

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036567**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.11.24**

(51) Int. Cl. **D21D 1/02 (2006.01)**  
**D21D 1/20 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201891226**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.12.05**

---

(54) **СПОСОБ СОКРАЩЕНИЯ ОБЩЕГО ПОТРЕБЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ПРИ  
ПРОИЗВОДСТВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

---

(31) **15198088.5**

(56) **WO-A1-2014184438**  
**WO-A1-2008027096**  
**WO-A1-2014009517**

(32) **2015.12.04**

(33) **EP**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2016/079775**

(87) **WO 2017/093568 2017.06.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**САПФИ НИДЕРЛАНДС СЕРВИСЗ**  
**Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Момин Саши (GB), Янсен Адрианус**  
**Йоханнес Эрнст (NL)**

(74) Представитель:  
**Осипов К.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев**  
**А.С., Хмара М.В., Дощечкина В.В.,**  
**Новоселова С.В., Липатова И.И. (RU)**

---

(57) Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, включающий промежуточную стадию, снижающую общее потребление электроэнергии по меньшей мере на 50%, по сравнению со способом, в котором отсутствует указанная промежуточная стадия.

---

**036567**

**B1**

**036567**  
**B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсий наноцеллюлозы, а также к устройству для осуществления указанного способа.

#### Предшествующий уровень техники

В публикации WO 2014/009517 A1 раскрыт способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве наноцеллюлозы, при котором исходный целлюлозный материал, подлежащий обработке, подвергают набуханию в растворе морфолина или пиперидина, способствующем набуханию, после чего обрабатывают его в условиях высокого усилия сдвига или высокого давления в гомогенизаторе, таком как, например, микрофлюидайзер. Набухание исходного целлюлозного материала позволяет сократить количество электроэнергии, необходимой на обработку исходного целлюлозного материала до наноцеллюлозы в гомогенизаторе. Хотя данный способ позволил значительно снизить общее потребление электроэнергии при производстве наноцеллюлозы, тем не менее остается желательным еще больше сократить потребление электроэнергии при производстве наноцеллюлозы.

В публикации WO 2012/089930 A1 раскрыты способ и устройство для производства наноцеллюлозы, при котором либо механическую целлюлозу, либо химическую целлюлозу непрерывно вводят при низкой концентрации в конический рафинер с рафинирующим зазором в форме кольца меньшим чем 0,1 мм, и продвигают пульпу через последовательные, но различающиеся зоны осветления рафинера. Такая целлюлоза может быть или не быть предварительно химически обработана введением функциональных групп, отличных от тех, которые присутствуют в исходной целлюлозе, таких как карбоксиметил, альдегид, карбоксил (окислением с помощью TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил)) или четвертичные аминогруппы.

В публикации WO 2012/072874 A1 раскрыты способ и система для производства наноцеллюлозы, в котором целлюлозу при низкой концентрации рафинируют в первом рафинере, затем проводят скрининг и преципитацию, и после этого рафинируют во втором рафинере с шероховатой поверхностью при низкой концентрации. Заявитель утверждает, что данный способ позволяет сократить затраты электроэнергии на 1/3 по сравнению со способами предшествующего уровня техники. Рафинеры могут представлять собой конические или дисковые рафинеры, а целлюлоза может быть предварительно химически обработана введением катионных или карбоксиметильных групп в целлюлозу для сокращения потребления электроэнергии рафинерами и, таким образом, для снижения общих затрат электроэнергии при производстве наноцеллюлозы.

В патентной публикации США 6214163 B1 раскрыт способ производства супермикрофибриллированной целлюлозы, при котором предварительно раскатанную целлюлозу пропускают через перетирающее устройство, например "Supergrinder" Masuko, с получением микрофибриллированной целлюлозы, и эту микрофибриллированную целлюлозу затем пропускают через гомогенизатор высокого давления, такой как "Nanomizer", при низкой концентрации с получением суспензии волокон целлюлозы со средней длиной волокна от 0,05 до 0,1 мм.

В публикации WO 2012/175806 A1 раскрыты способ и устройство для производства наноцеллюлозы, в котором механическую или химическую целлюлозу вводят низкой концентрации в дисковый рафинер, оснащенный двумя расположенными с противоположных сторон дисками, с шероховатостью поверхности менее чем 3 мкм, образующими узкий рафинирующий зазор. Такой узкий рафинирующий зазор и шероховатость дисков приводят к более энергетически эффективному производству наноцеллюлозы по сравнению со способом, при котором используемый рафинер представляет собой рафинер Masuko, и окисление целлюлозы с помощью TEMPO обуславливает еще более эффективное производство наноцеллюлозы (т.е. более высокая вязкость на заданное количество электроэнергии, потребленное рафинером).

#### Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ, позволяющий сократить общее потребление электроэнергии при производстве дисперсий наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала за счет добавления промежуточной стадии обработки, которая делает гомогенизацию целлюлозного материала более эффективной.

Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по настоящему изобретению предлагает процедуру, которая включает в указанном порядке: (i) стадию набухания исходного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, до достижения заранее определенной степени набухания с образованием дисперсии набухшего целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию; (ii) промежуточную стадию, состоящую из стадии измельчения дисперсии набухшего целлюлозного материала за счет низкого или среднего усилия сдвига с образованием дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, с заранее определенной степенью измельчения; и (iii) стадию гомогенизации дисперсии измельченного целлюлозного материала в условиях высокого усилия сдвига или высокого давления с образованием дисперсии наноцеллюлозы.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, при кото-

ром раствор, способствующий набуханию, представляет собой водный раствор морфолина, пиперидина или их смеси, предпочтительно включающий от 60 до 99 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси, более предпочтительно от 70 до 95 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси, наиболее предпочтительно от 73 до 83 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, при котором измельчение дисперсии набухшего целлюлозного материала за счет низкого или среднего усилия сдвига с образованием дисперсии измельченного целлюлозного материала проводят на дробильной установке или рафинере, предпочтительно в рафинере, более предпочтительно в коническом или двухдисковом рафинере.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, дополнительно включающий после стадии (ii) и перед стадией (iii) стадию (iia) добавления некоторого количества раствора, способствующего набуханию, выбранного таким образом, чтобы получить дисперсию измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, с концентрацией в 2-25 раз или предпочтительно в 2-10 раз ниже по сравнению с концентрацией дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, на стадии (ii). В идеале концентрация такого разбавленного измельченного материала находится в интервале от 0,5 до 2,5%.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, при котором перед стадией гомогенизации раствор дисперсии измельченного целлюлозного материала, способствующий набуханию, заменяют на воду, чтобы образовалась дисперсия измельченного целлюлозного материала в воде, и при котором дисперсия наноцеллюлозы, образованная на стадии гомогенизации полученной дисперсии измельченного целлюлозного материала в воде, присутствует в форме гидрогеля наноцеллюлозы.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, при котором перед стадией гомогенизации раствор, способствующий набуханию дисперсии измельченного целлюлозного материала, заменяют на органический растворитель, чтобы образовалась дисперсия измельченного целлюлозного материала в указанном органическом растворителе, и при котором дисперсия наноцеллюлозы, образованная на стадии гомогенизации полученной дисперсии измельченного целлюлозного материала в воде, присутствует в форме органогеля наноцеллюлозы, при условии, что органический растворитель выбран таким образом, что он не вызывает набухание или растворение целлюлозы в стандартных условиях. В предпочтительном воплощении органический растворитель представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-спирт, предпочтительно одноатомный спирт, например линейный или разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкиловый спирт или C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> циклоалкиловый спирт; многоатомный спирт, такой как C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-диоли или триолы (этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин).

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, при котором указанное низкое или среднее усилие сдвига для образования дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, составляет не более чем  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ , или от  $10^5$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ , или от  $10^6$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$  и/или высокое усилие сдвига с образованием дисперсии наноцеллюлозы составляет более чем  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ , или от более чем  $7,5 \times 10^6$  до  $1,5 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ , а указанное высокое давление составляет не менее чем 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) или от не менее чем 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) до 65000 фунтов/кв. дюйм (448,16 мПа).

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает дисперсию наноцеллюлозы, полученную указанным выше способом, в которой по меньшей мере 70% целлюлозных волокон в дисперсии наноцеллюлозы имеют длину волокна не более чем 1,20 мм и/или среднюю толщину волокна 5-30 нм и наиболее предпочтительно в диапазоне 5-20 нм.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает гидрогель, полученный указанным выше способом, в котором по меньшей мере 70% целлюлозных волокон дисперсии наноцеллюлозы имеют длину волокон не более чем 1,20 мм и/или среднюю толщину волокон 5-30 нм и наиболее предпочтительно в диапазоне 5-20 нм.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает органогель, полученный указанным выше способом, в котором по меньшей мере 70% целлюлозных волокон дисперсии наноцеллюлозы имеют длину волокон не более чем 1,20 мм и/или среднюю толщину волокон 5-30 нм и наиболее предпочтительно в диапазоне 5-20 нм.

Дополнительные воплощения настоящего изобретения изложены в приложенной формуле изобретения.

#### **Краткое описание фигур**

Предпочтительные воплощения настоящего изобретения описаны далее со ссылкой на иллюстра-

ции, которые приведены с целью наглядного представления предпочтительных воплощений настоящего изобретения, но не с целью его ограничения. На иллюстрациях

на фиг. 1 представлены сравнительные данные "кривой дробления" (степень помола в Шоппер-Риглера (ШР) против Удельной Энергии Рафинирования (УЭР) для рафинирования жесткодревесинной сульфитной целлюлозы (100% бук) в воде и 78 мас.% водном морфолине (последнее представляет собой промежуточную стадию измельчения по настоящему изобретению);

на фиг. 2 показана схема процесса, в котором стадии (i), (ii) и (iii) соответствуют стадии набухания, стадии измельчения и стадии гомогенизации соответственно. На стадии набухания используют миксер (2a), на стадии измельчения используют рафинер (2b), а стадию гомогенизации проводят в микрофлюидайзере (2c);

на фиг. 3 показаны изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (3a, 3b, 3c, 3d) отдельных волокон наноцеллюлозы в гидрогеле, полученном способом по настоящему изобретению при различных увеличениях ( $\times 400$ ,  $\times 500$ ,  $\times 25000$ ,  $\times 45000$ ).

#### **Описание предпочтительных воплощений**

В контексте настоящего изобретения выражение "общее потребление электроэнергии при производстве дисперсий наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала" означает энергию, которая требуется для работы аппаратов, необходимых для производства наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, в большинстве случаев рафинера и/или микрофлюидайзера.

В контексте настоящего изобретения используемый термин "наноцеллюлоза" охватывает (равнозначно используемый) термин "нанофибриллированная целлюлоза", или "НФЦ", и обозначает частицы целлюлозы, которые характеризуются удлиненной формой, с соотношением длины и ширины более 1, и средней длиной в диапазоне 15-1200 нм, предпочтительно в диапазоне 50-1000 нм, более предпочтительно 70-800 нм. Средняя толщина находится предпочтительно в диапазоне 3-200 нм, предпочтительно в диапазоне 5-100 нм, более предпочтительно в диапазоне 5-30 нм и наиболее предпочтительно в диапазоне 5-20 нм. Наноцеллюлоза может быть химически дериватизированной, или не быть химически дериватизированной, или быть нативной, и предпочтительно в целях настоящего изобретения наноцеллюлоза представляет собой нативную наноцеллюлозу.

В контексте настоящего изобретения термин "нативная наноцеллюлоза" обозначает наноцеллюлозу, которая не была подвергнута химической дериватизации и которая включает или состоит из, по существу, химически интактных доменов алломорфа I целлюлозы.

В контексте настоящего изобретения термин "концентрация" обозначает содержание сухого целлюлозного материала по весу в жидкой массе или дисперсии, рассчитанное по суммарному весу жидкой массы или дисперсии.

В контексте настоящего изобретения используемый в описании термин "исходный целлюлозный материал" включает, без ограничения, следующие типы: микрокристаллическая целлюлоза, микробиальная целлюлоза, целлюлоза, полученная из морских или других беспозвоночных, древесная пульпа, очищенная целлюлоза (для химического производства), нативная биомасса (в форме волокон, стеблей или выжимки растений) и целлюлозные искусственные волокна, например шинный корд и другие источники целлюлозы II, такие как мерсеризованная целлюлоза. Исходный целлюлозный материал может подвергаться или не подвергаться химической дериватизации, например карбоксиметилированием, карбоксилированием, окислением, сульфированием или этерификацией.

Исходный целлюлозный материал, пригодный для применения в способе по настоящему изобретению, представляет собой предпочтительно древесную пульпу, такую как, например, целлюлоза для химического производства или макулатурная масса. Другие виды исходного целлюлозного материала можно выбирать из микрокристаллической целлюлозы, такой как, например, Avicel PH-101 компании FMC Corporation, а также из текстильных или технических текстильных волокон, например, поставляемых компанией Cordenka GmbH под торговым названием Cordenka 700 (Super 3), и их можно использовать в качестве исходного источника исходного целлюлозного материала. Источником древесной пульпы может служить древесная масса, волокна повторно используемой или вторичной древесной пульпы, отбеленные и неотбеленные древесные волокна. Можно применять древесину как мягких, так и твердых пород. Кроме того, в качестве источника исходного целлюлозного материала можно применять подходящий материал биомассы, например багассу и бамбук.

На стадии набухания исходного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, исходный целлюлозный материал предпочтительно смешивают до заранее определенной концентрации с раствором, способствующим набуханию. Количество исходного целлюлозного материала и раствора, способствующего набуханию, можно в принципе свободно подбирать, но предпочтительно доводить концентрацию смеси исходного целлюлозного материала и раствора, способствующего набуханию, таким образом, чтобы полученный набухший материал целлюлозы имел концентрацию, подходящую для эффективной обработки в измельчительной установке. В общем случае доступные в продаже установки для измельчения можно запускать при концентрации от 2 до 15% или от 2 до 10%. Например, если установка для измельчения представляет собой рафинер, было обнаружено, что в этом случае подходит концентрация между 2 и 6%. Специалисту в данной области техники известно, каким образом следует дово-

дить количество раствора, способствующего набуханию, и исходного целлюлозного материала таким образом, чтобы достичь желаемой целевой концентрации набухшего целлюлозного материала.

Термин "раствор, способствующий набуханию" обозначает водный раствор агента, способствующего набуханию, чистый агент, способствующий набуханию, или раствор агента, способствующего набуханию в органическом растворителе.

Термин "агент, способствующий набуханию" определяется как химическое соединение или композиция из таковых, которое либо способно разрывать внутрикристаллические связи, либо способно разрывать как межкристаллические, так и частично (т.е. не полностью) внутрикристаллические связи, обычно присутствующие в исходном целлюлозном материале.

Агенты, способствующие набуханию, которые разрывают только межкристаллические связи (и, самое большее, лишь в минимальной степени влияют на внутрикристаллическую структуру), будут приводить только к набуханию независимо от используемых условий реакции. Такие агенты, способствующие набуханию, никогда не приведут к полной сольватации (которая представляет собой результат существенного или полного разрыва внутрикристаллических связей) исходного целлюлозного материала. Степень набухания зависит от условий взаимодействия.

Агенты, способствующие набуханию, способные разрывать как внутрикристаллические связи, так и межкристаллические связи, могут приводить как к набуханию (чаще всего частичный, но не полный разрыв межкристаллических связей), так и сольватации (полный разрыв межкристаллических связей) в зависимости от условий реакции. Таким образом, выбор условий реакции определяет, будет ли достигнуто набухание или сольватация. По настоящему изобретению, если используют такой агент, способствующий набуханию, который потенциально способен полностью разорвать все внутрикристаллические связи, подходящие условия реакции, например концентрацию, температуру, время реакции, следует подбирать так, чтобы достичь только набухания (т.е. либо получить разрыв только внутрикристаллических связей или получить разрыв внутрикристаллических связей и лишь частичный (но не полный) разрыв межкристаллических связей), но избежать полной сольватации. Полный разрыв межкристаллических связей нежелателен, и его следует избегать в целях настоящего изобретения.

Подходящий агент, способствующий набуханию, может представлять собой органический или неорганический агент, способствующий набуханию, или их смесь (в чистой форме или в виде их раствора). Подразумевается, что агент, способствующий набуханию, может представлять собой твердое вещество или жидкость. Твердый агент, способствующий набуханию, можно растворять или суспендировать в одном или более подходящих растворителях, таких как вода или органический растворитель, а жидкий агент, способствующий набуханию, можно применять в чистой форме или дополнительно разбавлять одним или более подходящих растворителей, таких как вода или органический растворитель, с образованием раствора, способствующего набуханию.

Типичный неорганический агент, способствующий набуханию, включает неорганические основания, например неорганический галид, который представляет собой неорганический галид металла, или неорганический галид псевдометалла, или неорганический гидроксид.

Типичный органический агент, способствующий набуханию, может включать любые органический агенты, способствующие набуханию, известные в данной области техники; см., например, перечисленные в литературе: *The Polymer Handbook* 3<sup>rd</sup> edition, 1989 (под издательством J Wiley & Sons, под редакцией J Brandrup & EH Immergut), более конкретно в разделе "Properties of Cellulose Materials", в частности в разделе "Solvents for Cellulose".

Подходящие агенты, способствующие набуханию, для применения по настоящему изобретению включают, без ограничения: (i) агенты, способствующие набуханию, представляющие собой нерастворители целлюлозы, которые только лишь вызывают разбухание межкристаллических участков, такие как морфолин, пиперидин и т.п., и (ii) агенты, способствующие набуханию, которые могут вызывать набухание как межкристаллических, так и частично (но не полностью) внутрикристаллических участков. Некоторые из этих указанных последними агентами, способствующих набуханию, могут в особых условиях реакции также действовать как растворители целлюлозы (что не желательно в целях настоящего изобретения). Подходящие агенты, способствующие набуханию, которые способны вызывать набухание как межкристаллических, так и частично (но не полностью) внутрикристаллических участков исходного целлюлозного материала, могут представлять собой оксиды щелочных металлов, гидроксиды щелочных металлов (например, гидроксид калия, гидроксид лития), оксиды щелочноземельных металлов, гидроксиды щелочноземельных металлов, силикаты щелочных металлов, алюминаты щелочных металлов, карбонаты щелочных металлов, тиоцианаты щелочных металлов, тиоцианаты щелочноземельных металлов, галиды щелочных металлов (например, хлориды, фториды, бромиды), амины, включая алифатические углеводородные амины, предпочтительно низшие алифатические амины (например, триметиламин, триэтиламин), медь-этилендиаминовый комплекс, аммиак, гидроксид аммония; гидроксид тетраметиламмония; гидроксид триметилбензиламмония; хлорид лития; четвертичные аммониевые оксиды (например, N-метилморфолин-N-оксид), ионные жидкости (например, 1-этил-3-метилимидазолиум ацетат), мочевины и их смеси, цинк-аммониевый комплекс, хлорид цинка, медно-аммиачный комплекс, аммиачно-серебряный комплекс, гидроксид стронция, гидроксид бария и т.п. или их смеси.

Подходящие смеси агентов, способствующих набуханию, включают смесь органического агента, способствующего набуханию, и неорганического галида металла или галида псевдометалла, например смесь тиоцианата натрия и этилендиамина.

Из множества агентов, способствующих набуханию, для применения по настоящему изобретению исключены любые кислотные галиды, например хлороводородная кислота, и стандартные минеральные кислоты, например серная, фосфорная и азотная кислоты.

В предпочтительном воплощении агент, способствующий набуханию, представляет собой водный раствор морфолина, пиперидина или их смеси, включающий от 60 до 99 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси, или от 70 до 95 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси, более предпочтительно от 73 до 83 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси.

Еще в одном воплощении жидкий органический агент, способствующий набуханию, представляет собой N-метилморфолин-N-оксид. Предпочтительно N-метилморфолин-N-оксид используют при концентрации выше чем 50%, предпочтительно выше чем 70%, но менее чем 81%, при температуре выше чем 80°C, предпочтительно выше чем 85°C, наиболее предпочтительными условиями для N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) являются: концентрация 78 мас.% и 85°C. Свыше этих условий (82 мас.% и 85°C) он ведет себя как растворитель для исходного целлюлозного материала.

Специалисту в данной области техники будет понятно, что подходящие условия реакции, такие как концентрация агента, способствующего набуханию, зависят от выбранного агента, способствующего набуханию, и его силы в качестве агента, способствующего набуханию, целлюлозы. В частности, при использовании агента, способствующего набуханию, который представляет собой также признанный растворитель целлюлозы, необходимо применять его при концентрации ниже его растворяющей концентрации и/или температуры (которые известны в данной области техники; см., например: The Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> edition, 1989 (под издательством J Wiley & Sons, под редакцией J Brandrup & EH Immergut, более конкретно в разделе "Properties of Cellulose Materials", в частности в разделе "Solvents for Cellulose"), таким образом, чтобы он действовал как агент, способствующий набуханию целлюлозы, т.е. не доводя до стадии полного разрыва всех межкристаллических связей в исходном целлюлозном материале и, в итоге, его растворения.

Сольватацию предпочтительно следует избегать, поскольку полный разрыв межкристаллических связей приведет к разрушению кристаллической структуры доменов наноцеллюлозы в частицах исходного целлюлозного материала.

Степень набухания можно определять различными путями. В контексте настоящего изобретения было обнаружено, что степень набухания удобно определять, выражая ее через кажущееся увеличение фазового объема фракции исходного целлюлозного материала в системе, по отношению к фазовому объему фракции этого же исходного целлюлозного материала, суспендированного в воде - где целлюлоза присутствует в порошкообразной форме, поддающейся обработке с помощью предполагаемой механической технологии.

С целью количественной оценки эффективности конкретного агента, способствующего набуханию, или раствора, способствующего набуханию (т.е. степени набухания), исходный целлюлозный материал в форме порошка (1,0 г) можно взвешивать в стеклянном сцинтилляционном флаконе на 20 мл, а интересующий жидкий агент, способствующий набуханию, или раствор, способствующий набуханию, (9,0 мл) добавляют с помощью микродозатора. Эту систему затем перемешивают встряхиванием вручную для диспергирования исходного целлюлозного материала в диспергирующей фазе агента, способствующего набуханию, или раствора, способствующего набуханию, и оставляют для уравнивания на 24 ч при 20°C.

Ожидается, что исходный целлюлозный материал не переходит в истинный раствор молекулярно-диспергированных цепей - скорее, абсорбирует часть диспергирующей фазы, что происходит за счет разрыва межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Кажущийся фазовый объем фракции полученных набухших частиц целлюлозы (и связанной интерстициальной жидкости) затем оценивают визуально/микроскопией с помощью линейки с делениями 1 мм, при этом высоту верхней (жидкость супернатанта,  $h_{Upper}$ ) и нижней (набухшие частицы целлюлозы,  $h_{Lower}$ ) фаз оценивают до ближайших 0,01 мм. Применение сцинтилляционного флакона цилиндрической формы (постоянное соотношение диаметра/площади поперечного сечения) позволяет удобно и просто оценивать фазовый объем фракций целлюлозы,  $v_{Cell}$ , за счет измерения высоты фаз ( $v_{Cell} \approx h_{Lower} / (h_{Upper} + h_{Lower})$ ). Затем определяют индекс кажущегося набухания,  $S$ , по соотношению объема фракций раствора, способствующего набуханию, относительно деионизированной воды ( $S = v_{Cell}(\text{раствор, способствующий набуханию}) / v_{Cell}(\text{вода})$ ).

Как вариант, степень набухания можно определять после инкубации при температуре выше комнатной в зависимости от интересующего раствора, способствующего набуханию. В каждом случае можно изготавливать идентичный стандартный образец с использованием деионизированной воды вместо раствора, способствующего набуханию.

В целях сокращения общего потребления электроэнергии при производстве наноцеллюлозы можно выбирать раствор, способствующий набуханию, который характеризуется индексом набухания,  $S$ , определенным выше, в интервале между 1 и 10, при этом наиболее предпочтительны значения между 1,5 и 3.

Стадию набухания исходного целлюлозного материала в ячейке с раствором, способствующим набуханию, до заранее определенной степени набухания проводят таким образом, чтобы получить дисперсию набухшего целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, можно проводить в подходящем сосуде, таком как, например, сосуд с контролируемой температурой, оборудованный перемешивающим устройством, таким как, например, импеллер.

Заранее определенную степень набухания достигают путем объединения, предпочтительно постепенного объединения, раствора, способствующего набуханию, с исходным целлюлозным материалом в подходящем сосуде при постоянном или периодическом перемешивании для измельчения агрегатов и образования дисперсии исходного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию.

Время, необходимое для образования таким путем дисперсии исходного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, для достижения заранее определенной степени набухания и образования дисперсии набухшего целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, зависит от конкретного исходного раствора, способствующего набуханию, а также температуры и интенсивности перемешивания, при которых обрабатывают дисперсию исходного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию. В общем случае оптимальная степень набухания достигнута, когда уже нельзя достичь дополнительного набухания за счет удлинения процесса набухания, что легко можно оценить путем единственного эксперимента в каждом случае. В тех случаях, когда раствор, способствующий набуханию, представляет собой водный раствор, включающий от 60 до 99 вес.% морфолина, а исходный целлюлозный материал представляет собой микрокристаллическую целлюлозу, количество времени, необходимое для достижения оптимального набухания, находится в интервале между 10 и 20 мин при 25°C с применением роторно-статорного смесителя, работающего при 10000 об/мин. С другой стороны, при применении химического растворения пульпы без перемешивания при 25°C требуется два часа набухания в водном растворе, включающем от 60 до 99 вес.% морфолина.

После стадии набухания исходного целлюлозного материала предложенный способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы включает промежуточную стадию, состоящую из стадии измельчения дисперсии набухшего целлюлозного материала за счет низкого или среднего усилия сдвига, с образованием дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, с заранее определенной степенью измельчения. Прилагаемое низкое или среднее усилие сдвига соответствует усилию сдвига предпочтительно не более чем  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ , или от  $10^5$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ , или от  $10^6$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  и предпочтительно от  $4,0 \times 10^6$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ , и более предпочтительно от  $6,5 \times 10^6$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Как вариант, можно также применять усилие сдвига от  $4,0 \times 10^6$  до  $6,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Заранее определенную степень измельчения можно выражать, например, числом градусов Шоппер-Риглера (°ШР). В одном воплощении степень измельчения, которая подходит для процесса согласно способу по настоящему изобретению, может соответствовать числу градусов ШР свыше 75, или от 75 до 95, или от 75 до 90 при его определении по ISO 5267/1.

Дисперсию набухшего целлюлозного материала можно использовать в том виде, как она была получена, равно как при необходимости ее можно предпочтительно доводить до концентрации не более чем 10% или от 0,1 до 10%, более предпочтительно до концентрации от 2 до 6% и наиболее предпочтительно до концентрации от 3 до 5,5% в целях повышения энергоэффективности установки для измельчения. Доведение концентрации дисперсии набухшего вещества можно проводить либо выпариванием части раствора, способствующего набуханию, в целях повышения концентрации, или разбавлением раствором для набухания в целях снижения концентрации.

Измельчение с применением низкого или среднего усилия сдвига можно осуществлять на подходящем аппарате для измельчения, который механически обрабатывает набухший материал целлюлозы за счет размола, растирания, дробления, диспергирования ультразвуком или другими способами для высвобождения нановолокон и/или нанокристаллов исходного целлюлозного материала. По существу, можно использовать любой тип мельницы или устройства, которые физически разделяют волокна. Такие мельницы хорошо известны в промышленности и включают, без ограничения, дробильные установки Valley, однодисковые рафинеры, двухдисковые рафинеры, конические рафинеры, включая рафинеры как с широким, так и с узким углом, цилиндрические рафинеры и другие подобные перемалывающие или растирающие устройства, исключая гомогенизаторы высокого давления или высокого усилия сдвига, такие как микрофлюидайзер, который обычно работает при высоком усилии сдвига (см., например: Smook, Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992; Hubbe et al., "Cellulose Nanocomposites: A Review," BioResources 3(3), 929-980 (2008)). Предпочтительно обработку за счет низкого или среднего усилия сдвига проводят в рафинере, например на коническом или двухдисковом рафинере. В случае если установка для измельчения представляет собой рафинер, то величина зазора между дисками рафинера зависит от окружной скорости и величины входного отверстия. Для рафинера с входным отверстием размером в диапазоне 0,01-0,3 мм и диаметром ротора 0,825 м усилие сдвига при работе при скорости ротации 1000-1500 об/мин находится в диапазоне между  $1,4 \times 10^5$  и  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

В рафинере первичные стенки целлюлозных волокон удаляются, и при этом открываются более

мелкие микроволокна целлюлозы. Данный процесс упрощается за счет предварительного набухания исходного целлюлозного материала, и это влияет на то, что требуется подвести меньше электроэнергии к рафинеру для достижения данной степени измельчения. Заявители обнаружили, что сокращение потребления электроэнергии, обусловленное комбинацией первичного набухания и затем применением низкого или среднего усилия сдвига перед гомогенизацией за счет высокого усилия сдвига или давления, находится в диапазоне 50-80% по сравнению с потреблением электроэнергии, необходимой для достижения той же степени измельчения при применении только комбинации набухания и гомогенизации в условиях высокого усилия сдвига или высокого давления.

Степень рафинирования можно измерять степенью измельчения полученной дисперсии измельченного целлюлозного материала и ее можно выражать в градусах Шоппер-Риглера (°ШР) или по канадскому стандарту. Подходящая степень измельчения соответствует величине °ШР свыше 75, или от 75 до 95, или от 75 до 90, если определять ее по ISO 5267/1.

Как только достигнута заранее определенная степень измельчения и доведена концентрация дисперсии измельченного целлюлозного материала, дисперсию измельченного целлюлозного материала либо гомогенизируют в том виде, как она есть в условиях высокого усилия сдвига или высокого давления с образованием дисперсии наноцеллюлозы, или же раствор, способствующий набуханию, дисперсии измельченного целлюлозного материала сначала заменяют на органический растворитель или воду с целью образования дисперсии измельченного целлюлозного материала в таком органическом растворителе или воде.

В случае если используют органический растворитель, такой органический растворитель выбирают таким образом, чтобы он не был способен вызывать набухание или растворение целлюлозы в стандартных условиях (25°C, 1 атм). Органический растворитель может представлять собой метанол, этанол, изопропиловый спирт или н-пропанол, любой позиционный изомер бутанола, пентанола или гексанола, циклогексанол или циклопентанол, этиленгликоль, пропан-1,2-диол, пропан-1,3-диол или глицерин.

Стадию гомогенизации дисперсии измельченного целлюлозного материала в условиях высокого усилия сдвига или высокого давления с образованием дисперсии наноцеллюлозы можно проводить с использованием стандартных технологий, известных в данной области техники, таких как высокое усилие сдвига, микрофлюидизация (например, Микрофлюидайзерный Процессор M110-EN с двумя последовательными камерами), гомогенизация высокого давления (например, гомогенизатор высокого давления NanoDeBee (BEE International Inc), гомогенизатор высокого давления/высокого усилия сдвига ConCor (Primary Dispersions Ltd)), контролируемая гидродинамическая кавитация (например, с помощью кавитационного устройства с контролируемым потоком Arisdyne Systems) и усилия с большим коэффициентом трения (например, коллоид/фрикционная мельница Super MassColloider (Masuko)) и их комбинация.

Гомогенизаторы высокого давления или высокого усилия сдвига основаны на генерации высокой механической нагрузки внутри дисперсии измельченного целлюлозного материала в целях достижения расщепления до целевой наноцеллюлозы. Этого достигают прокачиванием дисперсии измельченного целлюлозного материала через четко определенную микрофлюидную интерактивную камеру - по сути это ситуация, соответствующая напорному течению, описанная в области гидромеханики.

Термин "микрофлюидный" в контексте настоящего изобретения обозначает геометрию напорного потока или интерактивную камеру, в которой ширина, перпендикулярная направлению потока, составляет менее 500 мкм, предпочтительно между 400 и 50 мкм. Обычно применяемые конструкции интерактивной камеры включает резкое сужение (осесимметричные либо прямоугольные отверстия), Z-геометрию (резкий перегиб на пути потока) и Y-геометрию (поток делится и соединяется в виде сталкивающихся /разнонаправленных потоков). Считается, что каждая из вышеописанных конструкций интерактивной камеры создает комплексный поток, в котором кинематика такова, что сосуществуют совместно эффекты сдвига и растяжения (и поэтому невозможно определить отдельно величину скорости сдвига в комплексном потоке такого типа). Эта ситуация четко отличается от так называемого реометрического потока, в котором скорость сдвига, напряжение сдвига и граничные условия хорошо определены, что позволяет свойствам вещества, таким как вязкость и первый градиент нормальных напряжений, приписать величину, характеризующую данную жидкость. Кроме того, геометрия, включающая конвергенцию линии потока/ускорения жидкости (сужение, Z-геометрия) или генерацию точки застоя (Y-геометрия/разнонаправленные струи), характеризуется высокой компонентой растяжения или продольной компонентой внутри поля течения, что составляет основной вклад в эффективность механической фибрилляции и диспергирующего смешивания (но также еще более осложняет определение специфической скорости сдвига для данного способа).

Термин "высокое усилие сдвига" в контексте применения гомогенизатора с высоким усилием сдвига в рамках настоящего изобретения лучше всего разъясняется с помощью наглядного примера скорости сдвига в ассиметричном капилляре радиусом (R) 50 мкм (который можно считать частью, например, Z-геометрии, которая использована в микрофлюидайзере M110-EN). Наблюдали прохождение партии микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) (5,0 г; Avicel PH-101), диспергированной в смеси 80:20 об.% морфин:вода (500 мл), сквозь такую геометрию в течение 2 мин при рабочем давлении (P) 25000 фун-



тов/кв. дюйм (172,4 мПа). Это соответствует объемной скорости потока (Q) 4,16 мл/мин и, таким образом, скорости сдвига  $42,4 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  (при допущении, что поток равномерный и что не происходит сдвигового разжижения жидкости).

Скорость сдвига ( $\gamma'$ ) в капиллярном потоке (Пуазейля) удобно оценивать по следующему выражению:

$$\gamma' = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Учитывая, что поток, например, в микрофлюидизере M110-ЕН по своему характеру пульсирующий, истинная предельная величина скорости сдвига в этой части интерактивной геометрии может быть намного выше. Таким образом, в целях настоящего изобретения рабочий диапазон обрабатываемых устройств типа гомогенизатора высокого усилия сдвига составляет между  $8,5 \times 10^6$  и  $102 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  (определенный, как описано выше) и от 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) до 60000 фунтов/кв. дюйм (413,7 мПа), наиболее предпочтительно между  $34 \times 10^6$  и  $72 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  (определенный, как описано выше) и от 20000 фунтов/кв. дюйм (137,9 мПа) до 42500 фунтов/кв. дюйм (293 мПа).

В целом, высокое усилие сдвига, необходимое для образования дисперсии наноцеллюлозы из дисперсии измельченного целлюлозного материала составляет более чем  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  или от более чем  $7,5 \times 10^6$  до  $1,5 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ , а высокое давление составляет не менее чем 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) или от не менее чем 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) до 65000 фунтов/кв. дюйм (448,16 мПа).

Соединение трех стадий: набухания, измельчения и гомогенизации целлюлозного материала для получения наноцеллюлозы значительно сокращает общее потребление электроэнергии, в 2-3 раза, по сравнению со способом, при котором промежуточная стадия измельчения опущена. Иными словами, электроэнергия, которую затрачивают на промежуточную стадию измельчения, дает сокращение потребления электроэнергии на стадии гомогенизации, превышающее количество электроэнергии, затраченной на промежуточную стадию, эффективно снижая при этом общее потребление электроэнергии по настоящему способу.

Наноцеллюлоза, полученная способом по настоящему изобретению, выглядит как гель, в котором наноцеллюлоза присутствует в виде дисперсии в жидкости, которая может представлять собой в зависимости от способа воду, органический растворитель или раствор, способствующий набуханию.

В зависимости от предполагаемого применения дисперсию наноцеллюлозы можно дополнительно процессировать до порошкообразной формы или использовать ее в форме геля.

### Примеры

Пример 1. Получение дисперсии наноцеллюлозы из древесной пульпы гомогенизацией с высоким усилием сдвига в растворе, способствующем набуханию.

Сульфитную древесную пульпу (100%-ный буковый материал) в виде крупнодисперсного порошка (номинальный размер  $\sim 5$  мм) получали перемалыванием на ножевой мельнице кусков в том виде, как она поставляется, и суспендированием в растворе, способствующем набуханию (78 мас.% водный морфолин). Концентрацию этой дисперсии фиксировали при 1% твердого вещества, и эту систему перемешивали в течение 10 мин на лабораторном роторно-статорном смесителе (Ultra Turrax, IKA), что, как было обнаружено, представляет собой достаточный период времени для измельчения частиц пульпы, приводящего к визуально гомогенному внешнему виду.

Затем аликвоту 500 мл полученной таким образом дисперсии пульпы обрабатывали гомогенизацией с высоким усилием сдвига на микрофлюидизерном процессоре M-110-ЕН (IDEX Corp.), оснащенном керамическим вспомогательным процессирующим модулем на 200 мкм и 100 алмазными интерактивными камерами, расположенными последовательно. Рабочий перепад давления устанавливали при 25000 фунтов/кв. дюйм (172,4 мПа). Ранее было найдено, что такое рабочее давление наиболее эффективно в плане получения нановолокон целлюлозы надлежащего качества при минимальном числе прогонов обработки (средняя толщина волокна, реологические свойства, отсутствие остатков больших волокон пульпы). Способы характеристики качества нановолокон целлюлозы, полученных таким образом, вкратце приведены ниже.

Проводили анализ с помощью световой микроскопии, чтобы качественно оценить число более крупных остаточных фрагментов исходных волокон пульпы, загрязняющих продукт желаемого наномасштаба. Если коротко, небольшую аликвоту ( $\sim 2$  г) дисперсии нановолокон целлюлозы в растворе, способствующем набуханию, отбирали на нужной стадии способа и разводили добавлением деионизированной воды (8 г). К этой смеси добавляли раствор красителя Конго Красный (0,1% в воде, 1 капля) и образец хорошо перемешивали. Проводили цифровую съемку ( $\times 200$ ) на оптическом микроскопе Leitz DMRX, оснащенном видеокамерой. Делали качественную визуальную оценку наличия и количества остаточных волокон пульпы (как правило, размер  $\sim 20$  мкм, окрашенные темно-красным) и присваивали подходящую характеристику путем сравнения с набором стандартных изображений. Составляющие фибриллы желаемого продукта (нановолокна целлюлозы) слишком малы, чтобы их можно было разрешить световой микроскопией, и крупные хлопья этого вещества, как правило, присутствуют в виде протяженных участков, окрашенных бледно-розовым цветом.

Проводили сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) в диапазоне увеличений с помощью автоэлектронного сканирующего микроскопа Hitachi S-4800. Образцы для получения изображений готовили разбавлением аликвоты дисперсии, отобранной на нужной стадии обработки, деионизированной водой с получением приблизительной концентрацией 0,001% твердого вещества. Разведенный образец (20 мкл) наносили на мусковитный диск (диаметр 9,9 мм; толщина 0,22-0,27 мм -Agar Scientific, Великобритания) и высушивали в течение по меньшей мере 12 ч при пониженном давлении (700 мбар), после чего вводили в прибор. Анализ изображений проводили в программной среде ImageJ (общедоступное ПО) с надлежащим выбором микроснимков, полученных при наибольшем увеличении ( $\times 45000$ ) - достаточно для того, чтобы можно было сделать вручную надлежащее с точки зрения статистики количество измерений толщины фибрилл (более 600). Результаты выражали в виде средней толщины фибрилл на данный образец.

Проводили осцилляционные реометрические измерения усилия сдвига на реометре с контролируемым усилием сдвига AR 1500 (TA Instruments) с применением специально разработанных чаши и гири (концентрические цилиндры), каждая из которых изготовлена с зазубренной поверхностью, во избежание ошибки из-за проскальзывания стенок. Диаметр внутренней гири составлял 28 мм, а внешней чаши - 32 мм. Проводили исследование развертки по частоте при фиксированной амплитуде деформации, которую выбирали так, чтобы она не выходила за границы линейного вязкоупругого участка образца, пошагово понижая частоту в диапазоне 100-0,01 рад/с. Величину динамического модуля упругости,  $G'$ , при 50 рад/с, брали в качестве показателя вязкости образца.

Последовательно готовили серию аликвот по 500 мл дисперсии волокон пульпы, как описано выше, устанавливая рабочее падение давления при 25000 фунтов/кв. дюйм (172,4 мПа) и изменяя количество прогонов обработки максимум до 10. В табл. 1 приведены результаты характеристики образцов по качеству нановолокон целлюлозы, полученные как функция от количества прогонов обработки на M-110-ЕН.

Таблица 1

Характеристические данные для дисперсии наноцеллюлозы, полученной при различных уровнях потребления электроэнергии на обработку за счет обработки высоким усилием сдвига в растворе, способствующем набуханию

Прогоны обработки на M-110-ЕН	Потребление электроэнергии /(кВт·ч/т)	Присутствие крупных остаточных фрагментов (качественно)	Динамический модуль упругости при 50 рад/с / Па	Средняя толщина фибрилл (СЭМ) / нм
3	840	Высокое	89	51,3
4	1120	Умеренное	350	35,6
5	1400	Умеренное	635	27,1
6	1680	Низкое	715	21,0
7	1960	Низкое	840	20,5
8	2240	Очень низкое	1070	14,7
9	2520	Нет	1090	14,6
10	2800	Нет	1120	14,2

Эталонное качество нановолокон целлюлозы в целях сравнения в контексте данных примеров принимали как таковое после 9 прогонов обработки через микрофлюидайзерный процессор M-110-ЕН - со связанной с этим потреблением электроэнергии на обработку, составляющей 2520 кВт·ч/т. Эталонное качество определяли на основании отсутствия в целом крупных остаточных волокон пульпы и достижения целевой средней толщины фибрилл примерно менее чем 15 нм.

Пример 2.

Сульфитную древесную пульпу (100%-ный буковый материал) в форме крупнодисперсного порошка (номинальный размер  $\sim 5$  мм), получали перемалыванием на ножевой мельнице ее кусков в том виде, как она поставляется, и суспендированием в растворе, способствующем набуханию (78 мас.% водный морфолин), путем смешивания в закрытой ячейке гидropальпера в течение 20 мин (достаточно время для того, чтобы обеспечить измельчение частиц пульпы). Концентрацию дисперсии фиксировали при 5% твердого вещества. Эту дисперсию затем рециркулировали через полупромышленный рафинар OptiFiner RF1 (Valmet). Образцы дисперсии пульпы периодически отбирали в ходе всего процесса измельчения в агенте, способствующем набуханию. Степень измельчения в ходе рафинирования характеризовали путем мониторинга градуса помола дисперсии и присвоения величины Шоппер-Риглера (ШР) согласно ISO 5267/1. Соответствующему потреблению электроэнергии в ходе данного процесса присваивали значение, выраженное Удельной Энергией Рафинирования (УЭР; представляет собой энергию, затраченную на разمول единицы массы абсолютно сухой целлюлозы), определяемой исходя из Удельной Кромочной Нагрузки - подход, разработанный на основании работы авторов Вульч (Wultsch) и Флушер (Flucher), а в последствии Брехт (Brecht) и Зиверт (Siewert). Также получали дополнительный образец той же концентрации (5% твердого вещества), в котором в качестве среды для обработки используется вода, в целях сравнения и, кроме того, для наглядной демонстрации эффективности 78 мас.% водного раствора морфолина, способствующего набуханию, в облегчении измельчения волокон пульпы в ходе рафинирования. Степень помола дисперсии пульпы, полученная как функция от Удельной Энергии Рафинирования (УЭР), представлена в виде графика на фиг. 1, а данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

Рафинирование (промежуточная стадия измельчения) в H <sub>2</sub> O – OptiFiner RF 1 (Valmet)		Рафинирование в 78 масс.% водн. морфолине (раствор, способствующий набуханию) – Optifiner RF 1 (Valmet)	
УЭР / (кВт·ч/т)	градус помола (ШР)	УЭР / (кВт·ч/т)	градус помола (ШР)
0	13	0	38
92,4	45	13,9	45
184	82	44,9	60
		91,9	81

Аликвоты (100 г) дисперсии пульпы, подвергнутые измельчению при УЭР ~91,9 кВт·ч/т в рафинере OptiFiner RF1, как описано выше, разводили до концентрации 1% по твердому веществу добавлением 78 мас.% водного морфолина (400 г). С каждой аликвотой затем проводили дополнительную стадию гомогенизации с высоким усилием сдвига путем многократного пропускания через микрофлюидайзерный процессор M-110-EN (с конфигурацией, описанной в примере 1). Каждый образец характеризовали в отношении наличия остаточных фрагментов волокон пульпы, реологических свойств ( $G'$  при 50 рад/с) и средней толщины фибрилл (с помощью СЭМ) способами, описанными в примере 1, и результаты, выраженные как функция от общего потребления электроэнергии (промежуточное измельчение плюс гомогенизация с высоким усилием сдвига), представлены в табл. 3. Данные по процентной доле сокращения общего потребления электроэнергии в сопоставлении с условиями сравнения примеру 1 (9 прогонов, M-110-EN) сведены в табл. 4.

Таблица 3

Характеристические данные для дисперсии наноцеллюлозы, полученной комбинацией набухания, рафинирования (промежуточная стадия измельчения) и гомогенизации с высоким усилием сдвига (микрофлюидайзерный процессор M-110-EN)

Потребление электроэнергии (измельчение) / (кВт·ч/т)	Прогоны обработки M-110-EN (гомогенизация с высоким усилием сдвига)	Потребление электроэнергии (гомогенизация с высоким усилием сдвига) / (кВт·ч/т)	Общее потребление электроэнергии / (кВт·ч/т)	Наличие крупных остаточных фрагментов (качественно)	Динамический модуль упругости, $G' / \text{Па}$	Средняя толщина фибрилл (СЭМ) / нм
91,9	1	280	371,9	Очень низкое	1100	16,1
91,9	2	560	651,9	Нет	1270	14,5
91,9	3	840	931,9	Нет	1390	13,7

Таблица 4

Сравнение общего потребления электроэнергии для производства дисперсии наноцеллюлозы с применением комбинации набухания, рафинирования (промежуточная стадия измельчения) и гомогенизации с высоким усилием сдвига (микрофлюидайзерный процессор M-110-EN) и общего потребления электроэнергии для производства дисперсии наноцеллюлозы способом по примеру 1 с применением набухания и гомогенизации с высоким усилием сдвига (микрофлюидайзер процессор M-110-EN)

Потребление электроэнергии (стадия измельчения) / (кВт·ч/т)	Прогоны обработки M-110-EN (стадия гомогенизации с высоким усилием сдвига)	Потребление электроэнергии (стадия гомогенизации с высоким усилием сдвига) / (кВт·ч/т)	Общее потребление электроэнергии (измельчение + гомогенизация) / (кВт·ч/т)	Общее потребление электроэнергии по Примеру 1 (без стадии измельчения) / (кВт·ч/т)	% сокращения общего потребления электроэнергии
91,9	1	280	371,9	2520	<b>85,2%</b>
91,9	2	560	651,9	2520	<b>74,1%</b>
91,9	3	840	931,9	2520	<b>66,6%</b>

#### Заключение.

Таким образом, как можно видеть из табл. 4, введение стадии рафинирования (т.е. промежуточной стадии) в способ производства дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала после начальной стадии набухания и перед конечной стадией гомогенизации в условиях высокого усилия сдвига или высокого давления с образованием дисперсии наноцеллюлозы позволяет существенно сократить количество электроэнергии, необходимое для получения дисперсии наноцеллюлозы нужного качества. Если посмотреть на приведенные выше данные, количество электроэнергии, необходимое на получение дисперсии наноцеллюлозы со средней толщиной волокон около 14,5 нм, определенной с помощью СЭМ, можно сократить почти на 75% осуществлением способа, включающего промежуточную стадию рафинирования (651,9 кВт·ч/т), по сравнению со способом, в котором опущена промежуточная стадия рафинирования и который базируется только на гомогенизации с высоким усилием сдвига (2520 кВт·ч/т).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала, включающий в заданном порядке:

(i) стадию набухания исходного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, до достижения заранее определенной степени набухания с образованием дисперсии набухшего целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию;

(ii) промежуточную стадию, состоящую из стадии измельчения дисперсии набухшего целлюлозного материала за счет низкого или среднего усилия сдвига, с образованием дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, с заранее определенной степенью измельчения; и

(iii) стадию гомогенизации дисперсии измельченного целлюлозного материала за счет высокого усилия сдвига или высокого давления с образованием дисперсии наноцеллюлозы, причем способ дополнительно включает после стадии (ii) и перед стадией (iii) стадию замены раствора, способствующего набуханию дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, на воду или органический растворитель, с тем, чтобы получить дисперсию измельченного целлюлозного материала в воде или органическом растворителе и с заранее определенной степенью измельчения, при условии, что органический растворитель выбран таким образом, что он не способен вызывать набухание или растворение целлюлозы в стандартных условиях.

2. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по п.1, при котором раствор, способствующий набуханию, представляет собой водный раствор морфолина, пиперидина или их смеси, предпочтительно включающий от 60 до 99 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси, более предпочтительно от 70 до 95 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси, наиболее предпочтительно от 73 до 83 вес.% морфолина, пиперидина или их смеси.

3. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по п.1 или 2, при котором измельчение дисперсии набухшего целлюлозного материала за счет низкого или среднего усилия сдвига с образованием дисперсии измельченного целлюлозного материала проводят на дробильной установке или в рафинере, предпочтительно в рафинере, более предпочтительно в коническом или двухдисковом рафинере.

4. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по любому из пп.1-3, при котором гомогенизацию дисперсии измельченного целлюлозного материала за счет высокого усилия сдвига или высокого давления проводят в гомогенизаторе высокого давления или высокого усилия сдвига, предпочтительно в микрофлюидайзере.

5. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по любому из пп.1-4, где дисперсия наноцеллюлозы, образованная на стадии гомогенизации (iii) полученной дисперсии измельченного целлюлозного материала в воде присутствует в форме гидрогеля наноцеллюлозы, и предпочтительно количество воды выбирают так, чтобы получить дисперсию измельченного целлюлозного материала в воде с концентрацией в 2-25 раз или предпочтительно в 2-10 раз меньше по сравнению с концентрацией дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию.

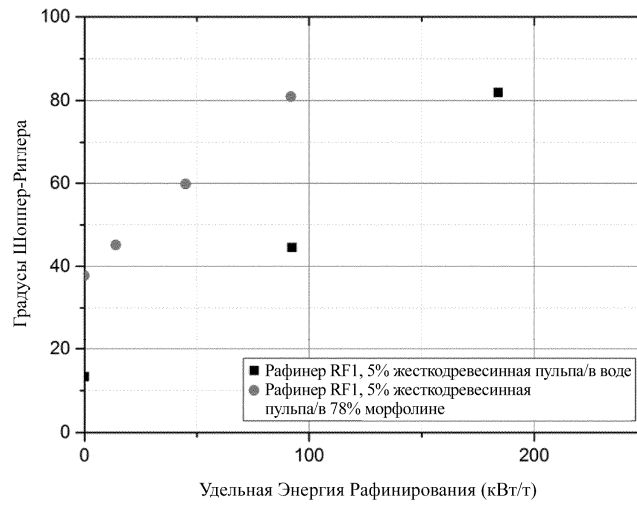
6. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по любому из пп.1-4, где дисперсия наноцеллюлозы, образованная на стадии гомогенизации (iii) полученной дисперсии измельченного целлюлозного материала в органическом растворителе присутствует в форме органогеля наноцеллюлозы, и предпочтительно количество органического растворителя выбирают так, чтобы получить дисперсию измельченного целлюлозного материала в органическом растворителе с концентрацией в 2-25 раз или предпочтительно в 2-10 раз меньше по сравнению с концентрацией дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию.

7. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по п.6, где органический растворитель представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-спирт, предпочтительно одноатомный спирт, предпочтительно линейный или разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкиловый спирт или C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкиловый спирт; многоатомный спирт, предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-диола или триола, предпочтительно этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин.

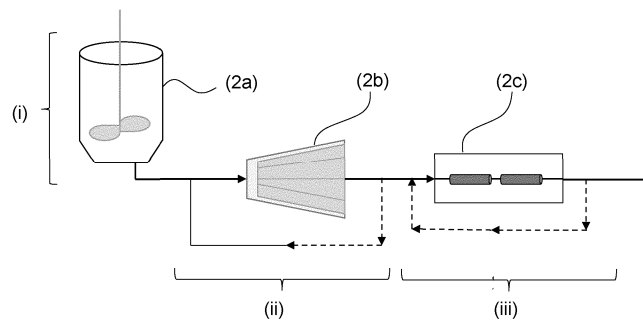
8. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по любому из предшествующих пунктов, где указанное низкое или среднее усилие сдвига с образованием дисперсии измельченного целлюлозного материала в растворе, способствующем набуханию, составляет не более чем  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ , или от  $10^5$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ , или от  $10^6$  до  $7,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ .

9. Способ сокращения общего потребления электроэнергии при производстве дисперсии наноцеллюлозы из исходного целлюлозного материала по любому из предшествующих пунктов, где высокое

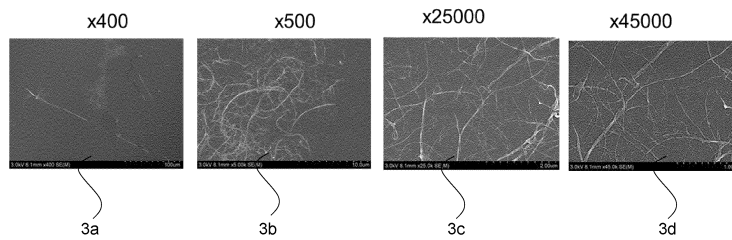
усилие сдвига с образованием дисперсии наноцеллюлозы составляет более чем  $7,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ , или от более чем  $7,5 \times 10^6$  до  $1,5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ , а указанное высокое давление составляет не менее чем 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) или от 5000 фунтов/кв. дюйм (34,47 мПа) до 65000 фунтов/кв. дюйм (448,16 мПа).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

