

УДК 677.472.4

БУДАШ Ю.О., КУЧЕРЕНКО Є.В., МАТРОФАЙЛО М. М.,
ПЛАВАН В.П.

Київський національний університет технологій та дизайну

ОТРИМАННЯ ЕКОБЕЗПЕЧНИХ МІКРОФІБРИЛЯРНИХ НАПОВНЮВАЧІВ З НЕДЕРЕВНОЇ СИРОВИНИ

Мета. Дослідження особливостей процесу виділення та структури мікрофібрилярних наповнювачів з недеревної целюлозовмісної вітчизняної сировини, призначених для створення біокомпозитних полімерних матеріалів.

Методика. Отримання целюлозних наповнювачів здійснювали методом екстракції вихідної сировини в лужних розчинах. Дослідження структури наповнювачів проводили методом поляризаційної мікроскопії з наступним аналізом зображень та статистичною обробкою даних.

Результати. Одержано мікрофібрилярний целюлозний наповнювач і вивчені його структурні особливості в залежності від умов процесу екстракції. Встановлена оптимальна (8-10%) концентрація лугу в робочому розчині, що забезпечує одержання целюлозних волокон з середніми поперечними розмірами близько 12 мкм.

Наукова новизна. Визначена залежність виходу целюлози та характер зміни розподілу волокон за поперечними розмірами в залежності від умов процесу лужної варки целюлозовмісної рослини – очерету звичайного.

Практична значимість. Використання очерету звичайного, як доступної вітчизняної сировини для отримання мікрофібрилярних целюлозних наповнювачів, призначених для створення біокомпозитних полімерних матеріалів, сприятиме покращенню екологічного стану водних екосистем.

Ключові слова: біокомпозит, целюлоза, мікрофібрилярний наповнювач, очерет, структура волокон.

Вступ. Динамічним напрямком в області полімерної індустрії є створення так званих біокомпозитних матеріалів [1-3]. В якості функціональних наповнювачів таких матеріалів, як правило використовують різні речовини природного походження: полісахариди (крохмаль, целюлозу, хітин, хітозан), білки (колаген, казеїн), мінеральні матеріали. Використання відновлювальних природних ресурсів є одним із стратегічних напрямів розвитку сучасних технологій, що пов'язано з екологічними проблемами сьогодення, а також з необхідністю створення матеріалів, безпечних для навколишнього середовища [1-3].

Найбільш розповсюдженим екобезпечним наповнювачем синтетичних полімерів є целюлоза, яка традиційно отримується з деревини різних порід. В той же час, інтенсивно досліджуються й інші, «недеревні» джерела отримання волокнистих целюлозних напівфабрикатів, серед яких можна відзначити льон, коноплю, джут, рамі, соломку злакових культур та ін. [4].

Одним із популярних напрямків цих досліджень є використання бамбука (лат. *Bambusa*) як швидко відновлювального ресурсу фібрилярної целюлози з високими фізико-механічними характеристиками [5-7].

Очерет звичайний (ОЗ) (лат. *Phragmites communis*), як і бамбук, належить до сімейства злакових (лат. *Gramineae*). Ця рослина широко розповсюджена на всій території України, утворюючи великі масиви заростей в дельтах і заплавах річок, озер, болот. Біологічною особливістю очерету є багаторічна коренева система, від якої щорічно відростають однорічні

стебла висотою до 5-6 м [8]. Пагони, що восени відмирають, щорічно накопичуються в водних екосистемах, що з часом призводить до погіршення екологічної ситуації водойм.

Заготівля очерету взимку може бути важливою складовою раціонального використання ресурсів екосистем і важливим регулятивним механізмом. Показано [9], що скошування очерету дозволяє збільшити продуктивність плавневих угідь, де вилучається мертва органіка, до п'яти разів, в порівнянні зі звичайними ділянками. При цьому в екосистемі водойм відбувається збільшення вмісту кисню, зменшення вмісту вуглекислого газу, забруднюючих речовин у воді і повітрі, та багато інших процесів, які мають не тільки регіональне, але і біосферне значення [9].

Очерет є цілком придатною сировиною для виробництва целюлози. Шляхом хімічної та фізико-хімічної переробки з очерету можна одержувати високоякісні сорти паперу, текстильну віскозу, кормові білкові дріжджі, фурфурол, спирт, глюкозу та інші продукти гідролізу [10].

Вказане вище зумовлює доцільність проведення досліджень в області використання ОЗ як вихідної сировини для отримання екобезпечних мікрофібрилярних целюлозних наповнювачів різного призначення, зокрема для одержання полімерних біокомпозитних матеріалів.

Постановка завдання. Дослідження особливостей процесу виділення та структури мікрофібрилярних наповнювачів з недеревної целюлозовмісної вітчизняної сировини, призначених для створення біокомпозитних полімерних матеріалів.

Методологія досліджень. Основним об'єктом досліджень в даній роботі обрано целюлозовмістну рослину – очерет звичайний. Використовували середню частину сухого стебла, зібраного в зимовий період (узбережжя озера Алмазне, м. Київ) після закінчення періоду вегетації.

Відомо декілька хімічних методів виділення целюлози з рослинної сировини, які засновані на її обробці різними реагентами. Під дією цих реагентів відбувається руйнування зв'язків між целюлозою і лігніном в результаті чого, останній переходить в розчин. В роботі був використаний натронний спосіб виділення целюлози, який є найбільш простим в технологічному і хімічному плані. Він полягає у варці вихідної сировини в розчині гідроксиду натрію.

Дослідження морфології зразків виконували методом оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп «Біолам С-11»). Результати мікроскопічних досліджень фіксували методом фотографування досліджуваних об'єктів. Для визначення розмірних характеристик волокон використовували метод аналізу цифрових зображень з наступною статистичною обробкою отриманих даних.

Результати дослідження. Результати досліджень впливу концентрації луку в робочому розчині на вихід целюлози з початкового матеріалу (рис. 1) показують, що збільшення концентрації луку в робочому розчині з 2 до 8 %, приводить практично до лінійного зниження виходу целюлози з 63,3 до 50 %.

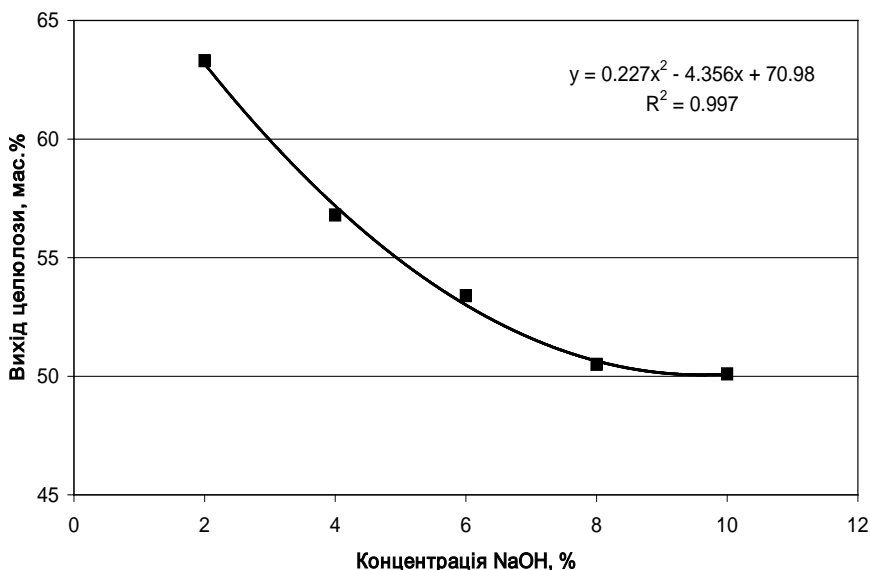


Рис.1. Залежність виходу целюлози після лужної обробки (100°C, 3 год.) вихідної сировини від концентрації розчину NaOH

При подальшому збільшенні концентрації лугу з 8 до 10 %, вихід целюлози залишається приблизно на одному рівні. Таким чином, оптимальна концентрація розчину гідроксиду натрію для забезпечення повного видалення лігніну з досліджуваної сировини при даних умовах варки лежить в інтервалі від 8 до 10 %.

На рис. 2 наведені мікрофотографії в поляризованому світлі поздовжнього перерізу стебла ОЗ після часткової делігніфікації у розчині NaOH. Ці дослідження дозволяють вивчити особливості структурних змін вихідної сировини на початковій стадії процесу делігніфікації. Зокрема з рис. 2 видно, що поряд з високоорієнтованими фібрилярними структурами, які переважають в периферійній частині стебла (рис. 2а), в центральній частині спостерігаються також певні утворення, що представляють собою низку концентричних целюлозних кілець, ймовірно зчеплених між собою прошарками лігніну (рис. 2б,в).

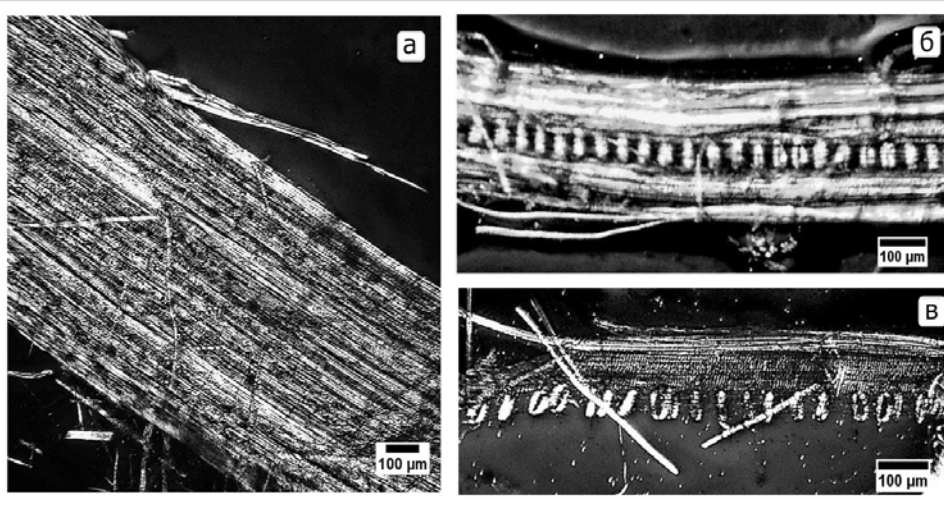


Рис.2. Мікрофотографії в поляризованому світлі поздовжнього перерізу краю (а) та середньої частини (б, в) стебла вихідної сировини після часткової делігніфікації у розчині NaOH (100°C). Час обробки - 60 хв (а, б), 90 хв (в)

Ці утворення можуть бути віднесені до судин, які забезпечують подачу живильних речовин всередину рослини. Кільцева будова таких каналів спостерігалась і в інших видах рослинної сировини [11]. В процесі делігніфікації відбувається видалення лігніну з міжкільцевого простору судин і їх руйнування на окремі кільцеві утворення з середнім розміром близько 50 мкм.

В роботі було вивчено вплив концентрації лугу в робочому розчині на структуру та розмірні характеристики целюлозних волокон отриманих при гарячій лужній обробці вихідної сировини. Мікрофотографії в поляризованому світлі целюлозних волокон представлено на (рис. 3).

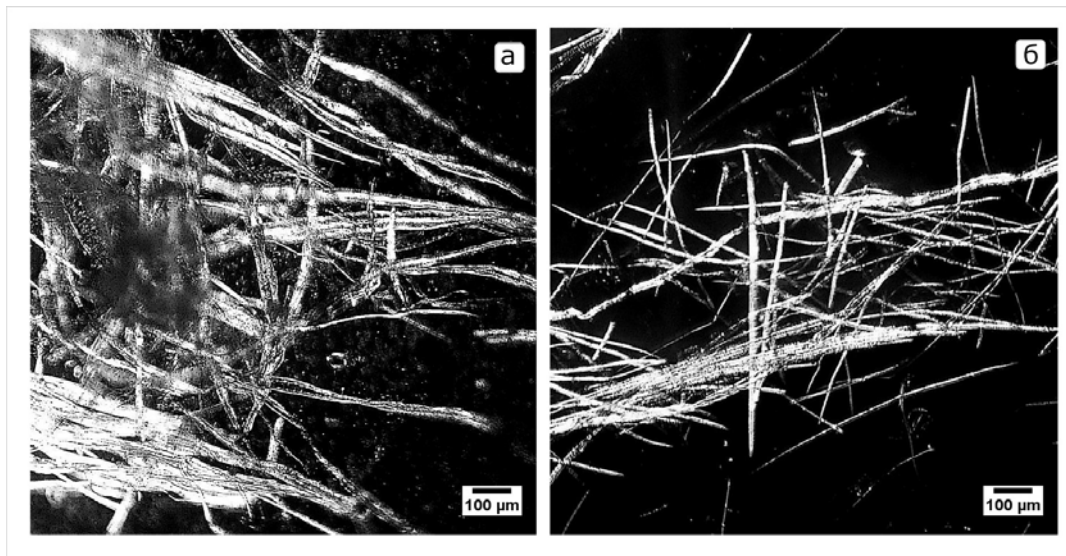


Рис.3. Мікрофотографії в поляризованому світлі целюлозних волокон, отриманих при обробці вихідної сировини розчином NaOH (100°C, 3 год.). Концентрація лугу: а) 2 %; б) 10 %

З рисунку видно, що збільшення концентрації лугу в робочому розчині призводить до якісної зміни структури екстрагованих волокон: відбувається зменшення їх поперечних розмірів і підвищення рівномірності розподілу.

Методом аналізу зображень було кількісно визначено зміну розподілу волокон за поперечними розмірами після обробки розчином лугу різних концентрацій. Результати досліджень представлені в табл. та на (рис. 4).

Таблиця.

Середні статистичні показники поперечних розмірів волокон целюлози, отриманих при лужній обробці розчинами NaOH (100°C, 3 год.) різної концентрації

	Число спост.	Середнє	Похибка середнього	Мода	Медіана	Мінім.	Максим.	Асиметрія розподілу
Поперечний розмір, мкм (NaOH 2%)	262	25,5	0,77	14,6	22,7	7,9	84,7	1,31
Поперечний розмір, мкм (NaOH 10%)	371	12,0	0,28	9,0	10,9	2,1	30,4	0,81

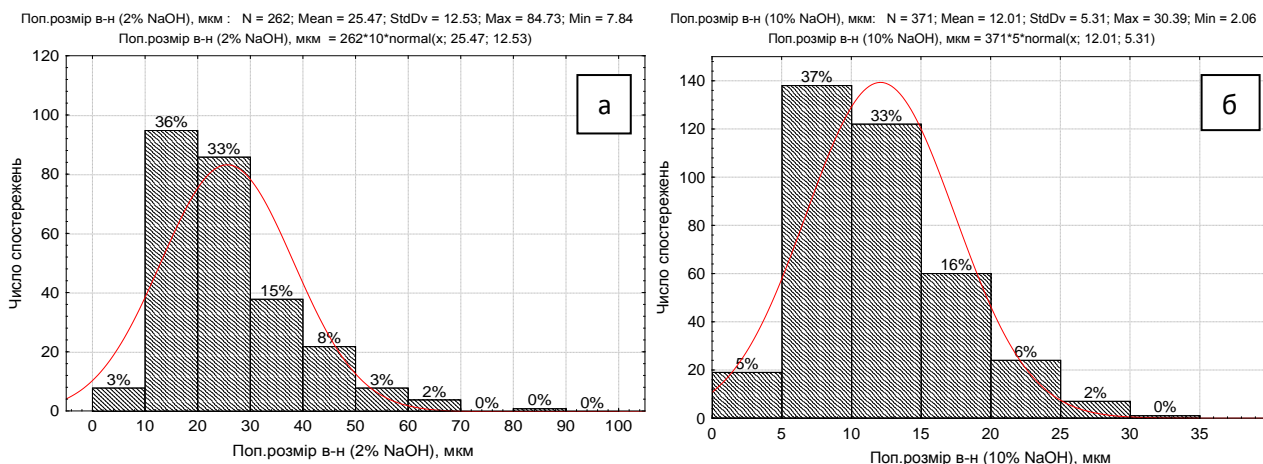


Рис.4. Гістограми розподілу за поперечними розмірами целюлозних волокон, виділених з вихідної сировини при лужній обробці (100°C, 3 год.): 2% NaOH (а), 10% NaOH (б)

З рис. 4 видно, що при концентрації лугу 2% (рис. 4 а) найбільша частка волокон (36 %) має діаметр від 10 до 20 мкм. Частка волокон, які мають розміри менші 10 мкм незначна (3%). Частка волокон з поперечними розмірами більше 30 мкм суттєва (~28 %), що може свідчити про неповноту процесу делігніфікації вихідної сировини.

Для волокон, отриманих обробкою 10%-ним розчином лугу (рис. 4б) діаграма розподілу волокон за поперечними розмірами кількісно відрізняється від попереднього зразку, при збереженні пропорційності фракційного складу, але в області менших значень.

Так, найбільша частка волокон (37 %) має діаметр від 5 до 10 мкм. частка волокон, які мають розміри менші ніж 5 мкм дещо збільшується (5 %) у порівнянні з попереднім випадком, у той час як частка волокон з поперечними розмірами, більшими за середні (> 15 мкм) зменшується.

Зі збільшенням концентрації лугу в робочому розчині асиметричність розподілу зменшується (з 1.31 до 0.81), що може вказувати на досягнення повноти процесу делігніфікації вихідної сировини і розділення целюлозних волокон.

Подальші дослідження у цьому напрямку можуть бути спрямовані на пошук інших методів та умов процесу екстракції вихідної сировини.

Висновки. Визначена залежність виходу целюлози від концентрації NaOH при лужній варці целюлозовмісної рослини – очерету звичайного. Встановлено характер зміни розподілу волокон целюлози за поперечними розмірами в залежності від концентрації NaOH у робочому розчині. Показано, що за концентрації лугу в робочому розчині 8-10 % забезпечується повнота делігніфікації сировини, що дозволяє отримати целюлозні волокна з середніми поперечними розмірами близько 12 мкм.

Використання очерету звичайного, як доступної вітчизняної сировини для отримання мікрофібрилярних целюлозних наповнювачів, призначених для створення біокомпозитних полімерних матеріалів, сприятиме покращенню екологічного стану водних екосистем.

Список використаної літератури

1. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. Под ред. Ю. Лонг: пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. - Санкт-Петербург: Науч. основы и технологии, 2013. — 462 с.
2. Varshney V. K. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. V. Varshney, S. Naithani. Cellulose Fibers: Bio- and Nano - Polymer Composites. 2011. P. 43–61.
3. Thakur V. K., Thakur M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. Carbohydrate Polymers. – 2014. – Т. 109. – P. 102–117.
4. Deepak V. Green approaches to biocomposite materials science and engineering. V. Deepak, J. Siddharth, Z. Xiaolei, P. C. Gope. - IGI Global, 2016. - 322 p. [Електронний ресурс]: – <http://www.igi-global.com/book/green-approaches-biocomposite-materials-science/146875>
5. Kartal S.N. Wood and bamboo-PP composites: Fungal and termite resistance, Water absorption, and FT-IR analyses. S.N. Kartal [et al.] BioResources, 2013. – Т. 8, № 1. – P. 1222–1244.
6. Li Y. Bamboo and high density polyethylene composite with heat-treated bamboo fiber: thermal decomposition properties. Y. Li, L. Du, C. Kai [et al.]. BioResources. 2013. -Vol. 8, No. Bao 2009. -P. 900–912.
7. Phong N. T. Study on how to effectively extract bamboo fibers from raw bamboo and wastewater treatment / N. T. Phong, T. Fujii, B. Chuong, K. Okubo. Journal of Materials Science Research. - 2012. - Vol. 1, No. 1. -P. 144–155.
8. Прокудин Ю. Н. Злаки Украины. О. А. Прокудин, Ю. Н. Вовк, А.Г. Петрова. Наукова думка, 1977. -518 с.
9. Сингенетичні і екзогенні зміни рослинності Дунайського біосферного заповідника. Автореф. дис... канд. біол. наук: 03.00.05. О.І. Жмуд; НАН України. Нац. ботан. сад ім. М.М.Гришка. - К., 2001. - 21 с. - укр.
10. Очерет звичайний. Вікіпедія [Електронний ресурс]: – Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Очерет_звичайний – Назва з екрана.
11. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. Москва-Ленинград, АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений, 1962. – 711 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОБЕЗОПАСНЫХ МИКРОФИБРИЛЛЯРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

БУДАШ Ю.А., КУЧЕРЕНКО Е.В., МАТРОФАЙЛО М. М., ПЛАВАН В.П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование особенностей процесса выделения и структуры микрофибриллярного наполнителя из недревесного целлюлозосодержащего отечественного сырья, предназначенного для создания биокompозитных полимерных материалов.

Методика. Получение целлюлозного наполнителя осуществляли методом экстракции исходного сырья в щелочных растворах. Исследование структуры наполнителей проводили методом поляризационной микроскопии с последующим анализом изображений и статистической обработкой данных.

Результаты. Получен микрофибриллярный целлюлозный наполнитель и изучены его структурные особенности в зависимости от условий процесса экстракции. Установлена оптимальная (8-10 %) концентрация щелочи в рабочем растворе, которая обеспечивает получение целлюлозных волокон со средними поперечными размерами около 12 мкм.

Научная новизна. Определена зависимость выхода целлюлозы и характер изменения распределения волокон по поперечным размерам в зависимости от условий процесса щелочной варки целлюлозосодержащего растения – камыша обыкновенного.

Практическая значимость. Использование камыша обыкновенного, как доступного отечественного сырья для получения микрофибриллярных целлюлозных наполнителей, предназначенных для создания биокomпозитных полимерных материалов, может способствовать улучшению экологического состояния водных экосистем.

Ключевые слова: биокomпозит, целлюлоза, микрофибриллярный наполнитель, камыш, структура волокон.

OBTAINING OF ECOSAFE MICROFIBER FILLERS FROM NONWOOD CELLULOSE RAW MATERIALS

BUDASH Y. O., KUCHERENKO E.V., MATROFAYLO M.M., PLAVAN V.P.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of the process of defining of the structure of the microfiber fillers from nonwood cellulose containing domestic predecessors designed for formation of composite biopolymers.

Method. Obtaining of cellulose fillers by extraction of the preexisting substances and alkaline. Structure of fillers was studied with polarized microscopy. Images were studied and statistical analysis.

Results. Studied structure of obtained microfiber cellulose filler depending from conditions of extraction. Defined optimal (8-10 %) alkaline concentration, to obtain 12 mkm transversal cellulose fibers.

Scientific novation. Defined relation cellulose yield and transversal fiber distribution from conditions of alkalization of cellulose containing plants such as cane.

Practical value. Cane as the predecessor of the microfiber fillers for biocomposite polymers will improve ecological conditions of water ecosystems.

Keywords: biocomposite, cellulose, microfiber filler, cane, fiber structure.