 4.1 та 4.2. Одержані стабільні прозорі гелі НЦ із ВК і ХД зберігали в герметичних ємностях для подальшого використання у волокнистій композиції електроізоляційного паперу. До основних механічних показників паперу відносяться руйнівне зусилля та відносне видовження. Вплив введення різних видів НЦ у композицію маси для багатьох видів паперу показав збільшення значень цих показників механічної міцності. При цьому абсолютні значення цього зростання в кожному випадку були різними, що дозволяє визначити наступні основні фактори впливу НЦ на показники паперу [189]:

- вид целюлози, як основного компоненту паперової маси (із хвойної або листяної деревини, чи різних представників недеревної рослинної сировини);
- параметри маси (ступінь млива, довжина волокна, температура, тощо);
- наявність в композиції маси ХДР (для вибілювання, проклейки, надання гідрофобності, тощо);
- вид НЦ, що вводиться в композицію (з хвойної або листяної деревини, або із недеревної рослинної сировини), та тип НЦ (нанофібрильована, нанокристалічна, бактеріальна).

Вплив НЦ із різної рослинної сировини (ВК і ХД) на показники механічної міцності електроізоляційного паперу наведено на рис. 4.12. Як видно із наведених на рис. 4.12 даних, значення руйнівного зусилля і відносного видовження електроізоляційного паперу суттєво зростають (до 30% і 100%, відповідно, за витрат 5% НЦ від маси паперу) із збільшенням витрат НЦ у композицію маси паперу. Такі залежності спостерігалися в попередніх наших дослідженнях [137, 178].

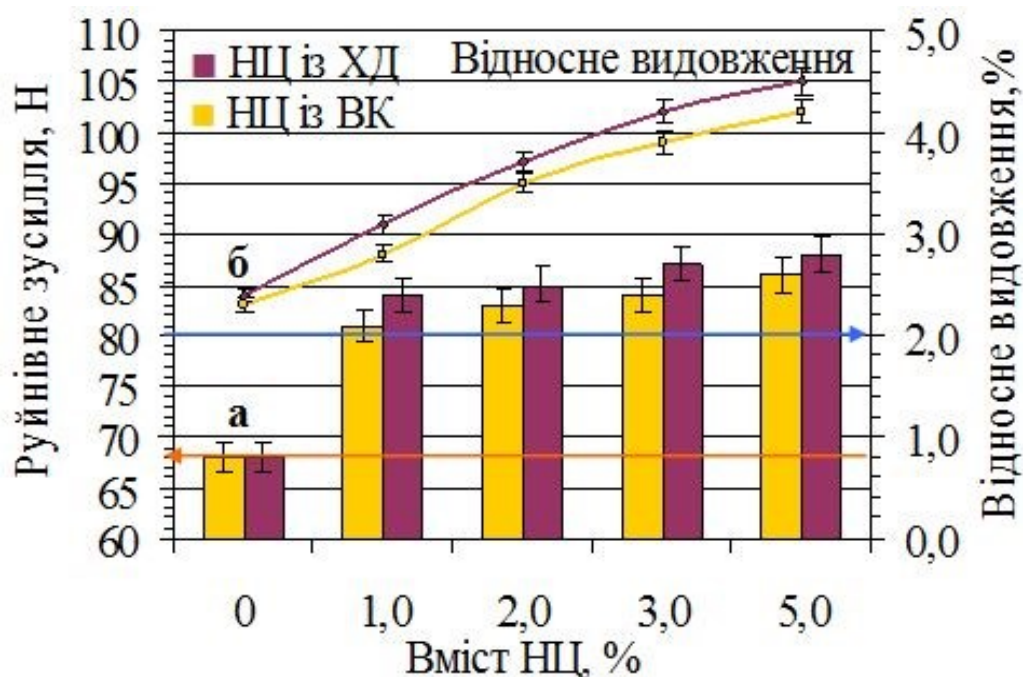


Рисунок 4.12 – Залежність руйнівного зусилля (А) та відносного видовження (Б) паперу від вмісту НЦ із ВК і ХД. Горизонтальні лінії – вимоги стандарту

При цьому потрібно відзначити, що за однакової витрати НЦ значення показників механічної міцності паперу є більшими на 2,5% – 3,0% для НЦ із ХД, що є на рівні статистичної похибки.

Для підтримання стабільних характеристик електротехнічних приладів в часі важливо дослідити вплив термічного старіння електроізоляційного паперу з додаванням в його волокнисту композицію наноцелюлози. Впливу термічного старіння на целюлозний матеріал, зокрема на електроізоляційний папір, присвячено низка досліджень, наприклад [190, 191], але в літературі практично відсутні дані щодо впливу НЦ на цей показник.

В роботі термічне старіння зразків електроізоляційного паперу досліджувалося впродовж 4-х діб за температури 150 °С у відповідності із стандартом [192]. Такі умови відповідають значенням показників, які були б отримані за експлуатації зразків паперу впродовж 20000 годин (близько 2,3 роки) за робочої температури 90 °С. Результати досліджень механічних показників якості паперу на термічне старіння наведено на рис. 4.13.

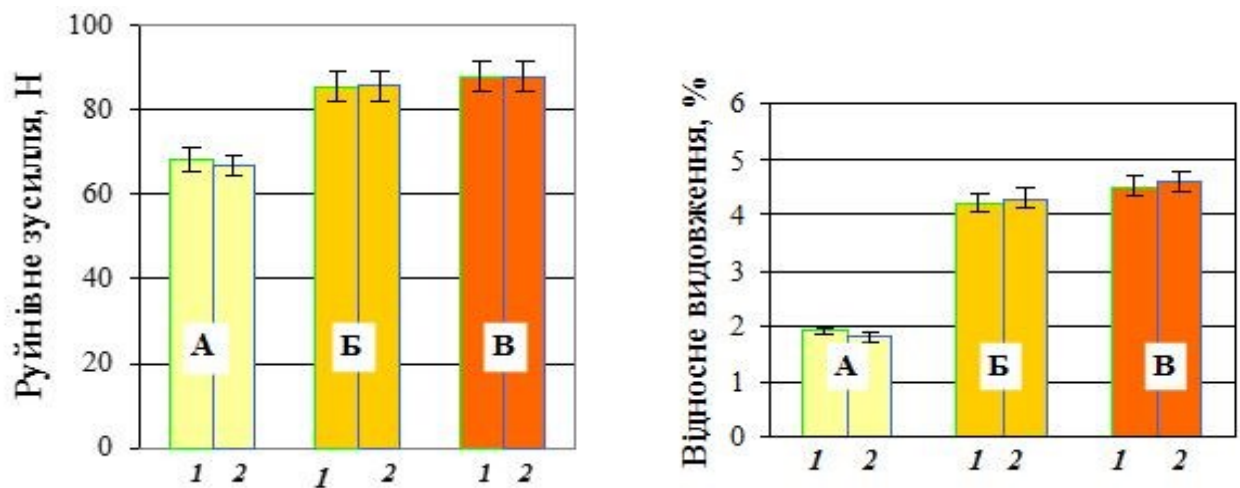


Рисунок 4.13 – Руйнівне зусилля та відносне видовження паперу без вмісту НЦ (А) та за витрати НЦ 5% із ВК (Б) і ХД (В) до (1) та після (2) термічного старіння

Як видно з рис. 4.13, механічні показники як для вихідного паперу (без НЦ) так і з додаванням НЦ не зазнали суттєвих змін. Для вихідного паперу після термічного старіння спостерігається незначне зменшення величин руйнівного зусилля та відносного видовження (до 2%). Цього можна було очікувати, оскільки в основі структури паперу є якісна невибілена хвойна сульфатна целюлоза. Введення в композицію маси НЦ обох видів не тільки покращило вихідні значення, але і, що дуже суттєво, повністю заблокувало процес старіння. Варто звернути увагу на те, що значення механічних показників після старіння виявились навіть більшим, ніж до старіння, в особливості для показника відносного видовження. Така залежність пояснюється тим, що нагрів паперу сприяв видаленню адсорбованої вологи та утворенню додаткових водневих зв'язків між гідроксильними групами целюлозних волокон і НЦ, що і призвело до зростання механічної міцності паперу.

Як відомо, на процес термічного старіння целюлозовмісних матеріалів впливає показник їх рН. Зокрема, в роботі [193] наводяться дані про суттєве прискорення процесу старіння целюлозного матеріалу зі зниженням рН. Результати дослідження впливу НЦ на показник рН водної витяжки електроізоляційного паперу наведено на рис. 4.14.



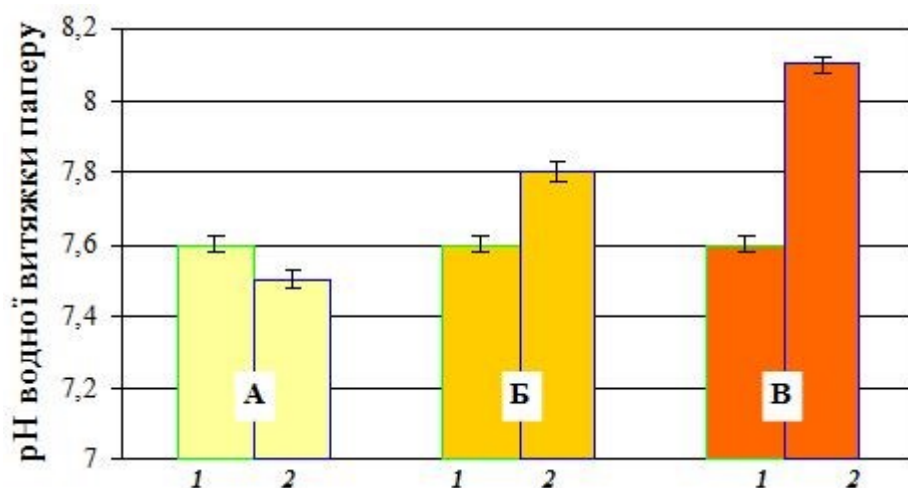


Рисунок 4.14 – Залежність рН водної витяжки паперу без вмісту НЦ (А) та за витрати НЦ 5% із ВК (Б) і ХД (В) до (1) та після (2) термічного старіння

Із даних рис. 4.14 видно, що зростання рН після старіння для НЦ із ХД виявилось дещо більшим, ніж для НЦ із ВК – на 0,5 та 0,2 одиниць, відповідно. Підвищення рівня рН водної витяжки паперу, що спостерігається з додаванням НЦ в його композицію, позитивно вплинуло на стабілізацію механічної міцності паперу в часі і навіть призвело до невеликого її зростання після термічного старіння, що підтверджується наведеними на рис. 4.14 даними.

До механічних характеристик електроізоляційного паперу, що регламентуються стандартом, відноситься показник «Число подвійних перегинів», залежність якого від вмісту НЦ і термічного старіння наведено на рис. 4.15. Із даних на рис. 4.14а видно, що введення в композицію маси паперу НЦ обох видів (із ВК і ХД) має позитивний вплив на збільшення значень числа подвійних перегинів паперу. При цьому спостерігається збільшення значень показника «Число подвійних перегинів» на 21,5% і 16,5% для зразків паперу із витратою 5% НЦ із ВК і НЦ із ХД, відповідно, у порівнянні із зразками без додавання НЦ. Оскільки основним чинником цього показника є пластичність целюлози, цілком природно припустити, що конопляна НЦ є більш пластична, ніж наночастинки із хвойної деревини. На рис. 4.15б показано зміну величини показника «Число подвійних перегинів» у процесі термічного старіння паперу.

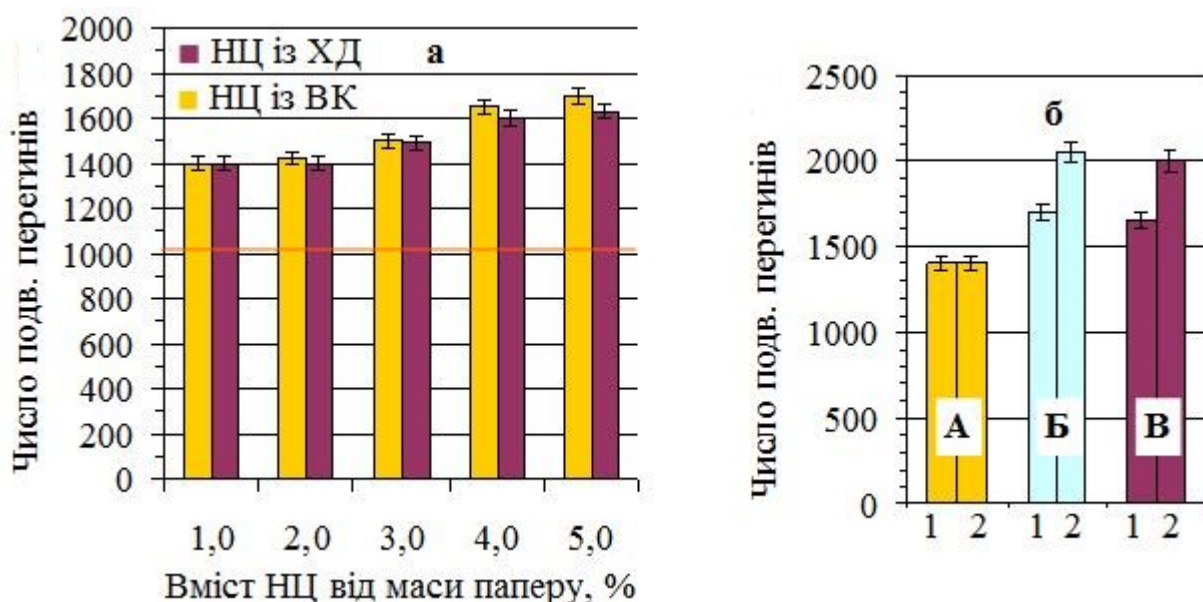


Рисунок 4.15 – Залежність числа подвійних перегинів паперу від вмісту НЦ (а) і термічного старіння (б) для зразків паперу без вмісту НЦ (А) та і з вмістом НЦ (Б) і ХД (В) до (1) та після (2) старіння

При цьому спостерігається суттєве покращення (збільшення) значення показника з додаванням в його композицію НЦ, як це було показано раніше для показника відносного видовження паперу при введенні НЦ із ВК і ХД.

Таким чином, можна стверджувати, що введення НЦ в композицію маси електроізоляційного паперу дає суттєве покращення (підвищення) його механічних характеристик, при термічному старінні ці показники не погіршуються, а в деяких випадках навіть покращуються. Важливо також відзначити, що дія НЦ із волокон конопель практично не поступається дії НЦ із невібіленої хвойної сульфатної целюлози – найбільш спорідненої до головної складової композиції маси, що має найкращі властивості для відливу електроізоляційного паперу. Це підтверджує вихідну гіпотезу про можливість використання НЦ із конопляних волокон у волокнистій композиції електроізоляційного паперу.

В роботі також досліджено вплив НЦ із різної рослинної сировини на електроізоляційні показники якості паперу. Одним із головних цільових показників якості електроізоляційного паперу є електрична міцність.

Результати дослідження впливу витрат НЦ із ВК і ХД та термічного старіння на цю електроізоляційну характеристику паперу наведено на рис. 4.16.

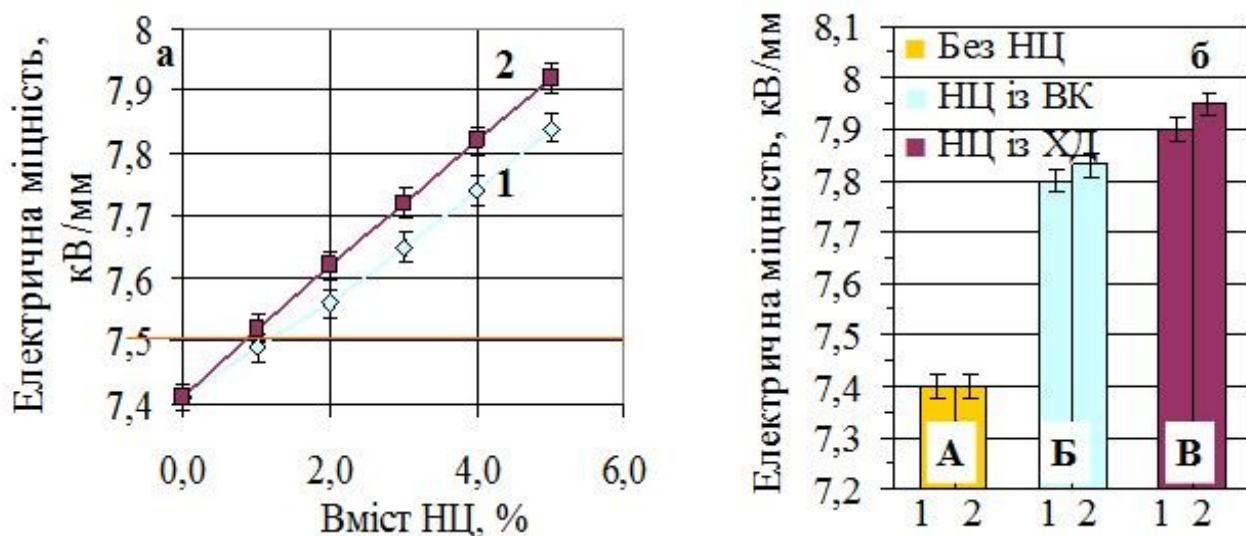


Рисунок 4.16 – Залежність електричної міцності паперу від вмісту НЦ (а) із ВК (1) і НЦ із ХД (2) та від старіння (б): до термічного старіння (1) та після старіння (2)

Як видно із наведених даних, величина електричної міцності паперу зростає із збільшенням вмісту НЦ в його композиції. При цьому для НЦ із ХД спостерігається дещо більше зростання (близько 1,5%) цього показника, що пояснюється більшою спорідненістю НЦ із ХД із сульфатною хвойною целюлозою – основним компонентом волокнистої композиції паперу – за рахунок більш щільної «зшивки» волокон останньої з НЦ. Дослідження зміни електричної міцності зразків паперу з 5%-ним вмістом НЦ обох видів в процесі термічного старіння показали ті ж тенденції, які аналогічні впливу НЦ на механічні властивості (рис. 4.13 б). Як видно із наведених даних, під дією термічного старіння величина електричної міцності для паперу без вмісту НЦ не змінилась. Для паперу з вмістом НЦ із ВК електрична міцність зросла на 1,5%, а з додаванням НЦ із ХД на 2,5%. Таким чином, можна стверджувати про незначну відмінність у впливі НЦ із різної рослинної сировини на електричну міцність паперу та зміну її під час термічного старіння. Отримані закономірності позитивного впливу НЦ на показник електричної міцності електроізоляційного паперу підтверджено результатами інших дослідників

[187], які показали зростання електричної міцності паперу із введення НЦ в їх волокнисту композицію.

Важливою електроізоляційною характеристикою паперу є показник «Тангенс кута діелектричних втрат» ( $\operatorname{tg} \delta$ ), який суттєво залежить від температури. Тому в роботі проведені дослідження впливу НЦ із різної рослинної сировини на цей показник в експлуатаційному діапазоні температур, результати яких наведено у табл. 4.6. Із наведених даних випливають дві важливі особливості:

1. Із введенням НЦ обох видів в композицію маси паперу величина тангенса кута діелектричних втрат ( $\operatorname{tg} \delta$ ) зростає у всьому діапазоні робочих температур зразків електроізоляційного паперу.

2. Після термічного старіння значення  $\operatorname{tg} \delta$  також збільшуються для кожного виду НЦ у всьому діапазоні робочих температур.

Таблиця 4.6 – Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури зразків електроізоляційного паперу без додавання НЦ і з додаванням НЦ до термічного старіння (чисельник) і після термічного старіння (знаменник)

Температура, °C	20	60	90	100	110	120
Без додавання НЦ	0,0007/ 0,0013	0,0012/ 0,0019	0,0014/ 0,0020	0,0020/ 0,0029	0,0032/ 0,0042	0,0049/ 0,0059
З витратою 5% НЦ із ВК	0,0009/ 0,0015	0,0015/ 0,0021	0,0016/ 0,0022	0,0023/ 0,0031	0,0035/ 0,0045	0,0052/ 0,0062
З витратою 5% НЦ із ХД	0,0010/ 0,0017	0,0017/ 0,0024	0,0018/ 0,0025	0,0026/ 0,0034	0,0039/ 0,0048	0,0056/ 0,0065

Такі особливості пояснюються тим, що із введенням у масу паперу НЦ (незалежно від виду рослинної сировини) відбувається «зшивання» волокон паперу, що призводить до підвищення її щільності. З одного боку це покращує його механічні властивості, електричну міцність, але призводить до збільшення  $\operatorname{tg} \delta$ , що підтверджується іншими даними [190, 191]. Це збільшення

пояснюється з фізичної точки зору тим, що зі збільшенням щільності паперу зростає опір повороту електричних диполів молекул у змінному електричному полі, тобто зростає складова втрат, пов'язаних з поляризацією. Оскільки щільність лишається підвищеною у всьому діапазоні температур, то відповідно і  $\operatorname{tg} \delta$  зростає для всього діапазону робочих температур.

Як видно з наведених у табл. 4.6 даних, зростання  $\operatorname{tg} \delta$  за температури 120 °С з введенням НЦ із ВК становить близько 6%, а для НЦ із ХД – до 14%. Така закономірність впливу НЦ із різної рослинної сировини підтверджується результатами попередніх досліджень механічних властивостей паперу (рис. 4.13 а) – НЦ із ВК дещо менше збільшує механічну міцність, ніж НЦ із ХД, а, отже, меншим впливом на збільшення щільності і меншими значеннями  $\operatorname{tg} \delta$  зразків електроізоляційного паперу у всьому діапазоні робочих температур. Зростання абсолютних значень  $\operatorname{tg} \delta$  паперу в процесі термічного старіння корелює із даними зростання механічної міцності паперу в процесі старіння (рис. 4.13б), що і пояснює збільшення значень показника  $\operatorname{tg} \delta$  паперу після термічної обробки. При цьому варто звернути увагу на абсолютні значення  $\operatorname{tg} \delta$  паперу за температури 120 °С. За такої температури головною складовою діелектричних втрат виступає іонна провідність [194], яка обумовлена наявністю «забруднень» у матеріалі, що призводить до стрімкого росту його  $\operatorname{tg} \delta$ . Високі значення цього показника є непридатними для високоякісних видів електроізоляційного паперу, наприклад, конденсаторного паперу, призначеного для виготовлення силових конденсаторів для змінного струму, для яких цей показник впливає на термін їх експлуатації. Разом з тим, застосуванням спеціальних добавок, зокрема  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , можна досягти стабільної роботи конденсаторів. В інших випадках, для менш відповідальних застосувань електроізоляційного паперу, цілком допустиме його використання з наявністю введеної НЦ із різної рослинної сировини.

Як визначалося вище, введення НЦ в композицію волокнистої маси призводить до підвищення механічної та електричної міцності електроізоляційного паперу за рахунок підвищення його щільності, що повинно

було б призвести і до зростання значень показника діелектричної проникності ( $\epsilon$ ). Залежність відносної діелектричної проникності паперу за 20 °С та 120 °С без введення НЦ та з її введенням обох видів до та після старіння наведено на рис. 4.17. Із наведених даних видно, що з ростом температури зростає  $\epsilon$ , що є закономірним, бо з ростом температури спостерігається і невелике зростання щільності паперу. Ще в більшій мірі зростає  $\epsilon$  паперу з введенням НЦ як з ВК, так і з ХД за рахунок утворення більш щільної і міцної структури паперу та більшого зростання його механічної та електричної міцності, як це було показано вище. Під дією теплового старіння значення показника діелектричної проникності зменшилися на 1,5-3% для зразків паперу з та без НЦ, при чому для паперу з НЦ в меншій мірі, ніж для зразків паперу без НЦ. Таким чином, отримані результати дослідження мають науковий і практичний інтерес, оскільки збільшення показника діелектричної проникності паперу призводить до зростання ємності паперового конденсатора [12] та його питомої ємності.

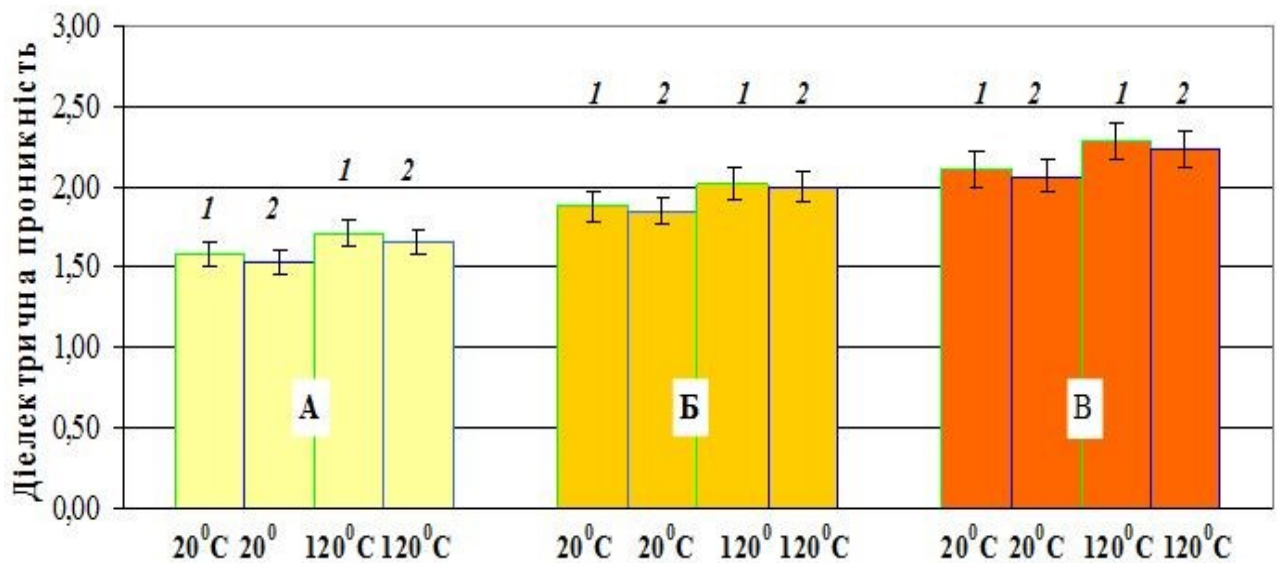


Рисунок 4.17 – Залежність відносної діелектричної проникності паперу за 20°C та 120 °С без вмісту НЦ (А) та вмістом НЦ 5% із ВК (Б) і ХД (В) до (1) та після (2) термічного старіння

Наступним важливим показником якості серед електроізоляційних характеристик паперу є його електропровідність водної витяжки. Зазвичай його нормують за гідромодуля 20:1 або 50:1. Залежність величини

електропровідності водної витяжки зразків паперу без НЦ і з введенням НЦ із різної рослинної сировини за гідромодуля 20:1 до та після термічного старіння наведено на рис. 4.18.

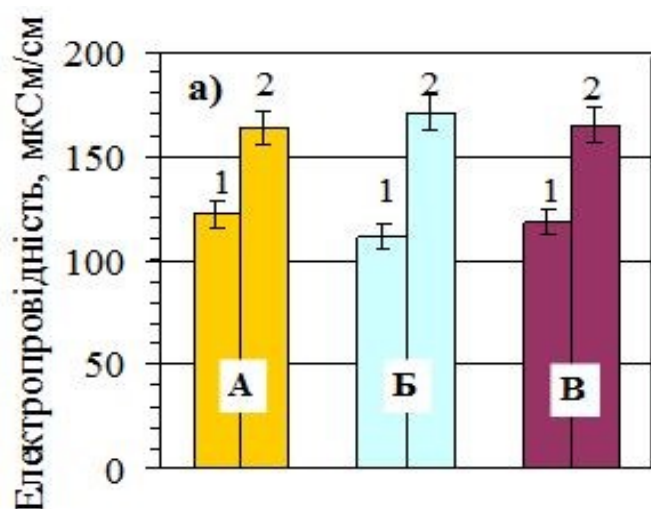


Рисунок 4.18 –  
Електропровідність водної  
витяжки паперу за  
гідромодуля 20:1 (а) без вмісту  
НЦ (А) і з вмістом НЦ 5% із  
ВК (Б) і ДХР (В) до (1) та  
після (2) термічного старіння

Введення НЦ обох видів практично не вплинуло на величину електропровідності паперу як до, так і після старіння. Це говорить про те, що НЦ, в особливості із волокон конопель, є достатньо добре очищеною і містить дуже мало сторонніх домішок. Підтвердженням цього є результати дослідження впливу НЦ на показник зольності паперу, особливо для НЦ із ВК, оскільки вихідна сировина – волокна конопель – мають вміст мінеральних речовин майже в 8 раз вищий, ніж у вихідній хвойній деревині. Проведені дослідження показали, що зольність паперу без вмісту НЦ була рівною 0,4%, а після введення у волокнисту композицію 5% НЦ із ХД і з волокон конопель зольність паперу становила 0,45% і 0,5%, відповідно, що навіть менше допустимого стандарту рівня 0,6%. Отримані результати пояснюються ще й низькою витратою НЦ (5% від маси паперу), що несуттєво вплинуло на його зольність, зокрема і в процесі термічного старіння.

Важливою характеристикою целюлози, і, відповідно, паперу, є ступінь її полімеризації. Однак лише останнім часом цьому параметру почали приділяти велику увагу, що пов'язано, певно, з одного боку, із складністю аналізу її визначення, а з іншого – достатньо великим терміном служби паперу, що, фактично не потребувало звертатись до цього показника, який головним чином



і вказував на стійкість целюлозного матеріалу до старіння. Застосування у виробництві паперу хімічних допоміжних речовин часто призводить до суттєвого скорочення терміну служби целюлозного матеріалу, і, відповідно, виробу з нього. Тому оцінка целюлозного матеріалу на величину ступеню полімеризації (СП) набуває важливого значення. Результати дослідження впливу НЦ із різної рослинної сировини на значення СП паперу без НЦ та з введеною НЦ до та після термічного старіння наведено на рис. 4.19.

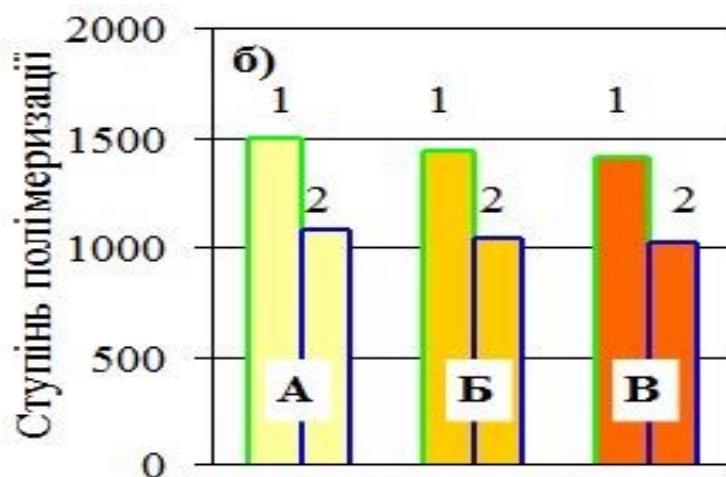


Рисунок 4.19 – Ступінь полімеризації паперу без вмісту НЦ (А) і з вмістом НЦ 5% із ВК (Б) і ДХР (В) до (1) та після (2) термічного старіння

Як видно з наведених даних, значення СП як для паперу без НЦ, так і з додаванням НЦ обох видів, перевищує значення 1400, що суттєво більше рекомендованого більшістю споживачів значення СП 1200. Це свідчать про високу якість вихідної целюлози і про те, що введення в композицію маси паперу НЦ із різної рослинної сировини практично не знижує величину СП електроізоляційного паперу. Потрібно відзначити, що зниження СП після старіння для паперу з вмістом НЦ практично не відрізняється (менше 0,3%) від зниження СП паперу без НЦ. Зниження СП для всіх зразків паперу (з та без НЦ) становило близько 28%, що значно менше половинного значення згідно стандарту [192]. Особливо важливо це підкреслити для паперу з НЦ із ВК, для якого можна було очікувати більшого спаду СП, однак вибір конопляних волокон для електроізоляційного паперу показав позитивні результати.



Проведеними дослідженнями також встановлено, що додавання 5% НЦ із різної рослинної сировини до волокнистої маси не призвело до помітного впливу на показник капілярної вбирності паперу, значення якого були на рівні 10 мм, що відповідає вимогам стандарт (5 – 13 мм).

#### **4.4 Використання наноцелюлози у виробництві картону для плоских шарів гофрокартону**

Річний об'єм випуску паперово-картонної продукції коливається сьогодні на рівні близько 0,42 мільярда тонн, та все ж, більша частина його припадає на картон. За оцінками спеціалістів обсяг ринку картонної упаковки оцінюється в 373,42 мільйона доларів США у 2024 році і, очікується, досягне 466,24 мільйона доларів США до 2029 року, середньорічний темп зростання становитиме 4,54% впродовж прогнозованого періоду (2024 – 2029 роки).

Особливо великі вимоги сьогодні ставляться до міцності і зовнішнього оформлення картонної тари, для задоволення яких здебільшого використовуються синтетичні матеріали, які є недостатньо екологічно безпечними. Тому актуальною проблемою для світової целюлозно-паперової промисловості є заміна ХДР із вичерпних природних джерел – нафти, газу, вугілля – на екологічно безпечні матеріали для забезпечення високої міцності картону без використання, чи суттєвого зменшення ХДР є сьогодні актуальною задачею.

Найбільш поширені види гофрокартону виготовляються за використання спеціальних шарів відносно тонкого допоміжного картону, для зміцнення якого застосовується ХДР для проклеювання, зокрема АКД. В роботі досліджена можливість часткова заміна АКД на НЦ із пожнивних решток кукурудзи та вплив АКД та НЦ на показники якості картону для плоских шарів гофрокартону. Варіанти дослідження процесу отримання картону масою 175 г/м<sup>2</sup> наведено в таблиці 4.7, а їх результати – на рис. 4.20-4.22.

Як видно із даних рис. 4.20, значення показника абсолютного опору продавлювання картону досягає вимог стандарту у варіантах 6 і 7, коли у

волокнисту масу введено АКД з витратою 0,15% і НЦ з витратою 0,5% (варіант 6 або 1,0% варіант 7) від маси картону або у варіантах 9 і 10, коли в волокнисту

Таблиця 4.7 – Варіанти дослідження процесу отримання картону

№ варіанту	Витрати АКД і НЦ, % від маси картону	Товщина, мм
1	Без ХДР	0,339
2	0,3 / 0	0,328
3	0,15 / 0	0,284
4	0,15 / 0,15	0,283
5	0,15 / 0,3	0,275
6	0,15 / 0,5	0,294
7	0,15 / 1,0	0,276
8	0,15/0,15 + 1 г/м <sup>2</sup>	0,318
9	0,15/0,15 + 2 г/м <sup>2</sup>	0,273
10	0,15/0,15 + 3 г/м <sup>2</sup>	0,297

композицію вносили АКД і НЦ по 0,15% від маси картону, а на поверхню картону додатково наносили НЦ з витратою 2 г/м<sup>2</sup>.

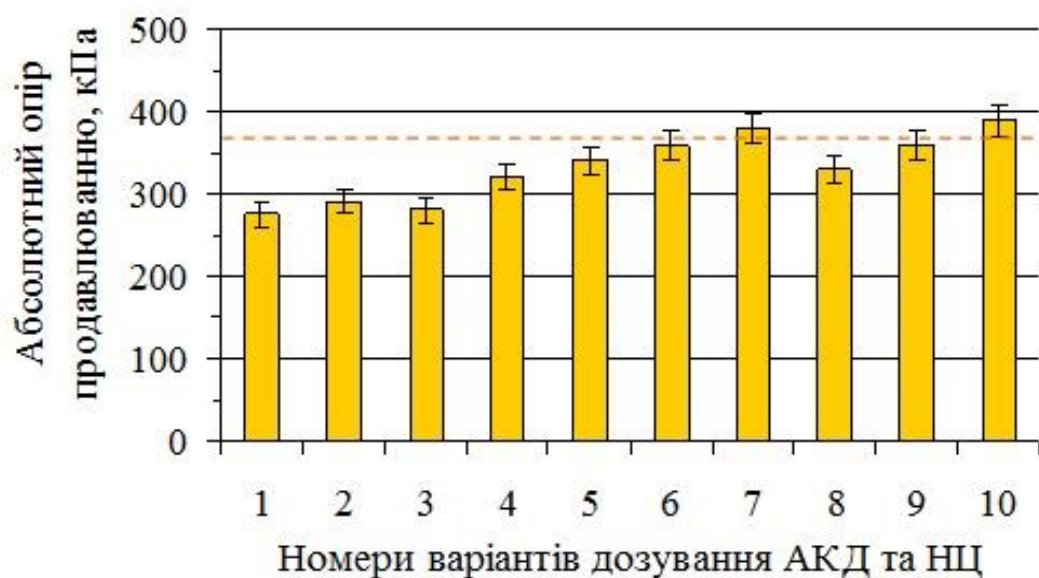


Рисунок 4.20 – Абсолютний опір продавлюванню картону досліджених варіантів, наведених в табл. 4.7; пунктиром показано вимоги стандарту



Рис. 4.21 – Руйнівне зусилля при стисненні кільця зразків картону досліджених варіантів (табл. 4.7); пунктиром показано вимоги стандарту

Така залежність пояснюється тим, що додавання nanoцелюлози сприяє збільшенню вмісту ОН-груп, здатних до утворення додаткових водневих зв'язків, які надають підвищеної міцності зразкам картону. Збільшення значень показника руйнівного зусилля при стисненні кільця картону також спостерігається із збільшенням вмісту НЦ у волокнистій масі (варіанти 4-6) або у варіантах 9-10, за додаткового нанесення НЦ на поверхню картону (рис. 4.21). При цьому зростання значення показника руйнівного зусилля при стисненні кільця картону становить 43% у порівнянні із зразком без додавання ХДР.

Вимогам стандарту до показника картону поверхнева вбирність ( $K_{обб60}$ ) відповідають зразки картону варіантів 4 – 7 (рис. 4.22) з додаванням НЦ з 0,15% в масу або варіантів 9-10 з нанесенням  $2 \text{ г/м}^2$  НЦ на поверхню картону. Таким чином, можна зробити висновок про позитивний вплив НЦ для покращення показників якості картону для плоских шарів гофрокартону, за якого вдається знизити витрату синтетичної ХДР та суттєво покращити цільові показники якості картону. Також можна констатувати, що економічно більш доцільно додавати НЦ безпосередньо у волокнисту масу у порівнянні з нанесенням НЦ на поверхню картону.

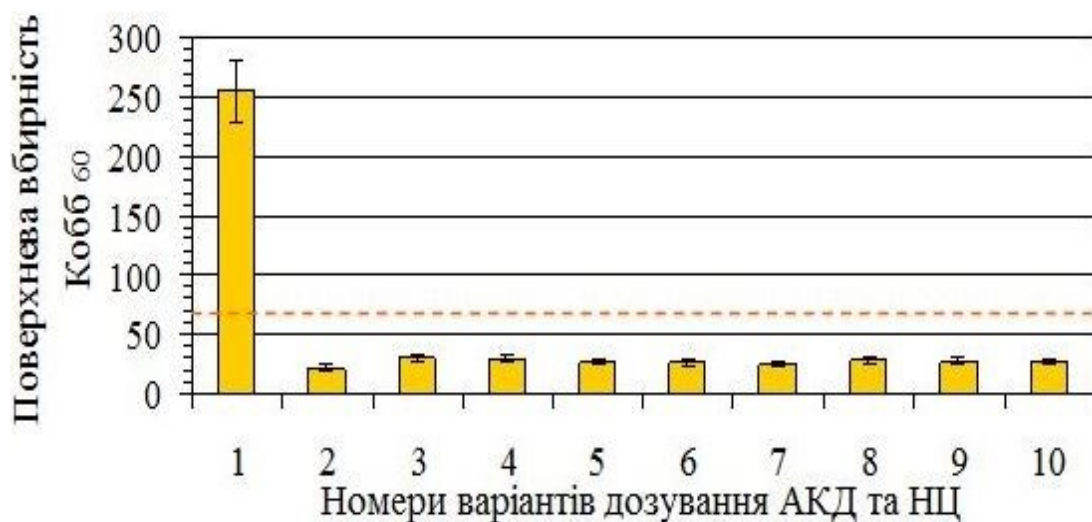


Рисунок 4.22 – Поверхнева вбирність по Кобб<sub>60</sub> зразків картону досліджених варіантів (табл. 4.7); пунктиром показано вимоги стандарту

#### 4.5 Використання nanoцелюлози у виробництві картону тарного вологостійкого

Як було показано в розділі 3.5, одним з перспективних продуктів ЦПП, зокрема і в Україні, є вологостійкий тарний картон. При його виробництві використовується спеціальні ХДР, які синтезують із вичерпних джерел енергії (нафти, газу, вугілля), які забруднюють довкілля і шкодять здоров'ю людей, зокрема АКД. Альтернативою екологічно шкідливим ХДР є природні біорозкладні матеріали, до яких відноситься nanoцелюлоза.

Для виготовлення відливок зразків картону тарного вологостійкого використовували соняшникову НЦ (технологію отримання якої детально описано в розділі 3.5), макулатуру марки МС-5Б-2, у волокнисту масу якої перед відливанням на листовідливного апарату ЛА-1 додавали також суспензію АКД, коагулянт і барвник. Витрата АКД становила 0, 10, 15 і 20 кг/т, НЦ – 0, 2, 4, 6 і 10 кг/т, коагулянту – 4,9 кг/т, барвника – 1,6 кг/т картону. Додатково на поверхню відливок масою  $160 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> наносилася суспензія модифікованого крохмального клею з витратою 25 кг/т картону. Значення показників якості зразків картону визначали за контрольованої температури ( $23 \pm 1$  °C) і вологості ( $50 \pm 2\%$ ) згідно із вимогами відповідних стандартів.

В табл. 4.8 наведено результати визначення показників якості картону за різних витрат АКД у волокнисту масу і модифікованого крохмалю марки КМП на його поверхню.

Таблиця 4.8 – Показники якості картону тарного вологостійкого за різних витрат ХДР

№ зразка	Витрата, кг/т		Опір продавлюванню, кПа	Поверхнева вбирність води	
	АКД в масу	КМП на поверхню		Кобб <sub>1800</sub> , г/м <sup>2</sup>	Кобб <sub>60</sub> , г/м <sup>2</sup>
1	0	0	230	284	190
2	10	0	270	126	65
3	15	0	290	97	58
4	20	0	327	79	50
11	10	25	306	87	29
12	15	25	330	74	26
13	20	25	343	65	23
Вимоги стандарту			більше 320	менше 100	менше 45

Із наведених даних видно, що досягти таких необхідних значень показників якості картону, як опір продавлювання і поверхнева вбирність води під час однобічного змочування для поверхневого шару (Кобб<sub>1800</sub>) і нижнього шару (Кобб<sub>60</sub>), можна за витрат 15 кг/т в масу картону і додавання 25 кг/т модифікованого крохмалю марки КМП на поверхню зразків картону тарного вологостійкого. Було досліджено можливість заміни 50% екологічно шкідливої АКД на отриману соняшникову НЦ, яку додавали за різних витрат у волокнисту масу.

На рис. 4.23 наведено залежності опору продавлювання і поверхневої вбирності води під час однобічного змочування для поверхневого шару (Кобб<sub>1800</sub>) і нижнього шару (Кобб<sub>60</sub>) від витрат НЦ у волокнисту масу (за витрати АКД 10 кг/т в масу і КМП 25 кг/т на поверхню картону, відповідно).

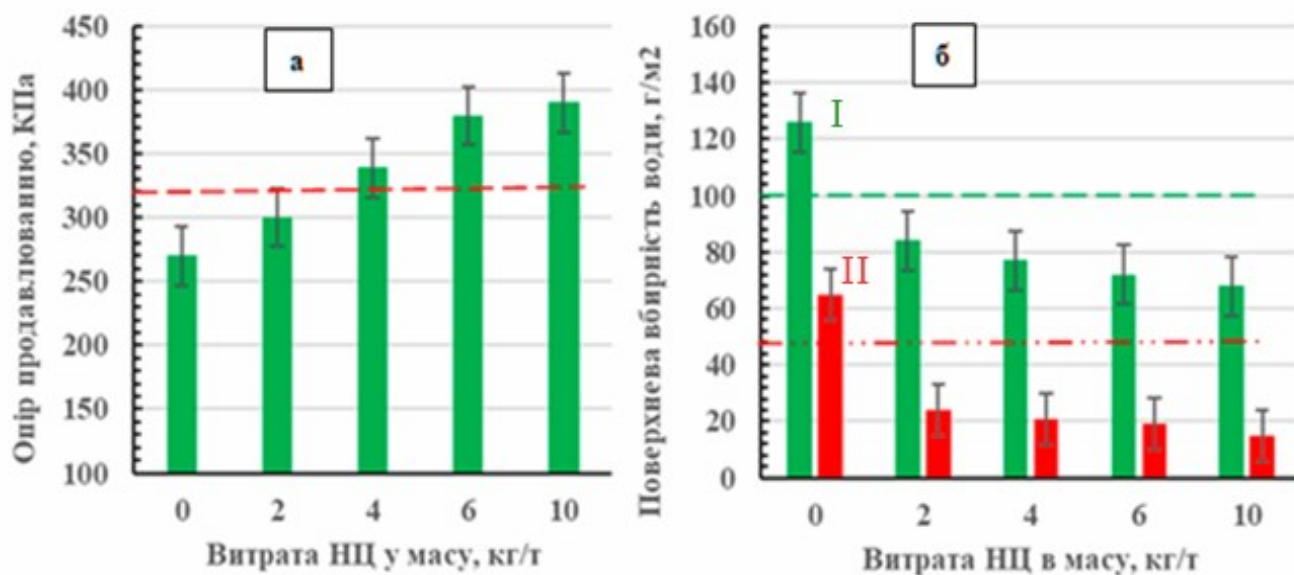


Рисунок 4.23 – Залежності опору продавлювання (а) і поверхневої вбирності води під час однобічного змочування (б) для поверхневого шару (I – Кобб<sub>1800</sub>) і нижнього шару (II – Кобб<sub>60</sub>) від витрат НЦ. Горизонтальні лінії – вимоги стандарту

Отримані дані свідчать про те, що додавання соняшникової НЦ у волокнисту масу підвищує механічну міцність і вологостійкість картону. При цьому додавання біорозкладної соняшникової НЦ у волокнисту масу з витратами 4 кг/т від маси картону дозволяє отримати значення показників, які задовольняють вимогам стандарту підприємства, і зменшити витрати АКД на 50%, що сприятиме покращенню стану довкілля і здоров'я людей.

#### 4.6 Технологічні схеми виробництва паперу і картону з використанням nanoцелюлози

У роботі запропоновано технологічні схеми виробництва паперу для пакування харчових продуктів та картону для плоских шарів гофрокартону з використанням nanoцелюлози із НДРС в їх волокнистих композиціях.

Технологічна схема виробництва пакувального паперу марки «Гласин» з використанням nanoцелюлози наведена в Додатку Г. У параграфі 4.1 було показано позитивний вплив додавання конопляної nanoцелюлози для

покращення фізико-механічних показників якості такого паперу та зменшення витрати екологічно шкідливої поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідрином. Технологічною схемою виробництва цього паперу передбачається використання в якості волокнистої сировини хвойної сульфатної небілена целюлози, підготовка якої здійснюється за наступною схемою. Целюлоза окремими листами завантажується в гідророзбивач (1) вертикального типу, заповнений коагульованою або зворотною водою. З гідророзбивача суспензія целюлози насосом перекачується в приймальну ємність (2), з якої подається в басейн сирого маси (3), а далі в басейн (5). Целюлозна маса насосом подається на установку безперервного розмелювання (УБР) із 12 конічних млинів (7) і далі розмелена целюлозна маса через мірний ящик (8) подається в композиційний басейн (9). Під час роботи УБР через мірний ящик здійснюється періодичне дозування в композиційний басейн поліамідної смоли і розчину оптичного вибілювача. Маса заданої композиції періодично перекачується в басейн (10) і далі в запасний машинний басейн (11), з якого безперервно подається у робочий машинний басейн (13) з відбором маси на регулятор концентрації (12). З робочого басейну маса подається на рафінування на два конічні млини (17), змішування та розбавлення у відповідному ящику (19), очищення на відцентрових очищувачах (23) та вузлоуловлювачі (25).

Очищена від важких включень та забруднень волокнистого характеру маса поступає в напускний пристрій (36) папероробної машини, куди дозується і наноцелюлоза, а з нього – на безкінечну сітку нижнього сіткового столу (37), де відбувається формування паперового полотна та його зневоднення. Далі полотно передається в пресову частину (39) машини для подальшого зневоднення на трьох пресах, а потім проходить сушіння в сушильній частині (40), між секціями якої знаходиться клеїльний прес (41) де здійснюється поверхнева обробка паперу наноцелюлозою, і далі намотується в накаті (42) на тамбур (43).

Технологічна схема виробництва картону для плоских шарів гофрокартону з додавання наноцелюлози із пожнивних решток кукурудзи наведено в Додатку Д. У параграфі 4.4 показано позитивний вплив НЦ із пожнивних решток кукурудзи для покращення показників якості картону для плоских шарів гофрокартону та зменшення витрати екологічно шкідливої АКД. Технологічною схемою виробництва цього виду картону передбачається використання в якості волокнистої сировини макулатури марок МС–5Б-2 і МС–5Б-3, підготовка якої здійснюється одним потоком починаючи з гідророзбивача горизонтального типу (1). Після розволокнення, сортування та очищення від сторонніх домішок макулатурна маса насосом подається на турбосепаратор (2) і далі очищена маса насосом подається до приймального басейну (5) для набухання волокон, а потім на вихровий очищувач високої концентрації (6). Далі волокниста маса надходить на двоступеневу систему сортування (7) і (8), та після басейна очищеної маси (8а) надходить на фракціонування на напірних щілинних сортувальках першої ступені (9) і другої ступені (10). Коротка фракція подається на згущення на дисковий фільтр (11), а довга фракція – на згущувач довгого волокна (10а). Згущена волокниста маса через басейни (23, 24, 25) поступає на процес розмелювання на рафінер (26) звідки перекачується у композиційний басейн (16). Коротковолокниста фракція після згущення направляється в басейни згущеної маси (12, 13), після якого розбавляється з оборотною водою до концентрації 3,5% та надходить до буферного басейну (14). Далі маса поступає на процес розмелювання на рафінер (15), звідки перекачується у композиційні басейни (16а та 16), де відбувається змішування довговолокнистої та коротковолокнистої фракцій для подачі на верхній (29) та нижній (28) сіткові столи картоноробної машини. З композиційного басейну (16) маса через бак постійного рівня (22) надходить в змішувальний насос (23), звідки перекачується на триступеневу систему вихрових очисників (24). Маса із І-го ступеня очищення надходить на вузловловлювач (25) і далі направляється у напірний ящик верхнього шару (30), куди також дозується АКД і подається наноцелюлоза із НДРС, а відходи після вузловловлювача надходять на



вібраційну сортувалку (26). Аналогічно, з композиційного басейну (16а) волокниста маса через бак постійного рівня (17) надходить в змішувальний насос (18), звідки перекачується на триступеневу систему вихрових очисників (19). Маса із I-го ступеня очищення надходить на вузловловлювач (20) направляється у напірний ящик нижнього шару (27), куди також додається АКД і наноцелюлоза із НДРС, а відходи після вузловловлювача надходять на вібраційну сортувалку (21).

Після формування елементарного шару на плоскіткових формувальних пристроях КРМ, картонне полотно зневоднюється у пресовій частині (32, 33) і надходить в сушильну частину (34), де окрім видалення залишкової вологи на клеїльному пресі (35) на його поверхню можливе нанесення крохмального клею і наноцелюлози із НДРС. Після досушування картонне полотно надходить для охолодження в холодильну частину і після холодильних циліндрів (36) потрапляє на машинний каландр (37), а далі на накат (38), повздовжно-різальний верстат (39) і на пакування.

#### **4.7 Техніко-економічна оцінка виробництва паперу і картону з використанням наноцелюлози із НДРС**

Економічна доцільність запропонованої в роботі технології виробництва масових технічних видів паперу і картону з використанням НЦ із вітчизняної НДРС пояснюється наступним чином. Екстрагована із НДРС наноцелюлоза є новим перспективним біорозкладаним матеріалом з високою механічною міцністю, високою прозорістю і хімічною стійкістю, що завдяки своїм унікальним властивостям відрізняє її від інших синтетичних полімерів. Додавання НЦ із НДРС із такими властивостями у волокнисту композицію або на поверхню паперу і картону, як показано вищенаведеними в цьому розділі отриманими результатами, покращує фізико-механічні показники картонно-паперової продукції і дозволяє частково замінити екологічно шкідливі ХДР, синтезовані із вичерпних джерел енергії, та в деяких видах паперу, зокрема для пакування харчових продуктів на автоматах [154, 128], замінити більш дорогу

імпортну целюлозу на макулатурну масу, що зменшує собівартість кінцевої продукції.

Техніко-економічна оцінка виробництва одного із видів картонно-паперової продукції – паперу для пакування харчових продуктів масою  $40 \text{ г/м}^2$  – з використанням в його композиції НЦ із волокон конопель наведено у табл. 4.9. З урахуванням суттєво меншої вартості вихідної вітчизняної рослинної сировини із НДРС у порівнянні з вартістю деревини, вартість одержаної органосольвентної целюлози із НДРС за попередніми розрахунками може становити порядку 24 тис. грн за тону, а вартість наноцелюлози із неї становитиме близько 45 тис. грн. за тонну, що суттєво менше ніж вартість імпоротної наноцелюлозою, одержаної із деревної целюлози. Для порівняння вартість 1 т целюлози сульфатної хвойної вибіленої (СаВ) закордонного виробництва становить 1160 \$ США [195], а з урахуванням податку на додану вартість (ПДВ) 20 %, і транспортних витрат 10%, за ставкою мита на ввезення 10 %, вартість цієї целюлози в Україні буде становити: \$1626,2 за тону, або за курсом Національного банку України (НБУ) станом на 20.01.2025 року 68560,6 грн/т.

В такому випадку можна отримати 10410 грн прибутку на тонну паперу для пакування харчових продуктів масою  $40 \text{ г/м}^2$  з використанням в його композиції НЦ із волокон конопель, а для підприємства з виробництва 100 тис. т на рік паперу прибуток становитиме близько 1 млн. грн на рік.

У табл. 4.10 наведено техніко-економічна оцінка виробництва паперу для пакування харчових продуктів на автоматах масою  $110 \text{ г/м}^2$  з використанням в її волокнистій композиції очеретяної наноцелюлози та частковою заміною ХДР АКД і целюлози сульфатної хвойної невибіленої на макулатуру марки МС-4А.

Для порівняння вартість 1 тони целюлози сульфатної хвойної невибіленої (СаНВ) закордонного виробництва становить 820 \$ США [195], а з урахуванням податку на додану вартість (ПДВ) 20 %, і транспортних витрат 10%, за ставкою мита на ввезення 10 %, вартість цієї целюлози в Україні буде становити:

$820 \times 1,2 \times 1,1 \times 1,1 = 1190,64$  \$/т, або за курсом Національного банку України (НБУ) станом на 20.01.2025 року  $1190,64 \times 42.16 = 50197,4$  грн/т.

Таблиця 4.9 – Порівняння техніко-економічної оцінки загальної собівартості виробництва паперу для пакування харчових продуктів масою 40 г/м<sup>2</sup> з використанням в його композиції НЦ із волокон конопель

Сировина/ ХДР	Традиційна технологія			Запропонована технологія		
	Витрата кг/т	Ціна, грн/т	Собівартість, грн./т	Витрата кг/т	Ціна, грн/т	Собівартість грн/т
Целюлоза СаВ	1120	68560,6	76787,9	1120	68560,6	76787,9
Смола фенол-формальдегідна	60	377000	22620	30	377000	11310
Наноцелюлоза	-	-	-	20	45000	900
Собівартість	-	-	99407,9	-	-	88997.5

Таблиця 4.10 – Порівняння техніко-економічної оцінки загальної собівартості виробництва паперу для пакування харчових продуктів масою 110 г/м<sup>2</sup> з використанням в його композиції очеретяної наноцелюлози

Сировина/ ХДР	Традиційна технологія			Запропонована технологія		
	Витрата кг/т	Ціна, грн/т	Собівартість, грн./т	Витрата кг/т	Ціна, грн/т	Собвартість грн/т
Целюлоза СаНВ	1100	50197,4	55217,1	560	33620	27608,6
Макулатура	-	-	-	560	2200	1232
Смола АКД	30	377000	11310	15	377000	5655
Наноцелюлоза	-	-	-	30	45000	1350
Собівартість	-	-	<b>66527,1</b>	-	-	<b>35845,6</b>

В такому випадку можна отримати близько 30681,5 грн. прибутку на тонну паперу для пакування харчових продуктів на автоматах масою 110 г/м<sup>2</sup> для виготовлення пакетів для фасування бакалійних виробів масою до 5 кг, а для підприємства з виробництва 50 тис. т на рік такого виду паперу прибуток становитиме до 1,5 млн. грн на рік.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Показано, що нанесення до 3 г/м<sup>2</sup> очеретяної НЦ на поверхню паперу для пакування харчових продуктів на автоматах масою 83 г/м<sup>2</sup> і 110 г/м<sup>2</sup> отримано зразки паперу, що відповідають вимогам стандарту. Встановлено, що застосування очеретяної НЦ у волокнистій композиції паперу масою 110 г/м<sup>2</sup> дає можливість замінити до 50 % більше дорогої целюлози макулатурою, що зменшить вартість виробництва при збереженні значень показників якості даного виду паперу.

2. Встановлено позитивний вплив додавання конопляної НЦ на покращення всіх параметрів якості паперу пакування харчових продуктів на автоматах масою 220 г/м<sup>2</sup>. Показано, що додавання 2,0 % НЦ перевищує вимоги стандарту для паперу на 40 %, розривна довжина збільшується на 42 % у порівнянні зі зразком паперу без ХДР, що дозволяє значно зменшити (на 50 %) використання у виробництві паперу ХДР із синтетичних речовин.

3. Показано, що додавання конопляної НЦ у волокнисту масу або на поверхню паперу для пакування харчових продуктів масою 40 г/м<sup>2</sup> сприяє підвищенню його фізико-механічних показників і зменшенню його гідрофільності, що суттєво покращує його споживчі властивості і зменшує на 50 % використання екологічно шкідливої ХДР, синтезованої із нафти. Доведено, що за витрати НЦ на поверхню 3 г/м<sup>2</sup> підвищує абсолютний опір продавлюванню паперу на 67,1 % (у сухому стані) і на 25 % (у вологому стані) у порівнянні зі значеннями цього показника без ХДР та на 59,6 % і на 20 %, відповідно, у порівнянні зі зразками паперу тільки з додаванням 0,3 % ХДР. Даними скануючої електронної мікроскопії підтверджено, що додавання НЦ на

поверхню паперу призводить до закриття пустот між целюлозними волокнами і нерівностей структури поверхні паперу, що підвищує значення показників руйнівного зусилля, волого- і жиропроникності.

4. Показано, що використання очеретяної НЦ з витратою до 1 % від маси паперу-основи для шпалер призводить до суттєвого покращення фізико-механічних показників якості паперу. Підтверджена можливість заміни 50 % екологічно шкідливого синтетичного АКД на НЦ (або додаткове нанесення НЦ з витратою  $0,5 \text{ г/м}^2$  на поверхню відливки за витрати 0,7 % АКД від їх маси), що відповідає економічному та екологічному складникам сталого розвитку.

5. Підтверджено, що дозування в композицію паперової маси електроізоляційного паперу від 1 % до 5 % конопляної НЦ призводить до зростання механічної і електричної міцності паперу як до, так і після його термічного старіння. Показано, що вплив НЦ із волокон конопель на показники якості електроізоляційного паперу не поступається дії на них НЦ із хвойної деревини, а в деяких випадках спостерігається навіть кращий результат. Доведено позитивний вплив НЦ із рослинної сировини на збільшення значень діелектричної проникності і зниження електропровідності паперу, що має позитивний вплив на решту його електроізоляційних властивостей, зокрема для підтримання високої надійності та довгої тривалості роботи паперової ізоляції. Встановлено незначне зростання значень тангенса кута діелектричних втрат електроізоляційного паперу у робочому діапазоні  $20^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ , а після застосування спеціальних добавок, зокрема  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , можна досягти стабільної роботи паперової ізоляції.

6. Встановлено, що використання НЦ із пожнивних решток кукурудзи в композиції картону для плоских шарів гофрокартону масою  $175 \text{ г/м}^2$  за витратою НЦ 5 кг/т призводить до отримання зразків картону зі значенням абсолютного опору продавлюванню, що відповідають вимогам стандарту, а значення руйнівного зусилля при стисненні кільця перевищено на 16,5%, поверхневої вбирності ( $\text{Кобб}_{60}$ ) зменшено на 20 %, а споживання екологічно шкідливого АКД зменшено на 50 %. Доведено, що економічно більш доцільно

додавати НЦ безпосередньо у волокнисту масу у порівнянні з нанесенням НЦ на поверхню картону.

7. Показано, що використання соняшникової НЦ у волокнистій композиції картону тарного вологостійкого масою  $160 \text{ г/м}^2$  з витратою до  $4 \text{ кг/т}$  призводить до досягнення значень фізико-механічних показників якості картону, які задовольняють вимогам стандарту. Доведено, що введення соняшникової НЦ у масу картону дозволяє замінити  $50\%$  екологічно шкідливого синтетичного АКД.

8. Запропоновано технологічні схеми виробництва паперу для пакування харчових продуктів та картону для плоских шарів гофрокартону з використанням наноцелюлози із НДРС в їх волокнистих композиціях.

9. Встановлено, що економічний ефект від використання НЦ із волокон конопель в композиції паперу для пакування харчових продуктів масою  $40 \text{ г/м}^2$  для підприємства з виробництва  $100 \text{ тис. т}$  на рік паперу становитиме близько  $1 \text{ млн. грн}$  на рік, а для виробництва пакетів для фасування бакалійних виробів масою до  $5 \text{ кг}$  масою  $110 \text{ г/м}^2$  продуктивністю  $50 \text{ тис. т}$  на рік прибуток становитиме до  $1,5 \text{ млн. грн}$  на рік.

10. Одержані результати досліджень можуть бути використані для подальших розробок екологічно безпечних ресурсозберігаючих технологій переробки недеревної рослинної сировини у товари широкого споживання, зокрема у виробництві інших видів паперу і картону, що матиме позитивний вплив на сталий розвиток агропромислового комплексу, економіку та екологію.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблено технології одержання із вітчизняної недеревної рослинної сировини наноцелюлози та використанню її в композиції масових технічних видів паперу і картону, що є актуальною науково-технічною проблемою для підприємств целюлозно-паперової галузі. На основі результатів проведених наукових досліджень зроблено наступні висновки.

1. Обґрунтовано актуальність наукового дослідження. Показано стрімке зростання в світі обсягів виробництва наноматеріалів, зокрема наноцелюлози, основними промисловими сферами застосування якої є: композиційні матеріали з часткою галузі 32 %; папір, картон і пакування – 16 %; продукти харчування і напоїв – 12 %, лако-фарбова промисловість – 10 %, матеріали гігієни – 7 %. Доведено, що домінуючою вихідною сировиною для одержання наноцелюлози є деревна целюлоза, а для країн із незначними вільними запасами деревини і розвинутим сільським господарством, до яких відноситься Україна, актуальною науково-практичною задачею є розробка і впровадження технології одержання із вітчизняної недеревної рослинної сировини целюлози і наноцелюлози для використання у целюлозно-паперовій галузі.

2. Визначено хімічний склад і даними СЕМ підтверджено зміну морфологічної будови представників вітчизняної недеревної рослинної сировини – стебел кукурудзи, соняшника та очерету, волокон конопель – в процесі їх термохімічного оброблення на целюлозу і наноцелюлозу.

3. Запропоновано двостадійну обробку рослинної сировини лужною екстракцією та пероцтовим варінням для отримання із НДРС органосольвентної целюлози, придатної для подальшої хімічної переробки, в тому числі для виробництва наноцелюлози. Встановлено вплив основних технологічних параметрів пероцтового варіння на показники якості органосольвентної целюлози із досліджених представників НДРС. Показано, що збільшення тривалості процесу делігніфікації зменшує вихід, залишковий вміст лігніну і мінеральних речовин в органосольвентній целюлозі із НДРС.

4. Досліджено вплив параметрів кислотного гідролізу на характеристики nanoцелюлози із вітчизняної НДРС. Показано, що збільшення концентрації сульфатної кислоти, температури і тривалості процесу гідролізу інтенсифікує деструкцію органосольвентної целюлози, зменшує частку аморфної частини целюлози, збільшує щільність, міцність на розрив і прозорість НЦ плівок.

5. Показано, що отримана кислотним гідролізом nanoцелюлоза із НДРС мала високу щільність – до  $1,54 \text{ г/см}^3$ , міцність на розрив – до 70 МПа, прозорість – до 87%. Методами АСМ і ТЕМ підтверджено, що поперечні розміри частинок nanoцелюлози із НДРС знаходяться в інтервалі 5 – 40 нм, довжина – в межах кількох мікрометрів. Вперше встановлено лінійну залежність міцності на розрив і прозорості НЦ від щільності її плівок.

6. За даними рентгеноструктурного аналізу розраховано індекс кристалічності і розмір кристалітів целюлозовмісних матеріалів із НДРС і визначено, що індекс кристалічності збільшуються, а розмір кристалітів зменшується в такій послідовності: вихідна сировина – целюлоза після лужної екстракції – органосольвентна целюлоза – НЦ. На основі даних FTIR показано значення індексу латерального порядку целюлозовмісних зразків матеріалів із НДРС у процесі їх термохімічної обробки за рахунок зменшення залишкового вмісту лігніну та частки аморфної частини целюлози.

7. Визначено вплив технологічних параметрів процесів одержання із органосольвентної целюлози НЦ методами окиснення в середовищі 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО). Доведено, що збільшення тривалості окиснення органосольвентної целюлози в середовищі ТЕМПО призводить до отримання стабільного в часі nanoцелюлозного гелю, підвищення щільності, міцності на розрив і прозорості НЦ плівок. На основі даних XRD і АСМ встановлено значення показників індекс кристалічності і розмір кристалітів НЦ, які дорівнюють відповідно 78,1 % і 2,873 нм; а за даними АСМ доведено, що поперечний розмір частинок очеретяної НЦ знаходиться в межах 7 – 40 нм і довжину до 800 нм.



8. Показано вплив способу екстракції наноцелюлози із органосольвентної целюлози із НДРС на показники її якості. Доведено, що наноцелюлоза, отримана в процесі кислотного гідролізу (НЦГ), має дещо вищі значення індексу кристалічності, прозорості, фізико-механічних параметрів, ніж НЦ, отримані методом ТЕМПО (НЦТ) і в середовищі глибоких евтектичних розчинників (НЦЕ); та за збільшенням термічної стабільності похідні конопляної целюлози розташовуються в такій послідовності: органосольвентна целюлоза – НЦЕ– НЦТ – НЦГ.

9. Статистичною обробкою за ПФЕ отримано рівняння регресії, які описують залежності показників якості наноцелюлози від технологічних параметрів процесів гідролізу органосольвентної целюлози із досліджених представників вітчизняної НДРС, а за допомогою метода Харінгтона визначено оптимальні значення технологічних параметрів: концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50%, тривалість гідролізу – 90 хвилин; температура гідролізу – 60 °С; тривалість УЗ обробки – 60 хвилин.

10. Доведено позитивний вплив використання НЦ із НДРС на показники якості масових видів паперу і картону. Встановлено, що додавання НЦ у волокнисту масу за витрати 2% НЦ від маси паперу для пакування харчових продуктів масою 40 г/м<sup>2</sup> підвищує руйнівне зусилля зразків паперу на 47,9 % (у сухому стані) і на 74,4 % (у вологому стані) у порівнянні зі значеннями цього показника без ХДР, або нанесення НЦ на поверхню за витрати НЦ 3 г/м<sup>2</sup> підвищує абсолютний опір продавлюванню паперу на 67,1 % (у сухому стані) і на 25 % (у вологому стані) у порівнянні зі значеннями цього показника без ХДР та зменшує на 50 % використання екологічно шкідливої ХДР, синтезованої із нафти. Даними скануючої електронної мікроскопії підтверджено, що додавання НЦ на поверхню паперу призводить до закриття пустот між целюлозними волокнами і нерівностей структури поверхні паперу, що підвищує значення показників руйнівного зусилля, волого- і жиропроникності.

11. Встановлено, що нанесення до 3 г/м<sup>2</sup> НЦ на поверхню паперу для пакування харчових продуктів на автоматах масою 83 г/м<sup>2</sup> і 110 г/м<sup>2</sup> отримано

зразки паперу, що відповідають вимогам стандарту. Встановлено, що застосування НЦ у волокнистій композиції паперу масою  $110 \text{ г/м}^2$  дає можливість замінити до 50 % більше дорогої целюлози макулатурою, що зменшить вартість виробництва при збереженні значень показників якості даного виду паперу. Показано, що додавання 2,0 % НЦ покращує значення всіх показників якості паперу для пакування харчових продуктів на автоматах масою  $220 \text{ г/м}^2$ , зокрема розривна довжина збільшується на 42 % у порівнянні зі зразком паперу без ХДР і дозволяє зменшити на 50 % використання у виробництві паперу ХДР із синтетичних речовин.

12. Доведено, що використання НЦ з витратою до 1 % від маси паперу-основи для шпалер при заміні 50 % екологічно шкідливого синтетичного АКД на НЦ (або за витрати НЦ 0,7 % від маси з додатковим нанесенням НЦ з витратою  $0,5 \text{ г/м}^2$  на поверхню паперу замість 100% АКД) призводить до досягнення значень вимог стандарту показника лінійної деформації паперу, що відповідає економічному та екологічному складникам сталого розвитку. Встановлено, що нанесення НЦ за витрати більше  $0,5 \text{ г/м}^2$  на поверхню паперу, в які внесено АКД за витрати 0,7 % від їх маси, дозволяє отримати зразки паперу, що відповідають вимогам нормативної документації за показником лінійної деформації (менше 0,5 %). За витрати НЦ 1 % від маси показники руйнівного зусилля паперу у сухому і вологому станах перевищують значення паперу без додавання НЦ відповідно на 42,5 % і 27,3 %.

13. Встановлено, що дозування в композицію паперової маси електроізоляційного паперу від 1 % до 5 % НЦ призводить до зростання руйнівного зусилля і відносного видовження паперу до 30 % і 100 %, відповідно. Показано, що вплив НЦ на показники якості паперу не поступається дії НЦ із хвойної деревини, а в деяких випадках спостерігається кращий результат, наприклад, на зростання показника число подвійних перегинів паперу.

Доведено позитивний вплив НЦ із рослинної сировини на збільшення значень діелектричної проникності і зниження електропровідності паперу, що

має позитивний вплив на решту його електроізоляційних властивостей, зокрема для підтримання високої надійності та довгої тривалості роботи паперової ізоляції. Встановлено незначне зростання значень тангенса кута діелектричних втрат електроізоляційного паперу у робочому діапазоні 20 – 120 °С, а після застосування спеціальних добавок, зокрема  $Al_2O_3$ , можна досягти стабільної роботи паперової ізоляції.

Отримані результати мають науково-практичне значення для інших видів ізоляційних паперів: конденсаторного, кабельного, телефонного, просочувального, трансформаторного, тощо.

14. Встановлено, що використання НЦ із пожнивних решток кукурудзи в композиції картону для плоских шарів гофрокартону масою 175 г/м<sup>2</sup> за витратою НЦ 5 кг/т призводить до отримання зразків картону зі значенням абсолютного опору продавлюванню, що відповідають вимогам стандарту, а значення руйнівного зусилля при стисненні кільця перевищено на 16,5 %, поверхневої вбирності ( $K_{обб60}$ ) зменшено на 20 %, а споживання екологічно шкідливого АКД зменшено на 50 %. Доведено, що економічно більш доцільно додавати НЦ безпосередньо у волокнисту масу у порівнянні з нанесенням НЦ на поверхню картону.

15. Показано, що використання соняшникової НЦ у волокнистій композиції картону тарного вологостійкого масою 160 г/м<sup>2</sup> з витратою до 4 кг/т призводить до досягнення значень фізико-механічних показників якості картону, які задовольняють вимогам стандарту. Доведено, що введення соняшникової НЦ у масу картону дозволяє замінити 50 % синтетичний АКД.

16. Запропоновано технологічні схеми виробництва паперу для пакування харчових продуктів та картону для плоских шарів гофрокартону з використанням nanoцелюлози із НДРС в їх волокнистих композиціях.

17. Встановлено, що економічний ефект від використанням очеретяної НЦ в композиції паперу для пакування харчових продуктів масою 110 г/м<sup>2</sup> для виробництва пакетів для фасування бакалійних виробів масою до 5 кг продуктивністю 50 тис. т на рік становитиме до 1,5 млн. грн на рік.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Yakymenko O. S., Zakharko R. M., Myshak V. D. Preparation of hemp nanocellulose and its use to improve the properties of paper for food packaging. *Cellulose*. 2022. Vol. 29, no. 4. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04773-6>.
2. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Yakymenko O. S., Myshak V. D. Extraction, properties and use of nanocellulose from corn crop Residues / V. A. Barbash et al. *Appl. Nanoscience*. 2023. Vol. 13. P. 7455–7468. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02926-y>.
3. Барбаш В. А., Якименко О. С., Яценко О. В. Вплив конопляної наноцелюлози на показники якості паперу для пакування харчових продуктів. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023. Т. 6. С. 5–12. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-5-12>.
4. Barbash, V. A., Yashchenko, O. V., Yakymenko, O. S., & Zakharko, R. M., Extraction and properties of nanocellulose from hemp fibers. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics. Springer Cham. : conference paper / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko*. 2023. P. 245–254. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-18104-7\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-031-18104-7_17).
5. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Yakymenko O. S., Myshak, V. D. Extraction of organosolv pulp and nanocellulose from harvested corn residues *Nanoelectronics, nanooptics, nanochemistry and nanobiotechnology, and their applications : conference paper / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. Springer, 2023*. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_1).
6. Lapshuda V., Koval V., Barbash V., Dusheiko M., Yaschenko O., Yakymenko, O. Application nanocellulose-based composites for flexible and biodegradable humidity sensors for breath monitoring. *J. IEEE Sensors Letters*. 2023. Vol. 7, no. 10. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/LSSENS.2023.3311669>.
7. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Gondovska A. S., Yakymenko O. S. Nanocellulose from reed stalks to improve the properties of paper for packaging food

products. KPI Science News. 2021. Vol. 2. P. 90–96.  
<https://doi.org/10.20535/kpispn.2021.2.236944>.

8. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Yakymenko O. S., Zakharko R. M. (2021). Extraction of organosolv pulp and production of nanocellulose from hemp fibres. KPI Science News, (3), 83-90. <https://scinews.kpi.ua/article/view/251456>.

9. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Yakymenko O. S. Comparative characteristics of hemp nanocellulose extracted by different methods. J. Mater. Sci. Tech. Res. 2022. Vol. 9. P. 53–64. <https://doi.org/10.31875/2410-4701.2022.09.06>.

10. Лапшуда В. А., Коваль В. М., Душейко М. Г., Барбаш В. А., Ященко О. В., Панченко С. А., Якименко, О. С. Гнучкі сенсори вологості на основі плівок наноцелюлози для біомедичного застосування. Перспективні технології та прилади. 2023. Т. 22. С. 81–90. <https://doi.org/10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2023-22-12>.

11. Барбаш В. А., Якименко О. С., Березовський Г. Г., Ященко, О. В. Вплив очеретяної наноцелюлози на показники якості паперу-основи для шпалер. Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». 2024). Т. 1, № 23. С. 41–50. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2024>.

12. Якименко О. С., Барбаш В. А., Ященко О. В. Вплив наноцелюлози із різної рослинної сировини на показники якості електроізоляційного паперу. Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2024. Т. 2, № 23. С. 88–100. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2024.307366>.

13. Барбаш В. А., Якименко О. С., Березовський Г.Г., Ященко О.В. Вплив соняшникової наноцелюлози на показники якості картону тарного вологостійкого. Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2024. № 4 (23). С. 69-77. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2024.319131>.

14. Плосконос В. Г., Комісаренко Р. В., Котляревська Н. О., Якименко, О. С. Свіжа вода в процесах виробництва паперової продукції та принципи скорочення норм її споживання. Збірник тез доп. 15-ї міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів та молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання». К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2018. С. 149–150.

15. Плосконос В. Г., Котляревська Н. О., Якименко О. С. Вимоги до якості свіжої води в залежності від виду продукції, що виготовляється. Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конференції студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання". К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2022. С. 98–102.

16. Вилку Ю., Якименко О., Барбаш В. Використання хімічних допоміжних речовин для покращення показників картону для плоских шарів гофрокартону. Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2022. С. 112–117.

17. Килюшик Т. І., Якименко О. С., Барбаш В. А. Екстракція наноцелюлози із волокон конопель. Збірник тез доп. XXIII міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2022. С. 195–199.

18. Naidonov A., Koval V., Barbash V., Dusheyko M., Yashchenko O., Yakymenko O. Nanocellulose based biodegradable bend sensors. Proceedings 41th International conf. on electronics and nanotechnology (ELNANO–2022). Kyiv, 2022. P. 292–297. <https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927070>.

19. Klochko N. P., Klepikova K. S., Kopach V. R., Shepotko E. M., Kirichenko M. V., Khrypunova A. L., Yakymenko O. S, ... Sukhov V. M. Flexible textile termoelectric materials with CuI nanostructured films deposited on composites of nanocellulose and polyester fabric. 3rd KhPI week on advanced technology, conf. proceed. (2022 IEEE). Kharkiv, 2022. P. 70–75.

20. Якименко О. С., Барбаш В. А. Розробка методології виготовлення лабораторних відливок паперу на малих підприємствах. Збірник тез доп. XXIII

міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" / укл. Я. М. Корнієнко. К : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 191–196. 21. Barbash V. A., Yakymenko O. S., Yashchenko O. V., Kilushik T. I., Bahman S. V. Extraction and use of nanocellulose from non-wood plant raw materials in the composition of paper and cardboard. Abstract book "International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023). Ukraine, Bukovel, 2023. P. 100.

22. Якименко О. С., Березовський Г. Г., Ященко О. В., Барбаш В. А. Застосування наноцелюлози для покращення показників якості паперу-основи для шпалер. Збірник тез доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» / укл. Я. М. Корнієнко. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 167–172.

23. Бахман С. О., Якименко О. С., Барбаш В. А. Вдосконалення технології виготовлення картону на картоноробних машинах. Збірник тез доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» / укл. Я. М. Корнієнко. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 145–149.

24. Бахман С. О., Якименко О. С., Барбаш В. А. Використання наноцелюлози для покращення показників якості картону. Збірник тез доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» / укл. Я. М. Корнієнко. К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2023. С. 184–188.

25. Liu Z., Wang H., Hui L. Pulping and papermaking of non-wood fibers / Salim N. Kazi (ed.). *Pulp and Paper Processing*. IntechOpen, 2018. Ch. 1. P. 3–31. DOI: 10.5772/intechopen.79017.

26. Путінцева С. В. Сучасний стан і проблеми світового та українського ринків целюлозно-паперової промисловості. *Вісник ХНТУ*. 2016. Т. 1, № 56. С. 126–130.

27. Wilson Pires Flauzino Neto, Hudson Alves Silvério, Noélio Oliveira Dantas, Daniel Pasquini. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls. *Ind. Crops Prod.* 2013. No. 42. P. 480–488. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041.
28. Ященко О. В. Ресурсоощадна технологія одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06. Київ, 2021. 206 с.
29. Barbash V. A., Yashchenko O. V. Preparation and application of nano-cellulose from non-wood plants to improve the quality of paper and cardboard. *Appl. Nanoscience*. 2020. Vol. 10. P. 2705–2716. DOI: 10.1007/s13204-019-01242-8.
30. Mondal S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydr. Polym.* 2017. No. 163. P. 301–316. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.12.050.
31. Alireza A. Non-wood fibers a potential source of raw material in papermaking. *J. Macromolecular Sci.: part D – Rev. in Polymer Proces.* 2006. Vol. 45, no. 10. P. 1133–1136.
32. NanoSvit – Нанотехнології України з 2006 р. <http://www.nanosvit.com/tehnologii>.
33. Чекман І. С. Нанонаука: перспективи наукових досліджень. *Наука та інновації*. 2009. № 3. С. 89–93.
34. Trache D., Tarchoun A. F., Derradji M., Hamidon T. S., Masruchin N., Brosse N., Hussin, M. H. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, (8). 2020. doi: 10.3389/fchem.2020.00392.
35. The state of the global paper industry / Haggith M. et al. Martin J., Haggith M. (ed.). *Environmental Paper Network*. 2018. <http://www.environmentalpaper.org>
36. Барбаш В. А. Технології перероблення недеревної рослинної сировини у целюлозовмісну продукцію : монографія. Київ : Каравела, 2022. 360 с.
37. Офіційний сайт Головного управління статистики України – Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua>.



38. Офіційний сайт Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової галузі «УкрПапір». <http://www.ukrpapir.org/index.php>.
39. Agricultural Residues (Wastes) for Manufacture of Paper, Board, and Miscellaneous Products: Background Overview and Future Prospects / Y. Fahmy et al. *Int. J. ChemTech Res.* 2017. № 2(10). P. 424–448.
40. FAOSTAT Resources. ResourceSTAT data archives, Land, Updated, 2009. <http://faostat.fao.org/site/377/default.aspx#ancor>.
41. Барбаш В. А., Дейкун І. М. 2014. Хімія рослинних полімерів. За редакцією В.А. Барбаша.- 2-ге вид., перероб. і допов. - Київ: Каравела.- 440 с.
42. Hunter R.W. Non-wood Fiber – 2010 and beyond: Prospects for non-wood paper production in Asia Pacific. APPITA. 2010. 56 p.
43. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016. 39, 76–88. doi: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
44. Smyth M. Nanocellulose based materials for Cell Culture. *HAL: open science*. 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01691100>.
45. Nanocellulose from agricultural wastes: products and applications : a review / M. Soledad et al. *Processes*. 2021. Vol. 9 (9). P. 1594. DOI: 10.3390/pr9091594.
46. Барбаш В.А., Ключко Н.П., Копач В.Р. Біоматеріали у мікро- та наноелектроніці. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 327 с.
47. Spence K., Venditti R., Rojas O. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*. 2010. Vol. 17. P. 835–848.
48. Taipale T., Österberg M., Nykänen A. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*. 2010. Vol. 17, P. 1005–1020.
49. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 90. Issue 2. P. 735–764.

50. Microfibrillated cellulose and process for making the same from vegetable pulps having primary walls, especially from sugar beet pulp : patent EP 0726356 B1 ; published 03.04.2002.

51. Mehdi Jonoobi, Reza Oladi, Yalda Davoudpour, Kristiina Oksman, Alain Dufresne. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*. 2015. DOI 10.1007/s10570-015-0551-0.

52. Deepa B., Eldho Abraham, Nereida Cordeiro, Miran Mozetic. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose*. 2015. 22:1075–1090. DOI:10.1007/s10570-015-0554-x.

53. Rasha M. Sheltami, Ibrahim Abdullah, Ishak Ahmad, Alain Dufresne, Hanieh Kargarzadeh. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*), *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 88, Issue 2. Pages 772-779, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.062>.

54. Extraction and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Agricultural Residue-Oil Palm Petiole Fiber / O. U. Nwosu et al. *Int. J. Adv. Sci. Eng.* 2022. Vol. 9. № 2. P. 2751-2757. <https://doi.org/10.29294/IJASE.9.2.2022.2751-2757>.

55. Pennells J., Godwin I. D., Amiralian N., Darren J. M. Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose*. 2013. Vol. 27, P. 575-593.

56. FAO. Markets and Trade – Tea. <https://www.fao.org/markets-and-trade/commodities/tea/en/>.

57. Ribeiro R. S.A., Bojorge N., Junior N. P. Statistical analysis of the crystallinity index of nanocellulose produced from Kraft pulp via controlled enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2020. doi:10.1002/bab.1873.

58. Spence K., Venditti R., Habibi Y. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101, no. 15. P. 5961–5968.

59. Dufresne A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.* 2017. Vol. 29. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.cocis.2017.01.004.
60. Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Huang J., Lin N. Advances in cellulose nanomaterials *Cellulose*. 2018. Vol. 25. No. 4. P. 2151–2189. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>.
61. Siró I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review. *Cellulose*. 2010. Vol.17, no. 3. P. 459–494.
62. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J.M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 94. № 1. P. 154–169. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.033.
63. Charreau H. L., Foresti M., Vazquez A. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent Patents on Nanotech.* 2013. Vol. 7, no. 1. P. 56–80. DOI: 10.2174/187221013804484854.
64. Salajková M., Berglund L. A., Zhou Q. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 37. P. 19798–19805.
65. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials : a review. *Carbohydr. Polym.* 2012. Vol. 90. № 3. P. 735–764.
66. Espinosa S. C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolec.* 2013. Vol. 14. № 4. P. 1223–1230.
67. Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 6. P. 3479–3500.
68. Flexible mesoporous photonic resins with tunable chiral nematic structures / M. K. Khan et al. *Angewandte Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. № 34. P. 9089–9092.

69. Modification of cellulose nanocrystal via SI-ATRP of styrene and the mechanism of its reinforcement of polymethylmethacrylate / Y. Yin et al. *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 142. P. 206–212.
70. Enhanced colloidal stability and antibacterial performance of silver nanoparticles/cellulose nanocrystal hybrids / Z. Shi et al. *J. Mater. Chem. B.* 2015. Vol. 3. № 4. P. 603–611.
71. Guo X., Wu Y., Xie, X. Water vapor sorption properties of cellulose nanocrystals and nanofibers using dynamic vapor sorption apparatus. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 1–12.
72. Shrestha S., Diaz J. A., Ghanbari S., Youngblood J. P. Hygroscopic swelling determination of cellulose nanocrystal (CNC) Films by polarized light microscopy digital image correlation. *Biomacromol.* 2017. Vol. 18. P. 1482–1490.
73. Beck S., Bouchard J., Berry R. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromol.* 2012. Vol. 13, no. 5. P. 1486–1494.
74. Mat Zain N. F. Preparation and characterization of cellulose and nanocellulose from pomelo (*Citrus grandis*) Albedo. *J. Nutrit. Food Sci.* 2014. Vol. 5, № 1. P. 10–13.
75. García-García D. Optimizing the yield and physico-chemical properties of pine cone cellulose nanocrystals by different hydrolysis time. *Cellulose.* 2018. Vol. 25. P. 2925–2938.
76. Raghuwanshi V. S., Garnier G. Cellulose nano-films as bio-interfaces. *Front. Chem.* 2019. Vol. 7. P. 535.
77. Glioblastoma cell adhesion properties through bacterial cellulose nanocrystals in polycaprolactone/gelatin electrospun nanofibers / S. Unal et al. *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 233, no. 1. P. 115820.
78. Kashani Rahimi S., Aeinehvand R., Kim K. Structure and biocompatibility of bioabsorbable nanocomposites of aliphatic-aromatic copolyester and cellulose nanocrystals. *Biomacromols.* 2017. Vol. 18. P. 2179–2194.

79. Designing hybrid chiral photonic films with circularly polarized room-temperature phosphorescence / M. Xu et al. *ACS Nano*. 2020. Vol. 14. Issue 9. DOI: 10.1021/acsnano.0c02060.
80. Revathi R., Tamil N. Methods of isolation of nanocellulose from wood : a review. *J. Pharmacog. Phytochem*. 2019. Vol. 8, no. 5. P. 2386–2392.
81. Trends in the production of cellulose nanofibers from nonwood sources / J. Pennells et al. *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 575–593. DOI: 10.1007/s10570-019-02828-9.
82. Li A., Xu D., Luo L., Zhou Y., Yan W., Leng X., Dai D., Zhou Y., Ahmad H., Rao J., Fan M. Overview of nanocellulose as additives in paper processing and paper products. *Nanotech. Rev*. 2021. Vol. 10. № 1. P. 264–281.
83. Industrial application of nanocelluloses in papermaking: a review of challenges, technical solutions, and market perspectives / A. Balea et al. *Molecules*. 2020. Vol. 25(3). P. 526.
84. Nanotechnologies-Vocabulary for cellulose nanomaterials: iTeh standard preview. 2nd ed. 2023. <https://cdn.standards.itih.ai/samples/83010/cf6a70f6322343da922be5b49291ba5e/ISO-TS-20477-2023.pdf>.
85. Azeredo H. M. C., Rosa M. F., Mattoso L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Ind. Crop. Prod*. 2017. Vol. 97. P. 664–671. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.03.013.
86. Siqueira G., Bras J., Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites : a review of preparation, properties and applications. *Polym*. 2010. Vol. 2, № 4. P. 728–765. DOI: 10.3390/polym2040728.
87. Osong S. H., Norgren S., Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking : a review. *Cellulose*. 2016. Vol. 23, № 1. P. 93–123. DOI: 10.1007/s10570-015-0798-5.

88. Brodin F. W., Gregersen O. W., Syverud K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material : a review. *Nord. Pulp & Paper Res. J.* 2014. Vol. 29, № 1. P. 156–166.
89. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process : a review / S. Boufi et al. *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 154. P. 151–166. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.07.117.
90. Skočaj M. Bacterial nanocellulose in papermaking. *Cellulose*. 2019. Vol. 26. P. 6477–6488.
91. Julkapli N. M., Bagheri S. Developments in nano-additives for paper industry. *J. Wood Sci.* 2016. Vol. 62. P. 117–130.
92. Cellulose nanomaterials – Binding properties and applications : a review / A. H. Tayeb. *Molecules*. 2018. Vol. 23, № 10. P. 2684–2707.
93. Bardet R., Bras J. Cellulose nanofibers and their use in paper industry. *Handbook of Green Material* / in K. Oksman (ed.). *World Scientific*. New York, 2014. P. 207–232.
94. Samyn P., Barhoum A., Ohlund Th., Dufrense A. Nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. *J. Mater. Sci.* 2019. Vol. 53. P. 146–184.
95. Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties / A. Balea et al. *BioResources*. 2016. Vol. 11(2). P. 3416–3431. DOI: 10.15376/biores.11.2.3416-3431.
96. Onur A., Ng A., Garnier G., Batchelor W. The use of cellulose nanofibres to reduce the wet strength polymer quantity for development of cleaner filters. *J. Clean. Prod.* 2019. Vol. 215. P. 226–231.
97. Sun B., Hou Q., Liu Z., Ni Y. Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive. *Cellulose*. 2015. Vol. 22. № 2. P. 1135–1146. DOI: 10.1007/s10570-015-0575-5.
98. Diab M., Curtil D., El-shinnawy N., Hassan M. L., Zeid I. F., Mauret E. Biobased polymers and cationic micro-fibrillated cellulose as retention and drainage aids in papermaking: comparison between softwood and bagasse pulps. *Ind. Crops Prod.* 2015. Vol. 72. № 15. P. 34–45. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.01.072.

99. Ojagh S. M. A., Vahabzadeh F., Fallah N., van de Ven T. G. M., Hamzehpoor E., Cranmer-Smith S., Lan X. Hairy cationic nanocrystalline cellulose as retention additive in recycled paper. *Cellulose*. 2019. Vol. 26. P. 6275–6289. DOI: 10.1007/s10570-019-02494-x.
100. Balea A., Monte M. C., de la Fuente E., Negro C., Blanco Á. Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. Vol. 24. P. 5049–5059.
101. Balea A., Merayo N., Fuente E., Delgado-Aguilar M., Mutje P., Blanco A., Negro C. Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *BioRes.* 2016. Vol. 11(2), 3416-3431.
102. Paper reinforcing by in situ growth of bacterial cellulose / S. M. Santos et al. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. № 10. P. 5882–5893. DOI: 10.1007/s10853-017-0824-0.
103. Balea A., Blanco A., Merayo N., Negro C. Effect of nanofibrillated cellulose to reduce linting on high filler-loaded recycled papers. *Appita Journal*. 2016. Vol. 69(2). P. 148–156.
104. Cellulose nanofibers from residues to improve linting and mechanical properties of recycled paper / A. Balea et al. *Cellulose*. 2018. Vol. 25. № 2. 1339–1351. DOI: 10.1007/s10570-017-1618-x.
105. Bioconversion of waste fiber sludge to bacterial nanocellulose and use for reinforcement of CTMP paper sheets / G. Q. Chen et al. *Polymers*. 2017. Vol. 9(9). P. 14. DOI: 10.3390/polym9090458.
106. Effect of bleached eucalyptus and pine cellulose nanofibers on the physico-mechanical properties of cartonboard / A. Bale et al. *BioResources*. 2016. Vol. 11. № 4. P. 8123–8138.
107. Richmond F. *Cellulose nanofibers use in coated paper: electronic theses and dissertations*. USA, Orono: University of Maine. 2014. <https://digitalcommons.library.umaine.edu/etd/2242>.

108. Merayo N., Balea A., Fuente E. de la, Blanco A., Negro C. Synergies between cellulose nanofibers and retention additives to improve recycled paper properties and the drainage process. *Cellulose*, 2017. Vol. 24. № 7. P. 2987–3000.
109. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review / M. A. Hubbe et al. *BioResources*. 2017. Vol. 12(1). P. 2143–2233.
110. Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard / S. M. Mazhari Mousavi et al. *Cellulose*. 2017. Vol. 24. № 4. P. 3001–3014. DOI: 10.1007/s10570-017-1299-5.
111. Nanocellulose: packaging applications and markets. <https://www.fastmarkets.com/forest-products/special-studies/nanocellulose/>.
112. Reising A. B., Moon R. J., Youngblood J. P. Effect of particle alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films. *J. Sci. Tech. Forest Prod. Process*. 2012. Vol. 2, № 5. P. 32–41.
113. Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition / M. Delgado-Aguilar et al. *Cellulose*. 2015. Vol. 22. P. 789–802. DOI: 10.1007/s10570-014-0473-2.
114. Laitinen O., Suopaja-Ervi T., Liimatainen H. Enhancing packaging board properties using micro- and nanofibers prepared from recycled board. *Cellulose*. 2020. Vol. 27, № 12. P. 7215–7225.
115. Nair S. S., Zhu J., Deng, Y. High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustain. Chem. Process*. 2014. Vol. 2, № 1. P. 23.
116. Nanocellulosebased multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance / P. Tyagi et al. *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 206, № 13. P. 281–288.
117. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application / A. M. Adel et al. *Ind. Crops Prod.* 2016. Vol. 93. P. 161–174.
118. Liu S., Li D., Yang Y., Jiang L. Fabrication, mechanical properties and failure mechanism of random and aligned nanofiber membrane with different parameters. *Nanotech. Rev.* 2019. Vol. 8. № 1. P. 218–226.



119. Highly bendable and durable waterproof paper for ultra-high electromagnetic interference shielding / F. Ren et al. *Polymers*. 2019. Vol. 11. № 9. P. 1486.
120. Strong, ductile, and waterproof cellulose nanofibril composite films with colloidal lignin particles / M. Farooq et al. *Biomacromolecules*. 2018. Vol. 20. Issue 2. P. 693–704.
121. Seyed Rahman Djafari Petroudy, Kristin Syverud, Gary Chinga-Carrasco, Ali Ghasemian, Hossein Resalati. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 99. № 2. P. 311–318. DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.07.073](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.073).
122. Kalwar K., Shen M. Electrospun cellulose acetate nanofibers and Au@AgNPs for antimicrobial activity : a mini review. *Nanotech. Rev.* 2019. Vol. 8, № 1. P. 246–257.
123. Bideau B., Loranger E., Daneault C. Nanocellulose-polypyrrole-coated paperboard for food packaging application. *Progress Org. Coat.* 2018. Vol. 123. P. 128–133.
124. The insulation properties of oil-impregnated insulation paper reinforced with Nano-TiO<sub>2</sub> / R. Liao et al. *J. Nanomater.* 2013. Vol. 1. P. 1–7. DOI: [10.1155/2013/373959](https://doi.org/10.1155/2013/373959).
125. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products / C. T. Martins et al. *Cellulose*. 2012. Vol. 19. № 4. P. 1425–1436.
126. Zhang H., Wang Q., Li L. Dehydration of water-plasticized poly (vinyl alcohol) systems: particular behavior of isothermal mass transfer. *Polymer Int.* 2010. Vol. 58, № 1. P. 97–104.
127. Lisoň L, Kolcunová I, Kmec M. Effect of thermal ageing on the oil-paper insulation. *Acta Electrotech. Inform.* 2014. Vol. 14, № 4. P. 23–26.

128. Hollertz R., Wågberga L., Pitois C. Novel cellulose nanomaterials. *Materials 18<sup>th</sup> International conference on dielectric liquids*. 2014. P. 1–4. DOI: 10.1109/ICDL.2014.6893152.
129. Enhancement of mechanical and electrical performances of insulating presspaper by introduction of nanocellulose / J. Huang et al. *Compos. Sci. Technol.* 2017. Vol. 138. P. 40–48.
130. Lang A. W., Osterholm A. M. Reynolds J. R. Paper-Based electrochromic devices enabled by nanocellulose-coated substrates. *Adv. Func. Mater.* 2019. Vol. 29. P. 1903487.
131. Flexible electronics based on micro/nanostructured paper / Y. Zhang et al. *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. № 51. P. 1801588.
132. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO / N. C. T. Martins et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2013. Vol. 417. P. 111–119.
133. Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites / in H. Kargarzadeh, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne (ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017. DOI: 10.1002/9783527689972.
134. Parida M. T., Juliana A.H, Zaidon A., Abdul Khalil H.P.S. Nonwood-Based Composites. *Current Forestry Reports*. 2015, Vol. 1, P. 221-238.
135. Essam S.Abd El-Sayed, Mohamed El-Sakhawy, Mohamed Abdel-Monem El-Sakhawy. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry// *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2020. Vol. 2, №35, P. 215–230.
136. Aisyah H. A., Paridah M. T., Sahri M. H., Anwar U. M. K., Astimar A. A.. Properties of medium density fibreboard (MDF) from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core as function of refining conditions. *Composites Part B: Engineering*. 2013. Vol. 44, Issue 1, P. 592-596.
137. Liu Z., Wang H., Hui L. Pulping and papermaking of non-wood fibers / in Salim N. Kazi (ed.). *Pulp and Paper Processing*. IntechOpen, 2018. <https://www.intechopen.com/books/pulp-and-paper-processing/pulping-and-papermaking-of-non-wood-fibers>.

138. Agricultural Residues (Wastes) for Manufacture of Paper, Board, and Miscellaneous Products: Background Overview and Future Prospects / Y. Fahmy et al. *Int. J. ChemTech Res.* 2017. № 2(10). P. 424–448.

139. <https://www.google.com/search?client=opera&q=які+площі+були+засіяні+кукурудзою+в+Україні+в+2023+році&sourceid=opera&ie=UTF-8&oe=UTF-8/>.

140. Державна служба статистики України. Сільське господарство України 2022. [Електронний ресурс]. – 2022. – Режим доступу: [https://csrv2.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat\\_u/2023/zb/09/zb\\_rosl\\_2022.pdf/](https://csrv2.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2023/zb/09/zb_rosl_2022.pdf/).

141. <https://agroportal.ua/news/rastenievodstvo/ploshchi-tehnichnih-konopel-nastupnogo-roku-mozhut-syagnuti-8-tis-ga/>.

142. Путінцева С. В. Порівняльна характеристика паперу, отриманого з льону та конопель. *Товарознавчий вісник ХНТУ*. 2021, № 14. С. 258-266.

143. Технологія недеревних волокнистих напівфабрикатів: підруч. для студентів спец. 161«Хімічні технології та інженерія» / уклад.: Черьопкіна Р. І., Трембус І. В., Дейкун І. М., Барбаш В. А. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 231 с.

144. Barbash V., Yashchenko O. Preparation, properties and use of nanocellulose from non-wood plant materials. *Novel Nanomaterials* / ed. K. Krishnamoorthy. P. 1–23. London: IntechOpen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.94272.

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

146. Примаков С. П., Антоненко Л. П., Барбаш В. А. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Технологія целюлози”. Київ : ЕКМО, 2003. 71 с.

147. Kaffashsaie E., Yousefi H., Nishino T., Matsumoto T., Mashkour M., Madhoushi M., Kawaguchi H. Direct Conversion of Raw Wood to TEMPO-Oxidized

Cellulose Nanofibers. *Carbohydrate Polymers*. 2021. 262: 117938. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117938>.

148. 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.* 2022. Vol. 12. № 1. P. 835–848. DOI: 10.1007/s13204-021-01749.

149. Paper for packaging food products on automatic machines : technical conditions. GOST 7247-90. IPK Publishing House of Standards, 2001. 11 p.

150. Statistics and the Law (Wiley Series in Probability and Statistics – Applied Probability and Statistics Section) (1986-11-07). Wiley Series in Probability and Statistics (360 books). <https://www.amazon.com/Statistics-Law-Wiley-Probability-1986-11-07/dp/B01FGIKAFU>.

151. Application of nanocrystalline cellulose / A. H. Bhat et al. *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. Amsterdam : Elsevier, 2017. P. 215–240.

152. Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites / in H. Kargarzadeh, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne (ed.). Weinheim : John Wiley & Sons, 2017. DOI: 10.1002/9783527689972.

153. Бондарь А.Г., Статюха Г. А., Потяженко И. А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии : учебник. Киев : Высшая Школа, 1980. 263 с.

154. Sihag S, Sheetal, Yadav M, Pal J (2022) Extraction and Characterization of Nanocellulose from Wheat Straw. *J. Water Environ. Nanotechnol.* 7(3): 317-331. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

155. Johar N., Ahmad I., Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1). 2012, P. 93-99.

156. Ioannis K. Kookos. Practical chemical process optimization. Switzerland : Springer, 2022. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-031-11298-0>.

157. Rosli N. A., Ishak W. H. W., Ahmad I. Eco-friendly high-density polyethylene/amorphous cellulose composites: environmental and functional value. *J. Clean. Prod.* 2021. Vol. 290, № 4. P. 125886–125894.

158. Nelson M. L., O'Connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*. 1964. T. 8. № 3. P. 1311–1324. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080322>.

159. Ford E. N. J., Mendon S. K., Thames S. F., Rawlins J. W. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. – 2010. – T. 5, № 1. <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/155892501000500102>.

160. Segal L. C., Creely J. J., Martin A. E., Conrad C. D. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Res. J.* 1959. Vol. 29. № 10. P. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003.

161. Sabu Thomas, Nandakumar Kalarikkal. Ann Rose Abraham. Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials covers major techniques for the design, synthesis, and development of multifunctional nanomaterials. *Micro and Nano Technologies*. 2022. P. 319-341. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-00948-X>.

162. Klochko N. P., Barbash V. A., Petrushenko S. I., Kopach V. R., Zhadan D. O., Yashchenko O. V., Dukarov S. V., Sukhov V. M., Khrypunova A. L. Thermoelectric textile devices with thin films of nanocellulose and copper iodide. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2021. Vol. 32. P. 23246–23265. DOI: 10.1007/s10854-021-06810-9.

163. Барбаш В. А., Ключко Н. П., Копач В. Р. Біоматеріали у мікро- та наноелектроніці: навч. посіб. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023.

164. Madivoli E. S., Kareru P. G., Gachanja A. N., Mugo S. M., Sujee D. M., Pages K. M. Isolation of cellulose nanofibers from *Oryza sativa* residues via TEMPO

mediated oxidation. *Cellulose*. 2020. Vol. 27. № 5. P. 1310–1322. DOI: 10.1080/15440478.2020.1764454.

165. Рузинов Л. П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. Москва: Химия, 1980. 280 с.

166. Барбаш В. А., Дейкун І. М. *Хімія рослинних полімерів*. К. : Каравела, 2018.

167. Kumar A., Negi S. Y., Choudhary V., Bhardwaj N. K. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *J. Mater. Phys. Chem.* 2014. Vol. 2. № 1. P. 1–8.

168. Rhim J.-W., Reddy J. P., Luo X. Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films. *Cellulose*. 2014. Vol. 22, no. 1. P. 407–420. DOI: 10.1007/s10570-014-0517-7.

169. Groöndahl J., Karisalmib K., Vapaavuori J. Micro- and nanocelluloses from non-wood waste sources; processes and use in industrial applications. *Soft Matter*. 2021. Vol. 17. DOI: 10.1039/d1sm00958c.

170. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Yakymenko O. S., Myshak V. D. Extraction of organosolv pulp and nanocellulose from harvested corn residues. *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* / O. Fesenko, L. Yatsenko (ed.). Springer. 2023. DOI: 10.1007/978-3-031-42708-4\_1.

171. Reising A. B., Moon R. J., Youngblood J. P. Effect of particle alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films. *J-FOR-J. Sci. Tech. Forest Prod. Process*. 2012. Vol. 2, № 6. P. 32–41.

172. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: today's state / D. Klemm et al. *Mater. Today*. 2018. Vol. 21. № 7. P. 720–748. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.02.001.

173. Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid / H. Ji et al. *Green Chem*. 2019. Vol. 8. P. 1956–1964.

174. Nuruddin M., Hosur M., Triggs E., Jeelani Sh. Comparative study of properties of cellulose nanofibers from wheat straw obtained by chemical and chemical treatments. *Proceedings of the ASME 2014 International mech. eng. congress & exposition* (Canada, Montreal, 14–20 November 2014). DOI: 10.1115/IMECE2014-36174.
175. Mengtao Hu, Xiangxiang Lv, Yuxi Wang, Yuhao Zhang, Hongjie Dai. Guideline for the extraction of nanocellulose from lignocellulosic feedstocks. <https://doi.org/10.1002/fob2.12011>.
176. Acidic and alkaline deep eutectic solvents in delignification and nanofibrillation of corn stalk, wheat straw, and rapeseed stem residues / T. Suopajarvi et al. *Ind. Crops Prod.* 2019. Vol. 145. No. 3. P. 111956. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111956.
177. Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived  $\alpha$ -cellulose / M. Thakur et al. *Mater. Sci. Energy Tech.* 2020. Vol. 3. No. 3. P. 328–334.
178. Kumar V., Pathak P., Bhardwaj N. K. Waste paper: an underutilized but promising source for nanocellulose mining. *Waste Management.* 2020. Vol. 102. P. 281–303. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.10.041.
179. Soni B., El Barbary H., Mahmoud B. Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate Polymers.* 2015; 134: 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.031>.
180. Zhang Y., Remadevi R., Hinestroza J. P., Naebe M. Transparent Ultraviolet (UV)-Shielding Films Made from Waste Hemp Hurd and Polyvinyl Alcohol (PVA). *Polymers.* 2020; 12(5): 1190. <https://doi.org/10.3390/polym12051190>.
181. Silvério H. A., Neto W. P. F., Dantas N. O., Pasquini D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Indust. Crops Prod.* 2013. Vol. 44. P. 427–436. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.10.014.

182. Paper for wallpaper FlizMal : specifications. TU U 21.1-00278735-061:2009.
183. Agricultural residues (wastes) for manufacture of paper, board, and miscellaneous products: background overview and future prospects / Y. Fahmy et al. *Int. J. ChemTech Res.* 2017. Vol. 10. No. 2. P. 424–448.
184. Brodiii F. W., Gregersen Q. W., Syverud K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material : a review. *Nord. Pulp & Paper Res. J.* 2014. Vol. 29, no. 1. P. 156–166.
185. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: review / M. A. Hubbe et al. *BioResources*. 2017. Vol. 12(1). P. 2143–2233.
186. Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products / S. Yu et al. *Environ. Sci. Ecotech.* 2021. Vol. 5. P. 100077. DOI: 10.1016/j.esec.2020.100077.
187. Enhancement of mechanical and electrical performances of insulating presspaper by introduction of nanocellulose / J. Huang et al. *Compos. Sci. Technol.* 2017. Vol. 138. P. 40–48.
188. Enhancing insulating performances of presspaper by introduction of nanofibrillated cellulose / H. Jianwen et al. *Energies*. 2017. Vol. 10. No. 5. P. 681. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/10/5/681>.
189. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Vasylieva O. A. Preparation and application of nanocellulose from *Miscanthus × giganteus* to improve the quality of paper for bags. *SN Appl. Sci.* 2020. Vol. 2, no. 727. DOI: 10.1007/s42452-020-2529-2.
190. Effects of hot pressing temperature and pressure on dielectric properties of aramid insulating paper / Y. Yao et al. *Energies*. 2022. Vol. 15. No. 21. P. 8314. DOI: 10.3390/en15218314.
191. Poirier N. A., Pikulik I. The effect of drying temperature on the quality of paper. *Drying Tech.* Vol. 15, no. 6-8. P. 1869–1879.



192. General requirements for the heat resistance test method. GOST 27710-88. URL: <https://dnaop.com/html/46900/doc-ГОСТ27710-88>.

193. Stuhrke R. A. The development of permanent paper. Preservation of paper and textiles of historic and artificial value / Ed. J. G. Williams. (*Adv. in Chem. Ser., No. 164*). Washington, 1977. P. 24–36.

194. Whitehead J. B. The dielectric losses in impregnated paper. *Electrical Eng.* 1933. Vol. 52, no. 1. P. 51–52. DOI: 10.1109/EE.1933.6430594.

195. <https://www.pulpapernews.com/20240129/15281/japans-surge-bleached-sulphate-pulp-imports-hits-65m-november-2023>.

## Додаток А

### Похибки вимірювання експериментальних значень отримання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини

Величини, що вимірювались	Одиниці вимірювання	Похибки:		
		Середньо-квадратича, $S$	Результатів вимірювання, $\pm \Delta X$	Відносна $E_x$ , %
Щільність наноцелюлозних плівок	г/см <sup>3</sup>	0,0047	0,009	0,63
Прозорість	%	0,05	0,06	1,0
Опір роздиранню	Мн	7,45	7,46	0,62
Опір продавлюванню	кПа	4,99	5,74	0,63

## Додаток Б

### Емпіричні формули експериментальних графічних залежностей

1. Отримання математичної моделі (рівняння регресії) процесу одержання наноцелюлози методом ТЕМПО з очеретяної органосольвентної целюлози за допомогою методу повного факторного експерименту типу план  $2^3$ .

Робоча планувальна матриця з результатами дослідів у восьми точках плану  $2^3$  наведена в таблиці Б.1

Таблиця Б.1

№	Витрата ТЕМПО, %	Час окиснення, год	Час оброб. УЗ, год	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Межа міцності, МПа	Прозорість, %
1	0,8	4	0,25	1,18	7	31
2	2	4	0,25	1,22	16	42
3	0,8	20	0,25	1,26	10	64
4	2	20	0,25	1,33	47	74
5	0,8	4	1	1,28	8	38
6	2	4	1	1,36	20	51
7	0,8	20	1	1,38	11	77
8	2	20	1	1,43	61	82

Застосовуючи методику обрахунку плану  $2^3$ , та спеціальну програму розрахунків, були коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а самі рівняння які мають вигляд:

$$y_1 = 1,305 + 0,030x_1 + 0,045x_2 + 0,058x_3 + 0,000x_1x_2 - 0,003x_1x_3 - 0,003x_2x_3 - 0,008x_1x_2x_3$$

$$y_2 = 22,50 + 13,50x_1 + 9,750x_2 + 2,500x_3 + 8,250x_1x_2 - 2,000x_1x_3 - 1,250x_2x_3 + 1,250x_1x_2x_3$$

$$y_3 = 53,375 + 3,625x_1 + 16,875x_2 + 4,625x_3 - 2,375x_1x_2 - 1,625x_1x_3 + 0,625x_2x_3 - 2,125x_1x_2x_3$$

Застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, та програму для розрахунків, знайдено рівняння для оптимізації параметрів:

$$d_1 = \exp(-\exp(9,802 - 7,903y_1)); \text{ при } y_1 = 1,43 \quad d_1 = 0,800 \quad (x_1 = 2)$$

$$d_2 = \exp(-\exp(0,732 - 0,037y_2)); \text{ при } y_2 = 61,0 \quad d_2 = 0,800 \quad (x_2 = 20)$$

$$d_3 = \exp(-\exp(1,677 - 0,039y_3)); \text{ при } y_3 = 77,0 \quad d_3 = 0,763 \quad (x_3 = 1)$$

$$D = (d_1 * d_2 * d_3)^{(1/3)} = 0,787$$

що по таблиці Харінгтона відповідає рівню «добре» і дуже близько до рівня «дуже добре».

Оптимальні значення технологічних параметрів процесу одержання НЦ методом окиснення в середовищі ТЕМПО: витрата окисника ТЕМПО – 2,0 %; тривалість гідролізу – 20 годин; тривалість обробки УЗ – 1 година.

2. Отримання математичної моделі (рівняння регресії) процесу одержання наноцелюлози кислотним методом з очеретяної органосольвентної целюлози за допомогою методу повного факторного експерименту типу план  $2^3$ .

Робоча планувальна матриця з результатами дослідів у восьми точках плану  $2^3$  наведена в таблиці Б.2

Таблиця Б.2

№	Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	Тривалість гідролізу, хв	Температура гідролізу, °C	Щільність, г/см <sup>3</sup> ( $Y_1$ )	Межа міцності, МПа ( $Y_2$ )	Прозорість, % ( $Y_3$ )
1	40	60	40	1,16	8,0	32,2
2	50	60	40	1,19	14,2	41,9
3	40	90	40	1,23	11,5	68,4
4	50	90	40	1,21	32,1	77,5
5	40	60	60	1,41	46,8	78,6
6	50	60	60	1,45	56,6	82,1
7	40	90	60	1,39	49,6	80,2
8	50	90	60	1,42	59,6	79,5

Застосовуючи методику обрахунку плану  $2^3$ , та спеціальну програму розрахунків, були коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а самі рівняння які мають вигляд:

$$y_1 = 1,308 + 0,010x_1 + 0,005x_2 + 0,100x_3 - 0,010x_1x_2 - 0,008x_1x_3 - 0,018x_2x_3 - 0,050x_1x_2x_3$$

$$y_2 = 34,800 + 5,825x_1 + 3,400x_2 + 1,350x_3 + 1,825x_1x_2 - 0,875x_1x_3 - 1,950x_2x_3 - 1,775x_1x_2x_3$$

$$y_3 = 67,55 + 2,700x_1 + 8,850x_2 + 12,550x_3 - 0,600x_1x_2 - 2,000x_1x_3 - 9,100x_2x_3 - 0,450x_1x_2x_3$$

Застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, та програму для розрахунків, знайдено рівняння для оптимізації параметрів:

$$d_1 = \exp(-\exp(8,462 - 8,233y_1)); \text{ при } y_1 = 1,19 \text{ } d_1 = 0,769 \text{ (} x_1 = 43 \text{)}$$

$$d_2 = \exp(-\exp(0,956 - 0,112y_2)); \text{ при } y_2 = 22,0 \text{ } d_2 = 0,800 \text{ (} x_2 = 60 \text{)}$$

$$d_3 = \exp(-\exp(1,755 - 0,057y_3)); \text{ при } y_3 = 57,0 \text{ } d_3 = 0,800 \text{ (} x_3 = 60 \text{)}$$

$$D = (d_1 * d_2 * d_3)^{(1/3)} = 0,789$$

що по таблиці Харінгтона відповідає рівню «добре» і дуже близько до рівня «дуже добре».

Оптимізовані параметри:

- концентрація робочого розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 43 %;
- тривалість гідролізу – 60 хвилин;
- температура гідролізу – 60 °C.

3. Отримання математичної моделі (рівняння регресії) процесу одержання наноцелюлози кислотним методом з кукурудзяної органосольвентної целюлози за допомогою методу повного факторного експерименту типу план  $2^3$ . Робоча планувальна матриця з результатами дослідів у восьми точках плану  $2^3$  наведена в таблиці Б.3

Застосовуючи методику обрахунку плану  $2^3$ , та спеціальну програму розрахунків, були коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а самі рівняння які мають вигляд:

$$y_1 = 1,091 + 0,006x_1 + 0,004x_2 + 0,091x_3 - 0,010x_1x_2 + 0,006x_1x_3 - 0,016x_2x_3 - 0,004x_1x_2x_3$$

$$y_2 = 13,688 + 2,113x_1 + 1,188x_2 + 6,988x_3 + 0,863x_1x_2 - 0,188x_1x_3 - 0,613x_2x_3 - 0,838x_1x_2x_3$$

$$y_3 = 46,913 + 1,863x_1 + 6,138x_2 + 8,713x_3 - 0,413x_1x_2 - 1,388x_1x_3 - 6,313x_2x_3 - 0,312x_1x_2x_3$$

Таблиця Б.3

№	Концент- рація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Тривалість гідролізу, хв	Температура гідролізу, °C	Щільність, г/см <sup>3</sup> (Y <sub>1</sub> )	Межа міцності, МПа (Y <sub>2</sub> )	Прозорість, % (Y <sub>3</sub> )
1	40	60	40	0,97	4,3	22,4
2	50	60	40	0,99	5,5	29,1
3	40	90	40	1,03	4,5	47,5
4	50	90	40	1,01	12,5	53,8
5	40	60	60	1,18	18,2	54,6
6	50	60	60	1,21	22,0	57,0
7	40	90	60	1,16	19,3	55,7
8	50	90	60	1,18	23,2	55,2

Застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, та програму для розрахунків, знайдено рівняння для оптимізації параметрів:

$$d_1 = \exp(-\exp(8,462 - 8,233y_1)); \text{ при } y_1 = 1,19 \text{ } d_1 = 0,769 \text{ (} x_1 = 43 \text{)}$$

$$d_2 = \exp(-\exp(0,956 - 0,112y_2)); \text{ при } y_2 = 22,0 \text{ } d_2 = 0,800 \text{ (} x_2 = 60 \text{)}$$

$$d_3 = \exp(-\exp(1,755 - 0,057y_3)); \text{ при } y_3 = 57,0 \text{ } d_3 = 0,800 \text{ (} x_3 = 60 \text{)}$$

$$D = (d_1 * d_2 * d_3)^{(1/3)} = 0,789$$

що по таблиці Харінгтона відповідає рівню «добре» і дуже близько до рівня «дуже добре».

Оптимізовані параметри:

- концентрація робочого розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 43 %;
- тривалість гідролізу – 60 хвилин;
- температура гідролізу – 60 °C.

4. Отримання математичної моделі (рівняння регресії) процесу одержання наноцелюлози кислотним методом з конопляної органосольвентної целюлози за допомогою методу повного факторного експерименту типу план 2<sup>3</sup>.

Робоча планувальна матриця з результатами дослідів у восьми точках плану 2<sup>3</sup> наведена в таблиці Б.4

Таблиця Б.4

№	Концент- рація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Тривалість гідролізу, хв	Температура гідролізу, °C	Щільність, г/см <sup>3</sup> (Y <sub>1</sub> )	Межа міцності, МПа (Y <sub>2</sub> )	Прозорість, % (Y <sub>3</sub> )
1	40	60	40	0,78	15	58,2
2	50	60	40	0,95	27	74,8
3	40	90	40	1,07	23	72,1
4	50	90	40	1,26	34	80,0
5	40	60	60	1,46	52	82,0
6	50	60	60	1,54	60	85,5
7	40	90	60	1,42	55	83,0
8	50	90	60	1,50	66,7	81,3

Застосовуючи методику обрахунку плану 2<sup>3</sup>, та спеціальну програму розрахунків, були коефіцієнти для запису рівнянь регресії для всіх показників якості, а самі рівняння які мають вигляд:

$$y_1 = 1,248 + 0,065x_1 + 0,065x_2 + 0,233x_3 + 0,000x_1x_2 - 0,025x_1x_3 - 0,085x_2x_3 - 0,003x_1x_2x_3$$

$$y_2 = 41,588 + 5,338x_1 + 3,088x_2 + 16,838x_3 + 0,338x_1x_2 - 0,413x_1x_3 - 0,663x_2x_3 + 0,588x_1x_2x_3$$

$$y_3 = 77,113 + 3,288x_1 + 1,988x_2 + 5,838x_3 - 1,738x_1x_2 - 2,838x_1x_3 - 2,788x_2x_3 + 0,437x_1x_2x_3$$

Застосовуючи метод Харінгтона для оптимізації параметрів технологічного процесу, та програму для розрахунків, знайдено рівняння для оптимізації параметрів:

$$d_1 = \exp(-\exp(2,504 - 2,600y_1)); \text{ при } y_1 = 1,50 \text{ } d_1 = 0,781 \text{ (} x_1 = 50 \text{)}$$

$$d_2 = \exp(-\exp(1,049 - 0,038y_2)); \text{ при } y_2 = 66,7 \text{ } d_2 = 0,800 \text{ (} x_2 = 90 \text{)}$$

$$d_3 = \exp(-\exp(11,107 - 0,147y_3)); \text{ при } y_3 = 81,3 \text{ } d_3 = 0,661 \text{ (} x_3 = 60 \text{)}$$

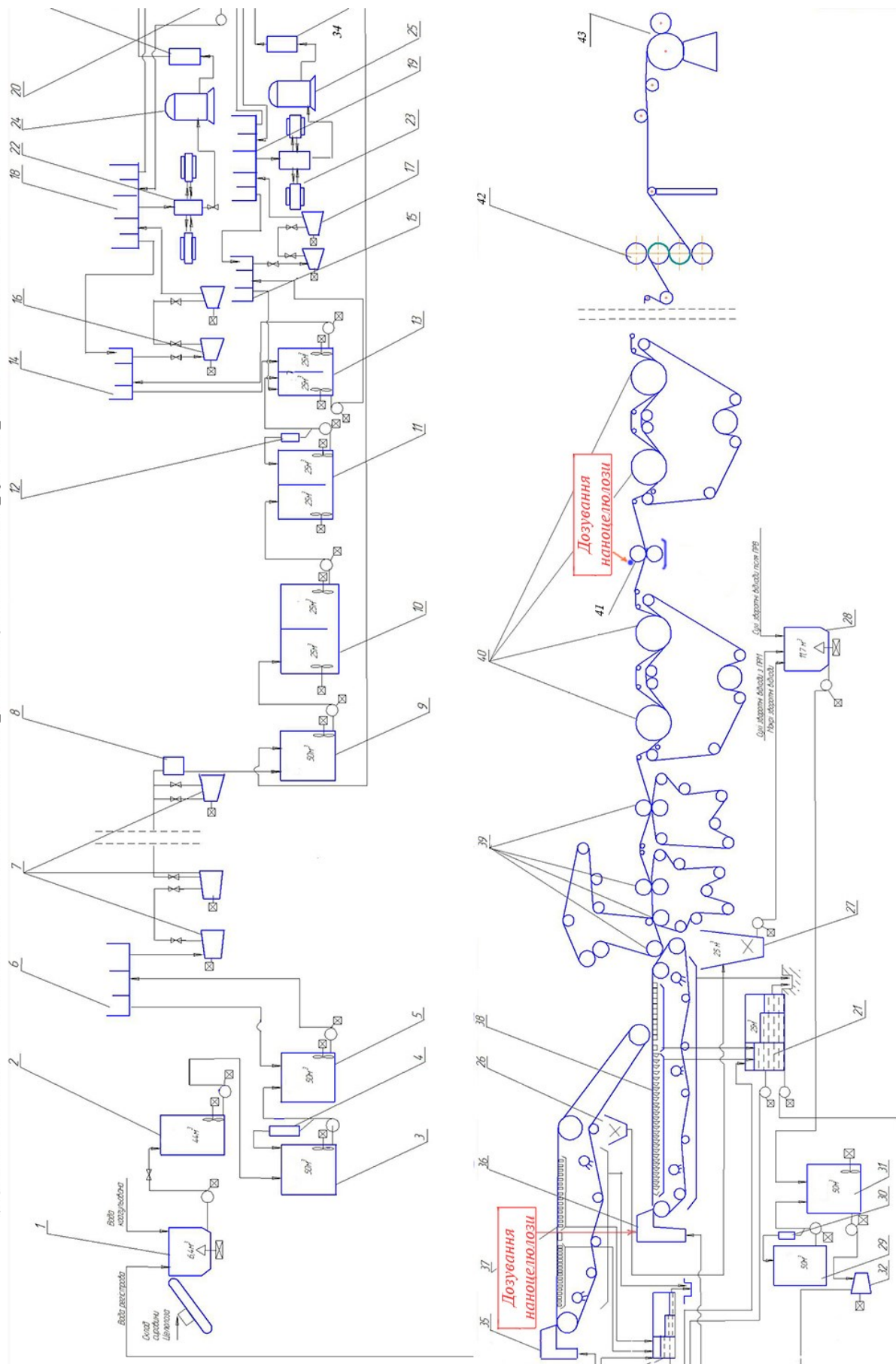
$$D = (d_1 * d_2 * d_3)^{(1/3)} = 0,744$$

що по таблиці Харінгтона відповідає рівню «добре» і дуже близько до рівня «дуже добре».

Оптимізовані параметри:

- концентрація робочого розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50 %;
- тривалість гідролізу – 90 хвилин;
- температура гідролізу – 60 °C.

Додаток В - технологічна схема виробництва паперу марки "Гласин-40"





## ЕКСПЛІКАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

№	Назва обладнання	№	Назва обладнання
1	Гідророзбивач	23	Відцентровий очищувач
2	Приймальна ємність	24	Вузлоуловлювач
3	Басейн сирої маси	25	Вузлоуловлювач
4	Регулятор концентрації маси	26	Гідророзбивач браку
5	Басейн сирої маси	27	Гідророзбивач браку
6	Розбавлювально-змішувальний ящик	28	Акумулятор зворотних відходів
7	Установка безперервного розмелювання паперової маси	29	Запасний басейн зворотних відходів
8	Мірний ящик	30	Регулятор концентрації маси
9	Композиційний басейн	31	Басейн зворотних відходів
10	Басейн	32	Установка безперервного розмолу зворотних відходів
11	Запасний машинний басейн	33	Регулятор концентрації маси
12	Регулятор концентрації маси	34	Регулятор концентрації маси
13	Робочий машинний басейн	35	Верхній напускний пристрій
14	Розбавлювально-змішувальний ящик	36	Нижній напускний пристрій
15	Розбавлювально-змішувальний ящик	37	Верхній сітковий стіл
16	Рафінуючі конічні млини	38	Нижній сітковий стіл
17	Рафінуючі конічні млини	39	Пресова частина
18	Розбавлювально-змішувальний ящик	40	Сушильна частина
19	Розбавлювально-змішувальний ящик	41	Клеїльний прес
20	Збірник підсіткової води	42	Суперкаландр
21	Збірник підсіткової води	43	Тамбурний накат
22	Відцентровий очищувач		



## ЕКСПЛІКАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

№	Назва обладнання	№	Назва обладнання
1	Гідророзбивач	24	Вихрові очисники
2	Турбосепаратор	25	Вузлоуловлювач
3	Бак-фільтр 1	26	Вібраційна сортувалка
4	Бак-фільтр 2	27	Напірний ящик нижнього шару
5	Приймальний басейн	28	Нижня сітка
6	Вихровий очищувач	29	Верхня сітка
7	Сортувалка	30	Напірний ящик верхнього шару
8	Сортувалка	31	Прижимний валик
8a	Басейн очищеної маси	32	Перша пресова група
9	Щілинна сортувалка 1-ї ступені	33	Друга пресова група
10	Щілинна сортувалка 2-ї ступені	34	Сушильна частина
10a	Згущувач довгого волокна	35	Клеїльний прес
11	Дисковий фільтр	36	Холодильна група
12	Басейн згущеної маси	37	Суперкаландр
13	Басейн згущеної маси	38	Тамбурний накат
14	Буферний басейн	39	Подовжньо різальний верстат
15	Рафінер	40	Пакувальний візок
16	Композиційний басейн	41	Басейн сухого браку
17	Бак постійного рівня	42	Подрібнювач сухого браку
18	Змішувальний насос	43	Змішувальний басейн браку
19	Вихрові очищувачі	44	Приймач мокрого браку
20	Вузлоуловлювач	45	Дисковий фільтр
21	Вібраційна сортувалка	46	Збірник освітленої води
22	Бак постійного рівня	47	Дисковий фільтр
23	Змішувальний насос	48	Змішувальний басейн стоків
24	Вихрові очисники		

# WEIDMANN

## Додаток В

18.08.2023 № 322

На № \_\_\_\_\_

ЗАТВЕРДЖУЮ

Голова правління ПрАТ  
«Малинська паперова фабрика-  
Вайдманн»

Іван БОЯРШИН



### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи аспірантки Якименко Ольги Сергіївни  
«Розробка екологічно безпечних ресурсощадних технологій  
одержання і використання наноцелюлози у виробництві паперу і картону»

Ми, що підписалися нижче, представники від ПрАТ «Малинська паперова фабрика - Вайдманн» і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» склали цей акт про те, що результати вищевказаної дисертаційної роботи аспірантки Якименко О.С. (науковий керівник – професор Барбаш В.А.) використано під час виробництва експериментальної партії паперу для пакування харчових продуктів «Гласин» із використанням в його композиції як зміцнююча добавка наноцелюлози, одержаної із недревної рослинної сировини в лабораторії кафедри екології та технології рослинних полімерів КПП ім. Ігоря Сікорського.

Наноцелюлозу із стебел конопель за технологічною схемою виробництва паперу для пакування харчових продуктів «Гласин» на папероробній машині №15 вводили за наступною схемою: наноцелюлозу вводили в бак постійного рівня через ротаметр, а димер алкілкетену (АКД) - вводили у напірний масопровід перед сортувалкою.

Зразки паперу відбирались з рулонів після поздовжньо-різального верстату. Відбирання зразків здійснювалось з кожного рулону по 10 аркушів згідно



ДСТУ EN ISO 186:2008. Відібрані зразки паперу було передано в лабораторію ВТК для проведення випробувань. Після нарізування зразків паперу та їх витримки за стандартних умов проведено випробування фізико-механічних показників паперу для пакування харчових продуктів «Гласин», результати яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-механічні показники паперу «Гласин-40» для пакування харчових продуктів з використанням різних витрат НЦ при додаванні у волокнисту масу і на поверхню

№ вар	Витрати ХДР, % від маси	Витрати НЦ, % від маси	Витрати НЦ, г/м <sup>2</sup> на поверхню	Руйнівне зусилля, Н		Відносне видовження, %	
				у сухому стані	у вологому стані	у сухому стані	у вологому стані
1	0	0	0	21,70	1,25	1,36	0,59
2	0,3	0	0	26,30	1,50	1,87	1,06
3	0,3	0,5	0	27,50	1,71	2,04	1,47
4	0,3	1	0	28,80	1,82	2,23	1,64
5	0,3	1,5	0	30,10	1,93	2,28	1,76
6	0,3	2	0	32,10	2,18	2,31	1,85
7	0,3	0	1,0	27,3	2,31	2,81	0,72
8	0,3	0	2,0	33,5	2,52	3,11	1,51
9	0,3	0	3,0	36,4	2,80	4,68	1,71
10	0,3	0	5,0	43,1	3,30	5,14	1,92

Як видно із наведених в таблиці 1 результатів, використання наноцелюлози дозволяє підвищити фізико-механічні показники зразків паперу, зокрема, після внесення 2% НЦ у целюлозну масу показник руйнівного зусилля у сухому стані зростає на 26,7 %, а у вологому стані на 45,3 %; відповідно показник відносного видовження на 23,5 % та на 74,5 %.



У випадку нанесення НЦ на поверхню паперу в клеїльному пресі з витратою 2 г/м<sup>2</sup> спостерігається зростання показників руйнівного зусилля в сухому стані на 27,4 % і вологому на 68 %; відповідно для відносного видовження на 66,3 % та на 42,4 %.

Таким чином, вироблена експериментальна партія паперу для пакування харчових продуктів з додаванням наноцелюлози із стебел конопель відповідає вимогам ТУ У21.1-00278735-051:2004 та може виготовляється на внутрішній ринок та експорт.

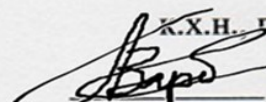
Використання вказаної технології виробництва паперу для упаковки харчових продуктів з додаванням в його композицію наноцелюлози із недеревної рослинної сировини забезпечує покращення фізико-механічних показників, а також зменшує забруднення довкілля у порівнянні з аналогічною іншою продукцією з використанням хімічних допоміжних речовин із вичерпних джерел (нафти, газу, вугілля) за рахунок використання вітчизняної рослинної сировини, яка щорічно відновлюється.

Директор центру розвитку та досліджень "ПрАТ Малинська паперова фабрика - Вайдманн",  
к.т.н.


 Юрій ШИПІЛОВ

„17” 08 2023 р.

Науковий керівник

к.х.н. професор  
 Валерій БАРБАШ

Аспірантка

 Ольга ЯКИМЕНКО

„17” 08 2023 р.