УДК 677.11-037.1.004.14

О. А. МЕЛЬНИК, М. Д. МЕЛЬНИЧУК, В. П. КАШИЦЬКИЙ

Луцький національний технічний університет

ОТРИМАННЯ МІКРОВОЛОКОН ЦЕЛЮЛОЗИ З ТРЕСТИ ТЕХНІЧНОЇ КОНОПЛІ ТА ЛЬОНУ

O. MELNYK, M. MELNYCHUK, V.KASHYTSKY

Lutsk National Technical University

PREPARATION OF CELLULOSE MICROFIBER FROM TRUST OF TECHNICAL HEMP AND FLAX

<https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2022-15-28>

Мета. Визначити оптимальний метод отримання мікроцелюлози з трести технічної коноплі та льону.

Результати. Останніми роками дослідження матеріалів, отриманих з відновлюваних природних джерел, помітно зросли. Прикладами таких матеріалів є композити на основі желатину, декстрину, полілактиду, пектину та казеїну. Як наслідок, постійно вдосконалюються знання щодо функціональних характеристик нові матеріалів та сфери застосування таких природних полімерів. Покращення властивостей композитів можна досягнути одержанням біокомпозиційних матеріалів армуванням природними волокнами. Відомі дослідження, присвячені розробці таких матеріалів, зокрема можливість формування кополімеру казеїну та метилцелюлози і одержання плівок. Відповідно, метою нашої роботи стала розробка методики отримання біорозкладних мікрОВОЛОКОН. Для досягнення мети було поставлено такі завдання: отримати мікроцелюлозу з трести технічної коноплі, дослідити структуру та хімічний склад. У роботі було визначено методику отримання мікроцелюлози з рослинної сировини. Визначено оптимальний вміст хімічних реагентів та режими обробки. Вихід целюлози становив: 30% - для волокон технічної коноплі, далі «целюлоза-1»; 35% - льон-довгунець (волокно льняне, довге з трести довгого мочіння), далі «целюлоза-2»; та 40% - волокон конопляних з трести росяного мочіння весняного періоду збирання, далі «целюлоза-3».

Встановлено, що EDS не є оптимальною методикою перевірки хімічного складу. Доцільно проводити додатковий аналіз органічних сполук методом інфрачервоної спектроскопії FTIR. Дослідження хімічного складу показало, що зразки мікроцелюлози не містять в своєму складі жодних шкідливих для навколишнього середовища компонентів та важких металів. Відповідно наповнювач є екобезпечним і може застосовуватися для виробництва біокомпозитів, наприклад, для виробництва харчової тари. В подальшому заплановано дослідження механічних та технологічних властивостей целюлози із трести волокон коноплі та льону.

Ключові слова: мікроцелюлоза, волокна коноплі, біокомпозити, біодеградабельність.

Постановка проблеми. Останніми роками вчені все частіше використовують натуральні волокна в якості армуючого композитів. Натуральні волокна мають ряд переваг, таких як низька питома вага, здатність до біологічного розкладання та високі механічні властивості такі як жорсткість, міцність порівняно з синтетичними волокнами [1]. Найбільш поширеними серед рослинних волокон, які використовують у якості армуючих матеріалів, є лігноцелюлозні матеріали (містять целюлозу, геміцелюлозу і лігнін) і целюлозні волокна. Ці матеріали можна отримати із тирси, бавовни, технічної коноплі, переробленого гофрокартону, цукрової тростини [2] та ін.

Одним із способів підвищення ефективності виробництва полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) є розробка ресурсозберігаючих технологій, що передбачають можливість використання продукції як рослинництва, так і деревообробної промисловості, що у свою чергу сприяє зниженню собівартості продукції та раціонального використання природних ресурсів. В даний час в світі існують тенденції до збереження вичерпних ресурсів, або таких що мають тривалий час відновлення. Тому широко застосовують сировину, яка дуже швидко відновлюється (не більше 1 року). Натуральні рослинні волокна мають значні екологічні переваги та досить високі фізико-механічні властивості. Такі волокна не містять токсичних речовин, їх можна швидко вирощувати в необхідних кількостях і вони мають прийнятну ціну [3].

Біокомпозитні матеріали на основі технічних конопель та льону в більшості економічно розвинених країн світу вважаються надзвичайно перспективним матеріалом для різноманітних сфер [4]. Виробництво пакувальних матеріалів, зокрема пакування для продуктів харчування, значно розвинулось за останні роки, адже крім основної його функції – захист продукції від усіх видів псування, упаковка виконує також маркетингову, інформаційну, декоративну та інші функції. Досі упаковка виготовлялася з матеріалів, що вимагають спеціальних заходів щодо утилізації. Як показує світовий досвід, галузь переробки відходів потребує значних ресурсів, негативно впливає на навколишнє середовище та відстає від сучасних темпів виробництва тари. Тому велика увага приділяється дослідженням та розробці упаковки з природної, біологічної та біодеградабельної сировини [5].

Мета та завдання дослідження. Основною метою роботи є отримання целюлози із конопляних та лляних волокон із новими механічними характеристиками за рахунок удосконалення технології первинної обробки стебел безнаркотичних однодомних конопель та волокон льону.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- визначити оптимальне співвідношення хімічних компонентів;
- встановити режими обробки;
- дослідити хімічний склад мікроцелюлози.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Природні полімери нині все більше приваблюють поступовим занепадом традиційних невідновлюваних енергетичних ресурсів (нафти та газу), погіршенням навколишнього середовища та здатністю створювати нові унікальні матеріали з урахуванням властивостей природних та синтетичних полімерів. Безперечними перевагами природних полімерів є насамперед їх постійне оновлення в природі (тобто це альтернативна відновлювана сировина), біорозкладність (відносно висока швидкість руйнування в навколишньому середовищі завдяки комплексу природних факторів – мікроорганізмів, вологи, світла), дешевизна та екологічність [6].

В роботі [7] встановлено, що основним полімером рослинних волокон є α -целюлоза, яка належить до класу полісахаридів. Елементарні одиниці целюлози – $C_6H_{10}O_5$ – з'єднані з лінійними макромолекулами з циклічним ланцюгом шляхом сполуки з глюкозою -O-. Кількість сполук у макромолекулах натуральних волокон досить велика і сягає приблизно 5000...6000 для бавовни та 20 000...30 000 мономерів для льону. Целюлоза – досить жорсткий полімер із сильно орієнтованою структурою. Орієнтація структурних елементів є результатом міжмолекулярних сил (воднев'язки та сили Ван дер Ваальса). Ступінь кристалічності целюлози в бавовняних волокнах становить 70 %, а в елементарному льоні – 80...85 %. Макромолекули целюлози згруповані в мікрОВОлокна типу вузлів, з якого побудовані великі структури утворюючі – фібрили.

Характерною особливістю целюлози є наявність у кожному елементі трьох її гідроксильних груп; ця характеристика визначає основні фізичні та хімічні властивості целюлозних волокон. Найпоширеніші натуральні целюлозні волокна – це бавовняні та лляні волокна[8].

Целюлоза – це полісахарид, вуглевод з високою молекулярною масою, який є основним компонентом оболонок рослинних клітин. Целюлоза складається з залишків молекул глюкози, що утворюються в ході кислотного гідролізу целюлози: $(C_6H_{10}O_5) + nH_2O - nC_6H_{12}O_6$.

Відокремлення целюлози від природних матеріалів ґрунтується на дії реагентів, що руйнують нецелюлозні компоненти. Майже чистою клітковиною

є бавовна, з якої виготовлені тканини, а деревна м'якоть використовується для виготовлення паперу. Целюлоза та її складні ефіри широко використовуються для виробництва штучних волокон, віскози, ацетату, мідно-амонійної міді, штучної вати), плівок, пластмас, бездимного порошку, медикаментів тощо [9].

Технічні властивості луб'яних волокон визначаються в основному структурою та властивостями моноволокна, а також вмістом різних домішок, присутніх у луб'яних волокнах у значно більшій кількості, ніж у бавовняних. Форма поперечного перерізу та лінійні розміри одиничних осередків різні не тільки у різних рослин, але і в окремих екземплярах і навіть на ділянках рослини цього виду [10].

Викладення основного матеріалу дослідження. Целюлоза, використана для проведення досліджень, була отримана з трести різних видів луб'яних рослин: волокна технічної коноплі – целюлоза-1; льон-довгунець (волокно льняне, довге з трести довгого мочіння) – целюлоза-2; волокно конопляне з трести росяного мочіння весняного періоду збирання – целюлоза-3.

Рисунок 1. Волокно лляне довге з трести довгого мочіння

Рисунок 2. Волокно конопляне з росяного мочіння весняного періоду збирання

За основу для одержання мікрокристалічної целюлози з волокон було взято дослідження, проведені в 2018 році, результати яких опубліковані у праці [11,12]. Для отримання целюлози волокна трести льону та коноплі була подрібнена до розмірів 7 ± 3 мм. На першій стадії обробки використовували 5 % гідроксид натрію (NaOH) для делігнізації целюлози та зниження в ній вмісту мінеральних речовин.

Рисунок 3. Технічна конопля після обробки 5% NaOH, протягом 90 хв

Для цього наважки подрібнених волокон переміщались до термостійких колб, додавався розчин потрібної концентрації у співвідношенні 1:10, після чого колби з'єднувались зі зворотним холодильником. Для забезпечення температурного процесу 95 ± 2 °C колби встановлювали на колбонагрівач.

Екстракцію лугом проводили протягом 90...120 хв. Після закінчення обробки волокна промивали дистильованою водою до нейтрального середовища та висушували на повітрі. На другій стадії обробки волокон процес проводився сумішшю 45 % мурашиної кислоти (H-COOH) і пероксиду водню (H_2O_2) у співвідношенні 50:50 об'ємних % за гідромодуля 10:1 за температури 100°C впродовж 120 хв. Процес проводився в термостійкій колбі, встановленій на колбонагрівач, з'єднаній зі зворотним холодильником. Після завершення процесу целюлозу промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Для полегшення виведення мінеральних речовин з одержаної целюлози, волокна обробляли 1% розчином Трилону Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$) протягом 30 хв. у співвідношенні 10:1 за температури ± 100 °C. Процес проводили в термостійкій колбі, встановленій на колбонагрівач, з'єднаній зі зворотним холодильником. Після закінчення процесу гідролізу волокна промивали дистильованою водою до нейтралізації реакції та висушували на повітрі.

Під час дослідження хімічного складу целюлози за допомогою SEM (сканую чого мікроскопу електронного) та приставки EDS були виявленні хімічні елементи, що присутні в багатьох натуральних композитах. Тому, для більш детального дослідження хімічного складу готових зразків була використана інфрачервона спектроскопія FTIR.

Рисунок 4. Волокна технічної коноплі після обробки трилоном Б

На рисунках 510 представлені знімки отриманої целюлози.

Рисунок 5. Целюлоза-1 (фото з оптичного мікроскопа, збільшення 1,25 ×)

Рисунок 6. Целюлоза-1 (фото автора)

Рисунок 7. Целюлоза-2, подрібнена за допомогою гомогенізатора (фото з оптичного мікроскопа, збільшення 1,25×)

Рисунок 8. Целюлоза-2 (фото автора)

Рисунок 9. Целюлоза-3, подрібнена за допомогою гомогенізатора (фото з оптичного мікроскопа, збільшення 1,25 ×)

Рисунок 10. Целюлоза 3 (фото автора)

FTIR спектроскопія включає реєстрацію та аналіз спектрів коливань тестованих зразків. Дослідження проводилось для аналізу органічних сполук та визначення їх структурних особливостей.

Під час випробувань було встановлено, що зразок I, зразок II і зразок III містять первинні аліфатичні амідні в межах $1600...1690\text{ см}^{-1}$; $3310...3410\text{ см}^{-1}$; $3160...3220\text{ см}^{-1}$; і первинні аліфатичні спирти в інтервалі $1000...1090\text{ см}^{-1}$; $3200...3600\text{ см}^{-1}$.

Зразок I та зразок II містять аліфатичні вуглеводні в діапазоні $2840...2980\text{ см}^{-1}$. В зразках II і III наявні вторинні аліфатичні спирти в інтервалі $950...980\text{ см}^{-1}$; $1100...1150\text{ см}^{-1}$; $3200...3600\text{ см}^{-1}$. І лише в зразку I був виявлений неорганічний карбонат в інтервалі $1300...1510\text{ см}^{-1}$.

Відповідно до рисунка 11, первинні аліфатичні амідні відповідають смугам поглинання в діапазоні $1600...1690\text{ см}^{-1}$; $3170...3210\text{ см}^{-1}$; $3310...3410\text{ см}^{-1}$. Первинні аліфатичні спирти відповідають смугам поглинання в межах $1000...1090\text{ см}^{-1}$; $3200...3600\text{ см}^{-1}$. Аліфатичні вуглеводні трапляються в районі $2840...2980\text{ см}^{-1}$. Неорганічний карбонат зустрічається в районі $1300...1510\text{ см}^{-1}$.

Згідно з даними рисунка 13 вторинні аліфатичні спирти відповідають смугам поглинання в діапазоні $950...980\text{ см}^{-1}$; $1100...1150\text{ см}^{-1}$; $3200...3600\text{ см}^{-1}$. Первинні аліфатичні амідні відповідають смугам поглинання в діапазоні $1600...1690\text{ см}^{-1}$; $3170...3210\text{ см}^{-1}$; $3310...3410\text{ см}^{-1}$.

Первинні аліфатичні спирти відповідають смугам поглинання в межах $1000...1080\text{ см}^{-1}$; $3200...3600\text{ см}^{-1}$. Аліфатичні вуглеводні трапляються в районі $2840...2980\text{ см}^{-1}$.

Рисунок 11. Інфрачервоні смуги поглинання зразок I

Рисунок 12. Інфрачервоні смуги поглинання зразок II

Рисунок 13. Інфрачервоні смуги поглинання зразок III

Целюлоза також містить водень, але, враховуючи низьку атомну масу даного елемента (менше 3), виявити його наявність у складі при дослідженні з використанням приставки EDS, неможливо. При визначенні хімічного складу целюлози виявлено невелику кількість таких елементів як алюміній, бром, кальцій та кремній. Їх наявність можна пояснити забрудненнями, що виникають в результаті контакту з тримачем, на якому розміщували досліджувані зразки. У таблиці 1.1 наведено відсотковий вміст елементів целюлози.

Таблиця 1. Відсотковий вміст елементів у целюлозі

Зразок	Відсотковий вміст елементів, %					
	C	O	Al	Br	Ca	Si
Целюлоза-1	53,186	45,88	0,674	0,248	–	–
Целюлоза-2	55,877	43,2424	0,7602	0,08	0,0392	0,0312
Целюлоза-3	54,9292	44,8196	–	–	–	0,2512

Висновки. У роботі було визначено методику отримання мікроцелюлози з рослинної сировини. Встановлено оптимальний вміст хімічних реагентів та режими обробки. Відповідно до результатів дослідження, було встановлено, що EDS не є оптимальною методикою перевірки хімічного складу. Тому доцільно проводити додатковий аналіз органічних сполук методом інфрачервоної спектроскопії FTIR. Дослідження хімічного складу показало, що зразки мікроцелюлози не містять в своєму складі жодних шкідливих для навколишнього середовища компонентів та важких металів. Отже, розроблений склад наповнювача є екобезпечним і може застосовуватися для виробництва

біокомпозитів, наприклад, для виробництва харчової тари. В подальшому заплановано дослідження механічних та технологічних властивостей целюлози із волокон коноплі та льону.

Список використаних джерел

1. Сдобникова О.А., Савченко Н.А., Грибкова Д.А., Фролова Ю.В. Биоразлагаемая упаковка – путь к улучшению экологии. *Переработка молока*. 2010. т. 1. С. 14-15.
2. Тіхосова А.О. Товарознавча оцінка якості целюлози на основі ненаркотичних конопель для застосування її на паперових підприємствах. file:///C:/Users/polly/AppData/Local/Temp/Tvis_2019_12_23.pdf
3. Teti R. Machining of Composite Materials. *CIRP Annals*. 2002. т. 51. № 2. pp. 611-634.
4. Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. Warszawa: WNT, 2017.
5. Faruk O., Błędzki A., Fink H., Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers. *Progress in Polymer Science*. 2012. т. 37. p. 1552-1596.
6. Рябов В.С. Структурно-хімічна модифікація полісахаридів та полімерні композити на їх основі. Київ, 2007.
7. Мигаль М.Д. Біологія луб'яних волокон конопель. К. : Папірус, 2011. 390 с.
8. Gorach O., Bogdanova O. Perspective technologies of cellulose is reception flax fiber. *International Review of Education and Science*. (University of Ottawa Press). No. 1. (14), Vol. VIII., 2018. P. 213-221.
9. Горач О.О., Богданова О.Ф., Тернова Т.І. Визначення оптимального режиму варіння целюлози з льняної сировини нейтрально-сульфітним способом за допомогою математичного моделювання. *Молодий вчений*. Херсон, 2016. № 10 (37). С. 18-23
10. Гілязетдінов Р.Н., Михайлова Г.М. Відродження в Україні виробництва луб'яних волокон. *Товарознавство та інновації*. 2010. т. 2. С. 2- 3.
11. Ягелюк С.В., Дідух В.Ф. (2021) Формування якості льняної продукції : монографія. Луцьк. 140 с.
12. Барбаш В. А. Каракуца М. Г. Трембус І. В. Спосіб одержання мікрокристалічної целюлози із волокон конопель. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2018 № 117, т. 1, С. 81-87.

Reference

1. Sdobnykova O.A., Savchenko N.A., Grybkova D.A., Frolov a Yu.V., Fedotova A.V. (2010). Byorazlagaemaya upakovka — put` kuluchshenyuyu ekologyy [Biodegradable packaging – the way to improve ecology]. *Pererabotkamoloka [MilkProcessing]*. t. 1. P. 14-15.
2. TIXOSOVA A.O. Товарознавча ocinka yakosti celyulozy na osnovi nenarkotychnyx konopel dlya zastosuvannya yiyi na paperovyx pidpry`yemstvax [Commodity assessment of the quality of cellulose based on non-narcotic hemp for its use in paper enterprises.] file: C:/Users/polly/AppData/Local/Temp/Tvis_2019_12_23.pdf]
3. Teti R. (2002). Machining of Composite Materials. *CIRP Annals*. т. 51, № 2, P. 611-634.
4. Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. Warszawa: WNT, 2017.
5. Faruk O., Błędzki A.K., Fink H.P., Sain M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers. *Progress in Polymer Science*. т. 37. P. 1552-1596.
6. Ryabov V.S. (2007). Strukturna-ximichna modyfikaciya polisaxarydiv ta polimerni kompozyty na yix osnovi [Structural and chemical modification of polysaccharides and polymer composites based on the basis]. Kyiv (in Ukraine).

7. Mygal M.D. (2011). *Biologiyalubyanxvolokonkonopel* [Biology of Hemp Fiber]. Papirus (in Ukraine).

8. Gorach O., Bogdanova O. Perspective technologies of cellulose reception flax fiber. *International Review of Education and Science*. (University of Ottawa Press). No. 1. (14), Vol. VIII., 2018. P. 213-221.

9. Gorach O.O., Bogdanova O.F., Ternova T.I. Vyznachennya optymalnogo rezhymu varinnya celyulozy z lnyanoyi syrovyny nejtralno-sulfitnym sposobom za dopomogoyu matematychnogo modelyuvannya. *Molodyj vchenyj*. [Gorach O.O., Bogdanova O.F., Ternova T.I. Determining the optimal regimen of cooking cellulose from flax raw materials in a neutral-sulfite way using mathematical modeling. *Young scientist*.] Xerson, 2016. № 10 (37). S. 18-23

10. Gilyazetdinov R.N., Myxajlova G.M. (2010). Vidrozhennya v Ukrayini vyrobnyctva lubyanyxvolokon [Renaissance of bast fiber production in Ukraine] *Tovaroznavstvo ta innovaciyi* [Commodity and innovation]. t. 2. pp. 2- 3.

11. Yagelyuk S.V., Didukh V.F. (2021) Formuvannya yakosti lnyanoyi produkciyi. [Yagelyuk S.V., Didukh V.F. (2021) Formation quality of flax products.] *Monografiya*. Lucz`k. 140s.

12. Barbash V. A. Karakucza M. G. Trembus I. V. Yashhenko O. V. (2018). Sposib oderzhannya mikrokrystalichnoyi celyulozy iz volokonkon [Method of obtaining microcrystalline cellulose from hemp fibers]. *Naukovivisti NTUU «KPI»*. t. 1, № 117. pp. 81-87.

Purpose. Determine the optimal method of obtaining microcellulose from technical hemp trusts, hemp fibers and flax.

Results. In recent years, research on materials from renewable natural sources has increased significantly. Gelatin, dextrin, polylactide, pectin and casein composites are examples of such materials. As a result, knowledge about the functional characteristics of new materials and the scope of such natural polymers is constantly improving. Improvement of the composites properties can be achieved by obtaining biocomposite materials by reinforcing with natural fibers.

Studies are devoted to the development of such materials, in particular the possibility of forming a copolymer of casein and methylcellulose and obtaining films. Accordingly, the aim of our work was to develop a method for producing biodegradable microfibers. To achieve this goal, the following tasks were set: to obtain microcellulose from fibers and technical hemp trusts, to study the structure and chemical composition. The method of obtaining microcellulose from vegetable raw materials was determined in the work. The optimal content of chemical reagents and processing modes are determined. The yield of cellulose was: 30% - for technical hemp fibers, then "cellulose-1"; 35% - long flax (flax fiber, long from the trusts of long soaking), then "cellulose-2"; and 40% - hemp fibers from the dew wetting trust of the spring harvest period, then "cellulose-3".

According to the results of the study, it was noticed that EDS is not the optimal method of checking the chemical composition. Because oxygen and carbon are present in many organic compounds. Therefore, an additional analysis of organic compounds was performed using FTIR infrared spectroscopy. The study of the chemical composition showed that the samples of microcellulose do not contain in their composition any harmful components and heavy metals. Accordingly, the filler is environmentally friendly and can be used for the production of biocomposites, such as food packaging. Study the mechanical and technological properties of cellulose from trusts, hemp and flax fibers is planned in the future.

Key words: microcellulose, hemp fibers, biocomposites, biodegradability.

Рекомендовано до публікації доктором педагогічних наук,
професором Луцького НТУ Гулай О.І.

Дата надходження в редакцію 28. 12. 2021