

ЕКОЛОГІЯ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 676.2.021+676.248+620.3

БАРБАШ В. А. *, ЯКИМЕНКО О. С., БЕРЕЗОВСЬКИЙ Г. Г., ЯЩЕНКО О. В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВПЛИВ ОЧЕРЕТЯНОЇ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПАПЕРУ-ОСНОВИ ДЛЯ ШПАЛЕР

Стаття присвячена процесу вилучення целюлози із стебел очерету екологічно безпечним органосольвентним способом делігніфікації, одержанню з неї наноцелюлози кислотним гідролізом і дослідженню впливу наноцелюлози на показники якості паперу-основи для шпалер. Термохімічна обробка стебел очерету проведена у дві стадії – лужна екстракція та органосольвентне варіння, що дозволяє отримати целюлозу, придатну для одержання наноцелюлози. В результаті процесу гідролізу органосольвентної целюлози екстраговано стабільну у часі суспензію наноцелюлози із частинками діаметром 5–25 нм, із щільністю до 1,52 г/см³, прозорістю до 81,6 %, міцністю на розрив до 65 МПа. Показано, що використання наноцелюлози з витратою до 1 % від маси паперу призводить до суттєвого покращення фізико-механічних показників якості паперу-основи для шпалер. Встановлено, що заміна 50% синтетичної хімічної допоміжної речовини алкіл кетен димеру на наноцелюлозу або додатковим нанесенням наноцелюлози з витратою 0,5 г/м² на поверхню відлиски з 0,7 % алкіл кетен димером дозволяє отримати папір, який задовольняє вимогам стандарту.

Ключові слова: стебла очерету, наноцелюлоза, папір-основа для шпалер, показники якості паперу, екологічність, ресурсоефективність

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2024.300984

* Corresponding author: v.barbash@kpi.ua

Received 12 February 2024; Accepted 01 March 2024

Постановка проблеми.

В останні десятиліття активно розвиваються технології перероблення рослинної сировини на целюлозовмісні продукти, які здатні замінити синтетичні матеріали, що отримуються з невідновлюваних природних ресурсів (нафти, газу, вугілля) і мають тривалий термін біорозкладу після їх використання [1]. Виробництво альтернативних целюлозовмісних продуктів сприяє сталому розвитку суспільства, вирішенню екологічних та економічних проблем виробництва товарів широкого споживання. До нових целюлозовмісних продуктів відноситься наноцелюлоза (НЦ), яка має такі унікальні властивості, як: високий модуль пружності, високу питому поверхню, оптичну прозорість, низький коефіцієнт теплового розширення, є відновлюваним та біорозкладаним матеріалом [2,3]. Наноцелюлоза має великий потенціал застосування в різних галузях промисловості, включаючи целюлозно-паперову, хімічну, харчову, охорону здоров'я, фармацевтику, очищення води, датчики, суперконденсатори, нанокомпозитні матеріали [4–6]. У виробництві паперу і картону наноцелюлоза покращує фізико-механічні показники продукції, зокрема підвищує щільність, розривну довжину, опір продавлювання, міцність на злом під час багаторазових перегинів, водо- і жиронепроникність, що дозволяє зменшувати витрати шкідливих синтетичних хімічних допоміжних речовин (ХДР) та дороговартісних видів целюлози [7–9].

Серед актуальних невирішених науково-практичних проблем підприємств целюлозно-паперової галузі залишається питання удосконалення технології виготовлення картонно-паперової продукції для покращення показників її якості та з меншим навантаженням на довкілля. Це стосується технології виробництва одного з поширених технічних видів паперу – паперу-основи для шпалер, в якій для забезпечення необхідних значень його показників якості застосовується широка номенклатура сировини, матеріалів і ХДР [10].

Аналіз попередніх досліджень.

Для отримання різних видів целюлозовмісної продукції, зокрема наноцелюлози, в основному використовується целюлоза з деревини хвойних і листяних порід [11]. Альтернативою деревині для виробництва целюлози є стебла злакових рослин і волокна технічних культур [12–14].

Загальною науковою проблемою є питання заміни деревини у зв'язку із зменшенням її запасів, що призводить до порушення екологічної рівноваги на планеті та обмежує ріст споживання деревини як сировини для виробництва целюлозовмісної продукції. Тому для одержання целюлози і наноцелюлози, особливо для країн з обмеженими ресурсами деревини, важливо розробляти екологічно безпечні технології їх виробництва із недеревної рослинної сировини. До такої сировини відноситься очерет звичайний (*Phragmites australis*) – дешева і поширена рослина родини злакових (заввишки до 5 метрів), що росте на берегах річок та озер [15]. Очерет звичайний має здатність утворювати моновидові деревостани, що займають значні території, і використовується як будівельний матеріал, сировина для медицини та виробництва целюлози [16]. Відомі дані про використання стебел очерету для виробництва целюлози, паперу та картону [17]. Попередні наші результати показали можливість отримання з очерету наноцелюлози методом окиснення очеретяної целюлози у середовищі 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) [18,19] та використання наноцелюлози, одержаної з інших представників недеревної рослинної сировини, для покращення показників якості паперу і картону [20]. Але невирішеною частиною науково-практичної проблеми залишається відсутність даних про одержання та використання очеретяної наноцелюлози, одержаної кислотним гідролізом, у виробництві паперу-основи для шпалер.

Метою статті є вилучення целюлози із стебла очерету екологічно безпечним органосольвентним способом делігніфікації, одержання з неї наноцелюлози кислотним гідролізом і дослідження впливу наноцелюлози на показники якості паперу-основи для шпалер.

Об'єкти та методи дослідження.

Стебла очерету звичайного із Черкаської області врожаю 2021 року подрібнювали до розмірів 2–5 мм і зберігали в ексікаторі до проведення визначення їх хімічного складу і варіння целюлози. Хімічний склад стебел очерету визначали за стандартами TAPPI [20]. Усі хімічні речовини – гідроксид натрію, крижана оцтова кислота, пероксид водню та сульфатна кислота – були хімічної якості і придбані у ТОВ «Хімреактив». Одержання целюлози із стебел очерету здійснювалося у дві стадії за методиками, описаними у попередніх публікаціях [20,22]. На першій стадії подрібнені стебела очерету завантажували в конічну колбу, куди додавали розчин луку концентрацією 5% за співвідношення рідини до твердої речовини 10 : 1 для видалення більшої частини геміцелюлози і мінеральних речовин і часткового видалення лігніну з рослинного матеріалу. Суміш кип'ятили зі зворотним холодильником на електричній плитці впродовж 180 хв. Після закінчення тривалості екстракції очеретяну волокнисту масу фільтрували у воронці Бюхнера та промивали гарячою дистильованою водою. Для видалення залишків лігніну та екстрактивних речовин на другій стадії обробки проводили варіння целюлози органосольвентним способом з використанням розчинів крижаної оцтової кислоти та перекису водню концентрацією 35% за об'ємного співвідношення 7 : 3 і співвідношення рідини до твердої речовини 10 : 1 та температури 97 ± 2 °С впродовж 180 хв. Після закінчення часу варіння целюлозу кілька разів промивали дистильованою водою і зберігали у вологому стані в герметичному пакеті для подальших аналізів та отримання наноцелюлози. Вологу целюлозу краще використовувати для гідролізу, оскільки висушені целюлозні волокна втрачають здатність до набухання та просочування розчинів через необоротне зроговіння. До того ж використання невисушеної целюлози не вимагає додаткових витрат енергії на процес сушіння та її подрібнення [22].

Для одержання наноцелюлози проводили гідроліз органосольвентної очеретяної целюлози розчином сульфатної кислоти концентрацією 50% за температури 60 °С впродовж 60 хв з подальшим промиванням наноцелюлози дистильованою водою методом центрифугування в лабораторній центрифугі за 4000 об/хв для видалення залишків кислоти. Отриману НЦ обробляли ультразвуком за 22 кГц з використанням ультразвукового диспергатора УЗДН–2т впродовж однієї години і суспензію НЦ зберігали за кімнатної температури в закритих контейнерах для використання в подальших дослідженнях.

Морфологічні зміни в структурі очеретяних целюлозовмісних матеріалів досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), яку проводили на мікроскопі РЕМ–106І (SELMІ, Україна). Для визначення топографічних характеристик зразків наноцелюлози використовували атомно-силову мікроскопію (АСМ). Вимірювання проводили за допомогою кремнієвого кантилівера, що працює в контактному режимі на приладі Solver Pro M (NT–MDT). Швидкість та площа сканування становили

0,6 ліній/с та 2×2 мкм² відповідно. Прозорість НЦ плівок визначали на основі електронних спектрів поглинання, які реєструвалися в області від 200 до 1100 нм на двопробеному спектрофотометрі 4802 (UNICO, США) з роздільною здатністю 1 нм. Щільність НЦ плівок визначали відповідно до ISO 534 : 1988, а міцність на розрив визначали для смужок НЦ плівок шириною $10 \pm 0,2$ мм і довжиною 25 ± 1 мм на розривній машині РМБ-30-2М.

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 очеретяної НЦ концентрацією 0,75 %, зв'язуюче та оптичний вибілювач. Витрата АКД і НЦ варіювалася в межах 0–0,7 % від маси паперу. Додатково на поверхню відливок наносилася суспензія НЦ із витратою від 0,5 до 2,0 г на 1 м². Відливки паперу-основи для шпалер виготовляли масою 60 ± 3 г/м² та щільністю $0,42 \pm 0,03$ г/см³. Значення показників якості зразків паперу-основи для шпалер визначали згідно із вимогами [10]. Зокрема, руйнівне зусилля зразків паперу вимірювали за контрольованої температури (23 ± 1 °C) 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 ± 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.

Результати та їх обговорення. Хімічний аналіз рослинної сировини (табл. 1) показав, що стебла очерету містять менше лігніну, ніж деревина хвойних і листяних порід, що апіорі передбачає менше споживання хімічних реагентів і меншу тривалість процесу їх делігніфікації у порівнянні з отриманням целюлози з деревини.

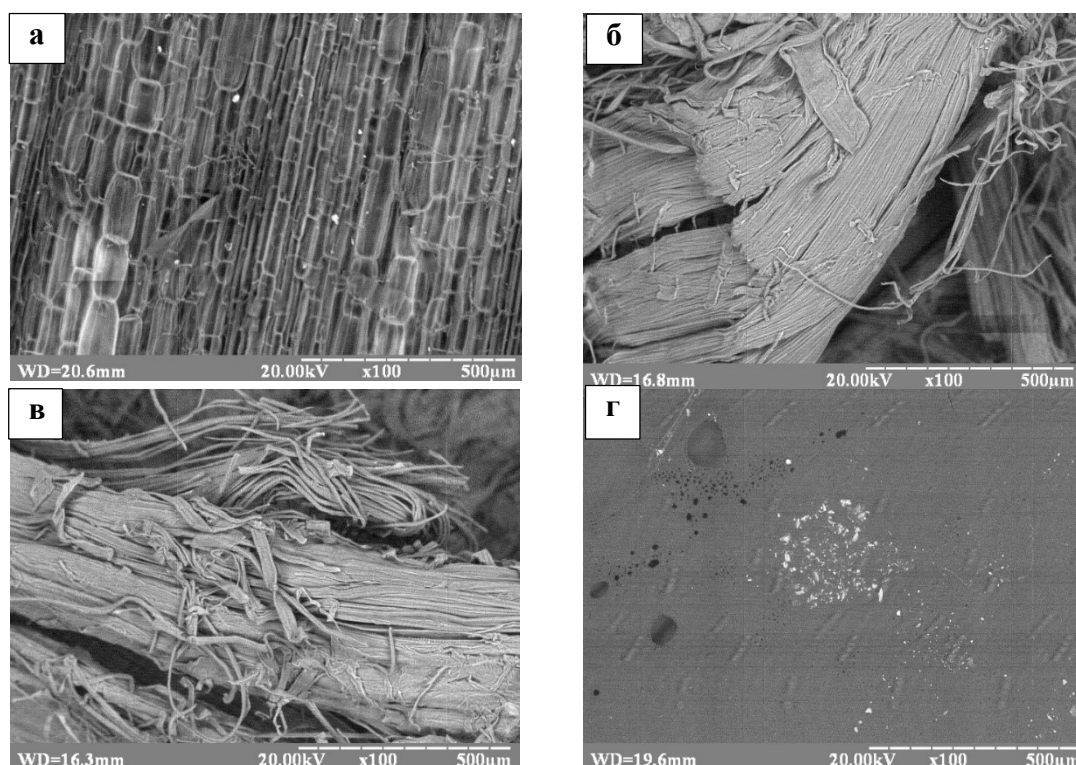
Таблиця 1 – Хімічний склад рослинної сировини, %

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Речовини, що розчиняються у		Смоли, жири, воски	Зольність
			воді	NaOH		
Стебла очерету	$48,7 \pm 1,3$	$19,8 \pm 0,8$	$12,3 \pm 0,4$	$19,7 \pm 0,8$	$2,7 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,6$
Солома пшенична [23]	46,2	18,6	10,2	38,4	5,2	4,2
Береза [23]	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	0,5
Сосна [23]	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	0,2

Очеретяна волокниста маса після першої стадії обробки стебел очерету розчином лугу містила 12,2 % лігніну і 0,87 % мінеральних речовин (зольність) від маси сухої сировини, які не дають змоги отримати з неї якісну наноцелюлозу [24]. Тому додатково проведена друга стадія термохімічної обробки волокнистого напівфабрикату органосольвентним варінням дозволила отримати очеретяну целюлозу із вмістом 0,53 % залишкового лігніну і 0,045 % мінеральних речовин, яка придатна для хімічної переробки, зокрема для отримання з неї наноцелюлози.

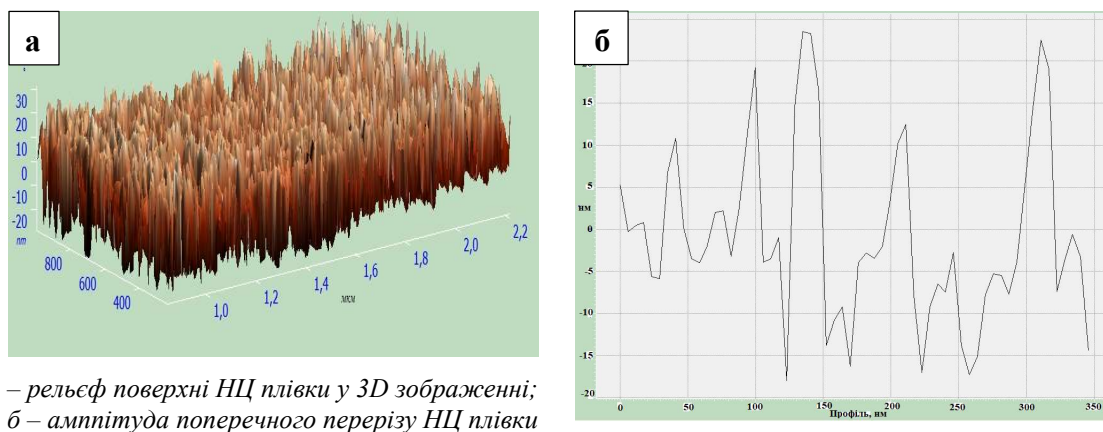
Морфологічні зміни в структурі очеретяних целюлозовмісних матеріалів під час їх термохімічної обробки аналізували методом СЕМ (рис. 1). Як видно із рис. 1а, вихідна сировина має регулярну пористу структуру із щільно розташованими волокнами, які у процесі термохімічної її обробки екстракцією лугом поділяються на окремі волокна (рис. 1б), а потім під дією розчину пероцтової кислоти відбувається видалення залишкового вмісту лігніну, який зв'язував целюлозні волокна в сировині, а також геміцелюлози і мінеральних речовин (рис. 1в). Під дією хімічних речовин і температури клітини очерету частково руйнуються і зменшуються у розмірах, особливо в процесі кислотного гідролізу, коли отримана НЦ має однорідні наночастинки розміром менше ніж десятки мікрометрів (рис. 1г).

Нанорозмір частинок очеретяної наноцелюлози підтверджено методом АСМ у контактному режимі сканування поверхні. Як видно із рис. 2а, поверхня НЦ плівки достатньо однорідна за своїм фазовим складом, не містить сторонніх включень і складається з досить однорідних частинок, які мають злегка витягнуту форму з поперечним розміром частинок в межах 5–25 нм (рис. 2б). При цьому окремі наночастинки мають ширину до 30 нм і довжину кілька мікрометрів.



*а – вихідна сировина; б – волокнистий напівфабрикат після лужної екстракції;
в – органосольвентна целюлоза; г – наноцелюлоза*

Рис. 1 – СЕМ зображення целюлозовмісних очеретяних матеріалів



*а – рельєф поверхні НЦ плівки у 3D зображенні;
б – амплітуда поперечного перерізу НЦ плівки*

Рис. 2 – АСМ зображення НЦ очеретяної плівки

Встановлено, що отримана очеретяна наноцелюлоза мала однорідну та стабільну у часі суспензію наночастинок. Доказом стійкості наноцелюлозної суспензії є фотографії (рис. 3) їх зовнішнього вигляду відразу після приготування, після обробки ультразвуком та після тривалого зберігання. Як видно із наведених фото, за тривалого зберігання НЦ суспензії за кімнатної температури не відбувається осадження частинок наноцелюлози (рис. 3в). Характер стабілізації суспензії НЦ пояснюється наявністю заряджених груп на поверхні наноцелюлози, які утворюються взаємодією гідроксильних груп целюлози з сульфатною кислотою



*а – після гідролізу очеретяної целюлози без УЗ-обробки;
б – теж саме, але після УЗ-обробки;
в – зразок (б) після 3 місяців зберігання*

Рис. 3 – Фотографії флаконів з очеретяними НЦ суспензіями

внаслідок реакції етерифікації. Така стабільність в часі наноцелюлозних суспензій підтверджена іншими дослідниками [25] та нашими попередніми даними [18]. Отримана суспензія очеретяної НЦ мала високу прозорість до 81,6 % на довжині хвилі 600 нм на електронних спектрах поглинання, що свідчить про те, що кислотний гідроліз та ультразвукова обробка органосольвентної целюлози призводить до розчинення аморфних областей макромолекули целюлози з утворенням гомогенних наноцелюлозних плівок [26]. Щільність НЦ плівок становила до 1,52 г/см³, а міцність на розрив становила до 65 МПа, що знаходиться в межах відомих даних для наноцелюлози з іншої рослинної сировини [11,20].

Результати вивчення впливу очеретяної наноцелюлози на фізико-механічні властивості паперу-основи для шпалер наведено в табл. 2 і на рис. 4–6.

Таблиця 2 – Результати експериментальних досліджень

Варіант	АКД, % від маси	НЦ, % від маси	НЦ на поверхню, г/м ²	Лінійна деформація % (± 0,02 %)	Білість, % (± 0,1%)	Непрозорість, % (± 0,5%)
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	1,00	—	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 [10]	—	—	—	< 0,5	> 93	> 72

Як видно із даних табл. 2, 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 [10]. Дані табл. 2 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 г/м² 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 г/м² 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 НЦ на поверхню паперу на зменшення значень його лінійної деформації пояснюється утворення 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 і 5).

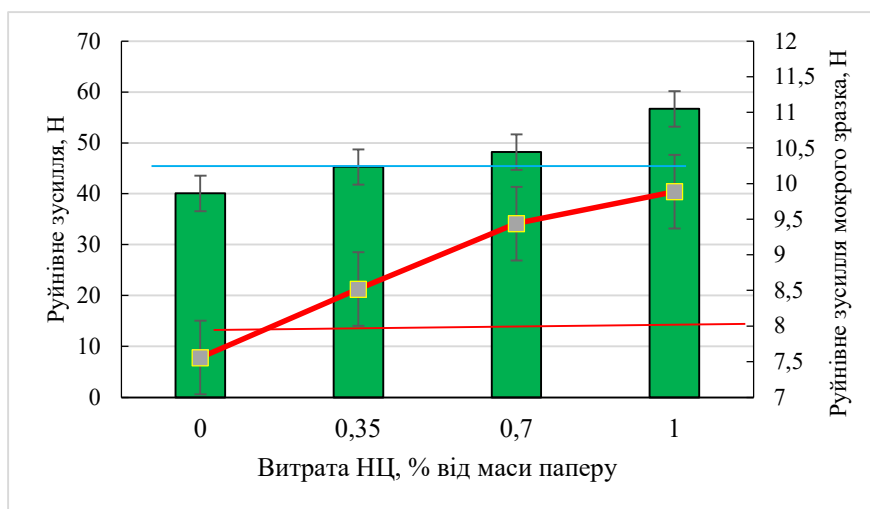


Рис. 4 – Залежність руйнівного зусилля паперу у сухому (■) і вологодому (—) стані від витрати НЦ за витрати АКД 0,35 % від маси паперу (горизонтальні лінії – вимоги стандарту)

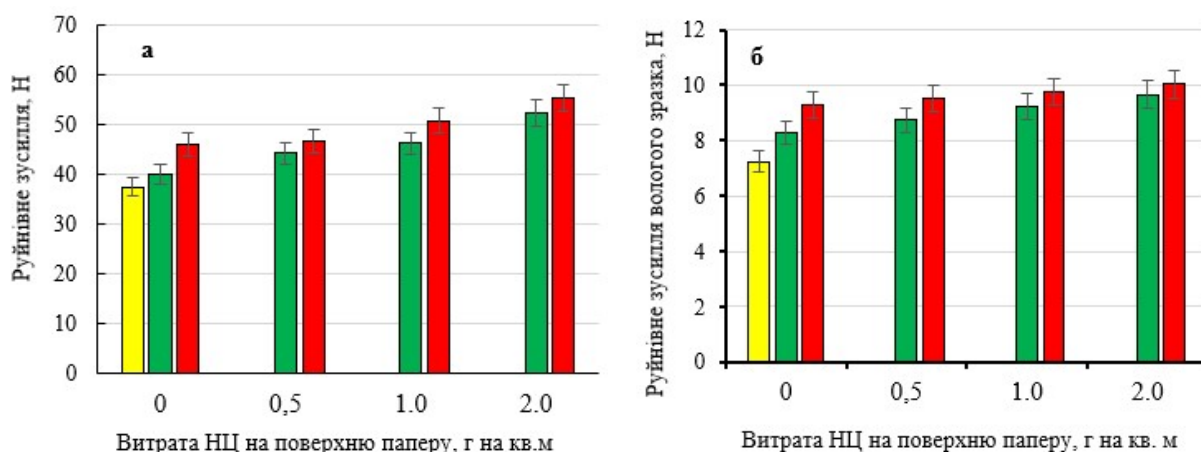


Рис. 5 – Залежність руйнівного зусилля сухих (а) і мокрих (б) зразків паперу від витрати НЦ на його поверхню для відливок без ХДР (■) та відливок за витрати АКД (■) або НЦ (■) 0,7% від їх маси

Аналіз отриманих даних за показником руйнівне зусилля сухих і вологих зразків паперу-основи для шпалер (рис. 4) 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. При цьому спостерігається зростання значень 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. 5 і 6, 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.

У даних табл. 2 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 НЦ 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.

Висновки

1. Термохімічна обробка стебел очерету в дві стадії з лужною екстракцією та органосольвентним варінням дозволяє екологічно більш безпечним способом отримати целюлозу з мінімальним залишковим вмістом лігніну та мінеральних речовин, що підтверджує ресурсоефективність даного процесу за рахунок збереження більш дорогої деревини і свідчить про придатність очеретяної целюлози для подальшої хімічної обробки, зокрема для одержання з неї наноцелюлози.

2. В результаті процесу гідролізу органосольвентної целюлози екстраговано стабільну у часі суспензію НЦ із частинками діаметром 5–25 нм, з високими механічними властивостями: щільністю НЦ плівок до 1,52 г/см³, прозорістю до 81,6 %, міцністю на розрив до 65 МПа.

3. 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/м² на поверхню відливки за витрати 0,7 % АКД від їх маси), що відповідає економічному та екологічному складникам сталого розвитку.

Перспективи подальших досліджень. Перспективою подальших досліджень може бути використання наноцелюлози зі стебел очерету для виробництва інших масових видів паперу та картону.

Список використаної літератури

1. Satari B., Karimi K. Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization // *Resources, Conservation and Recycling*. 2018. 129. P. 153–167. doi:10.1016/j.resconrec.2017.10.032.
2. Heise K., Kontturi E., Allahverdiyeva Y., Tammelin T., Linder M. Nanocellulose: Recent Fundamental Advances and Emerging Biological and Biomimicking Applications // *Advanced Materials*. 2021. 33(3). P. 2004349. doi:10.1002/adma.202004349.
3. Phanthong P., Reubroycharoen P., Hao X., Xu G., Abudula A., Guan G. Nanocellulose: Extraction and application // *Carbon Resources Conversion*. 2018. 1(1). P. 32–43. doi:10.1016/j.crcon.2018.05.004.
4. Thakur V., Guleria A., Kumar S., Sharma S., Singh K. Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review // *Materials Advances*. 2021. 2(6). P. 1872–1895. doi:10.1039/D1MA00049G.
5. Qi Y., Guo Y., Liza A.A., Yang G., Sipponen M.H., Guo J., Li H. Nanocellulose: a review on preparation routes and applications in functional materials // *Cellulose*. 2023. 30(7). P. 4115–4147. doi:10.1007/s10570023-05169-w.

6. Klochko N.P., Barbash V.A., Klepikova K.S., Kopach V.R., Yashchenko O.V. Efficient biodegradable flexible hydrophobic thermoelectric material based on biomass-derived nanocellulose film and copper iodide thin nanostructured layer // *Solar Energy*. 2020. 212. P. 231–240.
7. Brodin F.W., Gregersen Q.W., Syverud K. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2014. 29(1). P. 156–166.
8. Hubbe M.A., Ferrer A., Tyagi P., Yin Y. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: review // *BioResources*. 2017. 12(1). P. 2143–2233.
9. Yu S., Sun J., Shi Y., Wang Q., Wu J., Liu J. Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products // *Environmental Science and Ecotechnology*. 2021. 5. P. 100077. doi:10.1016/j.ese.2020.100077.
10. ТУ У 21.1-00278735-061:2009. Папір для шпалер ФлізМал. Технічні умови.
11. Klemm D., Cranston E.D., Fischer D., Gama M., Kedzior S.A., Kralisch D., Kramer F., Kondo T., Lindström T., Nietzsche S. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state // *Materials Today*. 2018. 21(7). P. 720–748. doi:10.1016/j.mattod.2018.02.001.
12. El-Sayed E.S., El-Sakhawy M., El-Sakhawy M.M. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2020. 35(2). P. 215–230. doi: 10.1515/npprj-2019-0064.
13. Fahmy Y, Fahmy TY, Mobarak F, El-Sakhawy M, Fadl M. Agricultural Residues (Wastes) for Manufacture of Paper, Board, and Miscellaneous Products: Background Overview and Future Prospects // *Int. J. ChemTech Res*. 2017. 2(10). P. 424-448.
14. Cruz J., Fanguero R. Surface modification of natural fibers: a review // *Procedia Eng*. 2016. 155. P. 285-288. doi: 10.1016/j.proeng.2016.08.030.
15. Asaeda T., Rajapakse L., Manatunge J., Sahara N. The effect of summer harvesting of phragmites australis on growth characteristics and rhizome resource storage // *Hydrobiologia*. 2006. 553. P. 327–335. doi:10.1007/s10750-005-6.
16. Чопик В.И., Дудченко Л.Г., Краснова А.Н. Дикорастущие полезные растения Украины. К. Наукова думка, 1983. – 400 с.
17. Worku L.A., Bachheti A., Bachheti R.K., Rodrigues C.E., Chandel A.K. Agricultural Residues as Raw Materials for Pulp and Paper Production: Overview and Applications on Membrane Fabrication // *Membranes (Basel)*. 2023. 13(2). P. 228. doi: 10.3390/membranes13020228.
18. 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 // *Applied Nanoscience*. 2022. 12(4). P. 835–848. doi:10.1007/s13204-021-01749-z.
19. 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. 2. P. 90–96. doi:10.20535/kpissn.2021.2.236944.
20. Barbash V.A., Yashchenko O.V. Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials. In: *Novel Nanomaterials*, Editor Krishnamoorthy K. – London: IntechOpen, 2021. P. 61-83. doi:10.5772/intechopen.942721.
21. TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 2004.
22. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Yakymenko O.S., Zakharko R.M., Myshak V.D. Preparation of hemp nanocellulose and its application for production of paper for automatic food packaging // *Cellulose*. 2022. doi:10.1007/s10570-022-04773-6.
23. Smook G.A. *Handbook for Pulp & Paper Technologists* / Angus: Wilde Publications, 2003. – 425 p.
24. Isogai A. Development of completely dispersed cellulose nanofibers // *Proc Jpn Acad Ser B*. 2018. 94. P. 161–178. doi:10.2183/pjab.94.012.
25. Reising A.B., Moon R.J., Youngblood J.P. Effect of particle alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films // *J Sci Technol Forest Products Processes*. 2012. 2(6). P.32–41.
26. 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. doi:10.1007/s10570-014-0517-7.

Valerii Barbash, Olha Yakymenko, Hlib Berezovskyi, Olga Yaschenko

THE INFLUENCE OF REED NANOCELLULOSE ON THE QUALITY INDICATORS OF PAPER-BASIS FOR WALLPAPERS

Improving the production technology of products with improved quality indicators and with less impact on the environment remains an urgent scientific and practical problem of paper industry enterprises. This refers to the technology for the production of paper-bases for wallpaper using environmentally safe chemical additives, in particular nanocellulose (NC), which was obtained by acid hydrolysis from reed cellulose. The production of cellulose was carried out in two stages - extraction from reed stalks with a solution of alkali and an organosolvent method of cooking in a solution of peracetic acid. The obtained organosolvent cellulose contained the remains of lignin and mineral substances, which allows it to be used for the preparation of NC. As a result of the hydrolysis of organosolvent cellulose, a time-stable NC suspension was extracted, the properties of which were investigated by scanning electron microscopy (morphological changes in the structure of reed cellulose-containing materials), atomic force microscopy (determination of topographic characteristics of NC), analysis of electronic absorption spectra (transparency of NC films). It was established that reed NC films had nanoparticles with a cross-sectional size of 5-25 nm, density up to 1.52 g/cm³, transparency up to 81.6 %, tensile strength up to 65 MPa.

For the production of castings of paper-bases for wallpaper samples, sulfated pine bleached cellulose and polyester synthetic fiber were used, to the fibrous mass of which were added the following chemical additives: alkyl ketene dimer, reed NC, binder, and optical brightener. It has been shown that the use of nanocellulose at a rate of 0.35 % to 1.0 % of the paper mass leads to a significant improvement in the physical and mechanical quality indicators of the paper base for wallpaper. It was established that the replacement of 50 % of the synthetic chemical auxiliary substance alkyl ketene dimer with nanocellulose or additional application of nanocellulose at a rate of 0.5 g/m² on the surface of the casting with 0.7 % alkyl ketene dimer allows to obtain paper that meets the requirements of the standard. The obtained results indicate the prospects of using reed nanocellulose for the production of other mass types of paper and cardboard.

Key words: reed stalks, nanocellulose, paper-bases for wallpaper, paper quality indicators, environmental friendliness, resource efficiency

References

1. Satari, B., Karimi, K. (2018), "Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization", *Resources, Conservation and Recycling*, no 129, pp. 153–167. doi:10.1016/j.resconrec.2017.10.032.
2. Heise, K., Kontturi, E., Allahverdiyeva, Y., Tammelin, T., Linder, M. (2021), "Nanocellulose: Recent Fundamental Advances and Emerging Biological and Biomimicking Applications", *Advanced Materials*, no 33(3), pp. 2004349. doi:10.1002/adma.202004349.
3. Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G. (2018), "Nanocellulose: Extraction and application", *Carbon Resources Conversion*, no 1(1), pp. 32-43.
4. Thakur, V., Guleria A., Kumar, S., Sharma, S., Singh, K. (2021), "Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review", *Materials Advances*, no 2(6), pp. 1872–1895.
5. Qi, Y., Guo, Y., Liza, A.A., Yang, G., Sipponen, M.H., Guo, J., Li, H. (2023), "Nanocellulose: a review on preparation routes and applications in functional materials", *Cellulose*, no 30(7), pp. 4115–4147. doi:10.1007/s10570023-05169-w.
6. Klochko, N.P., Barbash, V.A., Klepikova, K.S., Kopach, V.R., Yashchenko, O.V. (2020), "Efficient biodegradable flexible hydrophobic thermoelectric material based on biomass-derived nanocellulose film and copper iodide thin nanostructured layer", *Solar Energy*, no 212, pp. 231–240.
7. Brodin, F.W., Gregersen, Q.W., Syverud, K. (2014), "Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review", *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, no 29(1), pp. 156-166.
8. Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y. (2017), "Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: review", *BioResources*, no 12(1), pp. 2143-2233.

9. Yu, S., Sun, J., Shi, Y., Wang, Q., Wu, J., Liu, J. (2021), “Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products”, *Environmental Science and Ecotechnology*, no 5, pp. 100077. doi:10.1016/j.ese.2020.100077.
10. TU U 21.1-00278735-061:2009. Paper for wallpaper FlizMal. Specifications.
11. Klemm, D., Cranston, E.D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S.A., Kralisch, D., Kramer, F., Kondo, T., Lindström, T., Nietzsche, S. (2018), “Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today’s state”, *Materials Today*, no 21(7), pp. 720–748. doi:10.1016/j.mattod.2018.02.001.
12. El-Sayed, E.S., El-Sakhawy, M., El-Sakhawy, M.M. (2020), “Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry”, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, no 35(2), pp. 215–230. doi: 10.1515/npprj-2019-0064.
13. Fahmy, Y., Fahmy, TY, Mobarak, F, El-Sakhawy, M, Fadl, M. (2017), “Agricultural Residues (Wastes) for Manufacture of Paper, Board, and Miscellaneous Products: Background Overview and Future Prospects”, *Int. J. ChemTech Res*, no 2(10), pp. 424-448.
14. Cruz, J., Fangueiro, R. (2016), “Surface modification of natural fibers: a review”, *Procedia Eng*, no 155, pp. 285-288. doi:10.1016/j.proeng.2016.08.030
15. Asaeda, T., Rajapakse, L., Manatunge, J., Sahara, N. (2006), “The effect of summer harvesting of phragmites australis on growth characteristics and rhizome resource storage”, *Hydrobiologia*, no 553, pp. 327–335.
16. Chopyk, V. I., Dudchenko, L. G., Krasnova, A. N. (1983), “Wild and useful plants of Ukraine”, K, Naukova dumka. - 400 p.
17. Worku, L.A., Bachheti, A., Bachheti, R.K., Rodrigues, C.E., Chandel, A.K. (2023), “Agricultural Residues as Raw Materials for Pulp and Paper Production: Overview and Applications on Membrane Fabrication”, *Membranes (Basel)*, no 13(2), pp. 228. doi: 10.3390/membranes13020228.
18. Barbash, V.A., Yashchenko, O.V., Gondovska, A.S., Deykun, I.M. (2022), “Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks”, *Applied Nanoscience*, no 12(4), pp. 835–848. DOI: 10.1007/s13204-021-01749-z.
19. Barbash, V.A., Yashchenko, O.V., Gondovska, A.S., Yakymenko, O.S. (2021), “Nanocellulose from reed stalks to improve the properties of paper for packaging food products”, *KPI Science News*, no 2, pp. 90-96.
20. Barbash, V.A., Yashchenko, O.V. (2021), “Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials”, In: *Novel Nanomaterials*, Editor Krishnamoorthy K., London: IntechOpen,. P. 61-83. DOI:10.5772/intechopen.942721.
21. TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 2004.
22. Barbash, V.A., Yashchenko, O.V., Yakymenko, O.S., Zakharko, R.M., Myshak, V.D. (2022), “Preparation of hemp nanocellulose and its application for production of paper for automatic food packaging”, *Cellulose*, doi:10.1007/s10570-022-04773-6.
23. Smook, G.A. (2003), “Handbook for Pulp & Paper Technologists”, Angus, Wilde Publications. - 425 p.
24. Isogai, A. (2018), “Development of completely dispersed cellulose nanofibers”, *Proc Jpn Acad Ser B*, no 94, pp. 161–178. doi:10.2183/pjab.94.012.
25. Reising, A.B., Moon, R.J., Youngblood, J.P. (2012), “Effect of particle alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films”, *J Sci Technol Forest Products Processes*, no 2(6), pp. 32–41.
26. Rhim, J.W., Reddy, J.P., Luo, X. (2014), “Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films”, *Cellulose*. doi:10.1007/s10570-014-0517-7.