

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2021 513**
(22) Paraiškos padavimo data: **2021-03-25**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-10-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2022-11-25**

(73) Patento savininkas:
Kauno technologijos universitetas, K.Donelaičio 73, 44029 Kaunas, LT
(72) Išradėjas:
Dainius MARTIZAVIČIUS, LT
Mindaugas BULOTA, LT
Darius ČIUŽAS, LT
Edvinas KRUGLY, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Aušra PAKĖNIENĖ, 50, AAA Law, A. Goštauto g. 40B, Verslo centras „Dvyniai“, LT-03163 Vilnius, LT

LT 6959 B

(54) Pavadinimas:
Celiuliozės pluoštinės medžiagos gamybos būdas elektroverpimo-koaguliacijos būdu ir medžiaga gauta tokiu būdu

(57) Referatas:

Celiuliozės pluoštinės medžiagos gamybos būdas elektroverpimo-koaguliacijos būdu apimantis celiuliozės tirpalo joniniame skystyje paruošimą ir celiuliozės pluošto formavimą elektroverpimo-koaguliacijos būdu, kur celiuliozės tirpalo paruošimas apima celiuliozės žaliavos džiovinimą, išdžiovintos celiuliozės žaliavos tirpinimą joniniame skystyje ir celiuliozės gijų suformavimą esant aukštai įtampai. Celiuliozės gijos yra plaunamos vandeniu ir vykdoma pluošto koaguliacija, o joninis skystis ištirpsta vandenyje. Pasišalinus joniniam skystiui, celiuliozės molekulės suformuoja vandenilines jungtis ir celiuliozė virsta antrojo (II) tipo (amorfine) celiulioze. Joninio skysčio likučiai iš suformuoto celiuliozės pluošto yra pašalinami papildomame plovimo procese.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra susijęs su celiuliozės pluoštinės medžiagos gamybos būdu, o tiksliau su celiuliozės pluoštinės medžiagos gamybos būdu, panaudojant elektroverpimo-koaguliacijos būdą.

TECHNIKOS LYGIS

Celiuliozė yra viena plačiausiai paplitusių biopolimerinių medžiagų pasaulyje, pasižyminti unikalia struktūra, bei savybėmis. Celiuliozė išgaunama iš atsinaujinančių šaltinių ir yra plačiai panaudojama įvairiose pramonės srityse: tekstilės, maisto, farmacijos, chemijos, biotechnologijos ir kitose. Celiuliozė netirpi klasikiniuose tirpikliuose bei jų deriniuose, ir tai šiandienai nulemia jos produktų ciklo linijškumą ir žemą perdirbamumą.

Artimiausias analogas yra atskleistas mokslinėje publikacijoje *Luciana Meli, Jianjun Miao, Jonathan S. Dordick, and Robert J. Linhardt „Electrospinning from room temperature ionic 15 liquids for biopolymer fiber formation“, The Royal Society of Chemistry 2010, Green Chem., 2010, 12, 1883-1892*, kurioje yra aprašomas polimerinis elektroverpimas, skirtas nanopluoštinių medžiagų, turinčių didelį specifinį paviršių, valdomą kompoziciją ir didelį poringumą, gamybai. Būdas apima kambario temperatūros joninių tirpalų naudojimą celiuliozės elektroverpimo procese. Tačiau dėl proceso žingsnių ir naudojamų parametrų, būdas nėra efektyvus.

Išradimas neturi aukščiau išvardintų trūkumų ir apima papildomus privalumus.

IŠRADIMO ESMĖ

Naujas ir neakivaizdus celiuliozės gijų pluošto gamybos būdas leidžia greitai ir sąlyginai pigiai pagaminti celiuliozės pluoštą, kurio paskirtis labai įvairi - nuo filtravimo/separavimo procesų iki regeneracinės medicinos. Galimybė gaminti celiuliozės pluoštą, prieš tai ištirpinant celiuliozę joniniame skystyje, leidžia naudoti šį būdą medžiagų, turinčių savyje celiuliozės (pvz., tekstilės) - perdirbimui. Taikant šį gamybos būdą, yra galimybė į gaminamą pluoštą papildomai įterpti aktyviųjų medžiagų, pvz., elektrai laidžių medžiagų, kurios atliktų sensoriaus funkciją. Joniniai skysčiai yra iš organinių molekulių katijonų ir organinių arba neorganinių anijonų sudaryti tirpikliai, kurie pasižymi unikaliomis savybėmis, bei geba ištirpinti celiuliozę.

Iš joniniuose skysčiuose ištirpintos celiuliozės galima ne tik suformuoti naujas celiuliozės struktūras, bet ir perdirbti jau panaudotą atliekų celiuliozę (atliekas paversti žaliavomis), taip įgyvendinant žiedinės ir bioekonomikos tikslus. Unikalias celiuliozės ir joninių skysčių savybės leidžia suformuoti norimos struktūros pluoštines medžiagas. Proceso metu joninis skystis yra atskiriamas, regeneruojamas ir panaudojamas cikliška.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Išradimo, kuris yra naujas ir neakivaizdus ypatybės yra pateikiamos apibrėžties punktuose. Tačiau išradimas gali būti geriausiai suprantamas remiantis šiuo išsamiu išradimo aprašymu, kuriame, neribojant išradimo esmės, aprašomi pavyzdiniai išradimo variantai yra pateikti kartu su pridedamais brėžiniais, kuriuose:

1 pav. yra pavaizduota celiuliozės pluošto gaminimo, šlapiojo elektroverpimo būdu, įrangos schema.

2 pav. yra pavaizduotas elektrinio verpimo būdu pagamintos celiuliozės pluošto paviršiaus vaizdas.

3 pav. yra pavaizduotas elektrinio verpimo būdu pagamintos celiuliozės pluošto 3D vaizdas.

Tinkamiausi išradimo variantai yra aprašyti žemiau su nuorodomis į brėžinius. Kiekviename paveikslėlyje yra pateikiama ta pati to paties ar lygiavertio elemento numeracija.

IŠSAMUS IŠRADIMO ĮGYVENDINIMO BŪDŲ APRAŠYMAS

Turėtų būti suprantama, kad daugybė konkrečių detalių yra išdėstytos, siekiant pateikti pilną ir suprantamą išradimo pavyzdinio įgyvendinimo aprašymą. Tačiau srities specialistui bus aišku, kad išradimo įgyvendinimo pavyzdžių detalumas neapriboja išradimo įgyvendinimo, kuris gali būti įgyvendintas ir be tokių konkrečių nurodymų. Gerai žinomi būdai, procedūros ir sudedamosios dalys nebuvo detalios aprašyti, kad išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai nebūtų klaidinantys. Be to, šis aprašymas neturi būti laikomas apribojančiu pateiktus įgyvendinimo pavyzdžius, o tik kaip jų įgyvendinimas.

Nors išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai, ar jų aspektai, taip kaip parodyti ir aprašyti, apima daugybę komponentų, kurie yra pavaizduoti esantys tam tikroje

bendroje erdvėje ar vietoje, kai kurie komponentai gali būti ir nutolę. Taip pat turėtų būti suprantama, kad pateikti pavyzdžiai neapsiriboja tik aprašytais komponentais ir apima ir kitus, jų funkcionavimui ir sąveikai su kitais komponentais, reikalingus elementus, kurių buvimas yra savaime suprantamas, todėl nedetalizuojamas.

Pagal išradimo įgyvendinimo pavyzdį celiuliozės pluoštinės medžiagos gamybos būdas elektroverpimo-koaguliacijos būdu apima 1-4% (pagal masę) celiuliozės tirpalo joniniame skystyje paruošimo žingsnius ir celiuliozės pluošto formavimo žingsnius.

Celiuliozės pluošto elektroverpimui yra naudojama standartinė tirpiklinio elektroverpimo įranga, kaip pavaizduota 1 paveiksle, apimanti termostatą (1), celiuliozės tirpalo rezervuarą (2), celiuliozės tirpalo tiekimo sistemą (3), verpimo antgalį (4), besisukantį kolektorių (5), koaguliacinę vonią (6), aukštos įtampos šaltinį (7).

Celiuliozės tirpalo paruošimas apima celiuliozės žaliavos džiovinamą 24 valandas vakuuminėje krosnelėje, esant 80-120°C temperatūrai. Išdžiovinta celiuliozės žaliava yra tirpinama joniniame skystyje, pavyzdžiui, 1-butil-3-metilimidazolo acetatas, 1-decil-3-metilimidazolo chloridas, 1-etil-3-metilimidazolo acetatas, ne trumpiau, nei 56 valandas, esant 80-120°C temperatūrai, nuolat maišant iki pastovios tolygios konsistencijos. Gaunamas 1-4% (pagal masę) celiuliozės tirpalas joniniame skystyje.

Naudojami joniniai skysčiai yra iš organinių molekulių katijonų ir organinių arba neorganinių anjonų sudaryti tirpikliai, kurie pasižymi unikaliomis savybėmis, bei geba ištirpinti celiuliozę. Procesu metu joninis skystis yra atskiriamas, regeneruojamas ir panaudojamas cikliška.

Gautas 1-4% (pagal masę) celiuliozės tirpalas yra tiekiamas į elektroverpimo antgalį (4). Dėl aukštos įtampos suformuoto elektrinio lauko celiuliozės/joninio tirpalo gijos krenta ant plonu vandens sluoksniu padengto besisukančio kolektoriaus (5) paviršiaus. Kolektoriui (5) besisukant, ant jo paviršiaus nukritusios celiuliozės/joninio tirpalo gijos plaunamos vandeniu ir vykdoma pluošto koaguliacija, o joninis skystis ištirpsta vandenyje. Pasišalinus joniniam skystiui, celiuliozės molekulės suformuoja vandenilines jungtis ir celiuliozė virsta antrojo (II) tipo (amorfine) celiulioze.

Celiuliozės ir joninio skysčio tirpalo rezervuaras (2), celiuliozės ir joninio

skysčio tirpalo tiekimo sistema (3) ir elektroverpimo antgalis (4) yra termostatuojami, palaikant 80-120°C temperatūrą. Celiuliozės ir joninio skysčio tirpalo tiekimo debitas vienai verpimo antgalio (4) skylutei yra ribose 1,36-2,38 ml/val. Tarp elektroverpimo antgalio (4) ir pluošto surinkimo kolektoriaus (5) paviršiaus sudaromas elektroverpimo atstumas yra 1-10 cm ribose. Elektroverpimo aplinkoje yra palaikoma 20°C temperatūra ir 65% santykinė oro drėgmė.

Tarp elektroverpimo antgalio (4) ir kolektoriaus (5) paviršiaus yra sudaroma 5-25 kV įtampa. Kolektorius (5) yra panardintas į koaguliacinės vonios vandenį per, apytiksliai, pusę kolektoriaus (5) būgno skersmens, ir sukasi 1-100 aps/min. greičiu. Ant kolektoriaus (5) yra surenkamas gijų celiuliozės pluoštas.

Joninio skysčio likučiai iš suformuoto celiuliozės pluošto pašalinami papildomame plovimo procese. Pirmame joninio skysčio likučių pašalinimo iš būdu pagal išradimą suformuoto celiuliozės pluošto etape pagamintas celiuliozės pluoštas 12-24 val. yra mirkomas dejonizuotame vandenyje, esant 20°C. 1 gramui celiuliozės pluošto panaudojama ~500 ml vandens. Antrame etape celiuliozės pluoštas yra plaunamas dejonizuotame vandenyje, esant 40-90°C temperatūrai, trukmė 20-60 minučių. Šis etapas kartojamas 3-10 kartų. Trečiame etape celiuliozės pluoštas yra mirkomas 1-5 val. 5-30% poliniame tirpiklyje, tokiaime kaip etanolis, butanolis, izopropilo alkoholis ir pan. Polinis tirpalas, pageidaujamai, yra etanolis. Ketvirtame etape celiuliozės pluoštas per 12 val. yra užšaldomas, esant -10 / -25°C, pageidaujamai -20°C, temperatūrai. Penktame etape celiuliozės pluoštas yra liofilizuojamas panaudojant įprastą, srityje žinomą, džiovavimo šalčiu įrangą.

Būdu pagal išradimą gaunamo celiuliozės pluošto apibūdinimas.

Liofilizuotas sausas celiuliozės pluoštas yra analizuojamas cheminės fizikinės analizės metodais, siekiant įvertinti tinkamą joninio skysčio pašalinimą, celiuliozės pluošto atitinkamą morfologiją, bei termines savybes.

Struktūra. Skenuojančiosios elektronų mikroskopijos (SEM) analizės metu nustatoma celiuliozės pluošto gijų morfologija (2 pav.). Tinkamai pašalintas joninis skystis (t.y., neaptinkamas FTIR ir BMR metodais) sudaro sąlygas atskirų tarpusavyje nesukibusių, didelį skersmens-ilgio santykį turinčių celiuliozės gijų susidarymą. Vidutinis celiuliozės pluošto gijų skersmuo yra 20 ± 5 pm. Gijos yra plokščios, kaspino formos. Mikro-kompiuterinės tomografijos metodu nustatytos

vidutinės poros tarp gijų yra 143 ± 21 pm, intervale 15-400 pm. Vidutinis celiuliozės pluošto porėtumas - 90% (3 pav.).

Cheminės savybės. Furje transformacijos infraraudonosios spektrometrijos (FTIR) metodu gautame spektre suformuotos pluoštinės celiuliozės mėginiuose sudaro platų piką intervale nuo 3500 iki 3200 cm^{-1} , kuris priskiriamas O-H funkciniai grupei, esančiai celiuliozėje. Mažesnis suformuotos celiuliozės kristališkumas, lyginant su celiuliozės žaliava, patvirtinamas mažesnio intensyvumo 3344 cm^{-1} piku. Antrojo tipo amorfinės celiuliozės buvimas išverptuose pluoštuose patvirtinamas 895 cm^{-1} piko buvimu FTIR spektre. Joniniams skysčiams būdingų spektro dalių neidentifikuota.

Kietafazio branduolių magnetinio rezonanso spektre platus pikas intervale nuo 57 iki 68 patvirtina amorfinės celiuliozės buvimą elektrinio verpimo būdu suformuotuose celiuliozės pluoštuose. Rentgeno difrakcinės analizės būdu, lyginant su pradine celiuliozės žaliava, patvirtintas mažesnis išverptos celiuliozės pluošto kristališkumo laipsnis ($2\theta = 15,03^\circ$; $16,14^\circ$ ir $22,45^\circ$). Joniniams skysčiams būdingų spektro dalių neidentifikuota.

Terminės savybės. Išverptos celiuliozės pluošto terminis skilimas vyksta dviem etapais: pirmasis masės mažėjimas pastebimas esant 260°C temperatūrai, dėl išgaravusios iš aplinkos absorbuotos drėgmės. Antrasis masės mažėjimas stebimas temperatūrų intervale $260\text{-}355^\circ\text{C}$, dėl funkcinių grupių atskilimo. Termiškai suskaldžius išverptos celiuliozės mėginį neaptinkama neorganinių liekanų, kas rodo jog išverptas celiuliozės pluoštas yra tik organinės kilmės.

Procesui įtaką daro keli esminiai parametrai vienu metu: elektros įtampa, atstumas tarp elektroverpimo antgalio (4) ir kolektoriaus (5), celiuliozės ir joninio skysčio tirpalo debitas, klampa, bei tirpalo koncentracija (celiuliozės kiekis tirpale). Šių parametrų balansas nulemia, ar įmanoma atlikti verpimą, t.y., suderinti visų parametrų intervalus, kuriuose įmanomas pluošto formavimasis.

Būdu pagal išradimą galima ne tik suformuoti naujas celiuliozės struktūras, bet ir perdirbti jau panaudotą atliekų celiuliozę (atliekas paversti žaliavomis), taip įgyvendinant žiedinės ir bioekonomikos tikslus. Unikali celiuliozės ir joninių skysčių savybės leidžia suformuoti norimos struktūros pluoštines medžiagas.

Celiuliozės transformavimas į aukštos pridėtinės vertės produktus prisideda

prie bioekonomikos tikslų, kur akcentuojamas gamtinės kilmės polimerinių medžiagų naudojimo didinimas ir sintetinių negamtinės kilmės medžiagų naudojimo mažinimas

Išradimas gali būti taikomas medicininių produktų (pvz., tvarščių, pleistų, audinių inžinerijos produktų) gamyboje, filtravimo ir separacijos produktų (filtrų, membranų) gamyboje, kompozitinių gaminių (pluoštu susitiprinti plastikai) ir pan. gamyboje.

Nors išradimo aprašyme buvo išvardinta daugybė charakteristikų ir privalumų, kartu su išradimo struktūrinėmis detalėmis ir požymiais, aprašymas yra pateikiamas kaip pavyzdinis išradimo realizavimas. Gali būti atlikti pakeitimai detalėse, ypačiai medžiagų formoje, dydyje ir išdėstyme, nenutolstant nuo išradimo principų, vadovaujantis plačiausiai suprantamomis apibrėžties punktuose naudojamų sąvokų reikšmėmis.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Celiuliozės pluoštinės medžiagos gamybos būdas elektroverpimo-koaguliacijos būdu, apimantis celiuliozės tirpalo joniniame skystyje paruošimą ir celiuliozės pluošto formavimą įrenginiu, apimančiu termostatą (1), celiuliozės tirpalo rezervuarą (2), celiuliozės tirpalo tiekimo sistemą (3), verpimo antgalį (4), besisukantį kolektorių (5), koaguliacinę vonią (6), aukštos įtampos šaltinį (7) b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad celiuliozės tirpalo paruošimas apima celiuliozės žaliavos džiovinimą 24 valandas vakuuminėje krosnelėje, esant 80-120 °C temperatūrai;

išdžiovintos celiuliozės žaliavos tirpinimą joniniame skystyje ne trumpiau, nei 56 valandas, esant 80-120 °C temperatūrai, nuolat maišant iki pastovios tolygios konsistencijos;

gautas celiuliozės tirpalas, pageidautinai 1-4% (pagal masę), yra tiekiamas į elektroverpimo antgalį (4), kur dėl aukštos įtampos suformuoto elektrinio lauko celiuliozės/joninio tirpalo gijos krenta ant plonu vandens sluoksniu padengto besisukančio kolektoriaus (5) paviršiaus, kur minėtos gijos yra plaunamos vandeniu ir vykdoma pluošto koaguliacija, o joninis skystis ištirpsta vandenyje;

pasišalinus joniniam skysčiui, celiuliozės molekulės suformuoja vandenilines jungtis, ir celiuliozė virsta antrojo (II) tipo (amorfine) celiulioze;

kur

celiuliozės ir joninio skysčio tirpalo tiekimo debitas vienai verpimo antgalio (4) skylutei yra 1,36-2,38 ml/val.;

tarp elektroverpimo antgalio (4) ir pluošto surinkimo kolektoriaus (5) paviršiaus sudaromas elektroverpimo atstumas yra 1-10 cm;

elektroverpimo aplinkoje yra palaikoma 20°C temperatūra ir 65% santykinė oro drėgmė;

tarp elektroverpimo antgalio (4) ir kolektoriaus (5) paviršiaus yra sudaromas 5-25 kV įtampa;

kolektorius (5) yra panardintas į koaguliacinės vonios vandenį per, apytiksliai, pusę kolektoriaus (5) būgno skersmens, ir sukasi 1-100 aps/min. greičiu;

joninio skysčio likučiai iš suformuoto celiuliozės pluošto yra pašalinami papildomame plovimo procese.

2. Būdas pagal 1 punktą, kur išdžiovintos celiuliozės žaliava yra tirpinama 1-butil-3-metilimidazolo acetate arba 1-decil-3-metilimidazolo chloride, arba 1-etil-3-metilimidazolo acetate.

3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, kur papildomas plovimo procesas, skirtas joninio skysčio likučių pašalinimui iš suformuoto celiuliozės pluošto, apima žingsnius:

pirmame etape, celiuliozės pluošto mirkymą dejonizuotame vandenyje 12-24 val., esant 20 °C, 1 gramui celiuliozės pluošto panaudojant apie 500 ml vandens;

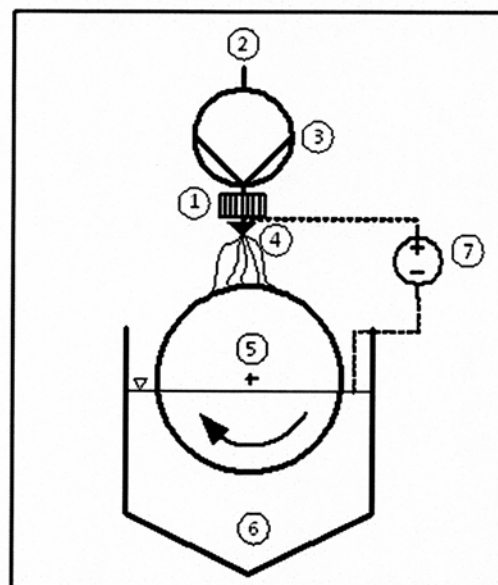
antrame etape, celiuliozės pluošto plovimą dejonizuotame vandenyje 20-60 minučių, esant 40-90 °C temperatūrai, plovimą kartojant 3-10 kartų;

trečiame etape, celiuliozės pluošto mirkymą 5-30% poliniame tirpiklyje, 1-5 val., kur polinis tirpalas yra parenkamas iš etanolio, butanolio, izopropilo alkoholio;

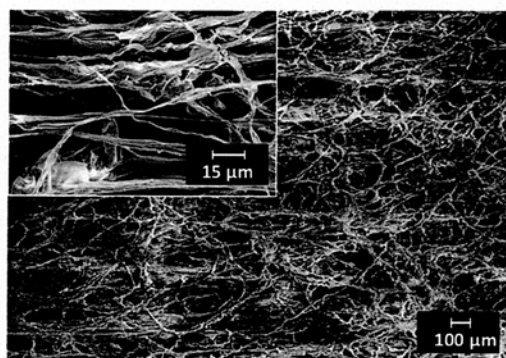
ketvirtame etape, celiuliozės pluošto užšaldomą per 12 valandų, esant nuo -10 iki -25 °C temperatūrai;

penktame etape, celiuliozės pluošto liofilizavimą.

4. Celiuliozės pluoštinė medžiaga, gauta būdu pagal bet kurį iš 1-3 punktų.



1 pav.



2 pav.



3 pav