

Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксицелюлози із вітчизняної рослинної сировини

Разработка экологически более чистых технологий получения композиционных материалов на основе наноцеллюлозы, микрокристаллической и оксицеллюлозы из отечественного растительного сырья

Development of environmentally cleaner technologies for producing composite materials based on nanocellulose, microcrystalline and oxycellulose from domestic plant materials

1. Номер державної реєстрації теми - 0117U004265,

2. Науковий керівник – к.х.н., доц. Барбаш В.А., Барбаш В.А., Barbash Valerii A.

3. Суть розробки, основні результати

(укр.)

Встановлено, що стебла злакових і волокна технічних рослин містять більше мінеральних речовин, ніж деревина, що необхідно враховувати в процесах варіння целюлози. Досліджено процеси одержання целюлози із стебел і волокон недревної рослинної сировини (НДРС) екологічно більш безпечним органосольвентним способом делігніфікації з використанням пероцтової і пермурашиної кислот. Визначено вплив основних технологічних параметрів варіння на показники якості одержаної целюлози із НДРС. Досліджено різні схеми обробки волокон льону і конопель на показники якості мікрокристалічної целюлози (МКЦ). Отримана за розробленою схемою МКЦ із волокон льону відповідає вимогам Державної фармакопеї України, що підтверджується Актом випробування дослідної партії на провідному підприємстві фармацевтичної галузі.

Встановлено, що збільшення витрати окисника TEMPO, тривалості і температури процесу окиснення збільшує вміст карбоксильних груп в оксицелюлозі з органосольвентної целюлози. Визначено оптимальні значення технологічних параметрів процесу одержання оксицелюлози.

Способом кислотного гідролізу одержано наноцелюлозу (НЦ) із органосольвентної целюлози з НДРС. Встановлено оптимальні значення концентрації кислоти і температури, тривалості процесу гідролізу та ультразвукової обробки. Показана можливість застосування НЦ як зміцнюючої добавки в композиції з цементним тістом. Доведено, що нанесення суспензії наноцелюлози на поверхню паперу для гофрування і картону тарного або у масу офсетного паперу збільшує їх фізико-механічні показники. За результатами проведених досліджень розроблена нормативно-технічна документація на технології одержання із НДРС органосольвентної целюлози, мікрокристалічної целюлози, оксицелюлози, наноцелюлози і композиційних матеріалів на їх основі.

(рос.)

Установлено, что стебли злаковых и волокна технических растений содержат больше минеральных веществ, чем древесина, что необходимо учитывать в процессах варки целлюлозы. Исследованы процессы получения целлюлозы из стеблей и волокон недревесного растительного сырья (НДРС) экологически более безопасным органосольвентным способом делигнификации с использованием пероцтовой и пермурашиной кислот. Определено влияние основных технологических параметров варки на показатели качества полученной целлюлозы из НДРС. Исследованы различные схемы обработки льна и конопли на показатели качества микрокристаллической целлюлозы

(МКЦ). Полученная по разработанной схеме МКЦ из льна соответствует требованиям Государственной фармакопеи Украины, что подтверждается Актом испытания опытной партии на ведущем предприятии фармацевтической отрасли.

Установлено, что увеличение расхода окислителя TEMPO, продолжительности и температуры процесса окисления увеличивает содержание карбоксильных групп в оксицеллюлозе из органосольвентной целлюлозы. Определены оптимальные значения технологических параметров процесса получения оксицеллюлозы.

Способом кислотного гидролиза получено наноцеллюлозу (НЦ) из органосольвентных целлюлозы из НДРС. Установлены оптимальные значения концентрации кислоты и температуры, продолжительности процесса гидролиза и ультразвуковой обработки. Показана возможность применения НЦ как укрепляющей добавки в композиции с цементным тестом. Доказано, что нанесение суспензии наноцеллюлозы на поверхность бумаги для гофрирования и картона тарного или в массу офсетной бумаги увеличивает их физико-механические показатели. По результатам проведенных исследований разработана нормативно-техническая документация на технологии получения из НДРС органосольвентной целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы, оксицеллюлозы, наноцеллюлозы и композиционных материалов на их основе.

(англ.)

It was found that cereal stems and industrial plant fibers contain more minerals than wood, which must be taken into account in the pulping process. The processes of cellulose production from stems and fibers of non-wood plant materials (NWPM) have been investigated with an ecologically safer organosolvent method of delignification using peracetic and performic acids. The influence of the main technological parameters of cooking on the quality indicators of the obtained pulp from NWPM is determined. Different schemes of flax and hemp fibers treatment for microcrystalline cellulose (MCC) quality parameters have been investigated. Obtained according to the developed scheme of MCC from flax fibers meets the requirements of the State Pharmacopoeia of Ukraine, which is confirmed by the Test Act of the experimental batch at the leading enterprise in the pharmaceutical industry.

It was found that increasing the consumption of TEMPO oxidant, the duration and temperature of the oxidation process increases the content of carboxyl groups in the organosolvent cellulose oxycellulose. Optimal values of technological parameters of the process of obtaining oxycellulose have been determined.

Nanocellulose (NC) obtained by the method of acid hydrolysis from organosolvent cellulose from NWRM. The optimal values of acid concentration and temperature, duration of the hydrolysis process and ultrasonic treatment are established. The possibility of using NC as a strengthening additive in the composition with cement paste is shown. It is proved that the application of nanocellulose suspension on the surface of corrugated paper and container board or to the mass of offset paper increases their physical and mechanical properties. Based on the results of the studies, normative and technical documentation was developed on the technologies for producing organosolvent cellulose, microcrystalline cellulose, oxycellulose, nanocellulose, and composite materials based on them from NWRM.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

- Патент України на корисну модель № 113023. Спосіб отримання целюлози / Дейкун І.М., Барбаш В.А., Сидоренко Д.В. – опубл. 10.01.2017, бюл. № 1.

- Патент України на корисну модель № 113907. Спосіб отримання мікрокристалічної целюлози / Барбаш В.А., Каракуца М.Г., Трембус І.М., Ященко О.В. – опубл. 27.02.2017, бюл. № 4.

- Патент України на корисну модель № 11658. Спосіб отримання окисно-органосольвентного волокнистого напівфабрикату / Барбаш В.А., Трембус І.В., Соколовська Н.В. – опубл. 25.05.2017, бюл. № 10.

- Патент України на корисну модель № 131629. Спосіб отримання мікрокристалічної целюлози / Барбаш В.А., Ященко О.В. – опубл. 25.01.2019, бюл. № 2.

5. Порівняння зі світовими аналогами

Розроблені технології одержання із НДРС органосольвентної целюлози, мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози, наногелюлози та композиційних матеріалів на їх основі відповідають світовому рівню, отримані зразки мікрокристалічної целюлози за своїми характеристиками відповідають вимогам європейської та вітчизняної фармакопеї; зразки наногелюлози за фізико-механічними показниками не поступаються світовим зразкам; застосування суспензії наногелюлози як зміцнюючої добавки в композиції з цементним тістом, папером і картоном задовольняє вимогам світових стандартів.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Застосування розроблених технологій дозволяє значно знизити собівартість целюлози, мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози, наногелюлози та наноконструктивів на її основі за рахунок:

- використання вітчизняної щорічно відновлювальної недеревної рослинної сировини;

- використання екологічно більш безпечних технологій одержання целюлози; мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози, наногелюлози;

- зниження на 20–30 % енерговитрат на розмелювання целюлози на традиційному для целюлозно-паперової промисловості обладнанні у порівнянні з гомонізаторами високого тиску.

7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).

Підприємства целюлозно-паперової, хімічної і фармацевтичної галузей промисловостей, де потрібно впроваджувати ресурсозберігаючі екологічно безпечні технології перероблення рослинної сировини у целюлозовмісну продукцію, де гостро стоїть проблема підвищення ефективності виробництва та якості продукції.

8. Стан готовності розробки.

Розроблені технології одержання із недеревної рослинної сировини органосольвентної целюлози, мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози, наногелюлози і наноконструктивних матеріалів на їх основі повністю адаптовані до існуючого основного технологічного обладнання і можуть бути впроваджені у промислове виробництво.

9. Існуючі результати впровадження.

Результати досліджень впроваджено на ЗАТ «Науково-виробничий центр "Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод", ТОВ «ВІНЗОР», ТОВ «Науково-виробнича компанія «Енерготек», ТОВ «Науково-промислове підприємство «Фітохімфарм». Проведеними випробуваннями фармако-технологічних властивостей дослідної партії мікрокристалічної целюлози із волокон льону та конопель встановлено, що вони задовольняють

затвердженим МОЗ України вимогам. Результати роботи використано в рамках виконання госпдоговірної тематики з ПрАТ «Київський КПК» і впроваджено у ТОВ «ВІНЗОР», з яким укладено Ліцензійний договір № Л/17-5 від 17.10.2017 р. на використання патенту України на корисну модель № 113907, дата публікації 27.02.2017, бюл. № 4 «Спосіб отримання мікрокристалічної целюлози», автори Барбаш В.А., Каракуца М.Г., Трембус І.М., Яценко О.В.

10. Форма участі інвестора (яка краща форма участі в реалізації результатів проекту інвестора: частка в проект і%, частка від прибутку %, інше)

Придбання інвестором технологій виробництва із стебел злакових і волокна технічних рослин органосольвентної целюлози, мікрокристалічної целюлози, наноцелюлози та композиційних матеріалів на їх основі.

11. Обсяг інвестицій (необхідна для результатів проекту сума інвестицій в доларах США).

Обсяг інвестицій у виробництво із стебел злакових і волокна технічних рослин органосольвентної целюлози, мікрокристалічної целюлози, наноцелюлози та композиційних матеріалів на їх основі становить від 1 до 100 млн. доларів США.

12. Мета інвестицій (розширення бізнесу, створення нового підприємства, інше).

Створення нового або розширення існуючих підприємств з виробництва целюлози, мікрокристалічної целюлози, оксигелюлози, наноцелюлози та нанокомпозиційних матеріалів на їх основі.

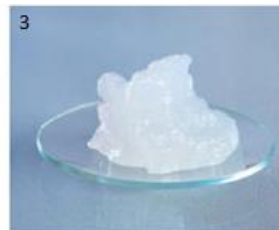
13. Назва організації, телефон, E-mail

КПІ ім. Ігоря Сікорського, інженерно-хімічний факультет, (044) 204-91-40, v.barbash@kpi.ua

13. Фото розробки



Зразки МКЦ (зліва) та оксигелюлози (справа), отриманих за розробленими технологічними режимами із волокон льону



Зразки наноцелюлози у вигляді:
1- порошку, 2 – суспензії, 3 - гелю

15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M., Kovalchuk V. O. Preparation of nanocellulose from organosolv straw pulp using acid hydrolysis and ultrasound// in Book “Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications”// Springer Proceeding in Physics 195, Selected proceedings in 4th International conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2016) August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine, Springer International Publishing AG 2017, p.497-505.

2. Barbash V. A., Yaschenko O.V., Shniruk O. M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp// *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12:241
3. Barbash V , Trembus I., Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. *Cellulose Chem. Technol.*, 2018, 52 (7-8), 673-680.
4. Барбаш В.А., Ященко О.В., Опольский В.А. Влияние условий гидролиза органосольвентной целлюлозы из волокон кенафа на физико-химические свойства получаемой наноцеллюлозы/ *Теоретическая и экспериментальная химия*, 2018, т.54, № 3, с. 175-180
5. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Opolsky V.O. Effect of Hydrolysis Conditions of Organosolv Pulp from Kenaf Fibers on the Physicochemical Properties of the Obtained Nanocellulose. / *Theor Exp Chem*, 2018, Vol. 54, No. 3, pp. 193- 198.
6. I. Deykun, V. Galysh, V. Barbash. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking// *Cellulose Chem. Technol.*, 2018, 52 (9-10), 833-839.
7. Valerii A. Barbash, Olha V. Yashchenko, and Olesia A. Vasylieva, "Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, Article ID 3241968, 8 pages, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/3241968>.
8. Barbash V.A, Yashchenko O., Kedrovska A. Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp// *Journal of Scientific Research and Reports*, 2017, 16(1), p. 1 – 10.
9. Zelenchuk T.V., Deikun I.M., Barbash V.A. Obtaining of peracetic cellulose from oat straw for paper manufacturing// *Naukovi Visti NTUU KPI*, 2017, № 5, p. 123-132
10. Остапенко А.А., Барбаш В.А., Рудзей Ф.П. Оцінка впливу амфотерних полімерних смол на ступінь утримання волокна та забруднення підсіткових вод// *Наукові вісті НТУУ КПІ*, 2017, № 5, с. 132-136.
11. Барбаш В.А., Трембус І.В., Сиротюк С.В. Спосіб одержання мікрокристалічної целюлози із волокон конопель// *Наукові вісті КПІ*, 2018, № 1, с .81-87.
12. Бойко В.В., Чорній В.П., Барбаш В.А., Ященко О.В., Алексеев О.М., Грабовський Ю.Є., Неділько С.Г., Резниченко Є.О., Щербацький В.П., Неделько М.С.. Мікрокристалічна целюлоза і композити на її основі: структура та можливості застосування / *Науковий Вісник НУБіП України. Серія «Техніка та енергетика АПК»*, 2018, Вип.. 283, С. 266 – 275.
13. Бойко В.В., Чорній В.П., Барбаш В.А., Ященко О.В., Алексеев О.М., Грабовський Ю.Є., Неділько С.Г., Резниченко Є.О., Щербацький В.П., Неделько М.С. Композити на основі мікрокристалічної целюлози та люмінесцентних оксидів: властивості і напрям застосування / *Науковий Вісник НУБіП України. Серія «Техніка та енергетика АПК»*, 2018, Вип.. 283, С. 301 – 310.
14. Барбаш В.А., Дейкун І.М., Жовтун Т. С., Зеленчук Т.В., Ященко О.В. Одержання і властивості оксидцелюлози із волокон льону// *Наукові вісті КПІ*, 2018, №5, с.83-88.
15. Barbash V.A., Yashchenko O.V. Developing the technology of obtaining MCC from flax fibers/ *AdvMatTechEnv*: 2019: 3(2): 247-254
16. Y. Naoui, S.G. Nedilko, O.M. Alekseev, Yu. E. Grabovskyi, E.O. Reznichenko, V.P. Scherbatskyi, V.A. Barbash, O.V. Yaschenko, V.V. Boyko, V.P. Chornii, M.S. Nediello, T. Dorbani, S. Hamamda. Luminescent composites on the base of microcrystalline cellulose: Synthesis, fabrication and properties. *Sciences & Technology – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 15-19.*
17. **Ключові слова:** недеревна рослинна сировина, органосольвентна целюлоза, мікрокристалічна целюлоза, оксидцелюлоза, композиційний матеріал