

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 %.

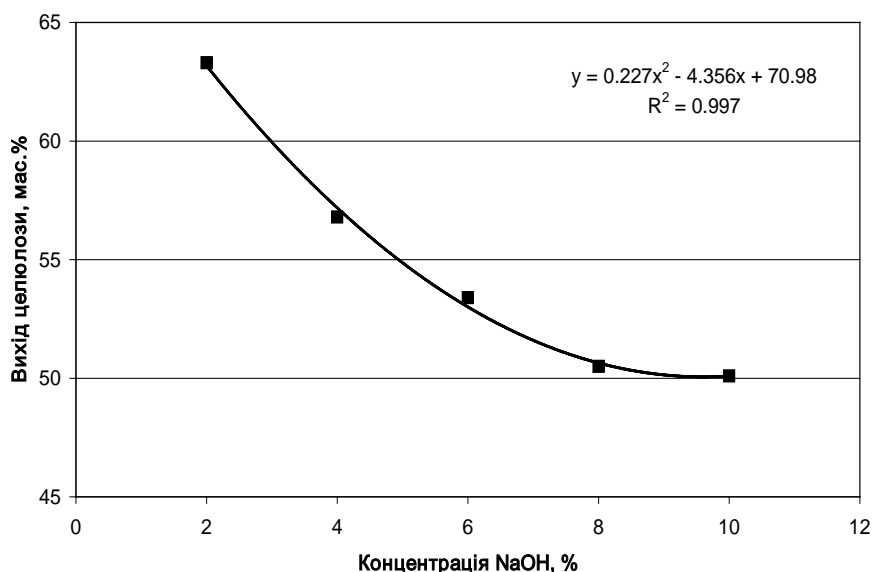


Рис.1. Залежність виходу целюлози після лужної обробки (100°С, 3 год.) вихідної сировини від концентрації розчину NaOH

При подальшому збільшенні концентрації луку 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).

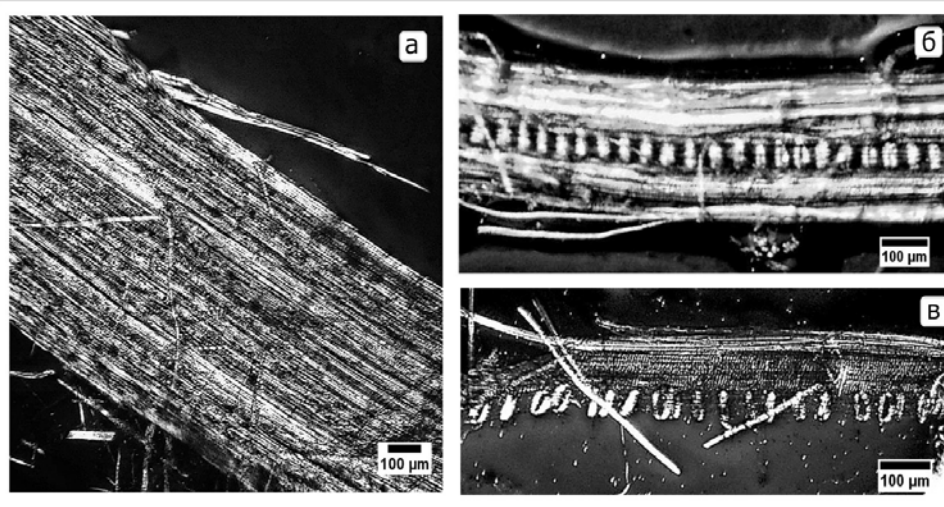


Рис.2. Мікрофотографії в поляризованому світлі поздовжнього перерізу краю (а) та середньої частини (б, в) стебла вихідної сировини після часткової делігніфікації у розчині NaOH (100°С). Час обробки - 60 хв (а, б), 90 хв (в)

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).

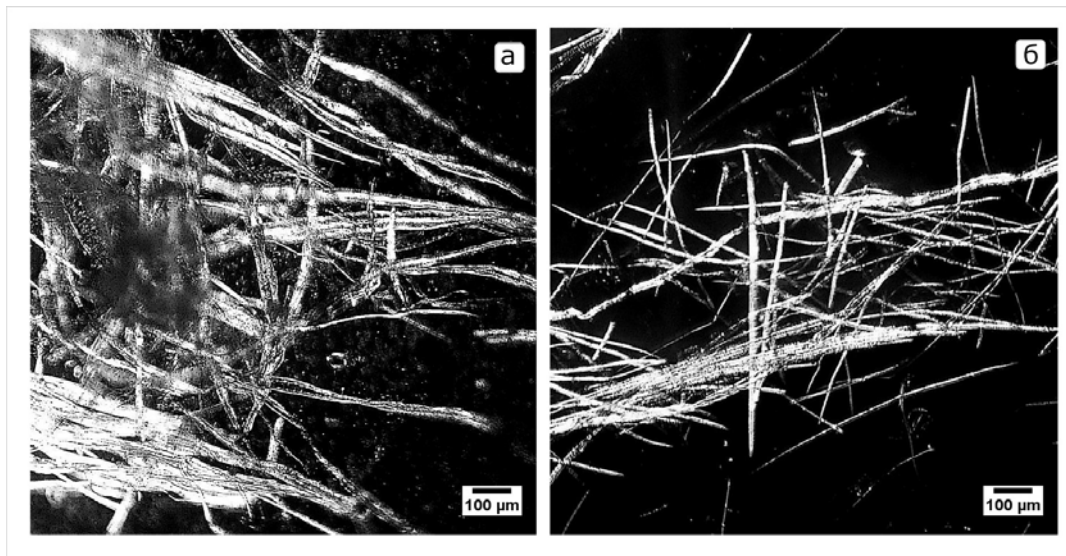


Рис.3. Мікрофотографії в поляризованому світлі целюлозних волокон, отриманих при обробці вихідної сировини розчином NaOH (100°C, 3 год.). Концентрація лугу: а) 2 %; б) 10 %

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

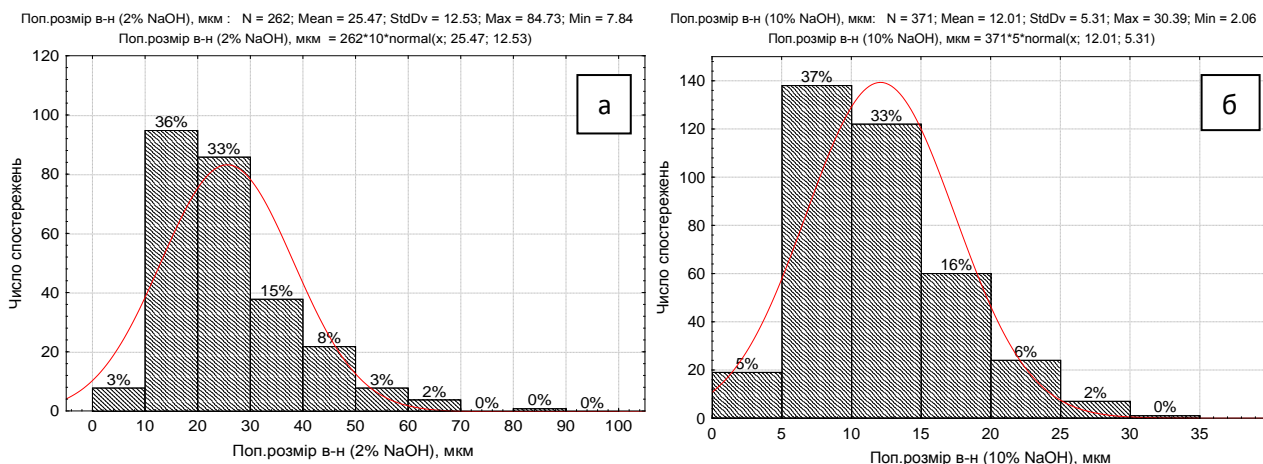


Рис.4. Гістограми розподілу за поперечними розмірами целюлозних волокон, виділених з вихідної сировини при лужній обробці (100°C, 3 год.): 2% NaOH (а), 10% NaOH (б)

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](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.