

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»
(УГЛТУ)

**МАТЕРИАЛЫ
ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ
ВОЛОКОН И СОПУТСТВУЮЩИЕ
ПРОДУКТЫ: ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА,
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

Монография

Екатеринбург
УГЛТУ
2024

УДК 676.16-417
ББК 35.772.4
М34

Рецензенты:

кафедра ТЦиКМ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», профессор, д-р техн. наук
Л. Г. Махотина;

Я. В. Бургарт, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

Авторы:

А. В. Вураско, А. В. Артемов, М. А. Агеев, В. Г. Бурындин, А. С. Ершова,
А. В. Савиновских, Д. И. Шестаков, В. П. Сиваков, И. Г. Первова,
Т. И. Маслакова, Е. Ю. Патракова, Е. К. Мусихин, И. А. Клепалова,
А. Л. Шерстобитов, А. В. Канарский, Л. А. Мингазова, Е. В. Крякунова,
З. А. Канарская, Я. В. Казаков, Хоанг Минь Кхоа, Е. Г. Смирнова,
Г. К. Малиновская, Д. И. Малютина, Е. И. Симонова, П. М. Кейзер

М34 **Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективы применения** : монография / Под ред. А. В. Вураско ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2024. – 195 с.

ISBN 978-5-94984-910-1

Рассмотрены нетрадиционные виды волокон недревесного растительного сырья, бактериальной целлюлозы и материалов из этих волокон, которые применяют в фармацевтической, целлюлозно-бумажной, упаковочной и оборонной промышленности, а также при мониторинге окружающей среды. Предложены варианты использования отработанных варочных растворов – получение органоминеральных удобрений и биотехнологический способ переработки сульфитных щелоков в молочную кислоту. Монография предназначена для специалистов в области получения, переработки и применения волокон различной природы, для всех форм обучения (бакалавр, магистр, аспирант) в вузах по направлениям, затрагивающим данные технологии. Монография может быть полезна слушателям ФПК, а также исследователям в области создания новых материалов на основе природных волокон с широким диапазоном практического использования.

Издается по решению редакционно-издательского совета Уральского государственного лесотехнического университета.

УДК 676.16-417
ББК 35.772.4

ISBN 978-5-94984-910-1

© ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
1. Борщевик Сосновского как сырье для получения технической целлюлозы, бумаги и пластиков без связующего	10
1.1. Предпосылки для использования борщевика Сосновского для химической переработки	10
1.2. Получение и свойства технической целлюлозы из борщевика окислительно-органо-сольвентным способом	11
1.3. Получение и свойства пластиков без связующего на основе фитомассы борщевик Сосновского	21
1.3.1. Улучшение физико-механических свойств древесных пластиков без связующего с применением побеговой части борщевика Сосновского	27
1.3.2. Влияние щелочной обработки пресс-сырья на свойства пластиков без связующего на основе фитомассы борщевика Сосновского	33
1.3.3. Оценка биоразлагаемости пластиков без связующих на основе фитомассы борщевика Сосновского	42
2. Свойства и применение технической целлюлозы из соломы пшеницы, полученной при варке с растворами гидроксида калия	45
2.1. Предпосылки применения растворов гидроксида калия для делигнификации	45
2.2. Получение ТЦ из соломы пшеницы с растворами гидроксида калия и натрия	46
2.3. Оценка физико-механических свойств ТЦ	55
2.4. Применение отработанных калийных варочных растворов в качестве органо-минерального удобрения	57

3. Получение и применение кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса	63
3.1. Сорбционные свойства кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса	63
3.2. Получение и анализ кремнийсодержащих волокнистых материалов из шелухи риса	65
3.3. Применение кремнийсодержащих волокнистых материалов из шелухи риса в качестве матрицы при разработке гибридных твердофазных реактивных индикаторных систем	72
4. Влияние способа культивирования на синтез молочной кислоты и физиологические свойства гриба <i>Rhizopus oryzae</i> F-1030 при культивировании на питательных средах на основе сульфитных щелоков	85
4.1. Подготовка питательных сред на основе сульфитных щелоков для синтеза молочной кислоты грибом <i>R. oryzae</i> F-1030	85
4.2. Влияние способов культивирования гриба <i>R. oryzae</i> F-1030 на питательных средах из сульфитных щелоков на синтез молочной кислоты	87
4.3. Влияние способа культивирования на физиологическую активность гриба <i>R. oryzae</i> F-1030	94
5. Получение и свойства небеленой технической целлюлозы из бамбука	102
5.1. Бамбук и его свойства	103
5.2. Морфологическое строение и химический состав бамбука	104
5.3. Компонентный состав и свойства бамбука <i>Vambusa blumeana</i>	108
5.4. Получение и свойства небеленой целлюлозы из бамбука	112
5.5. Особенности формирования бумагообразующих свойств целлюлозы из бамбука в процессе размола	120
5.5.1. Построение кривой размола целлюлозы из бамбука	120
5.5.2. Формирование деформационных и прочностных свойств целлюлозы из бамбука в процессе размола	129

6. Бактериальная целлюлоза как нанодобавка для получения материалов с особыми функциональными свойствами	136
6.1. Применение суспензии бактериальной целлюлозы для модификации минерального наполнителя	137
6.2. Применение порошковой бактериальной целлюлозы для модификации минерального наполнителя	142
6.3. Применение бактериальной целлюлозы для повышения прочности бумаги, полученной методом аэродинамического формования	149
6.4. Применение бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом	154
7. Получение, свойства и применение волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника в композиции бумаги и картона	159
7.1. Морфологическое строение и химический состав лузги подсолнечника	160
7.2. Получение волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника	162
7.2.1. Окислительно-органо-растворительный способ	162
7.2.2. Щелочно-пероксидный способ	163
7.3. Физические и химические свойства волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника	163
7.4. Влияние волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника на прочностные свойства бумаги и картона	167
7.4.1. Влияние добавок технической целлюлозы из лузги подсолнечника в композицию бумаги на свойства бумаги	167
7.4.2. Влияние добавок в композицию бумаги химико-механической массы из лузги подсолнечника на свойства бумаги	170
Библиографический список	174

ПРЕДИСЛОВИЕ

Недревесное растительное сырье отличается многообразием анатомических элементов, сложностью морфологического строения и отличным от древесины компонентным составом. Большое количество видов недревесного растительного сырья способствует поиску новых технологий с учетом индивидуальных особенностей каждого растения. Данная монография является продолжением исследований нетрадиционных видов волокон, которые входят в состав недревесного растительного сырья. Рассмотрены новые технологические подходы к переработке такого «сложного» растения, как борщевик Сосновского, и предложены варианты для его использования. Раскрыты особенности формирования бумагообразующих свойств из небеленой целлюлозы тропического бамбука с учетом его морфологического строения и компонентного состава. Предложены оригинальные подходы к использованию отработанных варочных растворов. В первом случае это получение органоминеральных удобрений при варке соломы с растворами КОН, а во втором случае – биотехнологический способ переработки сульфитных щелоков в молочную кислоту. Необычное сочетание органических и минеральных компонентов, образующихся в процессе вегетации плодовой оболочки культуры риса позволило синтезировать ряд сорбционных материалов с уникальными свойствами.

Монография подготовлена коллективом авторов и состоит из семи глав.

Первая глава посвящена использованию борщевика Сосновского в качестве сырья для получения технической целлюлозы, бумаги и пластиков без связующего. Рассмотрены предпосылки использования борщевика Сосновского для химической переработки с учетом его свойств, распространения и технологичности его использования. Дан анализ морфологического состава, анатомического строения и компонентного состава. Из сырья в виде лигнифицированного ствола получена техническая целлюлоза окислительно-органосоль-вентным способом, и оценены ее свойства. Порубочные остатки фитомассы борщевика использованы для получения пластиков без связующего. Изучены вопросы улучшения физико-механических свойств древесных пластиков без связующего, влияния щелочной обработки пресс-сырья на свойства пластиков без связующего, и дана оценка биоразлагаемости полученных пластиков.

Глава подготовлена сотрудниками Уральского государственного лесотехнического университета, кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров: доктором технических наук В. Г. Бурындиным, доктором технических наук А. В. Вураско, доктором технических наук В. П. Сиваковым, кандидатом технических наук А. В. Артемовым, кандидатом технических наук М. А. Агеевым, кандидатом технических наук А. В. Савиновских, ассистентом А. С. Ершовой и аспирантом Д. И. Шестаковым.

Вторая глава «Свойства и применение технической целлюлозы из соломы пшеницы, полученной при варке с растворами гидроксида калия» включает в себя информацию о возможности использования отработанных варочных растворов от варки соломы пшеницы с раствором гидроксида калия в качестве органоминерального удобрения, тем самым решив проблему утилизации отработанных варочных растворов для небольших целлюлозно-бумажных предприятий. В ходе работы получена техническая целлюлоза, которую по техническим характеристикам можно использовать для получения гофрированного картона. Глава подготовлена специалистами Уральского государственного лесотехнического университета: доктором технических наук А. В. Вураско, кандидатом технических наук М. А. Агеевым, магистрантом А. Л. Шерстобитовым.

В третьей главе «Получение и применение кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса» изложены результаты исследований сорбционных свойств кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса. Эта глава является логическим продолжением работы, результаты которой были ранее опубликованы в монографии «Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения» (2020). В главе приведены практические рекомендации по применению кремнийсодержащих волокнистых материалов из шелухи риса в качестве матрицы при разработке гибридных твердофазных реактивных индикаторных систем. Глава подготовлена специалистами Уральского государственного лесотехнического университета: доктором химических наук И. Г. Первой, доктором технических наук А. В. Вураско, кандидатом химических наук Т. И. Маслаковой, аспирантом И. А. Клепаловой, магистрантом Е. Ю. Патраковой, магистрантом Е. К. Мусихиным.

Четвертая глава содержит результаты научных разработок группы исследователей Института пищевых производств и биотехнологии Ка-

занского национального исследовательского технологического университета: доктора технических наук А. В. Канарского, кандидата технических наук Л. А. Мингазовой, кандидата биологических наук Е. В. Крякуновой, кандидата технических наук З. А. Канарской. Работа посвящена перспективному способу утилизации сульфитного щелока, который является сопутствующим продуктом переработки целлюлозосодержащего сырья при получении технической целлюлозы. Биотехнологический способ переработки сульфитных щелоков в молочную кислоту представляет большой практический интерес, так как расширяет возможности получения биodeградируемых пластиков. Создание технологии производства молочной кислоты микробиологическим синтезом на сульфитных щелоках отвечает базовым принципам «циркуляционной экономики», присущей для целлюлозно-бумажной промышленности. Следует отметить, что затраты на приготовление питательных сред из сульфитных щелоков, образующихся при производстве целлюлозы, значительно ниже, чем на получение из лигноцеллюлозных материалов простых сахаров кислотным способом.

Пятая глава «Получение и свойства небеленой технической целлюлозы из бамбука» содержит результаты исследований специалистов Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова: доктора технических наук Я. В. Казакова и аспиранта Хоанг Минь Кхоа. В работе установлены особенности структурно-морфологических и прочностных свойств волокнистых полуфабрикатов из бамбука *Bambusa blumeana*, произрастающего в Социалистической Республике Вьетнам, и выявлены основные их отличия от целлюлозы северных лиственных и хвойных пород. При этом показано, что даже при наличии разницы в содержании основных химических компонентов и в величинах структурно-размерных свойств волокон, данное сырье имеет хороший потенциал для получения из него технической целлюлозы без введения существенных изменений в технологии.

Шестая глава «Бактериальная целлюлоза как нанодобавка для получения материалов с особыми функциональными свойствами» подготовлена специалистами Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна: доктором технических наук Е. Г. Смирновой, кандидатом химических наук Г. К. Малиновской и старшим преподавателем кафедры технологии бумаги и картона Д. И. Малютиной. В главе приведены результаты исследований по применению бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629 в качестве добавки

для повышения удержания минерального наполнителя и механической прочности высокочольной бумаги. Показана возможность применения бактериальной целлюлозы как добавки, повышающей прочность бумаги, полученной методом аэродинамического формования, а также разработан способ реставрации документов на бумаге методом аэродинамического формования с применением бактериальной целлюлозы для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

Седьмая глава «Получение, свойства и применение волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника в композиции бумаги и картона» подготовлена исследователями Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна: кандидатом технических наук Е. И. Симоновой, кандидатом технических наук П. М. Кейзер. Глава включает в себя информацию о возможности использования лузги подсолнечника в качестве альтернативного источника волокон для целлюлозно-бумажной промышленности, что позволит расширить сырьевую базу и сократить количество образующихся сельскохозяйственных отходов. Установлено, что химико-механическая масса, полученная щелочно-пероксидным способом, позволяет сохранять длину волокна и рекомендуется к использованию при производстве бумаги для гофрирования в количестве до 10 % без потери прочностных показателей. Органосольвентная целлюлоза из подсолнечной лузги обладает низкой длиной волокна, однако такие показатели, как изогнутость волокон и ширина, свидетельствуют о хороших бумагообразующих свойствах, что позволяет использовать ее в композиции бумаги для гофрирования до 50 % без потери прочностных показателей.

Монография может быть полезна специалистам, разрабатывающим новые перспективные технологии целлюлозно-бумажного производства, химикам, занимающимся синтезом органических и синтетических полимеров и волокон на их основе, биохимикам, исследующим утилизацию органических отходов с помощью микробиологического синтеза, экологам-аналитикам для расширения базы индикаторных тест-систем для экспресс-определения потенциально токсичных веществ при мониторинге качества объектов окружающей среды, а также инженерно-техническим и научным работникам бумажной и упаковочной индустрии для разработки новых материалов и изделий с широким диапазоном практического использования.

1. Борщевик Сосновского как сырье для получения технической целлюлозы, бумаги и пластиков без связующего

Решение экологических проблем является важной задачей Российской Федерации [1]. Техногенное влияние на окружающую среду становится все заметнее: загрязнение водных ресурсов и воздуха промышленными производствами [2]; вырубка лесов без их эффективного восстановления приводят к дефициту качественной древесины; зарастание значительных территорий сорными растениями, такими как борщевик, разрушает биоценозы местной растительности [3]. Так, например, борщевик Сосновского (лат. *Heracleum Sosnowskyi Manden*) освоил территории центральной России, Поволжья и Урала, где распространение этого сорнякового, опасного для жизни человека растения уже принимает масштабы экологического бедствия [4].

1.1. Предпосылки для использования борщевика Сосновского для химической переработки

Род Борщевик, или *Heracleum* L. (семейство Сельдерейные, или Зонтичные), во флоре бывшего СССР насчитывает 34 вида. Во флоре России на данный период времени насчитывается более 15 видов [5, 6]. Количественных данных о территории, занимаемой борщевиком Сосновского в настоящее время, очень мало. По предварительным оценкам, борщевик занимает несколько миллионов гектаров в России [7].

После внедрения в сельскохозяйственную и животноводческую практику в 1940 г. этот вид растений бесконтрольно модифицировался и адаптировался к различным климатическим условиям. Это растение является инвазионным [8], и к настоящему моменту разработаны меры борьбы с ним на федеральном уровне. Борщевик Сосновского произрастает как сорное растение на значительной части территории европейской части России, а также на Урале. По всей стране ведутся разработки современных способов борьбы с опасным растением. Наиболь-

шее распространение получил следующий метод: скашивание растений, перепашка почвы, опрыскивание гербицидами. После скашивания порубочные остатки подвергаются сжиганию [9].

Наряду с отрицательными свойствами борщевика – неконтролируемое распространение, наличие ядовитых веществ (кумаринов и фурукумаринов) и т. д. – нужно отметить и положительные свойства – неприхотливость, легкость размножения, набор большого объема биомассы за вегетативный период и лигнификация ветвей и стеблей, развитая сырьевая база. Все это может удовлетворить многие потребности промышленности и заменить другие виды сырья [6, 10]. Согласно литературным данным, из борщевика можно получать: сахара [11], биоэтанол [12–14], пластики [15, 16], топливные пеллеты [17, 18], биологически активные соединения, эфирные масла [19–23], 2D нанокуглерод [24, 25] и целлюлозу [26, 27]. Многие положительные свойства позволяют рассматривать зрелую биомассу борщевика как возможное сырье для получения технической целлюлозы (ТЦ). Однако исследования по получению ТЦ из борщевика ограничились только натронными варками [26]. Интерес представляют экологически малоопасные и мягкие способы делигнификации, например окислительно-органосольвентный способ варки (ООСВ).

1.2. Получение и свойства технической целлюлозы из борщевика окислительно-органосольвентным способом

Целью работы является получение ТЦ из одревесневших стеблей борщевика окислительно-органосольвентным способом и изучение ее свойств. Проведение окислительно-органосольвентных варок с предварительной щелочной обработкой растительного сырья подробно рассмотрено в монографии [28].

Для достижения цели проведен сравнительный анализ компонентного состава исходного сырья в виде одревесневших стеблей борщевика с разницей во времени сбора; проведены ООСВ варки растительного сырья с предварительной щелочной обработкой; выбраны лучшие режимы для получения ТЦ удовлетворительного качества; определены качественные характеристики ТЦ: компонентный состав, физические и механические характеристики, изучены анатомические и структурно-морфологические характеристики полученной ТЦ.

В качестве объекта исследования использовали одревесневшие надземные однолетние стебли борщевика и примыкающие к ним «побеги обогащения» (рис. 1.1, I) [29].

Стебли собирали в окрестностях г. Березовского Свердловской области в конце августа и сентября 2020 г. В стебле находятся проводящие пучки: периферические – до 50 штук и центральные – до 59 штук. Пучки состоят из ксилемы, камбия и флоэмы (рис. 1.1, II) [29]. Сырье измельчали, сортировали на ситах с размером отверстий от 2 до 10 мм и промывали.

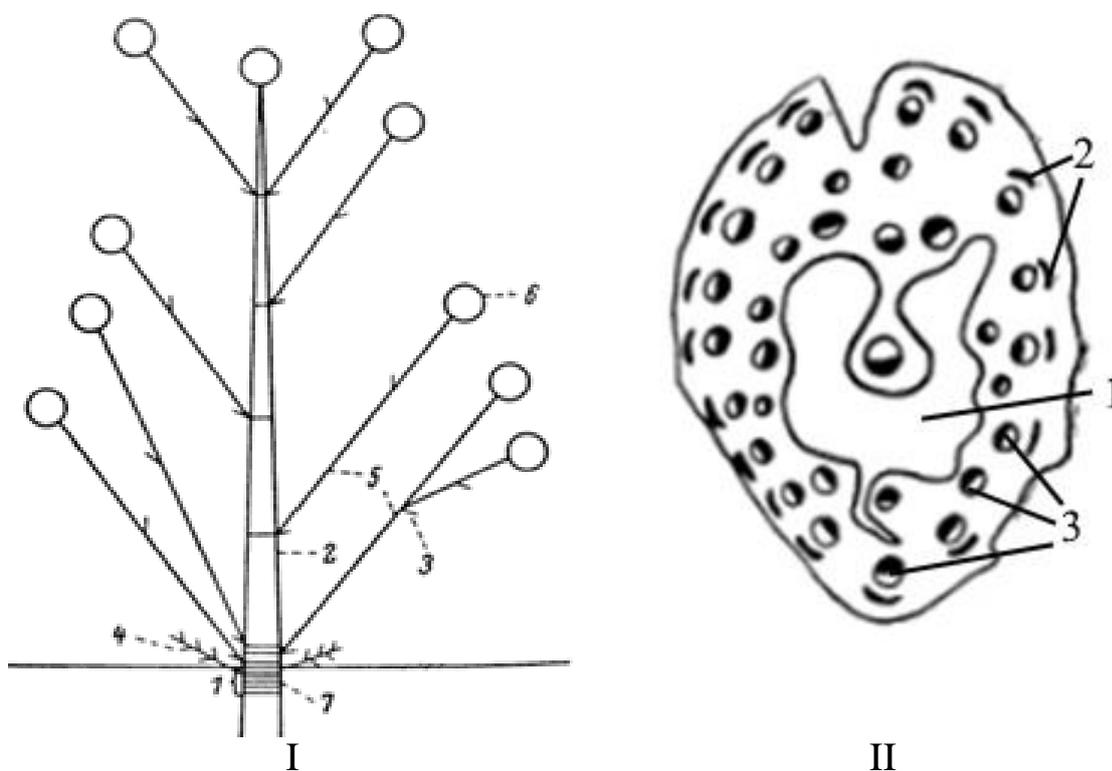


Рис. 1.1. Строение побега борщевика Сосновского:

I – строение побега борщевика Сосновского (схема):

1 – сложный зонтик; 2 – побег обогащения; 3 – листья;
4 – стебель надземной однолетней части; 5 – годовичные листовые рубцы;
6 – подземная многолетняя часть; 7 – побег обрастания;

II – стебель в разрезе: 1 – периферийные проводящие пучки;
2 – полость в виде желоба; 3 – центральные проводящие пучки

Компонентный состав сырья и ТЦ определяли по методикам: влажность (ГОСТ 16932); зольность (ГОСТ 18461); массовая доля экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях (хлористый этилен) (ГОСТ 6841); массовая доля лигнина (ГОСТ 11960); массовая доля веществ, растворимых в горячей воде [30]; массовая доля целлюлозы (по Кюршнеру – Хофферу) [30].

Определение рН водной вытяжки. В коническую колбу объемом 250 мл помещали 5 г абсолютно-сухого сырья (а. с. с.), заливали 150 мл дистиллированной воды. При горячем экстрагировании экстракцию проводили при кипячении в течение 60 мин. Холодное экстрагирование проводили при температуре 25 °С в течение 24 часов при перемешивании.

Анализ ТЦ: белизна – ГОСТ 7690; размол ТЦ и изготовление отливок проводили в соответствии с ГОСТ 14363.4; определение разрывной длины – ГОСТ 13525.1; определение сопротивления раздираанию – ГОСТ 13525.3; определение капиллярной впитываемости – метод Клемма ГОСТ 12602; микроскопические исследования проведены на исследовательском моторизованном микроскопе высокого разрешения “*ImagerZ2m Carl Zeiss*”; электронная микроскопия проведена на электронном микроскопе *TESCAN VEGA 3 XM*. Образцы ТЦ высушивали при температуре 60 °С в течение 10 мин и напыляли углеродом под глубоким вакуумом. Структурно-морфологические характеристики волокон ТЦ получены на анализаторе *Fiber Tester* фирмы *Lorentzen & Wettre* (Швеция).

Щелочную обработку и ООСВ проводили в лабораторной реакторной системе *LR-2.ST*. Условия щелочной обработки: масса стеблей борщевика – 80 г. а. с. с., концентрация раствора NaOH – 40 г/л, подъем температуры до 90 °С – 30 мин; обработка 60...120 мин; жидкостный модуль – 10:1. По окончании обработки щелочной раствор сливали.

ООСВ проводили раствором, состоящим из варочной композиции равновесной пероксиуксусной кислотой (рПУК), воды и стабилизатора пероксидных соединений (органодифосфонат – ИОМС). Приготовление и анализ рПУК проводили по методикам, изложенным в [26]. Расход рПУК составлял 0,4...0,8 г/г в расчете на а. с. с., взятое на щелочную обработку. Жидкостный модуль – 10:1. Подъем температуры до 90 °С – 20 мин, варка – 60 мин.

Компонентный состав стеблей борщевика в сравнении с недревесным [28] и древесным [31] сырьем представлен в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Компонентный состав растительного сырья

Компонентный состав	Месяц сбора борщевика		Древесина		Солома	
	Август	Сентябрь	Береза	Осина	риса	овса
Лигнин, % а. с. с.	21,9±0,2	25,4±0,2	19,6	21,8	14,6	18,0
Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру – Хофферу, % а. с. с.	46,4±1,0	45,0±1,0	43,8	41,8	45,6	47,0
Содержание минеральных веществ	7,6±0,1	5,4±0,1	0,4	0,3	17,2	3,0
Экстрактивные вещества, % а. с. с.:						
– растворимые в органических растворителях (этиловый эфир)	1,3±0,5	1,8±0,5	2,9	0,8	6,0	3,5
– растворимые в горячей воде	18,0±0,5	17,7±0,5	2,6	2,8	12,7	2,4
рН водной вытяжки:						
– холодного экстрагирования	6,7±0,1	6,5±0,1
– горячего экстрагирования	6,6±0,1	6,2±0,1

Как видно из табл. 1.1, сырье в виде стеблей борщевика, заготовленное в августе, содержит меньше лигнина, больше целлюлозы и минеральных веществ по сравнению с сырьем, заготовленным в сентябре. Разницу в композиционном составе можно объяснить частичной деструкцией и растворением углеводов под действием ультрафиолетового света и осадков. Лигнин и липиды при этих условиях разрушаются незначительно, что приводит к изменению соотношения между углеводной и ароматической частями.

При сравнении биомассы стеблей борщевика с древесиной березы и осины можно отметить, что содержание лигнина для этих видов сырья находится в сопоставимых количествах, а целлюлозы в борщевике несколько больше. Основным отличием по компонентному составу от древесины является содержание минеральных веществ (в борщевике больше в 13,5...25 раз) и экстрактивных веществ, растворимых в горячей воде (в борщевике больше примерно в семь раз).

Сравнивая сырье из борщевика с соломой риса и овса можно заметить, что лигнина в борщевике больше, а содержание целлюлозы почти одинаково. Массовая доля минеральных веществ сопоставима с прочими видами недревесного сырья, за исключением соломы риса [28].

В связи с тем, что в состав борщевика входят водорастворимые экстрактивные вещества кислого характера [19, 20], интерес представляют результаты определения рН водной вытяжки лигнифицированных стеблей борщевика. Установлено, что при равном (в пределах погрешности) количестве экстрактивных веществ, растворимых в горячей воде, в сырье, собранном в августе и сентябре, рН водной вытяжки сырья, собранного в сентябре, более кислый при любом способе экстрагирования. Для дальнейших исследований получения технической целлюлозы использовали сырье, собранное в августе.

Таким образом, по компонентному составу стебли борщевика вполне пригодны для получения ТЦ. Массовая доля целлюлозы в сырье позволяет предположить, что при эффективном и щадящем способе делигнификации возможно получение ТЦ с максимальным сохранением холоцеллюлозы [32].

Первая серия варок – изучение влияния расхода рПУК на показатели ТЦ. Полученную ТЦ размалывали и изготавливали отливки (75 ± 2 г/м²). Полученные данные приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Результаты анализа ТЦ после щелочной обработки продолжительностью 120 мин и ООСВ

Показатель	Значение		
Расход рПУК, г/г от а. с. с.	0,4	0,6	0,8
Выход сортированной ТЦ, % от а. с. с.	$59,0 \pm 0,5$	$49,6 \pm 0,5$	$49,7 \pm 0,5$
Непровар, % от а. с. с.	$14,0 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,5$	–
Массовая доля лигнина, % от абсолютно сухой целлюлозы (а. с. ц.)	$20,9 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$
Белизна, %	$40,0 \pm 0,2$	$53,4 \pm 0,2$	$72,0 \pm 0,2$
Степень помола, °ШР	$58,0 \pm 2,0$	$56,0 \pm 2,0$	$64,0 \pm 2,0$
Сопротивление раздиранию, сН	$65,0 \pm 1,0$	$72,5 \pm 1,0$	$60,0 \pm 1,0$
Разрывная длина, км	$3,5 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,5$
Капиллярная впитываемость, мм	$2,1 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$

Варка с расходом рПУК 0,4 % от а. с. с. приводит к получению не-провара 14,0 % от а. с. с. Сортированная ТЦ содержит высокий процент лигнина – 20,9 % от а. с. с.

При увеличении расхода рПУК с 0,6 до 0,8 выход сортированной целлюлозы остается в пределах погрешности, массовая доля лигнина снижается в два раза, а белизна увеличивается на 18,6 %, что свидетельствует о высокой делигнифицирующей избирательности варочного раствора.

При расходе рПУК 0,6 г/г а. с. с. и выше отмечена самостоятельная сепарация волокон, что способствует лучшей фибрилляции волокон при размоле.

С увеличением расхода рПУК увеличивается разрывная длина, что обусловлено фибрилляцией и разработанностью волокон за счет повышения эластичности делигнифицированных стенок. Это позволяет даже при коротком волокне получить высокую разрывную длину. Лучший показатель сопротивления раздиранию достигается при расходе рПУК 0,6 г/г. При увеличении расхода рПУК волокна плотнее укладываются в листе, при этом короткие волокна, расположенные поперек направления раздиранию, вытаскиваются из листа в месте разрыва.

За счет более плотной укладки волокон в листе при увеличении расхода рПУК снижается и капиллярная впитываемость образцов. Так как волокна обладают более развитой удельной поверхностью, в процессе сушки в отливке развиваются значительные усадочные напряжения, стягивающие волокна между собой.

Это приводит к образованию более плотной капиллярно-пористой структуры, что и затрудняет проникновение жидкости в межволоконное пространство.

В первой серии варок наилучшие характеристики получены при расходе рПУК 0,8 г/г. Увеличение расхода рПУК более 0,8 г/г является экономически нецелесообразным.

Вторая серия варок – изучение влияния продолжительности щелочной обработки на качество ТЦ. Полученную ТЦ размалывали и изготавливали отливки (75 ± 2 г/м²). Результаты приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Результаты анализа технической целлюлозы после щелочной обработки и ООСВ с расходом рПУК 0,8 г/г от а. с. с.

Показатель	Значение		
	60	90	120
Продолжительность щелочной обработки, мин	60	90	120
Выход сортированной ТЦ, % от а. с. с.	45,4±0,5	49,5±0,5	49,7±0,5
Непровар, % от а. с. с.	4,0±0,5	–	–
Массовая доля лигнина, % от а. с. с.	6,4±0,2	4,3±0,2	3,9±0,2
Белизна, %	70,5±0,2	80,2±0,2	72,0±0,2
Степень помола, °ШР	56,0±2,0	57,0±2,0	64,0±2,0
Сопrotивление раздиранию, сН	67,5±1,0	75,0±1,0	50,0±1,0
Разрывная длина, км	6,15±0,50	5,90±0,50	8,40±0,50
Капиллярная впитываемость, мм	2,1±0,3	1,3±0,3	0,8±0,3

Из табл. 1.3 видно, что увеличение продолжительности щелочной обработки приводит к снижению непровара и массовой доли лигнина. ТЦ при продолжительности щелочной обработки 90 и 120 мин имеет равный (в пределах погрешности) выход и близкие показатели массовой доли лигнина – 4,3 и 3,9 % соответственно. Щелочная обработка приводит к набуханию волокон, снижению количества водорастворимых веществ, в том числе и кислого характера, способствует увеличению удельной поверхности волокон и, как следствие, – увеличению разрывной длины. Увеличение продолжительности с 90 до 120 мин снижает показатели белизны и сопротивления раздиранию. Как и в первой серии варок, с увеличением продолжительности обработки снижается капиллярная впитываемость.

Для оценки возможности практического использования полученной ТЦ из борщевика приводим сравнительную характеристику со следующими требованиями к целлюлозе сульфатной марки ЛС-4 ГОСТ 28172–89 (ТЦ /ЛС-4): белизна – 80,2 % / не менее 80 %; сопротивление раздиранию – 75,0 сН / не менее 35 сН; разрывная длина – 5,90 км / не менее 6,0 км. Видно, что показатели белизны и разрывной длины ТЦ из борщевика аналогичны показателям сульфатной целлюлозы марки ЛС-4, а показатель сопротивления раздиранию более чем в два раза превышает данный показатель целлюлозы ЛС-4 [33].

Микроскопическое исследование анатомических элементов проведено на образце ТЦ, полученной ООСВ при продолжительности щелочной обработки 90 мин и расходе рПУК 0,8 г/г. Результаты представлены на рис. 1.2.

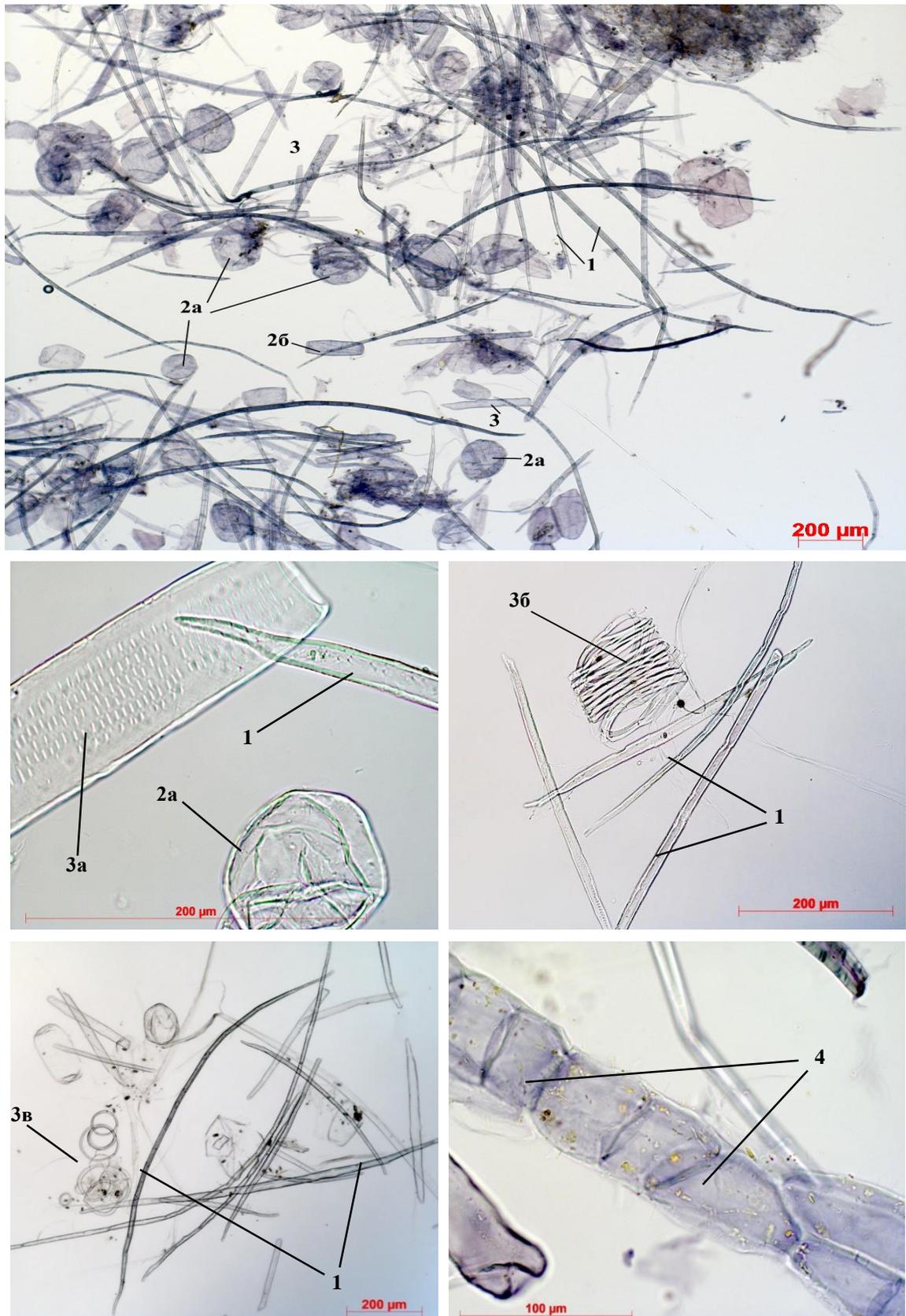


Рис. 1.2. Анатомические элементы ТЦ из борщевика:
1 – лубяные волокна; *2* – паренхимные клетки: *а* – бочковидные; *б* – длинные;
3 – сосуды: *а* – пористые; *б* – спиральные; *в* – кольчатые;
4 – эпидермальные клетки

Результаты электронно-микроскопических исследований структуры поверхности волокон ТЦ представлены на рис. 1.3.

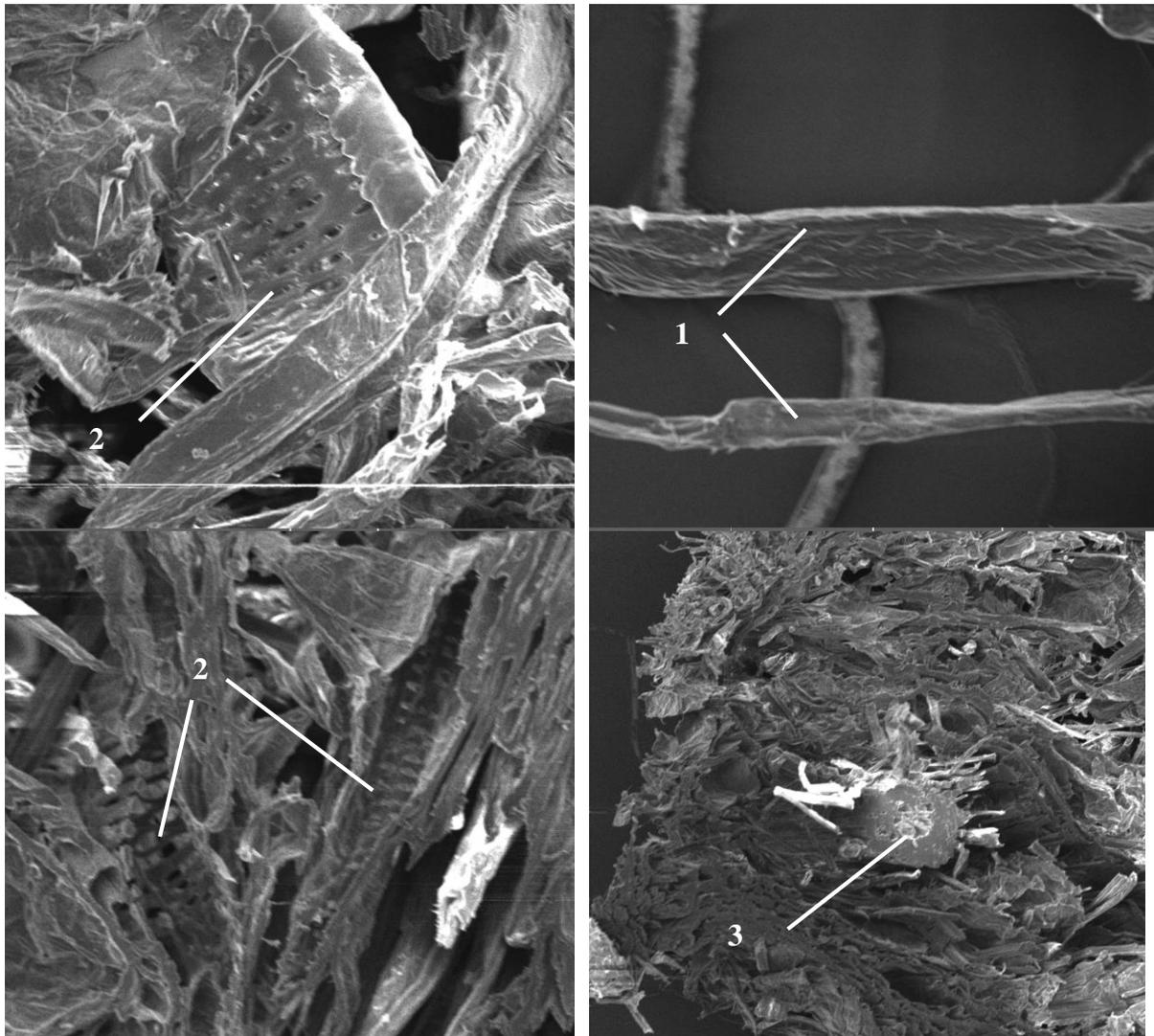


Рис. 1.3. Микрофотографии ТЦ из борщевика:
1 – лубяные волокна; 2 – пористые сосуды; 3 – центральный проводящий пучок

Из представленного рис. 1.3 видно, что лубяные волокна имеют плоскую форму и складчатую поверхность. Пористые сосуды сохраняют объемную цилиндрическую форму без дефектов поверхности. Также на рисунке виден сохраненный центральный проводящий пучок (для сравнения см. рис.1, II, позиция 3), проходящий вдоль ствола, что говорит о щадящем способе варки.

Структурно-морфологические свойства ТЦ в сравнении с результатами анализа волокон ТЦ, полученной ООСВ из другого растительного сырья [27], приведены в табл. 1.4 и на рис. 1.4.

Таблица 1.4

Характеристики волокон ТЦ из растительного недревесного сырья

Характеристика	ТЦ из борщевика	ТЦ из соломы		
		риса	овса	гречихи
Средняя длина, мм	0,70	0,79	0,83	0,77
Средняя ширина, мкм	20,40	15,10	20,20	24,00
Средний фактор формы, %	87,10	84,70	87,00	87,70
Содержание мелочи, % (<0,2 мм)	14,00	37,10	15,40	12,90
Грубость, дг	66,10	54,70	102,30	203,20
Средняя длина сегмента, мм	0,70	0,37	0,66	0,67

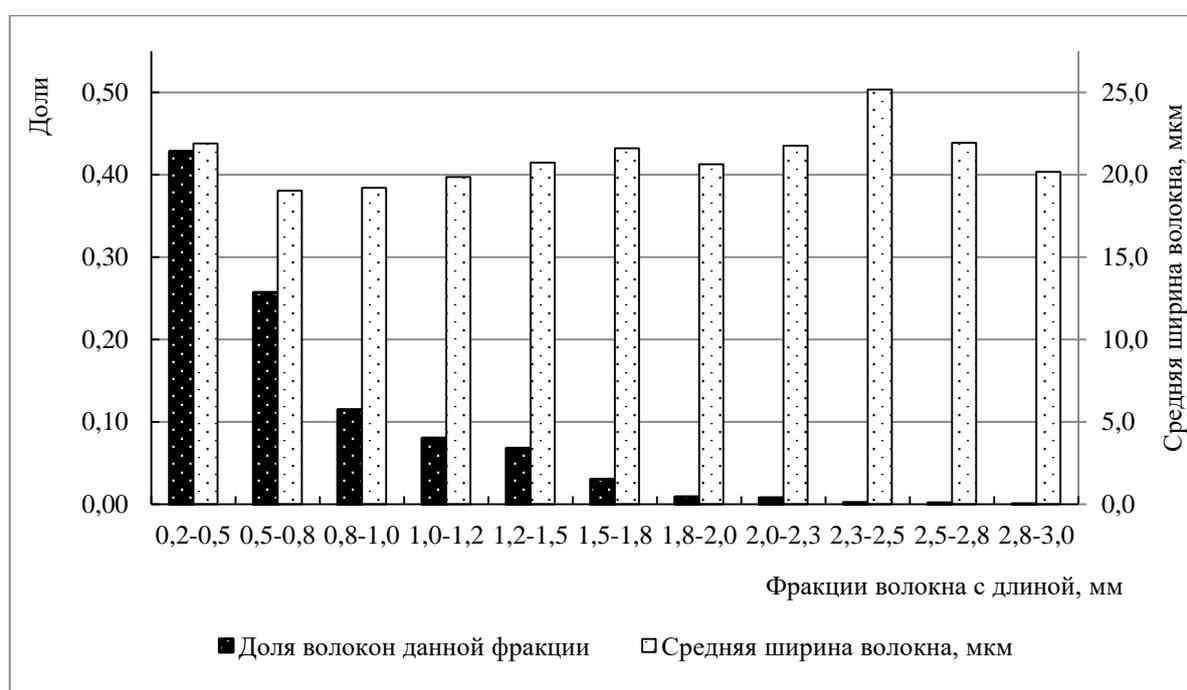


Рис. 1.4. Фракционный состав по длине и ширине волокна ТЦ из борщевика

Согласно полученным данным (см. табл. 1.4), волокна ТЦ из борщевика самые короткие из рассматриваемых видов ТЦ – 0,70 мм, но по средней ширине (20,4 мкм) сопоставимы с волокнами ТЦ из соломы овса (20,2 мкм) и гречихи (24,0 мкм). Соотношение длины к ширине у волокон борщевика – 34,3; низкое содержание мелочи, что совпадает с показателем ТЦ из соломы овса и гречихи; большая средняя длина сегмента; сопоставимый фактор формы 87,1 % с другим сравниваемым растительным сырьем. Грубость волокна из борщевика в 1,5 раза ниже, чем у ТЦ из соломы овса и в 3,1 раза ниже, чем у ТЦ из соломы гречихи, что обеспечит более высокие бумагообразующие свойства. Учитывая,

что массовая доля лигнина для всех образцов ТЦ практически равна 3...4 % от массы а. с. ц., то снижение грубости для ТЦ из борщевика можно объяснить особенностями строения клеточной стенки.

Образец ТЦ из борщевика (см. рис. 1.4) характеризуется полидисперсным распределением волокон. Максимум распределения смещен в область коротких волокон (волокон с размерами до 0,8 мм \approx 68 %). Распределение волокон по ширине характеризуется узким диапазоном от 19 до 25 мкм и мало зависит от размера фракции.

Таким образом показано, что сырье в виде стеблей и побегов обогащения борщевика, заготовленное в августе, содержит меньше лигнина, больше целлюлозы и минеральных веществ по сравнению с сырьем, заготовленным в сентябре. Водная вытяжка из сырья, собранного в сентябре, имеет более низкий рН при любом способе экстрагирования.

Установлен компонентный состав лигнифицированных стеблей и побегов борщевика: массовая доля лигнина составляет 21,9 %, целлюлозы – 46,4 %. ООСВ с предварительной щелочной обработкой в зависимости от условий получена ТЦ с выходом 49,5...49,7 % от а. с. с., массовой долей лигнина 3,9...4,3 % от массы а. с. ц., белизной 72,0...80,2 %.

Наилучшие показатели имеет ТЦ, полученная при расходе рПУК 0,8 г/г и с продолжительностью щелочной обработки 90 мин. Анатомические элементы ТЦ из борщевика содержат лубяные волокна, паренхимные клетки и сосуды. Средняя длина волокна составляет 0,70 мм, а средняя ширина волокна – 20,4 мкм. Таким образом, по компонентному составу борщевик пригоден для получения ТЦ. По фракционному составу и размерам волокон полученную ТЦ следует отнести к коротковолокнистым полуфабрикатам и рекомендовать к использованию в композиции при производстве бумаги и картона [34].

1.3. Получение и свойства пластиков без связующего на основе фитомассы борщевика Сосновского

Помимо получения ТЦ, порубочные остатки фитомассы борщевика можно использовать для получения биоразлагаемых пластиков без применения синтетических и минеральных связующих – пластиков без связующих (ПБС) [35]. При получении таких материалов следует обращать внимание на их прочностные характеристики, способность к биоразложению, а при использовании сырья из фитотоксичных растений – на санитарные показатели материала.

Получение данных материалов обуславливается наличием лигнина в исходном пресс-сырье. Выполненными ранее исследованиями [36–38] было установлено, что содержание лигнина в биомассе борщевика Сосновского составляет примерно 26 %. Относительно высоко содержание лигнина (например, в аналогичных растительных остатках в виде шелухи пшеницы и овса данный показатель варьируется от 21 до 23 %) дает основание предполагать возможность использования фитомассы борщевика Сосновского в качестве исходного пресс-сырья для получения ПБС.

В ПБС содержатся такие естественные полимеры, как лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза. Данные полимеры имеют природное происхождение, поэтому получаемые материалы должны обладать способностью к биоразложению в окружающей среде [39, 40]. Получение данных материалов позволит снизить нагрузку на окружающую среду и предотвратить урон, наносимый сельскому хозяйству.

Однако для практического внедрения предоставленного предложения необходимы подтверждения высоких физико-механических свойств материала.

Для исследования свойств ПБС, полученных на основе фитомассы борщевика, был использован метод математического планирования на основе полного двухфакторного эксперимента со звездными точками [41].

В закрытых пресс-формах методом плоского горячего прессования были изготовлены образцы дисков из ПБС диаметром 90 мм и толщиной 2 мм.

Режимы изготовления образцов:

- давление прессования – 40 МПа;
- температура прессования – 160–180 °С;
- продолжительность:
 - прессования – 10 мин;
 - охлаждения под давлением – 10 мин;
 - кондиционирования – 24 часа.

Область изменения входных факторов представлена в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Области изменения входных факторов

Параметры	Z_i	Значение параметра	
		min (–1)	max (+1)
Температура прессования, °С	Z_1	160	180
Влажность пресс-сырья, %	Z_2	8	16

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^2 со звездными точками с кодированными и натуральными значениями факторов представлена в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Матрица эксперимента с кодированными и натуральными значениями

№ опыта	Формализованные входные факторы		Натуральные значения факторов	
	X ₁	X ₂	Z ₁ , %	Z ₂ , %
1	1	1	180,0	16,0
2	1	-1	160,0	16,0
3	-1	1	180,0	8,0
4	-1	-1	160,0	8,0
5	+α	0	184,3	12,0
6	-α	0	155,7	12,0
7	0	+α	170,0	18,6
8	0	-α	170,0	5,4
9	0	0	170,0	12,0

При $n_0 = 2$, $\alpha^2 = 2,164$, $\alpha = \sqrt{2,164} = 1,43$, $+α = 1,43$, $-α = -1,43$

За выходные параметры были взяты следующие свойства ПБС: Y(P) – плотность, г/см³; Y(Π) – прочность при изгибе, МПа; Y(T) – твердость, МПа; Y(B) – водопоглощение, %; Y(L) – разбухание по толщине, %; Y(A) – ударная вязкость, кДж/м².

Для полученных образцов-дисков из ПБС определили физико-механические свойства по утвержденным методикам (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Значения физико-механических показателей ПБС на основе биомассы борщевика Сосновского

№ п/п	Y(P), г/см ³	Y(T), МПа	Y(Π), МПа	Y(B), %	Y(L), %	Y(A), кДж/м ²
1	1052,0	79,8	8,3	68,9	2,7	3,9
2	977,1	85,1	7,6	100,3	4,2	3,7
3	1073,0	87,7	10,4	88,9	5,6	4,1
4	1138,0	101,4	11,7	110,9	8,9	4,7
5	1069,0	96,4	9,8	59,0	3,1	4,5
6	1028,0	94,2	8,6	105,6	5,5	3,9
7	1094,0	112,0	8,9	112,9	6,2	5,0
8	1008,0	49,6	8,5	72,8	2,9	4,7
9	1030,0	80,3	8,3	108,7	6,9	3,8

С помощью регрессионного анализа были получены экспериментально-статистические модели зависимости свойств ПБС в виде полинома второй степени с линейными и смешанными эффектами факторов с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей экспериментальным данным [41].

По результатам регрессионного анализа были получены следующие адекватные уравнения регрессии и коэффициенты их корреляции:

$$Y(P) = 2794,686 - 9,64538 \cdot Z_1 - 157,214 \cdot Z_2 + 0,874375 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1 - \alpha = 0,989;$$

$$Y(T) = 267,9016 - 0,82439 \cdot Z_1 - 12,2793 \cdot Z_2 + 0,052438 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1 - \alpha = 0,919;$$

$$Y(B) = 255,7642 - 0,78269 \cdot Z_1 + 7,374859 \cdot Z_2 + 0,05844 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1 - \alpha = 0,98;$$

$$Y(L) = 48,88704 - 0,23319 \cdot Z_1 - 2,21563 \cdot Z_2 + 0,011 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1 - \alpha = 0,971.$$

По полученным адекватным уравнениям регрессии были построены поверхности отклика изученных свойств от величины варьируемых факторов, представленные на рис. 1.5–1.8.

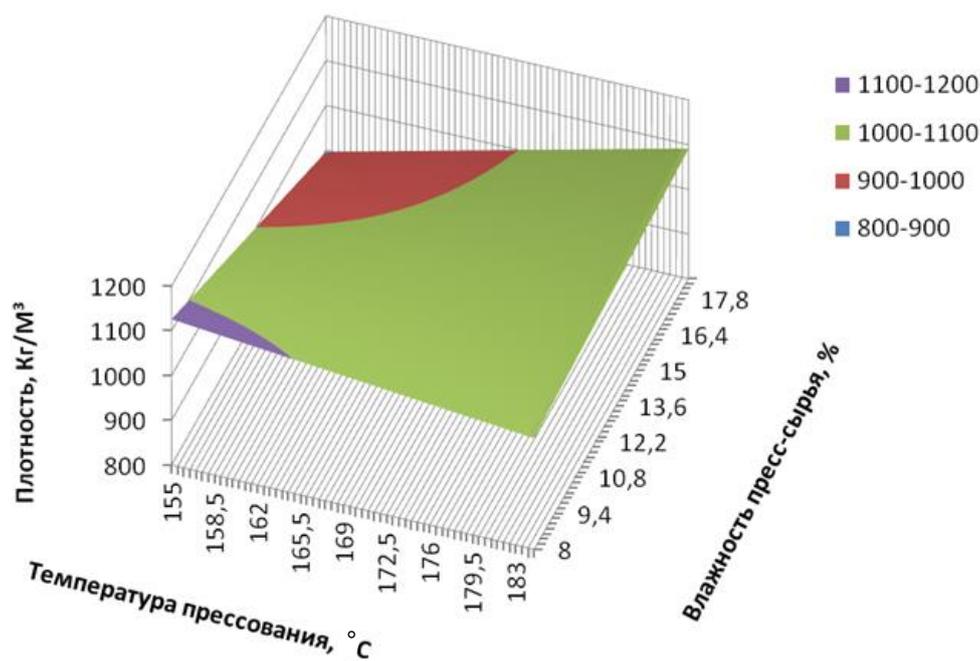


Рис. 1.5. Поверхность зависимости плотности ПБС от температуры прессования и влажности пресс-композиции

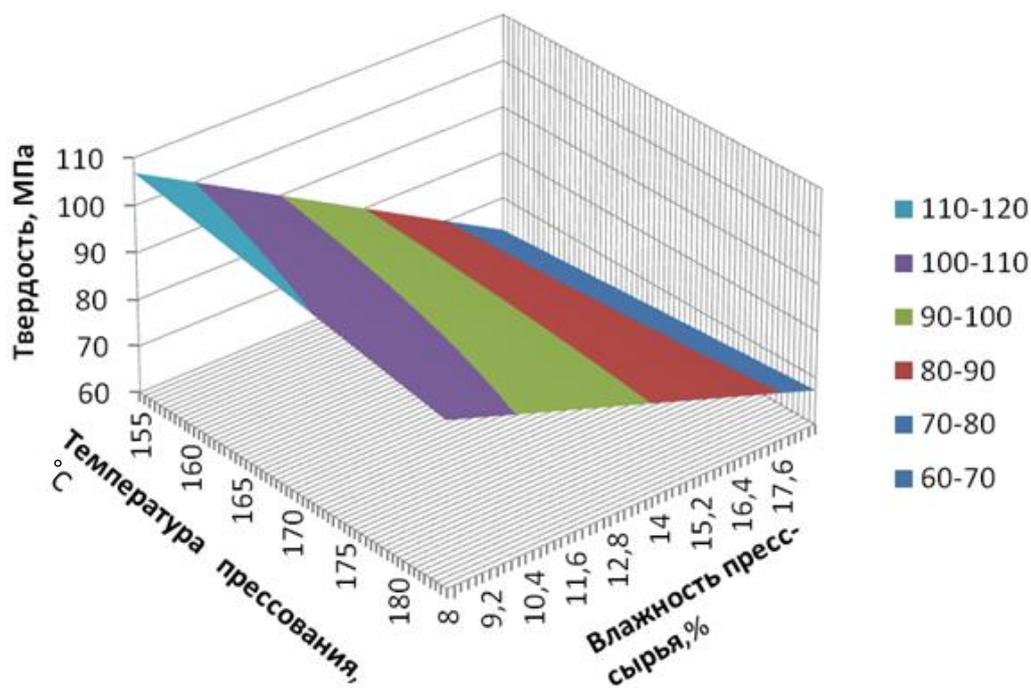


Рис. 1.6. Поверхность зависимости твердости ПБС от температуры прессования и влажности пресс-композиции

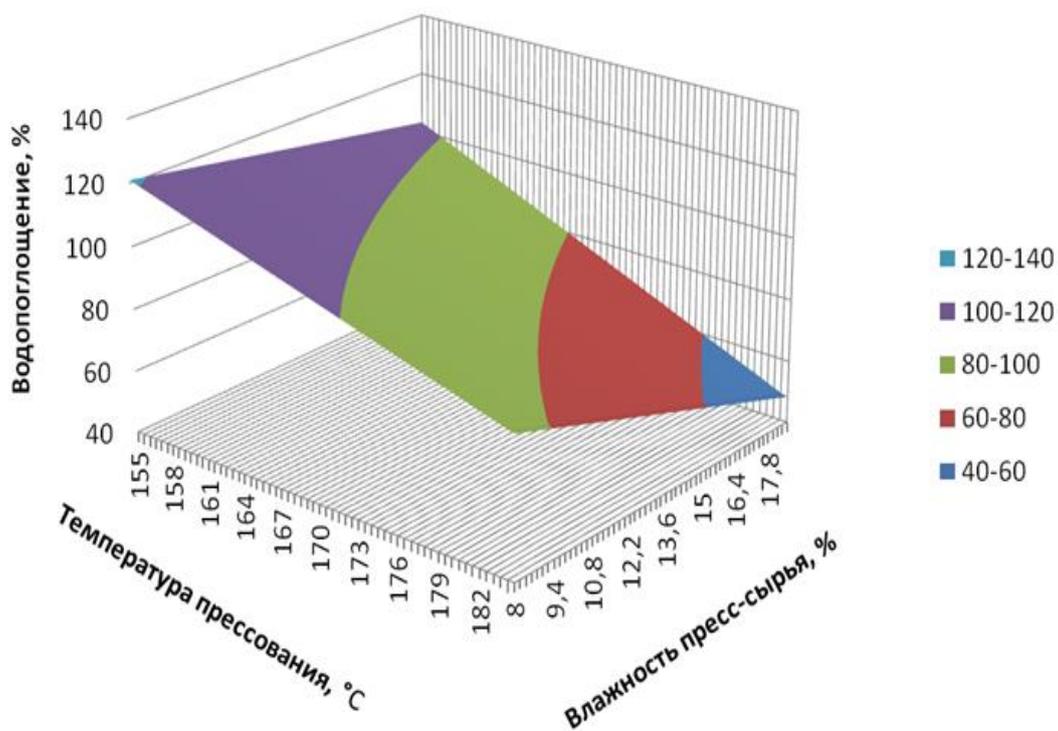


Рис. 1.7. Поверхность зависимости водопоглощения ПБС от температуры прессования и влажности пресс-композиции

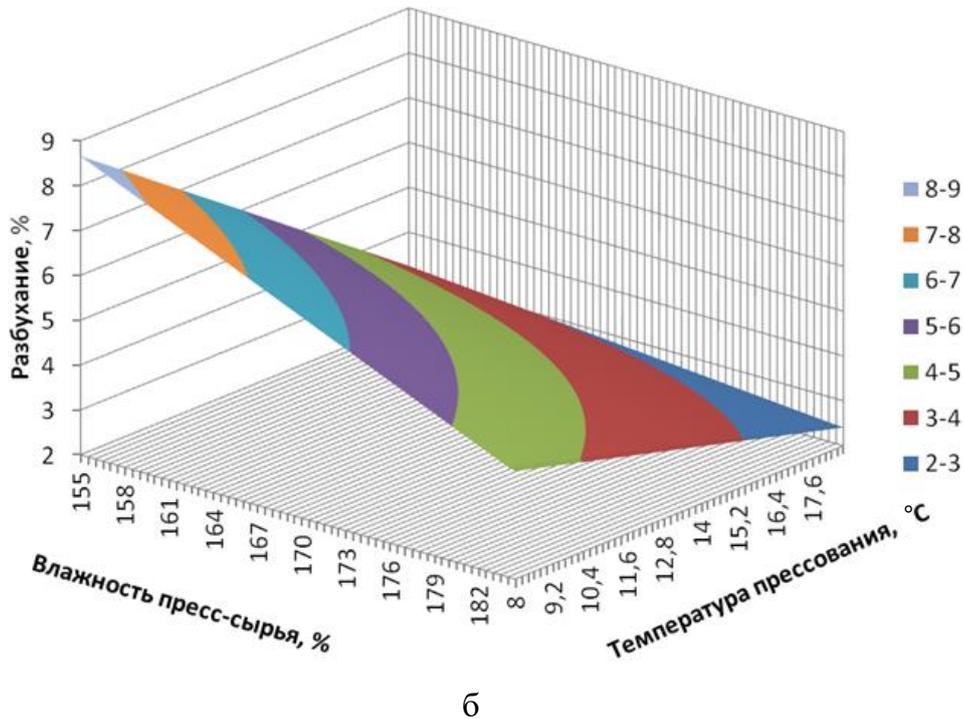


Рис. 1.8. Поверхность зависимости разбухания (б) ПБС от температуры прессования и влажности пресс-композиции

На основании рис. 1.5–1.8 можно сделать следующие выводы:

1. Возможно получение ПБС на основе фитомассы борщевика Сосновского с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

2. Физико-механические свойства ПБС, полученного из пресс-сырья на основе биомассы борщевика Сосновского соответствует свойствам ПБС, полученного из пресс-сырья на основе отходов агропромышленного комплекса (шелуха пшеницы, шелуха овса и проч.).

3. Основным фактором, оказывающим влияние на прочностные показатели ПБС на основе фитомассы борщевика, является, в первую очередь, влажность исходной пресс-композиции, а на показатели водостойкости – температура прессования.

По полученным уравнениям регрессии с высокой степенью достоверности с помощью метода нелинейной оптимизации для заданных параметров была подобрана наиболее рациональная рецептура.

Рациональная рецептура подбиралась из условий максимальной твердости ($Y(T) \rightarrow \max$) и минимального водопоглощения ($Y(B) \rightarrow \min$) пластиков. Были найдены следующие рациональные решения по рецептуре пластика на основе фитомассы борщевика Сосновского.

При целевой функции $Y(T) \rightarrow \max$:

$$Y(T) = 267,9016 - 0,82439 \cdot Z_1 - 12,2793 \cdot Z_2 + 0,052438 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1 - \alpha = 0,919.$$

При целевой функции $Y(B) \rightarrow \min$:

$$Y(B) = 255,764 + 20,78269 \cdot Z_1 + 7,374859 \cdot Z_2 + 0,05844 \cdot Z_1 \cdot Z_2, 1 - \alpha = 0,98.$$

В результате были определены следующие оптимальные условия для получения ПБС на основе фитомассы борщевика Сосновского:

- при $Y(T) \rightarrow \max$: $Z_1 = 155,7$ °С, $Z_2 = 5,4$ %;
- при $Y(B) \rightarrow \min$: $Z_1 = 174,0$ °С, $Z_2 = 18,6$ %.

Результаты испытаний физико-механических показателей по оптимальной рецептуре ПБС на основе фитомассы борщевика приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Значения физико-механических свойств ПБС
при рациональных условиях

Физико-механические свойства	Целевая функция		ПБС на основе шелухи пшеницы [32]
	$Y(T) \rightarrow \max$	$Y(B) \rightarrow \min$	
Плотность, г/см ³	1016	929	1049
Прочность при изгибе, МПа	9,4	4,5	5,6
Твердость, МПа	56	22	15
Водопоглощение, %	111	78	105

Таким образом, на основании выполненного исследования выявлена возможность получения ПБС на основе фитомассы борщевика. Полученные образцы ПБС из данного пресс-сырья обладают относительно необходимыми физико-механическими свойствами (см. табл. 1.8).

1.3.1. Улучшение физико-механических свойств древесных пластиков без связующего с применением побеговой части борщевика Сосновского

Относительно невысокие физико-механические показатели получаемых ПБС на основе фитомассы борщевика инициируют поиск возможных направлений исследований, связанных с достижением более высоких показателей физико-механических свойств получаемых материалов [42, 43].

Известно, что для получения ПБС в основном широко используются отходы древесины хвойных и лиственных пород в виде опилок [44–46].

Интерес представляет возможное совместное использование комбинированного пресс-сырья для получения ПБС [36].

Комбинированное использование древесного и недревесного растительного сырья, в зависимости от процентного соотношения, позволяет получать пластики в более «мягких» условиях, например за счет понижения температуры прессования [47].

Кроме того, использование всей фитомассы борщевика Сосновского маловероятно, так как при борьбе с данным растением путем скашивания в основном образуются порубочные остатки в виде побеговой части растения.

Цель данной работы – это получение и исследование свойств ПБС на основе древесных отходов в виде опилок сосны обыкновенной с добавлением фитомассы из побеговой части борщевика Сосновского и оценка областей применения изделий на основе данных материалов.

В качестве исходного сырья использовали фитомассу из побеговой части борщевика Сосновского с фракционным составом менее 0,7 мм и древесное пресс-сырье – опилки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) – отходы деревообработки с фракционным составом менее 0,7 мм.

Данные по компонентному составу растительного сырья и влажности представлены в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Компонентный состав растительного сырья

Компонентный состав, % от а. с. с.	Фитомасса из побегов борщевика Сосновского	Опилки из сосны обыкновенной
Влажность, ГОСТ 16932	5,3 ± 1,0	5,9 ± 1,0
Лигнин, ГОСТ 11960	19,7 ± 0,2	31,4 ± 0,2
Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру – Хофферу, [30]	36,5 ± 1,0	44,6 ± 1,0
Содержание минеральных веществ, ГОСТ 18461	7,7 ± 0,1	0,20 ± 0,01
Экстрактивные вещества, растворимые в органических растворителях (хлористый этилен) [30]	3,1 ± 0,5	5,5 ± 0,5

Согласно результатам определения компонентного состава исходного пресс-сырья, наибольшее количество лигнина (31,4 %) и содержание целлюлозы (44,6 %) характерно для древесного сырья. Наибольшее содержание золы (минеральных веществ) установлено в сырье из

побегов борщевика. Относительно высокое содержание минеральных веществ, скорее всего, характеризуется содержанием диоксида кремния [48].

Для исследования свойств ПБС, полученных на основе отходов сосны обыкновенной в виде опилок и фитомассы на основе побеговой части борщевика, для оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов при получении материалов в работе использован двухфакторный эксперимент со звездными точками [41].

Матрица планирования эксперимента с кодированными и натуральными значениями факторов представлена в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Матрица эксперимента

№ опыта	Кодированные значения факторов		Натуральные значения факторов	
	X_1	X_2	Z_1	Z_2
1	1	1	30,0	18,0
2	1	-1	30,0	12,0
3	-1	1	10,0	18,0
4	-1	-1	10,0	12,0
5	$+\alpha$	0	34,3	15,0
6	$-\alpha$	0	5,7	15,0
7	0	$+\alpha$	20,0	19,29
8	0	$-\alpha$	20,0	10,71

Области изменения факторов были приняты следующие:

- содержание побеговой части борщевика в пресс-композиции: 10...30 % (в кодированном значении X_1 , в натуральных значениях Z_1);
- влажность пресс-композиции: 12–18 % (в кодированном значении X_2 , в натуральных значениях Z_2).

Методом горячего прессования в закрытых пресс-формах были получены образцы ПБС в виде дисков диаметром 90 мм и толщиной 2 мм.

Условия прессования:

- давление – 40 МПа;
- температура – 180 °С;
- влажность пресс-сырья – 5...6 %;
- фракционный состав пресс-сырья – 0,7 мм.

За выходные параметры приняты следующие свойства ПБС:

- $Y(P)$ – плотность, г/см³;
- $Y(\Pi)$ – прочность при изгибе, МПа;
- $Y(T)$ – твердость, МПа;

- $Y(B)$ – водопоглощение за 24 ч, %;
- $Y(L)$ – разбухание по толщине за 24 ч, %;
- $Y(A)$ – ударная вязкость, кДж/м².

Определение физико-механических свойств полученных образцов проводили в соответствии с ГОСТ 4648–71, ГОСТ 4670–2015, ГОСТ 4650–2014, ГОСТ 10634–88.

При испытаниях на физико-механические свойства было использовано поверенное оборудование (разрывная машина марки «2166 Р-5», твердомер марки «БТШПСР У42», прибор «Динстат-Дис»).

Физико-механические свойства образцов ПБС (среднеарифметические значения) приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Физико-механические показатели ПБС на основе сосновых опилок
и фитомассы из побега борщевика

№	$Y(P)$	$Y(T)$	$Y(\Pi)$	$Y(B)$	$Y(L)$	$Y(A)$
1	1035	108,2	10,43	67,2	2,8	11,80
2	1088	83,2	6,52	75,0	3,9	12,12
3	1103	93,2	8,74	90,3	6,7	9,70
4	1126	41,4	9,79	84,4	8,1	7,10
5	1040	57,1	7,67	88,4	5,4	22,30
6	1076	43,4	8,90	64,2	4,2	9,35
7	1026	46,3	2,56	74,3	4,0	13,60
8	1114	66,2	5,62	95,0	4,8	10,60

Используя регрессионный анализ, получили экспериментально-статистические модели зависимости свойств ПБС в виде полинома второй степени с линейными и смешанными эффектами факторов, с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей экспериментальным данным [41]:

$$y = b_0 + b_1 \cdot Z_1 + b_2 \cdot Z_2 + b_3 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + b_3 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + b_4 \cdot Z_2 \cdot Z_2,$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения для входных факторов;
 Z_1, Z_2 – натуральные значения входных факторов.

По результатам выполненного регрессионного анализа были получены адекватные уравнения регрессии с коэффициентами их корреляции:

$$Y(P) = 1175,7 + 2,2 \cdot Z_1 - 4,5 \cdot Z_2 - 0,25 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2 = 1);$$

$$Y(T) = -40,9 + 4,5 \cdot Z_1 + 5,6 \cdot Z_2 - 0,2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2 = 1);$$

$$Y(B) = 75,8 + 2,1 \cdot Z_1 - 0,3 \cdot Z_2 - 0,1 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2 = 1);$$

$$Y(\Pi) = 23,3 - 0,6 \cdot Z_1 - 1,07 \cdot Z_2 + 0,04 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2 = 1);$$

$$Y(L) = 11,6 - 0,05 \cdot Z_1 - 0,4 \cdot Z_2 + 0,003 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2 = 1);$$

$$Y(A) = -7,4 + 0,6 \cdot Z_1 + 0,96 \cdot Z_2 - 0,02 \cdot Z_1 \cdot Z_2 (R^2 = 1).$$

На рис. 1.9 и 1.10 представлены поверхности отклика изученных свойств от величины варьируемых факторов, построенные по полученным уравнениям регрессии.

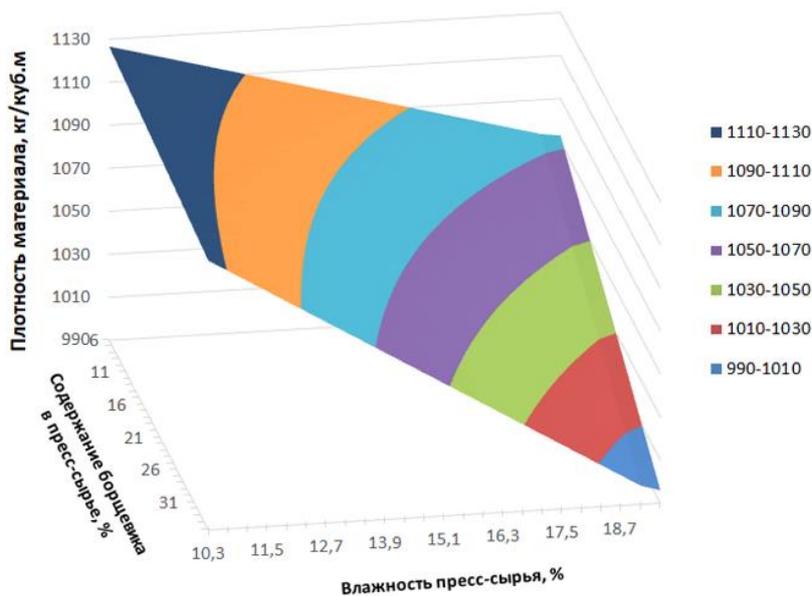


Рис. 1.9. Поверхность зависимости плотности ПБС от содержания побеговой части борцевика и влажности пресс-композиции

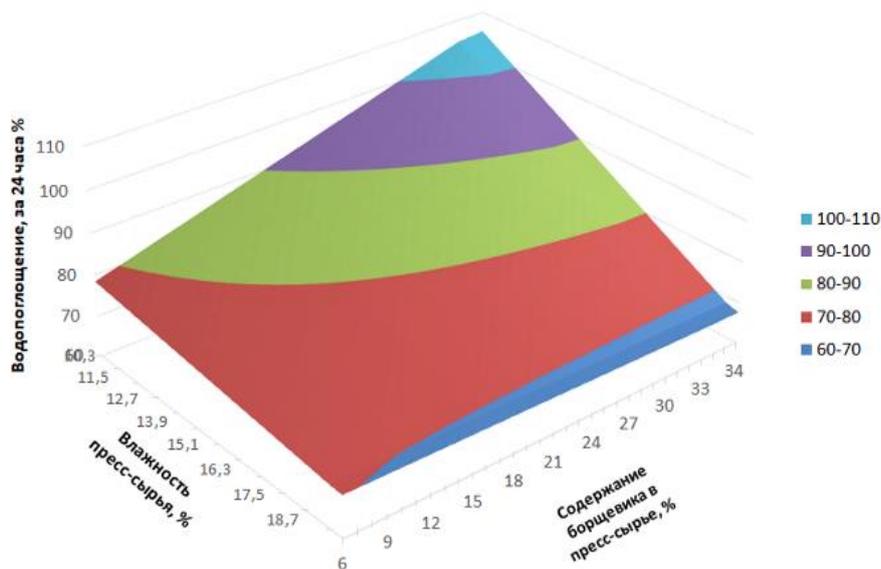


Рис. 1.10. Поверхность зависимости водопоглощения ПБС от содержания побеговой части борцевика и влажности пресс-композиции

Можно утверждать, что обработанные образцы обладают более высоким потенциалом к биоразложению.

Полученная низкая плотность материала обусловлена, в первую очередь, влажностью исходного пресс-материала (см. рис. 1.9). Таким образом, при использовании измельченной пресс-массы влажностью выше 16 % плотность образцов ПБС, а соответственно и их прочность, уменьшается из-за повышения упругости материала.

Водопоглощение полученного материала имеет четко выраженную закономерность (см. рис. 1.10). С ростом содержания борщевика в пресс-композиции и увеличением влажности пресс-материала водопоглощение падает. При этом более сильное влияние оказывает именно влажность исходного пресс-сырья. Это объясняется тем, что в процессе прессования избыточная влага, за счет интенсивного испарения, приводит к образованию пустот и трещин в получаемом материале.

По полученным уравнениям регрессии с высокой степенью достоверности с помощью метода нелинейной оптимизации для заданных параметров была подобрана наиболее рациональная рецептура.

Для нахождения оптимальных рецептов композитов применялась функция «Поиск решения» *Microsoft Excel*.

При поиске оптимальных условий принимали следующие ограничения: $10 < Z_1 < 30$ и $12 < Z_2 < 18$.

Адекватные зависимости были выявлены по твердости и водопоглощению. Оптимальная рецептура подбиралась из условий максимальной твердости ($Y(T) \rightarrow \max$) и минимального водопоглощения пластика ($Y(B) \rightarrow \min$).

Была найдена следующая рациональная рецептура ПБС на основе опилок сосны с добавлением фитомассы из побеговой части борщевика:

- Z_1 – 10 %;
- Z_2 – 18 %.

Результаты испытаний физико-механических показателей по рациональной рецептуре ПБС на основе биомассы борщевика приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Физико-механические свойства ПБС при рациональных условиях

Физико-механические свойства	Показатели	
	расчетные	экспериментальные
Плотность, г/см ³	1071	1088
Прочность при изгибе, МПа	5,4	6,5
Твердость, МПа	66	83
Водопоглощение за 24 ч, %	72	75

Приведенные результаты показывают хорошую сходимость рассчитанных и экспериментальных данных, что говорит о высокой точности описания экспериментально-статистическими моделями, полученными в результате исследования данных.

Свойства ПБС при использовании различного растительного сырья приведены в табл. 1.13.

Таблица 1.13

Свойства ПБС при использовании различных отходов

Физико-механические свойства	ПБС на основе		
	фитомассы борщевика [42]	сосновых опилок и фитомассы из побеговой части борщевика	сосновых опилок [49]
Плотность, г/см ³	929	1088	1272
Прочность при изгибе, МПа	4,5	6,5	7,0
Твердость, МПа	22	83	25
Водопоглощение, %	78	75	66

Из табл. 1.13 видно, что технологические свойства ПБС, полученного из пресс-сырья на основе сосновых опилок и побеговой части борщевика Сосновского, соответствуют свойствам ПБС на основе традиционного пресс-сырья.

При этом образцы ПБС на основе комбинированного пресс-сырья обладают повышенной твердостью при сравнении с контрольными образцами. Увеличение данного показателя можно объяснить тем, что пресс-материал на основе недревесного растительного сырья имеет более высокую удельную поверхность по сравнению с древесным сырьем, что позволяет формировать на поверхности материала шпунтовую жесткую, негибкую структуру, тем самым увеличивая твердость материала.

Использование комбинации недревесного и древесного растительного сырья позволяет получать пластик малой плотности с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

1.3.2. Влияние щелочной обработки пресс-сырья на свойства пластиков без связующего на основе фитомассы борщевика Сосновского

При получении пластиков из лигноцеллюлозного растительного сырья (однолетние и многолетние растения), в том числе и древесного происхождения (лиственные и хвойные породы древесины) наблюдается низкая активность компонентов растительной фитомассы,

в первую очередь, лигнина и углеводов, приводящая к более жестким условиям (температура и давление) формирования материала.

Недостаточно изученным аспектом является возможная химическая активация растительного пресс-сырья с помощью щелочной обработки. В настоящее время щелочную обработку используют для получения целлюлозы, осуществляя предварительную делигнификацию.

Изменение показателя рН исходной древесной пресс-композиции оказывает существенное влияние на свойства получаемых пластиков, таких как древесно-стружечные плиты, древесно-волокнистые плиты, модифицированные древесные плиты [50].

Процесс гидролизного расщепления древесины путем воздействия на нее тепла и влаги можно ускорить дополнительным воздействием на древесные частицы различных желатинирующих веществ (серной и соляной кислотой, хлором, едким натром, моносльфитом и др.) [51].

На рис. 1.11 представлены значения показателя рН водных вытяжек из исходного сырья и ПБС на их основе [52].

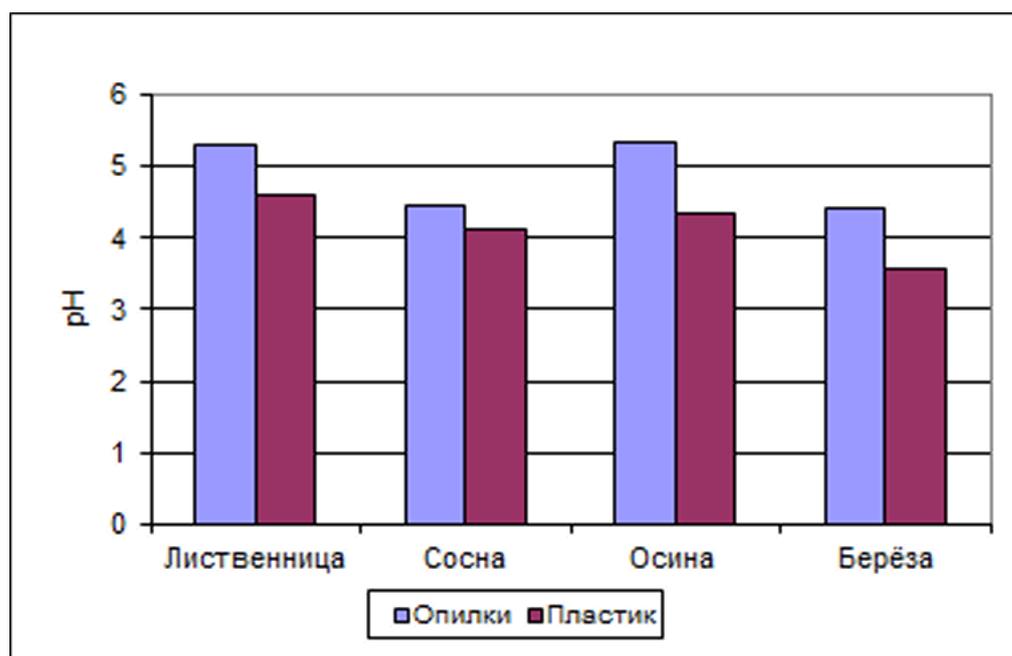


Рис. 1.11. Показатель рН водной среды опилок и пластика у различных пород древесины

Из рис. 1.11 видно, что показатель рН непосредственно в самом ПБС всегда меньше, чем показатель рН древесного сырья, из которого он получен. При этом у хвойных пород древесины эта разность составляет 10,2 %, а у лиственных – 18,9 %, что объясняется различным компонентным составом самой древесины.

На рис. 1.12 показано, как изменяется показатель рН ПБС (на основе смеси опилок и коры ели и сосны) в процессе выдержки в пресс-форме ($t = 8$ или 12 мин) и последующем охлаждении в пресс-форме ($t = 13$ или 17 мин) (на графике на рис. 1.12 при выдержке до 12 мин – температура материала в центре плиты, после – температура охлаждения под давлением) [52, 53].

Средние значения показателя рН конденсата при температуре (T) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляют при влажности пресс-сырья (w), % мас. $15 - 3,30$; при $22 - 3,65$. При температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при влажности $15 - 3,0$; при $22 - 2,83$.

Увеличение кислотности в процессе прессования происходит за счет выделения кислот из древесины – это катализирует процесс гидролиза, что приводит к улучшению качества пластика.

Однако добавка буферного раствора, нейтрализующего кислотность, к пресс-сырью, влечет за собой ухудшение качества пластика [52, 54]: плотность ПБС ниже, чем плотность материала, получаемого без добавления буферного раствора. Так, при получении пластика на основе сосновых опилок без добавления буферного раствора плотность составила 1230 кг/м^3 , а с добавлением раствора – 1203 кг/м^3 [52].

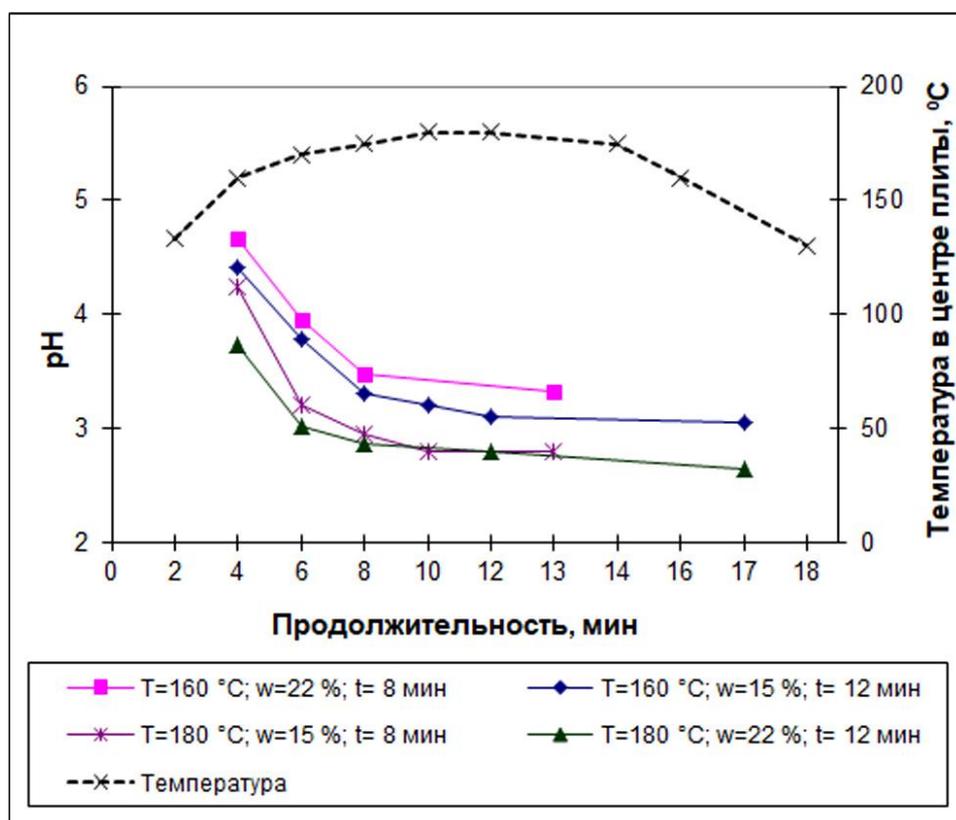


Рис. 1.12. Изменение рН конденсата от продолжительности выдержки материала в пресс-форме при температуре $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

В работе [54] плотность без добавки составляет 1220 кг/м^3 , с добавкой буферного раствора – 1210 кг/м^3 . Уменьшение плотности объясняется тем, что образование пластика в нейтральной среде происходит с меньшей степенью гидролиза сырья, что сказывается на времени протекания химических реакций в процессе прессования. Как следствие, достигаются меньшая плотность и прочностные показатели ПБС.

При высокотемпературной гидротермической обработке или частичном гидролизе компонентов древесных частиц происходит плавление полисахаридов, экстрактивных веществ и размягчение лигнина. В процессе горячего прессования ПБС расплавленные и размягченные компоненты гидролизованных частиц древесного сырья заполняют пустоты между частицами, капиллярную и субмикрокапиллярную системы клеточных стенок [55]. За счет этого обеспечивается увеличение плотности упаковки частиц и, как следствие, образование пластика, а не спрессованного брикета.

В работе [52] показаны изменения химического состава древесины (сосновые опилки) в зависимости от температуры и давления прессования. В диапазоне температур от 50 до $170 \text{ }^\circ\text{C}$ давление прессования практически не влияло на состав древесины. Существенные изменения наблюдались только в интервале температур от 170 до $190 \text{ }^\circ\text{C}$: содержание легкогидролизуемых полисахаридов в древесине снизилось с $17,54$ до $10,52 \%$. При температуре $190 \text{ }^\circ\text{C}$ уже прослеживалась зависимость содержания легкогидролизуемых углеводов от давления: при давлении $2,5 \text{ МПа}$ содержание легкогидролизуемых составляло $14,22 \%$, при $3,5 \text{ МПа}$ – $9,14$, а при $5,0 \text{ МПа}$ – $8,21 \%$.

С использованием ИК-спектроскопии установлено [55], что реакции карбамида протекают по $-\text{ОН}$ и $>\text{C}=\text{O}$ группам компонентов древесины до и после горячего прессования березовой щепы, подвергнутой гидротермической обработке в присутствии карбамида. Отмечено снижение интенсивности полос поглощения в области 3400 см^{-1} и 1720 см^{-1} для образцов с использованием карбамида по сравнению с образцами, подвергнутыми гидротермической обработке [56].

В работе [57] представлены результаты влияния предварительной обработки древесины березы и использования пероксида водорода для интенсификации гидролитических процессов компонентов древесины при получении композитных материалов методом горячего прессования без добавления связующих компонентов. Обнаружено, что зависимости величины динамического модуля сдвига композиционного материала при комнатной температуре и его прочности при статическом изгибе от количества пероксида водорода имеют экстремальный характер.

В работе [58] для сосновых опилок и вегетативной части топинамбура применялся ферментативный гидролиз (рН 5,0). При проведении ферментативного гидролиза доступность углеводного комплекса сосновых опилок и вегетативной части топинамбура действию ферментного препарата существенно увеличивается по сравнению с исходным сырьем, происходит увеличение выхода редуцирующих веществ (более 4 % для активированных сосновых опилок и более 28 % для активированной вегетативной части топинамбура) в процессе ферментализации.

Экспериментально исследован [59] способ получения композиционного материала на основе коротковолокнистых текстильных отходов и полисахарида арабиногалактана, экстрагированного из отходов древесины лиственницы при кипячении в воде.

Влияние лиственничной камеди (легкогидролизуемый полисахарид арабогалактан) на свойства ПБС, полученных из различных пород хвойной древесины, рассмотрено в работе [52]: добавка камеди к древесным частицам как хвойных, так и лиственных пород всегда приводит к улучшению физико-механических свойств. Химический анализ опилок лиственницы показал, что содержание лигнина составляет 38 % [60].

Для лигнина характерно присутствие метоксильных групп, обуславливающих образование при пиролизе древесины метилового спирта. Присутствие в лигнине гидроксильных групп и их взаимодействие с едкими щелочами ведут к образованию соединений типа фенолятов [61].

Из частиц раздробленного ПБС получить пластик не удастся [53]. Реакционная способность лигнина и легкогидролизуемых полисахаридов расходуется при первоначальном прессовании. Следовательно, компоненты древесины, в первую очередь лигнин, ведут себя при прессовании, как терморезистивные связующие [62].

Участие лигнина древесного и недревесного происхождения в образовании ПБС идет за счет образования сетчатой структуры [63]. При использовании химических реагентов происходит предварительная частичная деструкция лигнина растительного сырья [16].

Предварительная щелочная обработка растительного сырья (например, борщевика Сосновского) при использовании окислительно-органосольвентной варки позволяет получить целлюлозу с выходом 49,5...49,7 % от а. с. с. и массовой долей лигнина 3,9...4,3 % от массы а. с. ц. Стадия щелочной обработки приводит к набуханию кле-

точной стенки волокон, удалению минеральных компонентов и частичной деструкции полисахаридов [28]. Оптимальная продолжительность щелочной обработки составляет 90 мин [34].

На основании вышеприведенного можно высказать гипотезу о том, что возможно получение ПБС в закрытых пресс-формах на основе растительного сырья, подверженного предварительной химической обработке, за счет активации его компонентов, в том числе лигнина и целлюлозы.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования фитомассы борщевика Сосновского для получения ПБС методом горячего прессования в закрытых пресс-формах и изучение их физико-механических свойств, а также исследование полученных материалов на микробиологическое разрушение.

В качестве исходного пресс-сырья использовали растительные остатки (фитомассу) борщевика Сосновского – одревесневшие стебли и примыкающие к нему ветви вегетационного периода 2021 г. Фитомасса растения была получена в виде порубочных остатков в окрестностях г. Екатеринбурга (юго-восточная часть) в конце августа и начале сентября.

Фитомассу промывали холодной водой для удаления пыли и минеральных примесей и высушивали при комнатной температуре. Далее сырье измельчали в промышленной мельнице и фракционировали на сите. В работе использовалось пресс-сырье с фракцией 0,7 мм и влажностью 3,9 %.

Химическую (щелочную) обработку исходного пресс-сырья осуществляли в лабораторной реакторной системе марки LR-2.ST при условиях: раствор 1 н. NaOH, гидромодуль 10:1, продолжительность обработки 90 мин, температура 90 °С.

У полученного пресс-сырья, подверженного щелочной обработке, определяли массовые доли лигнина и целлюлозы. Параллельно, с целью контроля, определено содержание данных компонентов в исходном пресс-сырье.

Компонентный состав пресс-сырья представлен в табл. 1.14.

Предварительная щелочная обработка пресс-сырья приводит к изменению массовой доли лигнина и целлюлозы (см. табл. 1.14). Это свидетельствует о возможных процессах, приводящих к увеличению содержания лигнина, протекающих при щелочной обработке, а именно – частичной деструкции и растворении углеводов, преимущественно легкогидролизуемых гемицеллюлоз.

Таблица 1.14

Компонентный состав исходного пресс-сырья на основе фитомассы борщевика Сосновского

Массовые доли	Пресс-сырье	
	контроль	с щелочной обработкой
Лигнин, ГОСТ 11960	21,3	52,7
Целлюлоза по Кюршнеру – Хофферу [30]	31,5	36,2

Лигнин при щелочной обработке разрушается незначительно, что приводит к изменению соотношения между углеводной и ароматической частями состава [33].

Повышенное содержание лигнина в пресс-сырье будет способствовать получению более качественного материала на основе ПБС [64].

Методом компрессионного прессования в закрытой пресс-форме были получены образцы-диски диаметром 40 мм и толщиной 2 мм.

Условия получения образцов:

- давление прессования – 40 МПа;
- температура прессования – 170 °С;
- продолжительность;
 - прессования – 10 мин;
 - охлаждения под давлением – 10 мин;
 - кондиционирования полученных образцов – 24 ч.

У полученных образцов после кондиционирования при комнатных условиях были определены физико-механические свойства.

Испытания ПБС на физико-механические свойства осуществлялись согласно ГОСТ 4670–2015, ГОСТ 4650–2014, ГОСТ 10634–88 с использованием поверенного оборудования (разрывная машина модели 2166 Р-5, твердомер марки «БТШПСП У42», прибор «Динстат-Дис»).

Результаты испытаний на физико-механические свойства образцов ПБС представлены в табл. 1.15.

Данные табл. 1.15 показывают, что у образцов ПБС на основе фитомассы борщевика Сосновского, подверженного щелочной обработке, достигаются наилучшие прочностные показатели, при этом происходит снижение показателей водостойкости. Предполагается, что снижение показателей водостойкости образцов связано с ростом содержания целлюлозы в исходном пресс-сырье, подвергаемом щелочной обработке.

Таблица 1.15

Физико-механические свойства ПБС на основе фитомассы борщевика Сосновского

№ п/п	Физико-механические свойства	Пресс-сырье	
		контроль	обработанное
1	Плотность, кг/м ³	1034	1058
2	Прочность при изгибе, МПа	6,0	8,0
3	Модуль упругости при изгибе (по прогибу образца-диска), МПа	2873	2985
4	Водопоглощение за 24 ч, %	29	96
5	Разбухание по толщине за 24 ч, %	84,2	56,7
6	Ударная вязкость, кДж/м ²	3,486	4,021

Исследование ПБС на микробиологическое разрушение проводили оценкой изменения массы и линейных размеров (толщины) образцов и морфологических характеристик (внешнего вида лицевой поверхности) при экспозиции их в почво-грунте. В качестве почво-грунта был принят грунт для рассады (ТУ 0392–001–59264059–03).

Продолжительность экспозиции образцов в почво-грунте составила 60 сут при комнатной температуре (20 ± 2 °С) и средней влажности почво-грунта 60 ± 5 %. После экспозиции (через каждые 30 сут) образцы изымались из почво-грунта, промывались и высушивались при комнатной температуре в течение суток. У высушенных образцов определялись масса и толщина, проводилось микрофотографирование лицевой поверхности с целью оценки изменения морфологических характеристик. Микрофотографирование проводилось при увеличении 1 : 400 с помощью микроскопа «Микромед 3».

Результаты изменения массы и линейных размеров (толщины) образцов ПБС при их экспозиции в почвогрунте за 60 сут представлены в табл. 1.16.

Таблица 1.16

Результаты испытаний на биоразлагаемость ПБС на основе фитомассы борщевика Сосновского

№ п/п	Изменения (Δ , %)	Продолжительность выдержки, сут			
		30	60	30	60
		Сырье		Сырье	
		контроль		обработанное	
1	Масса	-28,6	-37,5	+165,5	-
2	Толщина	-16,9	-23,4	+259,9	-
«-» – образцы были не пригодны для испытаний					

Данные табл. 1.16 показывают, что для необработанного сырья наблюдается равномерная потеря массы образцов за 60 сут. Среднее снижение массы составило 37,5 %.

Для обработанного сырья наблюдается первичное насыщение влагой: масса образцов после 30 сут выдержки в грунте возрастает на 165,5 %, толщина – до 259,9 %. Такое увеличение показателей обусловлено ростом содержания целлюлозы в обработанном пресс-сырье, обладающей гидрофильными свойствами. Полученные данные хорошо коррелируют с показателями водопоглощения и разбухания образцов (см. табл. 1.15).

За последующее время выдержки (до 60 сут) происходит полное разрушение обработанных образцов в грунте. Такое поведение образцов в грунте характерно для целлюлозосодержащих материалов – первичное максимальное набухание и последующее разрушение материала [65].

Результаты микроскопирования лицевой поверхности образцов ПБС по данным микробиологического разрушения в почво-грунте представлены на рис. 1.13.

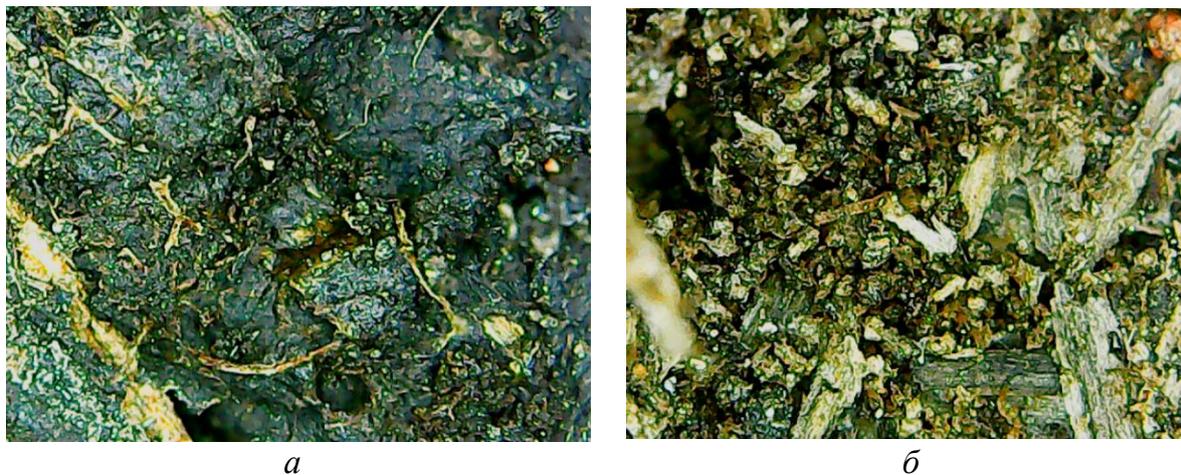


Рис. 1.13. Результаты микроскопирования лицевой поверхности образцов после 60 сут выдержки в почвогрунте:
a – необработанное сырье, *б* – обработанное сырье

Микроскопирование (см. рис. 1.13) показало, что выдержка в почвенном грунте в течение 60 сут привела к внешним изменениям образцов: образцы на основе обработанного сырья имеют более выраженные признаки деструкции (частичное или полное разрушение, расслоение, затемнения) по отношению к образцам на основе из необработанного сырья.

Можно утверждать, что обработанные образцы обладают более высоким потенциалом к биоразложению.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности предложенных решений, так как из сырья, подверженного щелочной обработке, можно получать изделия повышенной прочности с низкой водостойкостью, которая обуславливает способность данных материалов к деструкции в естественных условиях.

1.3.3. Оценка биоразлагаемости пластиков без связующих на основе фитомассы борщевика Сосновского

Большинство исследований по переработке растительных остатков, в том числе и фитомассы борщевика, связаны с получением различных изделий и материалов на их основе [10, 32, 66].

Проведенные ранее исследования [67] по биоразлагаемости лигноуглеводных материалов в виде пластиков без добавления связующих веществ показали, что данные материалы сильно подвержены биологической деградации в естественных природных условиях.

Исходя из вышесказанного, была поставлена цель – исследование биоразлагаемости ПБС на основе фитомассы борщевика Сосновского и оценка возможного воздействия самих изделий и/или продуктов их деструкции на почвенно-растительный покров.

В качестве исходного сырья использовались растительные (порубочные) остатки (фитомасса) борщевика Сосновского (*Heracleum Sosnowskyi* Manden). Фракционный состав пресс-сырья – 0,7 мм.

Компонентный состав исходного пресс-сырья представлен в табл. 1.17.

Таблица 1.17

Компонентный состав порубочных остатков борщевика

Компонентный состав, % от а. с. с.	Значение
Влажность, ГОСТ 16932	12,0±1,0
Лигнин, ГОСТ 11960	26,0±0,2
Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру – Хофферу [30]	34,0±1,0

По результатам выполненного химического анализа исходной фитомассы борщевика Сосновского (см. табл. 1) можно косвенно судить о физико-механических свойствах полученных материалов, которые оказались приемлемыми для дальнейших испытаний [67].

Методом горячего прессования в закрытой пресс-форме были изготовлены образцы в виде дисков диаметром 90 мм и толщиной 2 мм.

Условия прессования были приняты следующие:

- давление – 40 МПа;
- температура – 180 °С;
- продолжительность прессования – 10 мин;
- продолжительность охлаждения под давлением – 10 мин;
- продолжительность кондиционирования – 24 ч.

Оценка биостойкости материалов на основе ПБС проводилась по изменению массы и линейных размеров (толщины) образцов. Оценка влияния на почвенно-растительный покров осуществлялась по изменению рН почвы при экспозиции образцов ПБС.

Для депонирования образцов в почве из полученных пластиков подготавливались образцы размерами 20×20×3 мм. Исследуемые образцы ПБС помещались в контейнер с грунтом на глубину от 5 см в горизонтальном положении. После внесения образцов в грунт производилось его засевание семенами трав. Для засева использовалась следующая травосмесь (используемая для биологического этапа рекультивации нарушенных земель): кострец безостый – 40 %, тимофеевка луговая – 1, овсяница луговая – 10, овсяница красная – 30, пырей ползучий – 10 %. В качестве почвогрунта был принят грунт для рассады (ТУ 0392–001–59264059–03). Перед началом испытания был определен рН исходной почвы (контроль). Время выдержки образцов в грунте при комнатной температуре (20 ± 2 °С) и влажности грунта 40 ± 5 % составило 90 сут. После выдержки образцов (7, 14, 21, 30, 60 и 90 сут) грунт с образцами изымался для определения его рН. Определение рН почвы осуществлялось согласно ГОСТ 26423–85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки». Изъятые из грунта образцы промывались и высушивались при комнатной температуре в течение суток. У высушенных образцов определялись масса и линейные размеры.

Результаты изменения массы и толщины образцов ПБС при их экспозиции в почвогрунте, а также изменения рН почвенно-растительного слоя представлены в табл. 1.18.

Таблица 1.18

Результаты испытаний образцов

Показатель	Контроль	Продолжительность выдержки, сут					
		7	14	21	30	60	90
Масса (Δ , %)	-0,001	+16,0	-2,9	-14,2	-15,0	-24,3	-35,4
Толщина (Δ , %)	-0,02	+80,5	+90,7	+86,5	+121,0	+126,9	+103,1
pH	6,53	5,12	6,00	6,29	6,45	6,53	6,56

На основании табл. 1.18 можно сделать следующие выводы:

– наблюдается начальное (в первые 7 сут) увеличение массы образцов ПБС, которое объясняется впитыванием материалом избыточной влаги из грунта. После первичного водонасыщения образцов происходит снижение массы образцов за счет своей деструкции. Это снижение наблюдается все оставшееся время экспозиции. Снижение массы у образцов ПБС за 90 сут выдержки в почвогрунте составляет 35,4 %;

– максимальное увеличение линейных размеров происходит на 30 сут выдержки – 121,0 %. В дальнейшем наблюдается уменьшение размеров за 90 сут экспозиции за счет расслоения и разрушения материала;

– изменение pH почвы при выдержке ПБС на основе борщевика обусловлено в первую очередь остаточным содержанием его сока, который содержит вещества из группы фуранокумаринов, имеющих значение pH близкого к кислой.

Таким образом, на основании выполненного исследования можно сказать, что ПБС, полученные на основе борщевика Сосновского и обладающие потенциалом к биоразложению, не следует рекомендовать для применения без дополнительных исследований по санитарно-гигиеническим показателям.

Для получения целлюлозных волокон или технической целлюлозы требуется полностью одревесневший (лигнифицированный) стебель. Для получения ПБС для связующего возможно использование порубочных остатков, но не для быстроразлагающихся пластиков.

2. Свойства и применение технической целлюлозы из соломы пшеницы, полученной при варке с растворами гидроксида калия

Особенностями химического состава недревесного сырья являются: высокое содержание гемицеллюлоз и зольность, неоднородность фракционного состава волокон [28]. Проблемой при производстве целлюлозы натронным способом из соломы злаковых культур является, во-первых, сложность переработки черных щелоков по традиционной схеме регенерации из-за большого содержания в них диоксида кремния [68]. Во-вторых, по экономическим причинам небольшие целлюлозные заводы по переработке недревесного растительного сырья не могут иметь систему регенерации отработанных варочных растворов, что вызывает серьезные экологические проблемы [69], так как наличие отдела регенерации экономически оправдано только для крупных целлюлозно-бумажных комбинатов. Например [70], небольшие предприятия по переработке соломы, такие как заводы Китая, не имеют системы регенерации и очистки сточных вод.

2.1. Предпосылки применения растворов гидроксида калия для делигнификации

Эффективно решить вопрос утилизации отработанных варочных растворов может переход на варку с растворами КОН взамен NaOH. При этом черные щелока можно использовать как органоминеральное удобрение для повышения урожайности сельскохозяйственных культур [71–74] и снизить дефицит минеральных бесхлорных калийсодержащих удобрений [75].

При варке в отработанный варочный раствор из растительного сырья переходят минеральные и органические соединения (лигнин, смолы, жиры, продукты деструкции углеводов). Для оценки влияния

этих компонентов на окружающую среду и возможность их использования в качестве удобрений проведен ряд исследований [76, 77]. В этих работах рассмотрены вопросы утилизации щелоков от варки соломы зерновых культур при замене гидроксида натрия на гидроксид калия как потенциального ресурса калия для аграрного производства и вещества, безопасного для окружающей среды. По мнению авторов [76, 77], производство удобрений на основе калиевого черного щелока – экономически и экологически привлекательный вариант. Показано, что отработанный щелок на основе гидроксида калия оказывал такой же эффект по увеличению содержания калия в почве, как и добавка хлористого калия. Богатый органикой отработанный щелок после варки целлюлозы из пшеничной соломы с КОН улучшает качество почвы в той же степени, что и использование KCl, повышая урожайность сельскохозяйственных культур. Как показано в работе [78], черный щелок от варки целлюлозы КОН не оказывает влияния на структуру, насыпную плотность, рН или размеры частиц грунта. Однако содержание органических веществ при применении черного щелока удваивается. Черный щелок содержит органический углерод, полученный из полисахаридов и лигнина, что увеличивает его ценность как удобрения. Применение калийсодержащего черного щелока увеличивает емкость катионообмена, а количество доступного для питания растений калия увеличивается до 414,3 мкг/г, по сравнению с почвой в контрольной пробе 77,3 мкг/г почвы. Авторы работ [75, 79] утверждают, что при замене натрия калием при варке крафт-целлюлозы можно получить удовлетворительную целлюлозу, а также высококачественное калийное удобрение. Согласно литературным данным [80, 81], преимуществом раствора КОН перед NaOH при варке древесины сосны является более высокий выход при равной степени делигнификации. В связи с изложенными данными представляет интерес получения ТЦ из соломы пшеницы с применением растворов гидроксида калия, оценки свойств ТЦ и возможности использования отработанных варочных растворов в качестве органоминерального удобрения.

2.2. Получение ТЦ из соломы пшеницы с растворами гидроксида калия и натрия

Цель исследования состоит в получении ТЦ из соломы пшеницы с растворами гидроксида калия и натрия при различных условиях варки.

Задачи исследования: проведение натронных и калийных варок соломы пшеницы при различных расходах NaOH и KOH; изучение физико-химических процессов стадии пропитки соломы раствором KOH перед варкой; анализ технической целлюлозы.

Варки проводили в кислотоупорном электрическом автоклаве объемом 5000 см³ по заданным температурным графикам. Масса а. с. с. – 250 г; гидромодуль – 8:1; расход щелочи в ед. K₂O и Na₂O к массе а. с. с. – 10...16 % а. с. с.; температура варки – 160 °С; подъем температуры до варочной – 60 мин; варка – 60 мин. При варке с растворами KOH проводили дополнительную стадию пропитки в течение 60 мин. Гидромодуль и расходы щелочи такие же, как и при варке.

Исследования стадии пропитки с KOH проводили при температурах 17±1,0 °С и 23±1,0 °С в течение 120 мин и расходах щелочи 10...20 % от а. с. с. В ходе пропитки определяли температуру и концентрацию KOH в щелоке и выход волокнистого материала. Температуру приводили к абсолютным значениям.

Объект исследования – солома пшеницы урожая 2021 г. Место сбора – село Напалково Нижегородской области. Компонентный состав сырья представлен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Компонентный состав соломы пшеницы

Компонентный состав, % от а. с. с.	Растительное сырье		
	солома пшеницы	древесина березы [31]	древесина осины [31]
Влажность, ГОСТ 16932	6,8±0,5
Лигнин, ГОСТ 11960	25,7±0,2	20,1	21,8
Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру – Хофферу [30]	43,4±1,0	42,5	41,8
Содержание минеральных веществ, ГОСТ 18461	6,2±0,1	0,5	0,3
Экстрактивные вещества, % а. с. с.:			
– растворимые в органических растворителях (ацетон), ГОСТ 6841	1,6±0,5	2,7	0,8
– растворимые в горячей воде [30]	13,3±0,5	2,9	2,8

Сравнительные результаты исследований компонентного состава соломы пшеницы и древесины лиственной [31] показывают, что по содержанию целлюлозы и экстрактивных веществ солома пшеницы близка к древесине лиственных пород (древесине березы пушистой

(*Betula Pubescens*) и древесине осины (*Populus tremula*). Отличием является более высокое содержание лигнина (выше на 1,2...1,3 % от массы а. с. с.), веществ, растворимых в горячей воде (выше в 4,5...4,6 раз), и золы (значение выше в 12,4...20,6 раз).

Результаты калийной и натронной варки представлены на рис. 2.1–2.3.

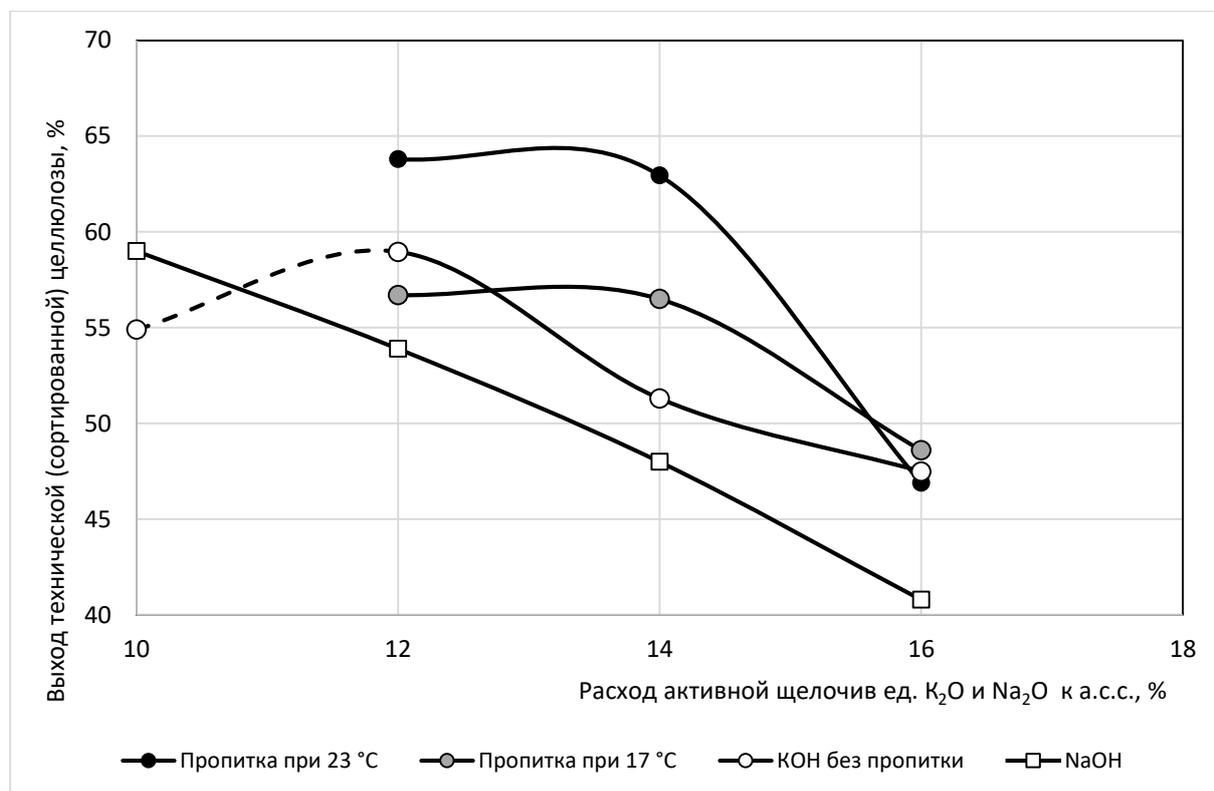


Рис. 2.1. Зависимость выхода целлюлозы от расхода активной щелочи

Из рис. 2.1 видно, что при увеличении расхода щелочи с 10 до 16 % выход технической целлюлозы снижается. Так, при варке с раствором NaOH выход снижается на 22 %, но техническая целлюлоза практически не содержит непровара. При варке с КОН без пропитки снижение выхода значительно меньше и при расходе щелочи от 12 до 16 % составляет 11,1 %, однако целлюлозная масса содержит непровар в количестве 3,2 % от массы а. с. с. С добавлением стадии пропитки выход при расходе щелочи 10...14 % выше на 8...10 %. При пропитке с пониженной температурой (17 °С) выход технической целлюлозы снижется на 7,1 % при расходе КОН 12 % и на 6,4 % – при расходе КОН 16 % от а. с. с. Наличие стадии пропитки при любой исследуемой температуре не влияет на результат варки при расходе активной щелочи 16 % – выход технической целлюлозы находится в диапазоне 46,9...48,1 % от а. с. с.

Из рис. 2.2 видно, что при равном расходе щелочи делигнификация с раствором NaOH прошла лучше, чем с раствором KOH. Но при этом добавление стадии пропитки для варки с растворами KOH улучшает делигнификацию на 2...10 % от а. с. с. Снижение температуры при пропитке не привело к улучшению делигнификации.

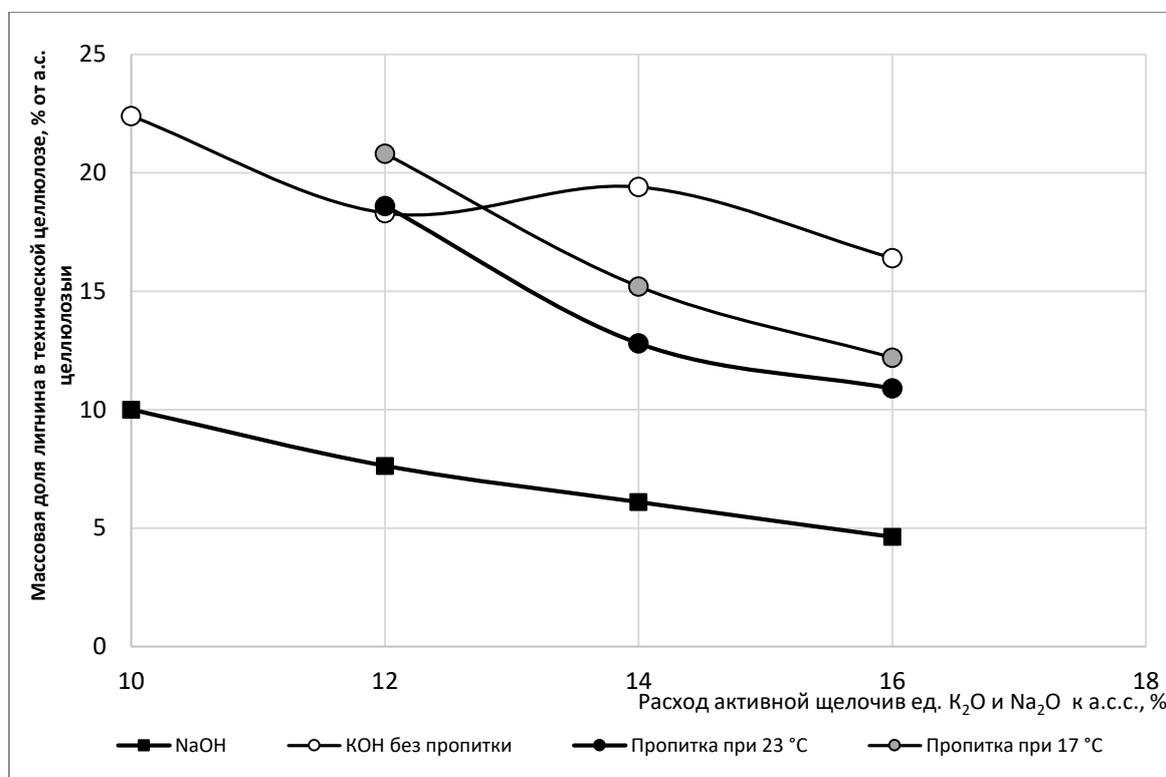


Рис. 2.2. Зависимость содержания лигнина в целлюлозе от расхода щелочи

Из рис. 2.3 видно, что при равном расходе щелочи, при варках с KOH минеральных компонентов в технической целлюлозе содержится на 4...5 % меньше, чем при варке с NaOH. Учитывая результаты работы [43], очевидно, что при варке с раствором KOH из сырья эффективнее удаляются зольные компоненты, а целлюлоза легче промывается. Лучшее удаление кремнезема авторы работы [43] объясняют тем, что процесс растворения SiO₂ в щелочном растворе с KOH протекает значительно легче и быстрее, чем делигнификация. Экспериментально подтверждено [82], что удаление кремнезема предшествует и способствует делигнификации.

Как видно из полученных данных (см. рис. 2.1–2.3), дополнительная стадия пропитки дает возможность получить калийную целлюлозу, сопоставимую с натронной целлюлозой по массовой доле лигнина. Интерес представляет более детальное изучение стадии пропитки.

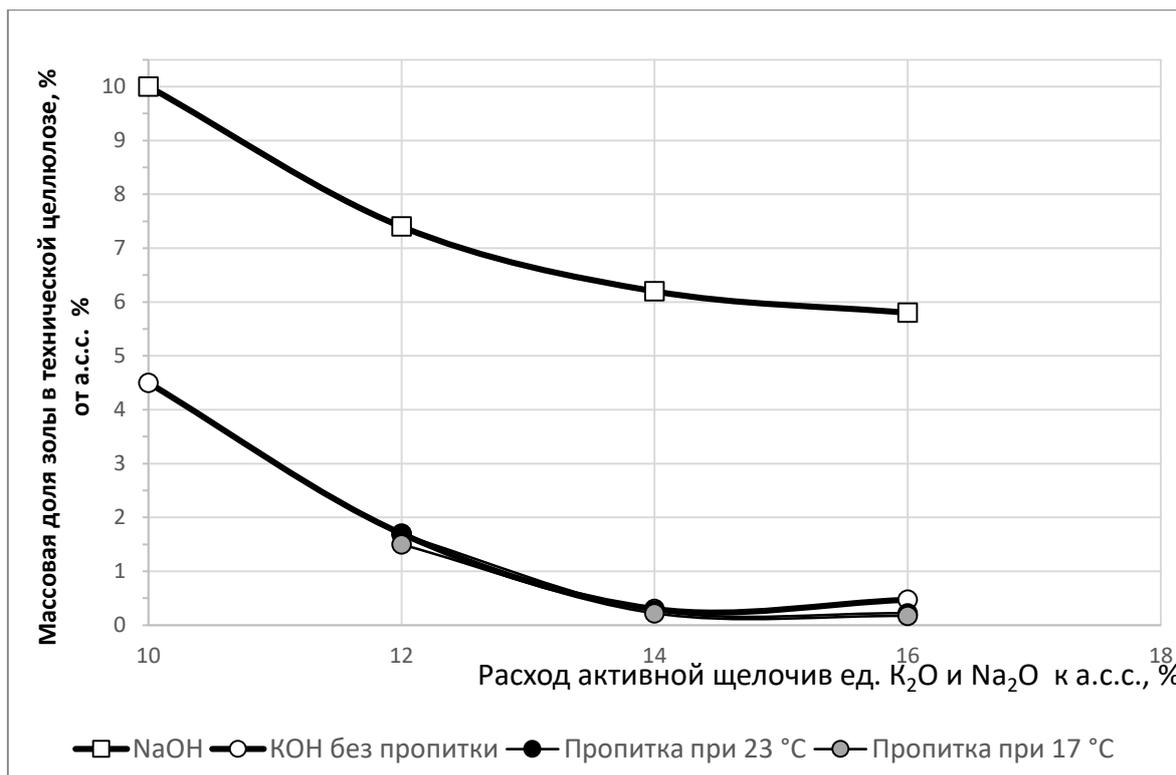


Рис. 2.3. Зависимость содержания золы в целлюлозе от расхода щелочи

Во время пропитки, при взаимодействии раствора щелочи с лигноуглеводным материалом, протекают следующие процессы: набухание клеточной стенки растительных волокон, возможно образование щелочной целлюлозы, растворение низкомолекулярных фракций целлюлозы, гемицеллюлоз и водорастворимых нецеллюлозных компонентов. По сведениям из работы [31], степень набухания для недревесного растительного сырья в водных растворах NaOH и КОН составляет 1100 и 850 % соответственно и зависит от общей гидратации ионов. Максимум набухания целлюлозы в растворах щелочей достигается при концентрации NaOH $2,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и КОН $5,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то есть когда вся вода в растворе щелочи связана в гидратные оболочки. Так как степень гидратации ионов K меньше, чем Na, то для сопоставимого набухания волокон в растворах КОН, по сравнению с NaOH, потребуется больше времени. В связи с этим при пропитке недревесного растительного сырья в растворе КОН исследовали зависимости концентрации раствора щелочи, продолжительности и температуры на результаты процесса (рис. 2.4–2.6). Продолжительность пропитки 120 мин основана на исследованиях, приведенных в работах [71, 83].

Из полученных результатов (см. рис. 2.4) видно, что на начальной стадии взаимодействия щелочного раствора с растительным сырьем происходит резкий подъем температуры на 3,5...6,4 °С в течение первых 1...6 мин, затем температура снижается до постоянной за 45...55 мин, но не достигает первоначальной. Чем выше начальная концентрация варочного раствора, тем выше скачек температуры и сама температура при дальнейшей пропитке.

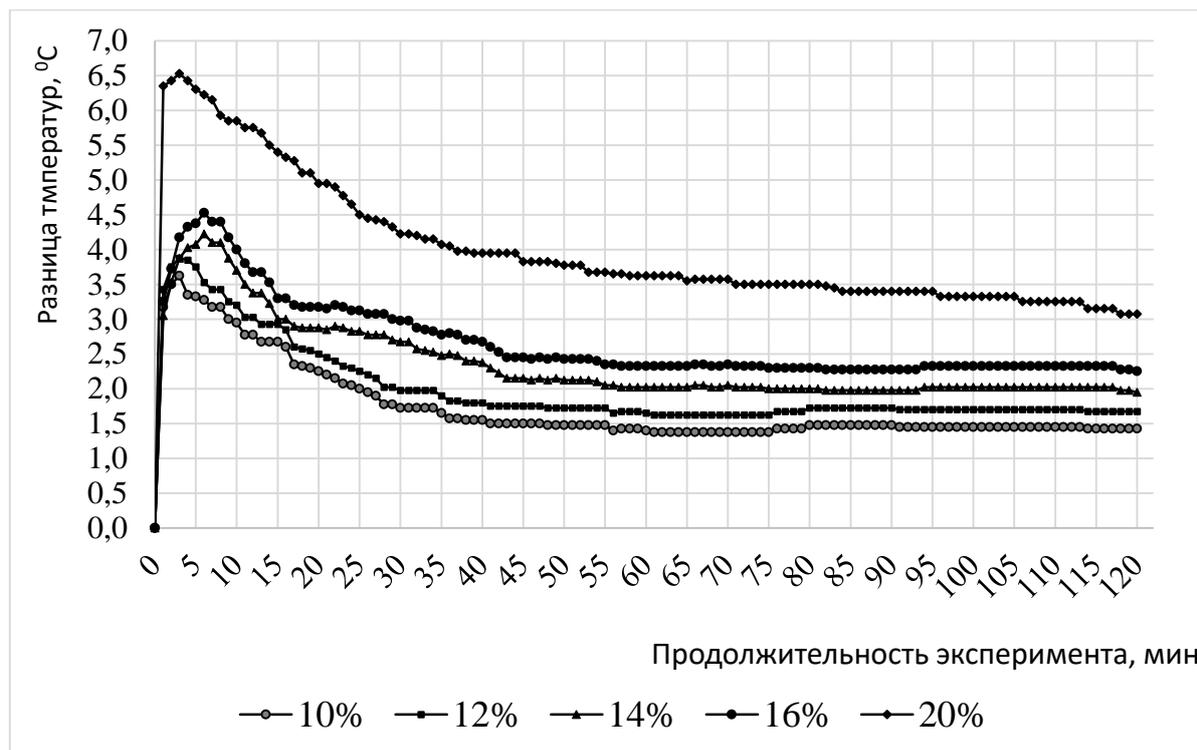


Рис. 2.4. Зависимость подъема температуры от концентрации раствора КОН и продолжительности пропитки при температуре 23 °С

На рис. 2.5 и 2.6 представлены зависимости концентрации КОН в растворе и выход волокнистого материала от продолжительности пропитки.

Из рис. 2.5 видно, что концентрация КОН в щелоче при расходе 10...14 % от а. с. с. за первые 30 мин снижается, а затем увеличивается, но не достигает первоначальной. Зафиксированной щелочи в сырье при пропитке остается при расходе 10 % – 24,1 %; 12 % – 20 %; 14 % – 11,1 % от исходного содержания. При расходе щелочи 20 % десорбция не наблюдается, фиксируется 30,9 % щелочи. Чем выше концентрация щелочи, тем эффективнее процесс набухания волокон и лучше сорбция КОН.

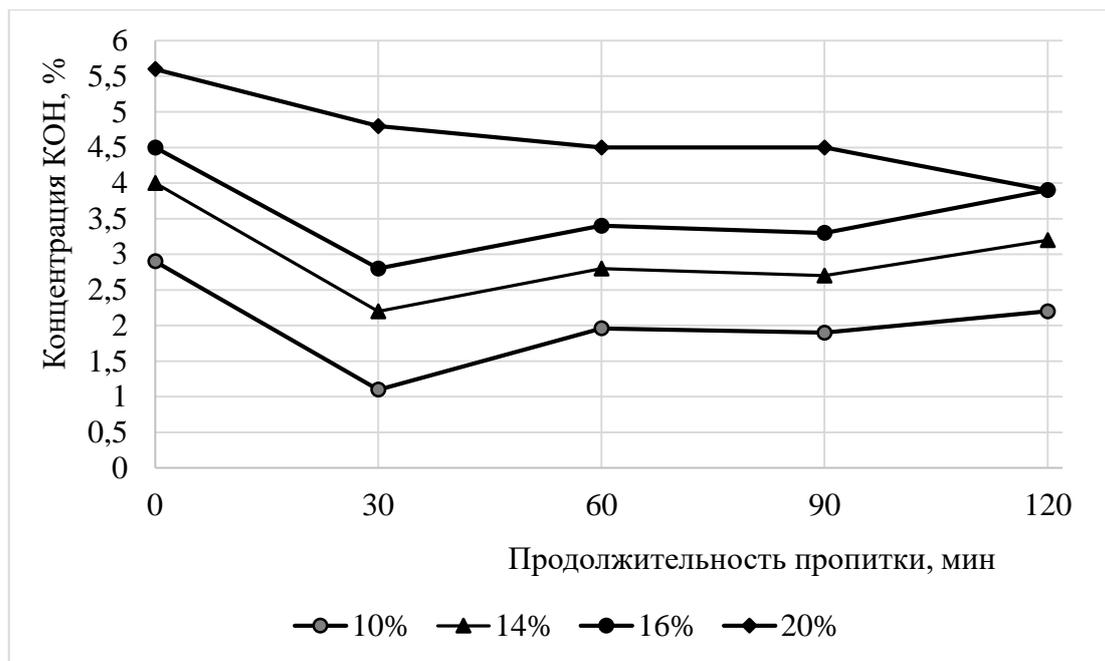


Рис. 2.5. Зависимость концентрации КОН от продолжительности пропитки при 23 °С

На рис. 2.6 приведена зависимость выхода волокнистого материала от продолжительности пропитки при разном расходе КОН. Закономерным является снижение выхода волокнистого материала при увеличении продолжительности пропитки и расхода КОН.

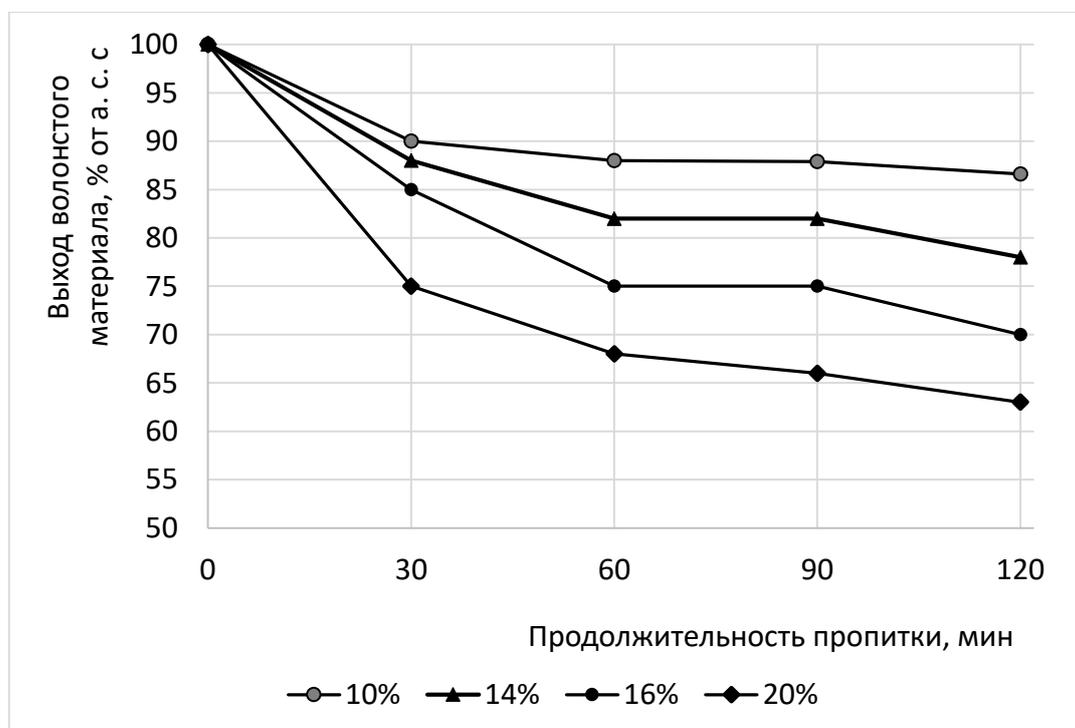


Рис. 2.6. Зависимость выхода волокнистого материала от продолжительности пропитки при температуре 23 °С

Более активно удаляются водорастворимые вещества, частично смолы и жиры. Общие потери сырья при продолжительности пропитки 120 мин составляют от 13,4 до 37 % от а. с. с.

Полученные данные (см. рис. 2.4) характеризуют процесс набухания как экзотермический, так как на стадии гидратации происходит поглощение гидратированных ионов с выделением тепла. Поэтому такой же эксперимент провели при пониженной температуре ($-17\text{ }^{\circ}\text{C}$). Результаты представлены на рис. 2.7–2.9.

При пропитке с температурой $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурный скачок составил $3,1\text{...}4,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ за $1\text{...}2$ мин, снижение температуры до постоянной произошло за $7\text{...}15$ мин, в зависимости от концентрации щелочного раствора (рис. 2.7). Таким образом, снижение температуры пропитки на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к снижению температуры разогрева системы на $0,4\text{...}2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, сокращению продолжительности разогрева в три раза и ускорению охлаждения системы в среднем в пять раз. Общая тенденция процесса пропитки неизменна – чем выше начальная концентрация варочного раствора, тем выше скачек температуры и температура при дальнейшей пропитке.

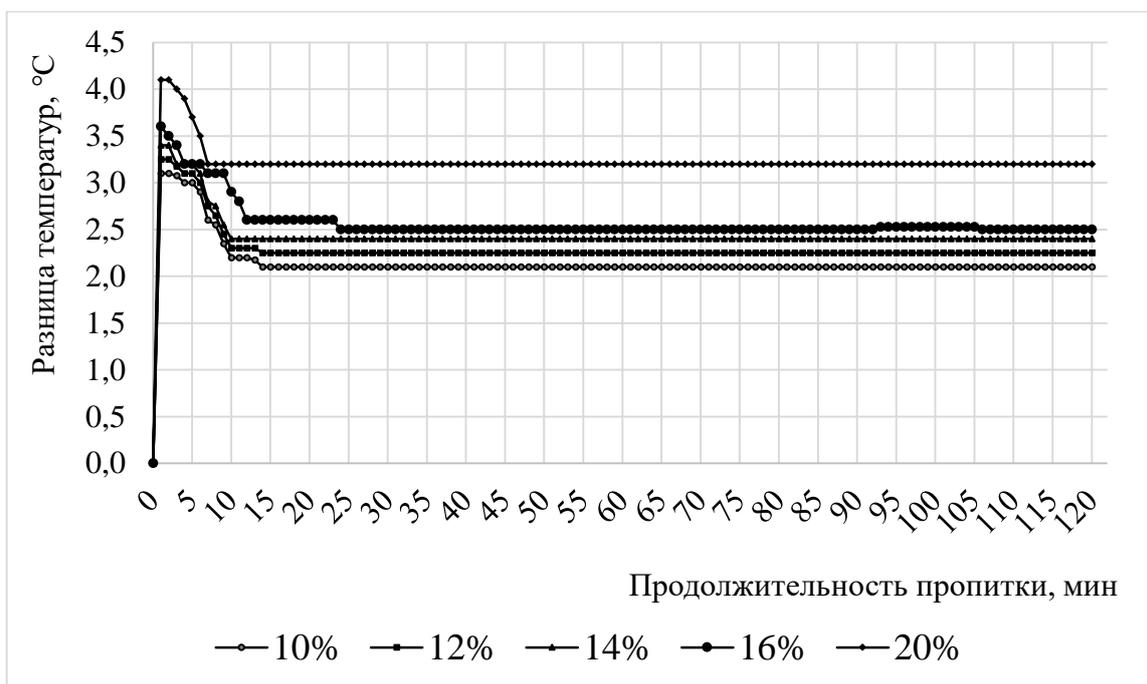


Рис. 2.7. Зависимость подъема температуры от концентрации раствора KOH и продолжительности пропитки при температуре $17\text{ }^{\circ}\text{C}$

Снижение температуры пропитки не привело к увеличению сорбированного на волокне KOH, но явлений десорбции не наблюдается.

Из графических зависимостей (рис. 2.8 и 2.9) видно, что при продолжительности пропитки в 60 мин с температурой 17 °С потери волокнистого материала меньше на 2...11 %, в зависимости от расхода КОН. Продолжительность пропитки свыше 60 мин нецелесообразна в связи со снижением выхода волокнистого материала.

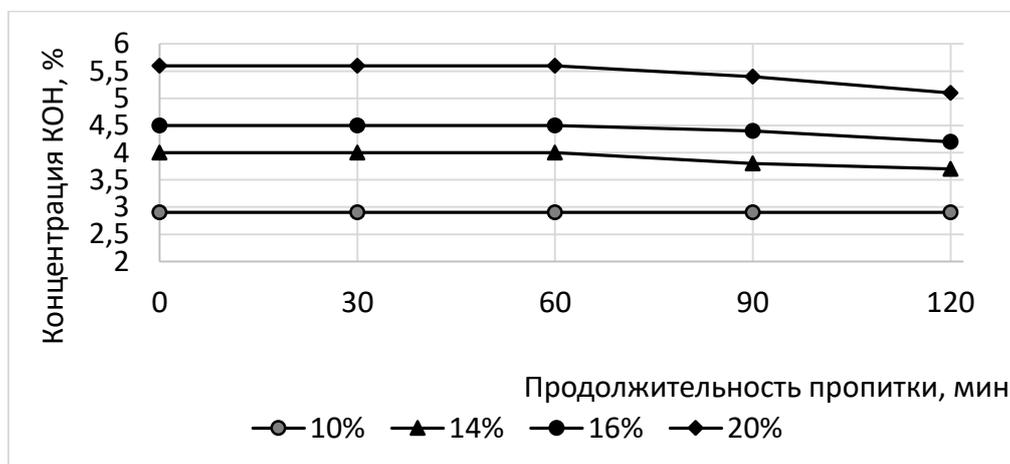


Рис. 2.8. Зависимость концентрации КОН от продолжительности пропитки при 17 °С

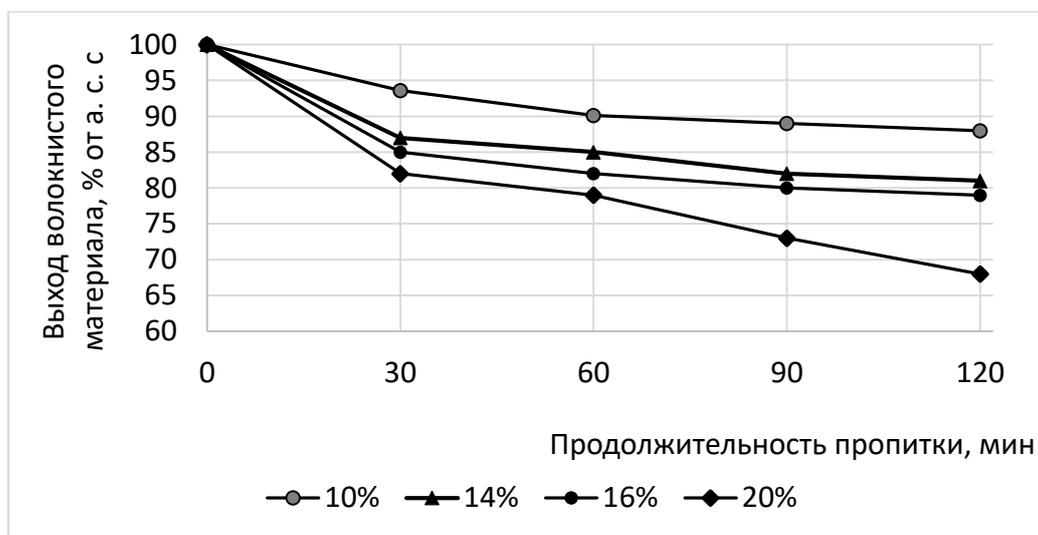


Рис. 2.9. Зависимость выхода волокнистого остатка от продолжительности пропитки при 17 °С

Результаты определения степени кристалличности образцов целлюлозы из пшеничной соломы представлены в табл. 2.2. Все образцы имеют сходную кристаллическую структуру и представляют собой целлюлозу I (смесь модификаций I α и I β). Образцы целлюлозы анализировали на рентгеновском дифрактометре *Shimadzu XRD-7000 S* в виде таблетки диаметром 25 мм и толщиной 0,9...1,3 мм.

Таблица 2.2

Степень кристалличности образцов целлюлозы из соломы пшеницы при расходе щелочи 14 % от а. с. с.

Вид щелочи при пропитке и варке	Пропитка	X _{Shimadzu} , %	X _{ЯМР} , %
NaOH	нет	47,4 ± 7,5	41,5 ± 6,4
KOH	нет	39,5 ± 1,0	39,2 ± 1,0
KOH	есть	44,4 ± 10,1	36,9 ± 4,4

Усилие при прессовании составляло 10 тс. Дифрактограммы проб записаны на неотражающем держателе (материал – Si) в режиме «на отражение», с вращением (30 об/мин). Оптическая схема гониометра – $\theta - \theta$, детектор сцинтилляционный, с монохроматором. Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 30 мА, материал мишени – Cu. Диапазон сканирования по углу 2θ – от 10 до 7°, скорость сканирования 0,5 град/мин, шаг 0,02°. Выполнено по два параллельных измерения (с обеих сторон приготовленной таблетки). Расчет степени кристалличности выполнен двумя методами: по методу Шимадзу (ближайший аналог – метод Германса – Вейдингера); по процедуре, описанной в [84], с калибровкой по данным ЯМР-спектроскопии.

2.3. Оценка физико-механических свойств ТЦ

Для оценки возможности использования ТЦ, полученной из соломы пшеницы варкой с раствором KOH в технологиях тароупаковочных видов продукции, провели оценку свойств образцов бумаги для гофрирования, полученных из нее в лабораторных условиях.

Для оценки в качестве эталона для сравнения (базовый образец) выбраны показатели качества бумаги для гофрирования ГОСТ 53206–2008 марки Б-0 и Б-3.

Измерения показателей качества и обработка полученных результатов измерений проведены в соответствии с методиками: метод определения массы продукции площадью 1 м² (ГОСТ 13199); определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью (ГОСТ ИСО 1924–1); бумага для гофрирования метод определения сопротивления плоскостному сжатию гофрированного образца (СМТ) (ГОСТ 20682); метод определения сопротивления торцовому сжатию (ССТ) гофрированного образца (ГОСТ 28686). Результаты представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты измерений прочностных показателей образцов бумаги для гофрирования

Наименование показателя	ГОСТ 53206, бумага марки		Варка с раствором NaOH расход %, в ед. Na ₂ O к а. с. с.		Варка с растворами KOH, расход %, в ед. KOH к а. с. с.							
	Б-0	Б-3			контроль		пропитка при 23 °С			пропитка при 17 °С		
			12	14	12	14	12	14	16	12	14	16
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	125 ± 6	125 ± 6	129,6	129,5	129,3	129,5	129,2	129,3	130	128,1	129,4	131,1
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее	8,0	5,5	10,1	10,6	10,1	10,6	10,8	9,2	8,9	5,7	6,6	7,3
Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца бумаги (СМТ ₃₀), Н, не менее, при ширине полоски 15 мм	310	150	–	–	320	310	320	315	312	159	156	153
Сопротивление торцовому сжатию гофрированного образца бумаги (ССТ), кН/м, не менее	1,35	0,75	3,12	3,29	3,28	3,30	3,26	3,00	2,27	3,22	3,15	2,31

Из табл. 2.3 видно, что образцы бумаги для гофрирования, полученные из ТЦ, сваренной после предварительной пропитки при температуре 23 ± 1 °С, независимо от расхода активной щелочи, имеют прочностные показатели выше регламентированных ГОСТ 53206–2008 для марки Б-0 массой 125 ± 6 . Особенно высокие значения отмечены у образцов из целлюлозы, полученной при расходе активной щелочи 12 %. Пропитка при пониженной температуре не привела к увеличению прочностных характеристик, но и в этом случае показатели для марки Б-3 выше показателей ГОСТ 53206.

Полученные результаты измерения прочностных показателей хорошо согласуются с результатами по содержанию остаточного лигнина и жесткости. Так, например, высокие значения показателя «удельное сопротивление разрыву» объясняют тем, что при щадящих режимах варки (низкий расход активной щелочи) остается повышенное содержание лигнина. С одной стороны, лигнин препятствует гидратации волокон и их фибрилляции, с другой стороны, сохраняется высокое содержание гемицеллюлоз, которые, как известно, способствуют повышению бумагообразующих свойств, т. е. лучшему формированию показателей прочности бумаги. Повышенная жесткость также связана с высоким содержанием остаточного лигнина. Бумага из таких волокон получается «жесткой», что способствует повышению таких показателей, как: сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца и сопротивление торцовому сжатию.

2.4. Применение отработанных калийных варочных растворов в качестве органоминерального удобрения

Цель исследования – оценка возможности использования отработанных варочных растворов в качестве органоминерального удобрения.

Задачи исследования:

- анализ отработанных варочных растворов;
- изучение процесса проращивания семян горчицы с внесением заданных количеств органоминеральных веществ в почву методом полива при посадке и выращивании.

После варки отработанный варочный раствор от калийных варок отбирали под вакуумом без разбавления и анализировали. Результаты представлены в табл. 2.4.

Из табл. 2.4 видно, что при увеличении расхода щелочи плотность черного щелока увеличивается незначительно и не зависит от наличия стадии пропитки.

Таблица 2.4

Физические характеристики черного щелока

Показатели черного щелока	Расход КОН к а. с. с., % без пропитки / с пропиткой			
	10	12	14	16
Плотность, кг/м ³	1,032/1,032	1,032/1,032	1,036/1,035	1,039/1,040
pH	10,16/10,16	10,55/10,55	10,90/10,91	11,20/11,23
Общее количество взвешенных веществ, %	6,1/9,1	6,0/8,9	5,9/7,7	5,2/6,8

При увеличении расхода щелочи pH отработанного варочного раствора закономерно увеличивается и так же не зависит от наличия стадии пропитки. С увеличением расхода щелочи общее количество взвешенных веществ уменьшается с изменением соотношений органических и минеральных веществ в них. Стадия пропитки приводит к увеличению в 1,3...1,5 раз общего количества взвешенных веществ, в отличие от варки без стадии пропитки. Количество минеральных и органических веществ в общем объеме взвешенных веществ представлено на рис. 2.10.

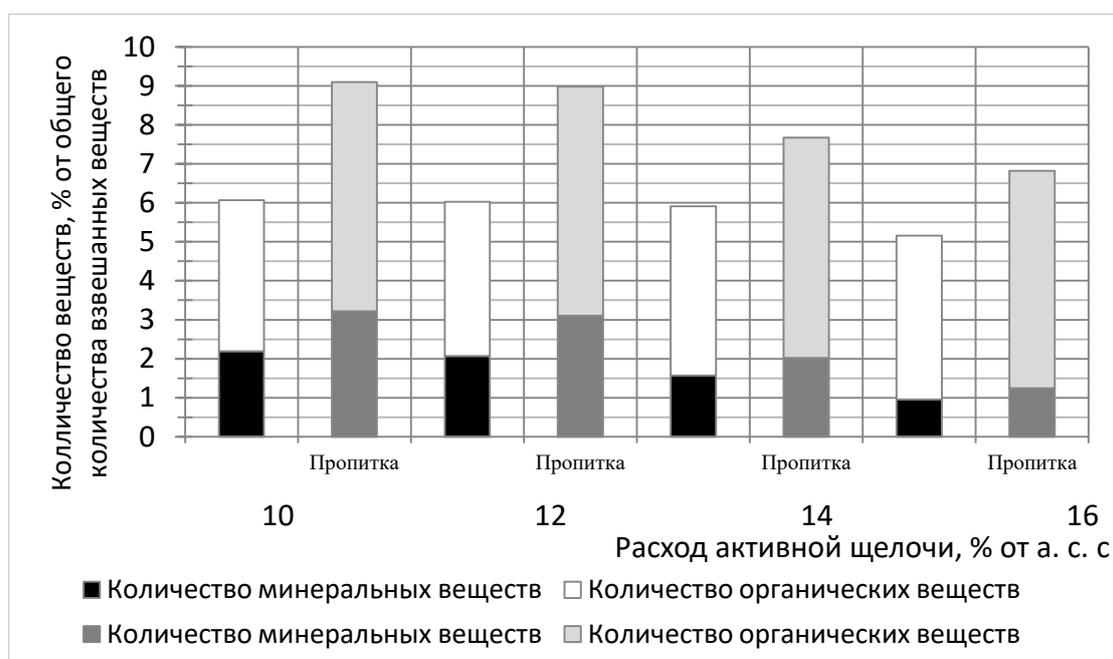


Рис. 2.10. Количество минеральных и органических веществ в общем объеме взвешенных веществ

На рис. 2.10 видно, что снижение общего количества взвешенных веществ происходит, в основном, из-за снижения количества минеральных веществ, при практически неизменном содержании органических. Важно, что при варке с растворами КОН количество минеральных веществ в отработанном варочном растворе больше, чем при варке с раствором NaOH. Следовательно, КОН способствует лучшему удалению диоксида кремния из растительного сырья, чем NaOH.

Раствор для полива получали из черного щелока от варки с расходом КОН 14 % к а. с. с. при разбавлении щелока до заданной концентрации.

Для посева использовали грунт с рН 4,19 и 7,02. Из отработанного черного щелока от варки соломы пшеницы с расходом 14 % готовили растворы для полива с концентрациями взвешенных веществ в литре: $2,8 \cdot 10^{-5}$; $4,2 \cdot 10^{-5}$; $5,4 \cdot 10^{-5}$; $9,9 \cdot 10^{-5}$. В грунт высаживали 0,1 г семян горчицы белой (селекция 2020 г.) и проводили полив 50 мл раствора заданной концентрацией один раз в трое суток. Эксперимент проводили в двух параллелях.

Горчица белая неприхотлива, растет фактически на любых грунтах. Допустимые пределы кислотности почвы – рН 4,2–8,2 [85]. Наиболее подходящим считается слабокислый субстрат (рН 6,2). Водный раствор отработанного черного щелока без нейтрализации использовали для полива. При выращивании проводили контроль рН почвы. Результаты представлены на рис. 2.11.

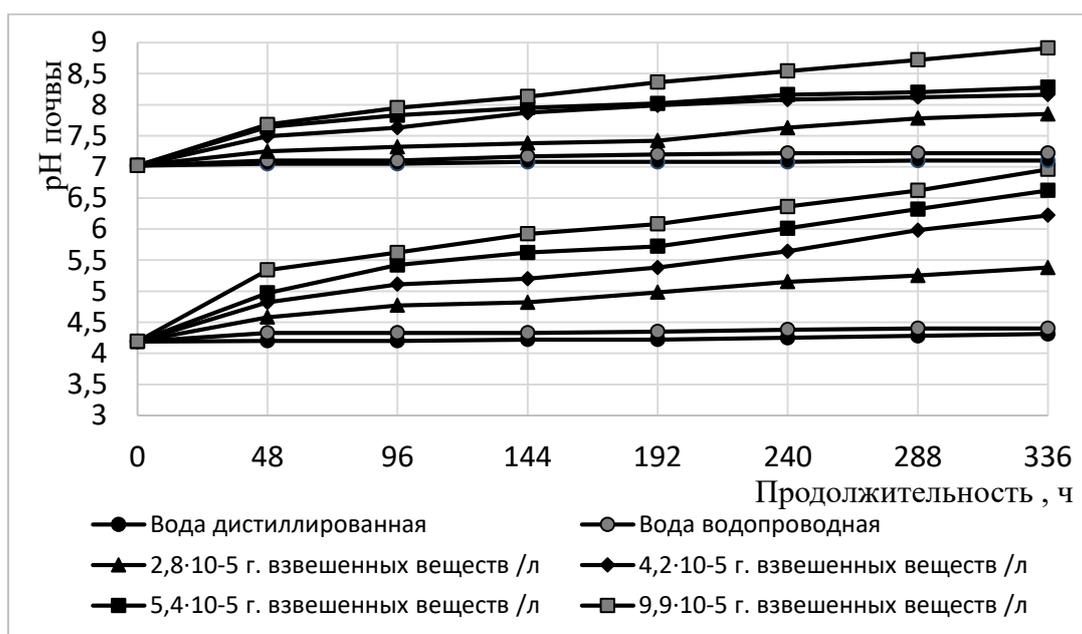


Рис. 2.11. Изменение рН почвы при выращивании горчицы белой при поливе растворами черного щелока различной концентрации

Из представленных данных (см. рис. 2.11) видно, что при поливе дистиллированной и водопроводной водой рН меняется незначительно для всех вариантов. Несмотря на то что диапазон рН достаточно обширен – от 4,2 до 8,2, в заданных условиях растения успешно взошли и развивались при посадке в почву с рН 4,19 при поливе раствором с концентрацией $2,8 \cdot 10^{-5}$ г взвешенных веществ в литре. Всходы появились спустя два дня после посадки семян, на четвертый день образовались первые листья, на седьмой день растения достигли 7,5...8,0 см, развились ярко-зеленые крупные листья (рис. 2.12).

При поливе более концентрированными растворами рН почвы достигает значения 6,2 на 8...10 сут, растения медленнее растут, листья желтеют. Лучшие результаты получены при поливе раствором отработанного щелока с концентрацией $2,8 \cdot 10^{-5}$ г взвешенных веществ в литре, дистиллированной и водопроводной водой. Вероятно, требуется нейтрализация отработанных щелоков для более полной их утилизации в качестве органоминеральных удобрений.

Установлено, что основным отличием от древесины лиственных пород является более высокое содержание лигнина (выше на 1,2...1,3 % от массы а. с. с.), веществ, растворимых в горячей воде (выше в 4,5...4,6 раз) и золы (значение выше в 12,4...20,6 раз).

Показано, что проведение калийной варки без дополнительной стадии пропитки неэффективно, так как для достижения равной степени делигнификации необходим бóльший расход щелочи. Дополнительная стадия пропитки дает возможность получить калийную целлюлозу при сопоставимой с натронной целлюлозой массовой долей лигнина и меньшей зольностью.

Исследование дополнительной стадии пропитки раствором КОН показало, что чем выше начальная концентрация варочного раствора, тем выше скачек температуры и сама температура при дальнейшей пропитке. Выявлено, что снижение температуры пропитки растворами КОН на 5 °С приводит к снижению температуры разогрева суспензии на 0,4...2,3 °С, сокращению продолжительности разогрева в три раза и ускорению охлаждения системы в среднем в пять раз. Продолжительность пропитки свыше 60 мин нецелесообразна в связи со снижением выхода волокнистого материала.

Выявлено, что растворы КОН способствуют лучшему удалению диоксида кремния из растительного сырья, чем растворы NaOH в заданных условиях варки.

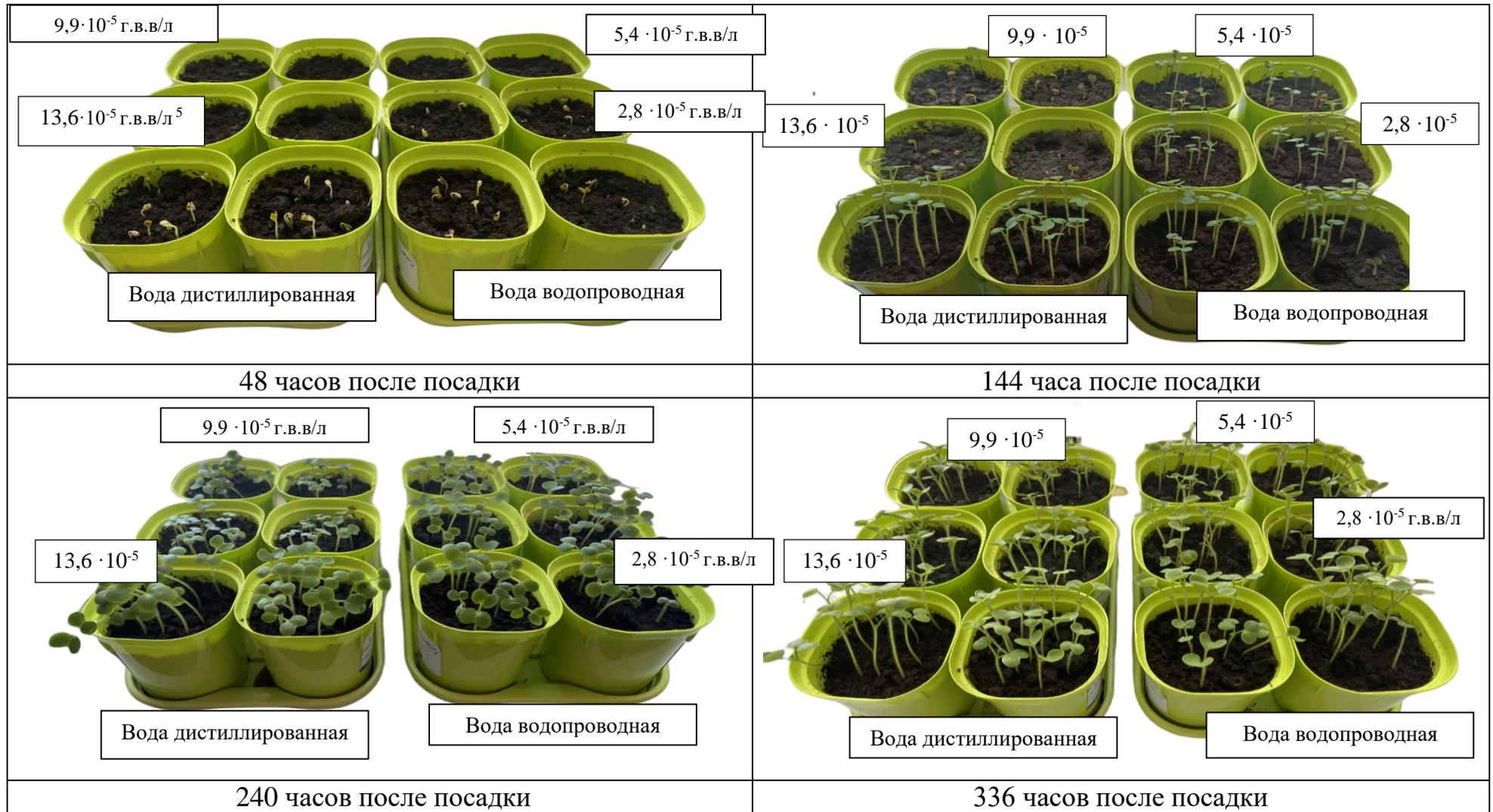


Рис. 2.12. Фотографии образцов всходов горчицы белой

Установлено, что отработанный варочный раствор пригоден в качестве органоминерального удобрения с концентрацией $2,8 \cdot 10^{-5}$ г взвешенных веществ в литре.

Утилизация отходов сельского хозяйства и целлюлозно-бумажной промышленности с получением полезных продуктов в виде технической целлюлозы и органоминеральных удобрений позволит для небольших предприятий исключить из типовой схемы регенерацию варочных растворов, что имеет большое значение при борьбе с загрязнением окружающей среды.

3. Получение и применение кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса

Основную долю среди видов недревесного растительного сырья занимают отходы сельского хозяйства. В процессе выращивания и очистки зерна образуются многотонные отходы в виде соломы, плодовых оболочек (шелухи), которые по химическому составу представляют собой ценное возобновляемое сырье. Особо остро проблема переработки отходов сельского хозяйства стоит для тех территорий (Китай, Индия, страны СНГ, ряд российских регионов), где воспроизводство крупяных и хлебных злаков является основной отраслью, на которой строится их благосостояние.

3.1. Сорбционные свойства кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса

В настоящее время получению эффективных сорбентов на основе возобновляемых источников сырья уделяют большое внимание [86–90]. В результате биосинтеза за счет β -глюкозидных и внутримолекулярных водородных связей из глюкозных единиц образуются макромолекулярные цепи [91, 92]. Одновременно происходит агрегация макромолекул в поперечном направлении путем образования межмолекулярных водородных связей и формирования микрофибрилл [93]. По мнению многих исследователей [94–96], макромолекулы целлюлозы образуют три фазы: кристаллическую (упорядоченную), паракристаллическую (с дефектами кристаллической решетки) и аморфную (неупорядоченную). Целлюлоза является полимером с достаточно высокой степенью кристалличности, в которой кристаллические участки составляют значительную часть полимера. В таких полимерах поглощение жидкости происходит преимущественно аморфными и паракристаллическими областями, а на кристаллических участках имеет место адсорбция поверхностью.

Особый интерес представляют растения, в которых, наряду с углеродной и ароматической частями присутствуют неорганические соединения в виде диоксида кремния, например, такая культура, как рис. Он произрастает на песчаных заливных почвах. В силу особенностей анатомического и морфологического строения наземной и подводной частей растения кремний поглощается в виде мономеров кремниевой кислоты [97]. Усвоение и отложение кремния в солоmine и плодовых оболочках из почвы происходит в период вегетации растения. Таким образом формируется кремнийсодержащая лигноуглеродная матрица с уникальным составом пор и капилляров.

Для целлюлозных материалов различают следующие группы пор и капилляров: внутрифибрилярные капилляры нерегулярной упаковки с размерами ниже 1,5 нм; межфибрилярные поры (пустоты) (1,5...10 нм) [98]. Внутрифибрилярным порам и капиллярам соответствуют микро- (0,5...1,0 нм) и супермикропоры (0,7...1,5 нм), а межфибрилярным – часть мезопор до 10 нм. Целлюлозные материалы относятся к материалам с губчатой пористой структурой [99].

При окислительно-органоcольвентной варке с равновесной перуксусной кислотой (рПУК) и щелочной обработке из шелухи риса (РШ) можно получить техническую целлюлозу с различным содержанием минерального компонента [100–102]. Ранними работами было показано, что техническая целлюлоза с сохраненной минеральной частью из РШ характеризуется более высокой удельной поверхностью и лучшей сорбционной способностью по сравнению с деминерализованным образцом [103].

За последнее время разработан большой ассортимент сорбентов для аналитических целей, полученных путем иммобилизации на их поверхности органических реагентов [104, 105]. Высокая чувствительность определения при использовании таких твердофазных реагентов обусловлена объединением операций концентрирования и регистрации аналитического сигнала непосредственно в фазе концентрата. В этой связи материалы, полученные нанесением органических реагентов на поверхность пористых кремнеземов, представляют особый интерес [106], поскольку при модификации не теряют высокие технологические качества, присущие минеральным носителям, а именно химическую устойчивость, высокую скорость массообмена, отсутствие собственной окраски.

Целью данной работы является оценка влияния свойств сохраненного природного диоксида кремния при окислительно-органоcольвентной делигнификации РШ на сорбционные свойства полученных целлюлозных материалов.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- подобрать условия щелочной обработки и окислительно-органо-сольвентной варки получения технической целлюлозы из РШ с разным содержанием SiO_2 ;
- определить свойства полученных кремнийсодержащих волокнистых материалов: удельную поверхность, массовую долю и структуру диоксида кремния;
- оценить возможность применения полученных кремнийсодержащих волокнистых материалов в качестве твердофазных матриц для получения гибридных реагентных индикаторных тест-систем.

3.2. Получение и анализ кремнийсодержащих волокнистых материалов из шелухи риса

В качестве объектов исследования использовали РШ (Краснодарский край, урожай 2019 г.). Содержание основных компонентов растительного сырья (% от а. с. с.): целлюлоза Кюршнера – Хоффера [30] – $39,0 \pm 1$; лигнин, ГОСТ 11960 – $26,7 \pm 0,2$; вещества, растворимые: в органических растворителях ГОСТ 6841 – $2,0 \pm 0,5$, в воде [30] – $9,1 \pm 0,5$; зольный остаток или минеральные вещества, ГОСТ 18461 – $21,4 \pm 0,05$.

Для получения целлюлозных материалов с различным содержанием зольного остатка обработку РШ проводили в две стадии [101]. Первая стадия – щелочная обработка, вторая – окислительно-органо-сольвентная варка. Обе стадии проводили в лабораторной реакторной системе *LR-2.ST*. Первая стадия – обработка сырья водным раствором NaOH проводилась при следующих условиях: жидкостный модуль – 10:1; концентрация NaOH – 0,2...1 н.; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 35 мин; продолжительность щелочной обработки для РШ – 0...60 мин. Полученный волокнистый продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, отжимали до сухости 20 % и анализировали. Вторая стадия – обработка волокнистого продукта рПУК – проводилась при условиях: жидкостный модуль – 10:1; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 35 мин; продолжительность обработки – 90 и 105 мин; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК 0,8 г на 1 г от массы а. с. с. Состав варочной композиции изложен в работе [28]. Полученный целлюлозный материал промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и анализировали. Для дальнейших исследований целлюлозный материал размалывали 20 °ШР и изготавливали образцы бумаги в виде лабораторных отливок массой 110 г/м².

Для качественной характеристики изменения удельной поверхности в процессах размола и делигнификации проводили исследования подготовленных проб с применением сканирующего электронного микроскопа *ZEISS "SIGMA VP"* (детектор *SE2*, ускоряющее напряжение 20 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной до 5 нм с помощью напылительной установки *Q150T ES (Quorum)*.

Оптическая микроскопия: исследовательский моторизованный микроскоп высокого разрешения для исследования целлюлозы и бумаги "*Imager.M2m Carl Zeis*", исследования в проходящем и отраженном свете.

Для получения количественных данных по удельной поверхности образцов использовался автоматический анализатор величины удельной поверхности и пористости *ASAP 2020mp*. В исследовании с помощью анализатора были получены следующие данные: средняя ширина пор, объем микропор, удельная поверхность образцов (по БЭТ и Лэнгмюру), удельная поверхность мезо- и макропор, объем и средняя ширина мезопор.

Результаты варок РШ с различным содержанием зольного остатка в целлюлозных материалах представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Условия и результаты постадийной обработки РШ при расходе рПУК 0,8 г/г от а. с. с. на второй стадии обработки

№ образца	Стадии обработки			Целлюлозный материал				
	первая стадия		вторая стадия	волокно			бумага	
	Концентрация NaOH, н.	Продолжительность, мин	Выход, %	Продолжительность, мин	Зольность, % от массы абсолютно сухой целлюлозы	Лигнин, % от массы абсолютно сухой целлюлозы	Выход %, от а. с. с.	Зольность, после размола, % от массы абсолютно сухой целлюлозы
5	1	60	67,6	90	0,3	0,005	55,1	–
4	0,2	30	80,1		20,4	2,5	65,9	–
3	0,2	60	80,4		19,5	2,3	65,4	21,8
2	0,2	0	82,1		22,4	2,8	63,9	21,8
1	–	–	–	105	32,5	5,3	60,1	35,3

Из представленных результатов (см. табл. 3.1) видно, что процесс обработки РШ 0,2 н. раствором щелочи при варьировании продолжительности обработки позволяет получить волокнистый материал с разным содержанием зольного остатка. Исключение стадии щелочной обработки из процесса позволяет получить волокнистый продукт с максимально возможным содержанием зольного остатка 32,5 % от а. с. ц. (образец 1).

Из таблицы также следует, что после размола количество диоксида кремния в образцах увеличивается, что можно объяснить снижением количества мелких волокон в целлюлозном материале при получении образцов в виде бумаги.

В дальнейших исследованиях изучали образцы целлюлозного материала в виде образцов бумаги 1, 2 и 3.

Морфологический анализ поверхности бумаги сеточной стороны кремнийсодержащего целлюлозного материала представлен микрофотографиями (рис. 3.1).

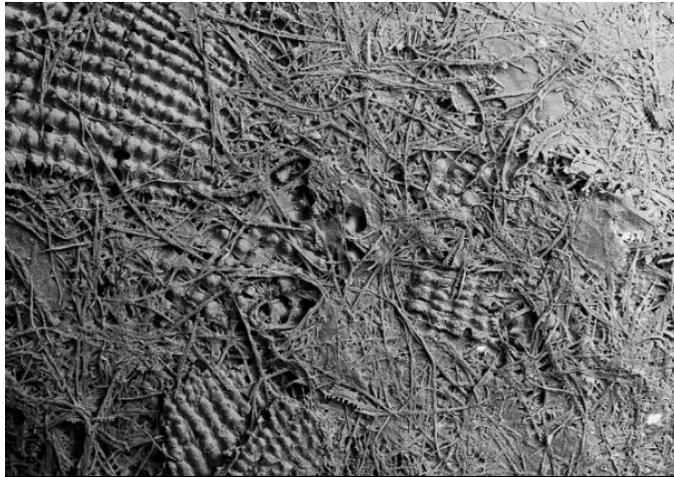
Из рис. 3.1 видно, что целлюлозные волокна эпидермиса и лубяных волокон сепарированы и частично находятся внутри жесткого кремнийорганического скелета, по форме напоминающего первоначальную морфологическую структуру неделигнифицированной РШ.

Материал (см. рис. 3.1, *а, в*) представляет собой структуру плотно переплетенных волокон, между которыми расположен диоксид кремния, сформированный в процессе вегетации плодовой оболочки в виде плотного ребристого «панциря» (см. рис. 3.1, *б, г*).

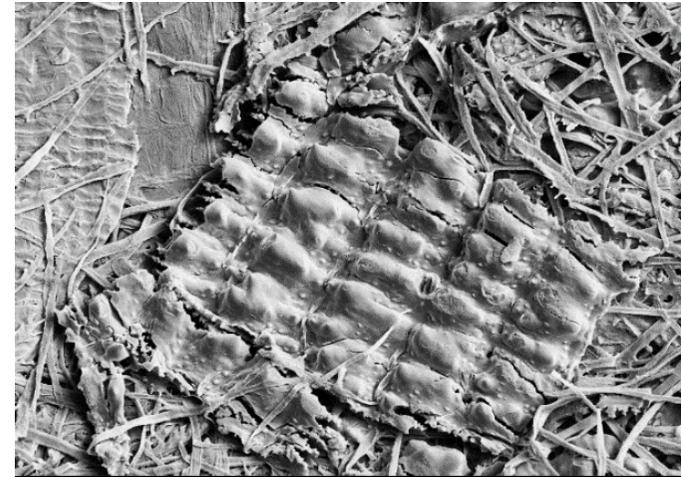
Отложения кремния имеют плотную, хрупкую структуру с гофрированной поверхностью и перфорацией. «Панцирь» армирован мелкими волокнами (фибриллами), что предотвращает его разрушение (см. рис. 3.1, *г*).

Элементный анализ, выполненный в процессе обработки снимков *SEM* с применением энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (*EDX*), показывает, что составы в области съемки «панциря» для всех трех образцов отличаются незначительно (табл. 3.2).

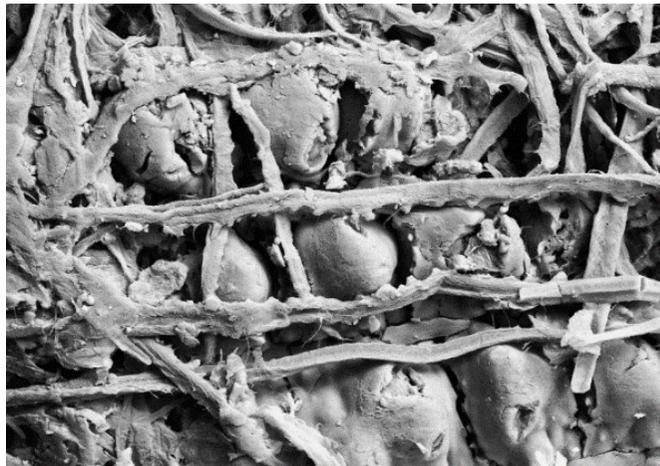
Однако в области съемки волокна установлена следующая зависимость: чем больше в образце диоксида кремния, тем больше Si в волокне.



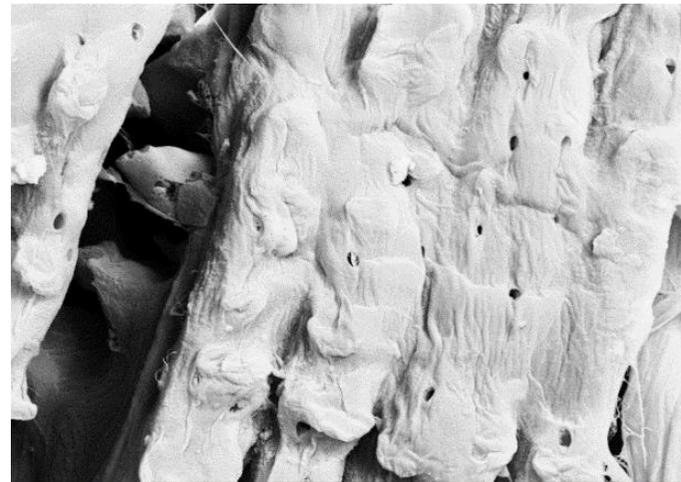
a



б



в



г

Рис. 3.1. Микрофотографии поверхности бумаги сеточной стороны кремнийсодержащего целлюлозного материала:

a – образец 2; *б* – образец 1; *в* – образец 3; *г* – образец 2

Элементный состав образцов

Образец	Область съемки	
	«панцирь»	волокно
1 (б)	С – 22,40±0,23 О – 62,40±0,21 Si – 15,00±0,07 N – 0,10±0,02	С – 41,20±0,22 О – 51,90±0,22 Si – 6,90±0,05
2 (з)	С – 22,50±0,27 О – 59,70±0,24 Si – 17,80±0,10	С – 40,00±0,17 О – 55,20±0,17 Si – 4,10±0,03
3 (в)	С – 27,10±0,25 О – 55,50±0,22 Si – 17,4±0,09	С – 45,70±0,18 О – 51,00±0,18 Si – 3,40±0,03

Ранними исследованиями установлено [95, 105–107], что структура природного диоксида кремния в волокнистых материалах, полученных данным способом, имеет аморфное состояние. Вследствие чего степень кристалличности полуфабриката при увеличении в нем доли аморфного компонента снижается. При обработке по методике [84] дифрактограмм кремнийсодержащего материала, полученных с сеточной и лицевой сторон бумажного образца, установлено, что минимальной степенью кристалличности обладает образец 1 (с максимальным содержанием зольного остатка). При равном содержании зольного остатка образец 2 имеет более высокую степень кристалличности, чем образец 3. Оказалось, что величина измеряемой степени кристалличности и содержание SiO₂ зависит от того, на какой стороне отливки ее измеряют – на лицевой или на сеточной. На сеточной стороне степень кристалличности ниже, а содержание SiO₂ примерно в два раза выше (табл. 3.3).

Очевидно, что при формировании бумажного листа имеет значение скорость осаждения волокон, волокон с частицами диоксида кремния и частиц диоксида кремния. Поскольку морфология кремнийсодержащих волокнистых элементов типа «панцирь» отличается по площади и степени вытянутости, то при отливе они в большей степени концентрируются на сеточной стороне, а волокна – на лицевой.

В работе определены средняя ширина пор, объем микропор, удельная поверхность образцов (по БЭТ и Лэнгмюру), удельная поверхность мезо- и макропор, объем и средняя ширина мезопор полученных материалов. Результаты представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.3

Значения массовой доли оксида кремния
(рентгенофлуоресцентный метод) и индекс кристалличности

Номер образца	Индекс кристалличности		Массовая доля оксида кремния, %	
	сеточная сторона	лицевая сторона	сеточная сторона	лицевая сторона
1	2,34	2,62	21,96	12,12
2	2,65	3,07	13,89	6,26
3	2,48	2,91	17,72	8,15

Таблица 3.4

Пористоструктурные характеристики образцов кремнийсодержащих
целлюлозных материалов

Показатели	Кремнийсодержащий целлюлозный материал		
	1	2	3
Удельная поверхность (БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	11,4	8,4	10,7
Объем пор (БЭТ), $V_{\Sigma\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,022	0,017	0,002
Мезопоры (1,7...50 нм), (ВН _{адс} , Broekhoff-de Voer):			
– удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$;	12,6	9,4	12,5
– общий объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$;	0,020	0,017	0,022
– средняя ширина мезопор, ВЕТ (4V/A), нм	7,52	8,26	8,45
Микропоры (Horvath-Kawazoe):			
– общий объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$;	0,003	0,002	0,003
– средняя ширина микропор, нм	1,214	1,203	1,194

Из данных табл. 3.4 видно, что максимальными удельной поверхностью ($11,4 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемом пор ($0,022 \text{ см}^3/\text{г}$) обладает образец 1 с содержанием диоксида кремния 35,3 %, полученный продолжительной обработкой в кислой среде. Образец 3 получен последовательно при щелочной и кислой обработке, что также позволяет формировать высокую удельную поверхность. Как показано в работе [99], щелочная обработка SiO_2 может приводить к снижению объема пор, а кислая – к увеличению. В нашем случае щелочная обработка с концентрацией 0,2 н. в течение 60 мин и последующей кислой делигнификацией приводит к снижению объема макропор, а объем мезо- и микропор остается аналогичным образцу 1. Краткосрочная щелочная обработка (35 мин при подъеме температуры до $90 \text{ }^\circ\text{C}$) и последующая делигнификация в кислой среде приводит к снижению удельной по-

верхности макро-, мезо- и микропор образца 2 по сравнению с образцом 1. Удельная поверхность всех трех образцов превышает значения, представленные в работе [108].

Изотермы, полученные для образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов (рис. 3.2), принадлежат к IV типу изотерм в соответствии с классификацией *IUPAC*, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции в макропорах на первом участке и наличии капиллярной конденсации в мезопорах на втором. Изотермы характеризуются петлями гистерезиса, типичными для мезопористых материалов, при этом кривая десорбции возвращается к началу координат в соответствии с кривой адсорбции. Согласно *IUPAC*, гистерезис петли можно охарактеризовать типом H3, соответствующим материалам с щелевидной формой мезопор.

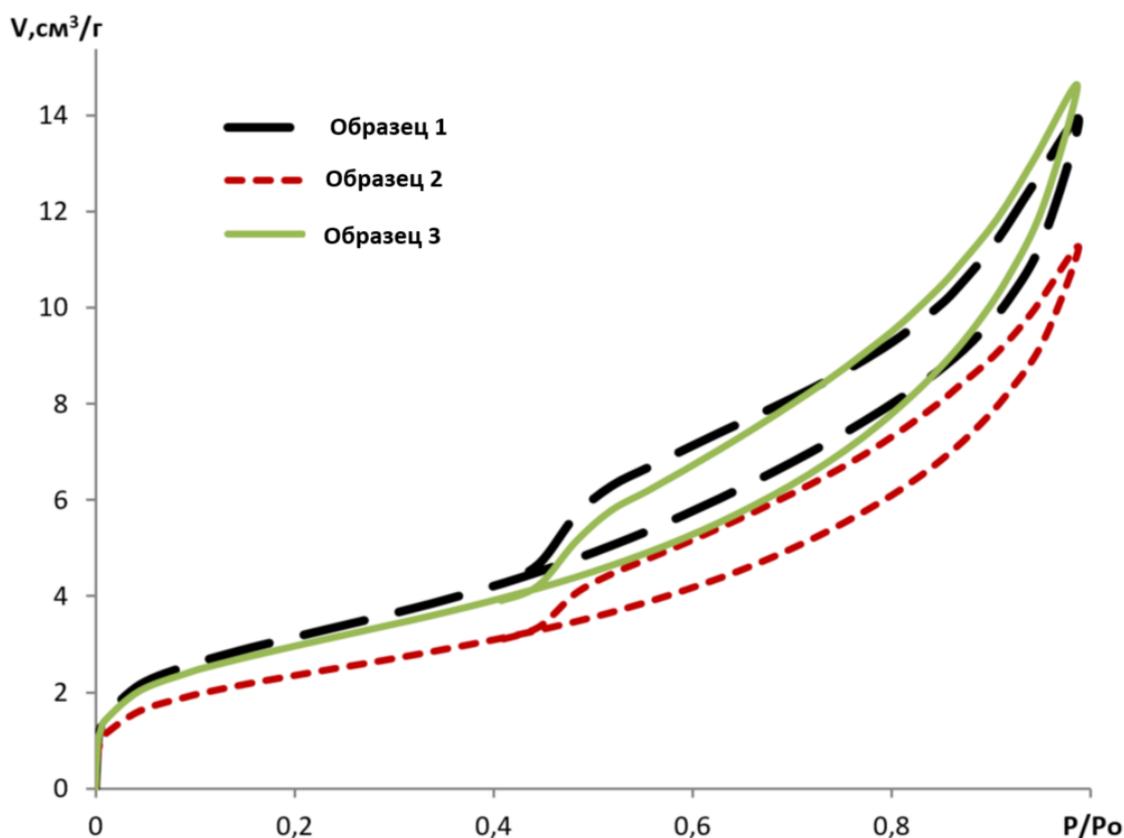


Рис. 3.2. Изотермы сорбции и десорбции N_2 образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов

Распределение мезопор по размерам представлено на рис. 3.3.

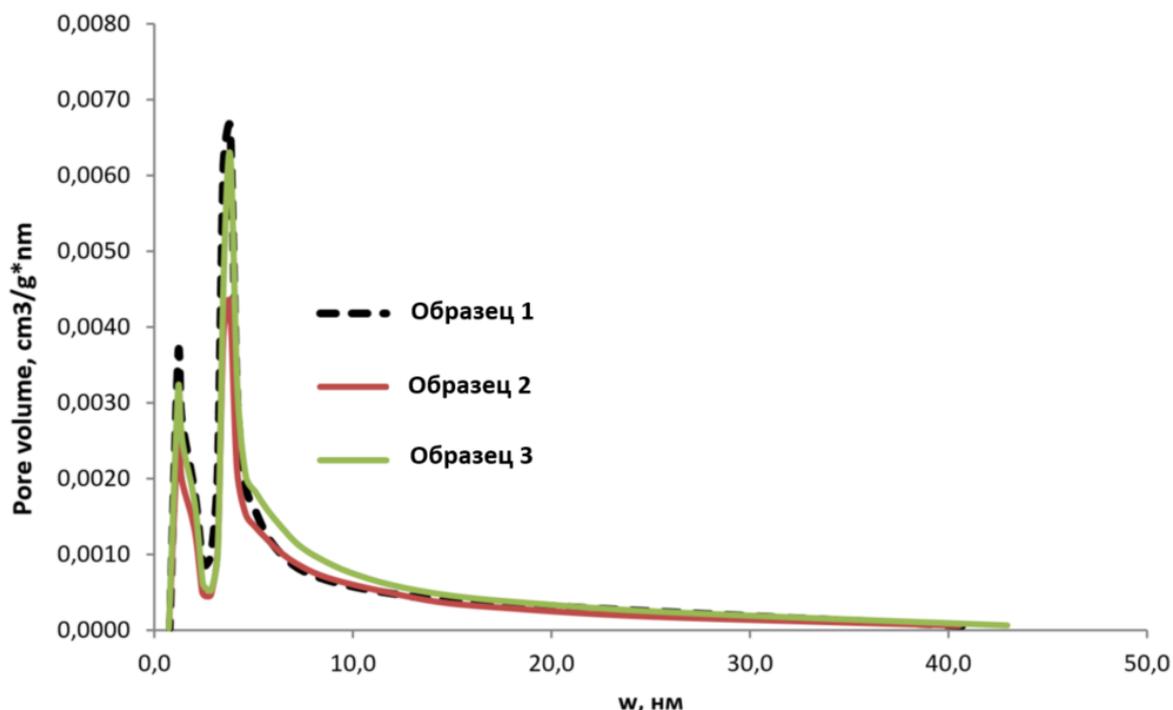


Рис. 3.3. Распределение пор по размерам образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов

Из рис. 3.3 видно, что распределение мезопор по размерам находится в диапазонах: образец 1 – от 0,7 до 40,7 нм; образец 2 – от 0,7 до 40,5 нм; образец 3 – от 0,7 до 42,9 нм.

3.3. Применение кремнийсодержащих волокнистых материалов из шелухи риса в качестве матрицы при разработке гибридных твердофазных реактивных индикаторных систем

Ранее нами уже было показано [109–111], что кремнийсодержащие целлюлозные материалы, полученные в результате окислительно-органосольвентной варки РШ, могут быть успешно применены в качестве матриц для разработки гибридных твердофазных реактивных индикаторных систем (ТРИС или тест-систем) для обнаружения ионов металлов в водных средах. Такие гибридные тест-системы особенно востребованы, когда необходимо быстро определить состав объекта окружающей среды без привлечения специализированного оборудования, без существенных затрат времени и материальных средств на процедуру самого анализа. Действие данных оптических систем основано на изменении цвета индикаторной матрицы с закрепленным органическим

реагентом (хромогенной функционально-аналитической группировкой) при ее взаимодействии с ионами токсичных металлов, что позволяет определить содержание данных металлов по цветовому оттенку матрицы.

Возможность варьирования содержания минеральной составляющей, а также набор физико-химических свойств (высокая гидрофильность, присутствие в составе реакционно-способных групп $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$, позволяющих удерживать органические реагенты и ионы токсичных металлов, наличие большого количества аморфных областей целлюлозы, контролируемая исходная нейтральная окраска) делают кремнийсодержащие целлюлозные материалы перспективными для разработки тест-систем, сочетающих в одной аналитической процедуре процессы разделения и концентрирования. При этом ахроматичность окраски матрицы позволяет легко фиксировать чистый хромогенный эффект – как визуальный, так и инструментальный.

Получение гибридных твердофазных реактивных индикаторных систем может быть реализовано различными способами, одним из самых распространенных является метод предварительной иммобилизации (или импрегнирования) реагентов различной структуры на матрицу и последующее взаимодействие полученного таким образом модифицированного сорбента с анализируемым раствором. В данном исследовании в качестве органического реагента авторами использовались гетарилформазаы, характерной особенностью которых является контрастная, с точки зрения изменения окраски, реакция комплексообразования с ионами металлов [110, 113]. Снижение подвижности реагента и перераспределение электронной плотности в молекуле реагента-лиганда при иммобилизации на матрицу может привести к изменению его комплексообразующей способности и/или повышению селективности при визуальном полуколичественном определении содержания ионов металлов.

Поскольку ранее установлено, что дифенилпиримидинилформазаы (органические реагенты класса формазаы) хорошо удерживаются на поверхности бумажных матриц и после контакта с растворами ацетата ртути(II) контрастно изменяют окраску [102, 103, 111, 112], 1-фенил-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формаза (Ф1) и 1-(4-карбокисфенил)-3-метил-5-(4,6-ифенилпиримидинил)формаза (Ф2) были импрегнированы и на кремнийсодержащие целлюлозные материалы, полученные в результате окислительно-органо-растворительной варки шелухи риса (с содержанием $\sim 20\%$ SiO_2). Формазаы синтезированы по методу Рида [113].

Фиксацию эффективности окрашивания твердофазных образцов до и после взаимодействия с растворами реагентов ($7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ацетата ртути(II) проводили с помощью цифрового микроскопа *Levenhuk*. Отмечено, что более яркое окрашивание наблюдается на сеточной стороне кремнийсодержащего целлюлозного материала, поэтому на рис. 3.4–3.7 представлена именно эта сторона образцов.

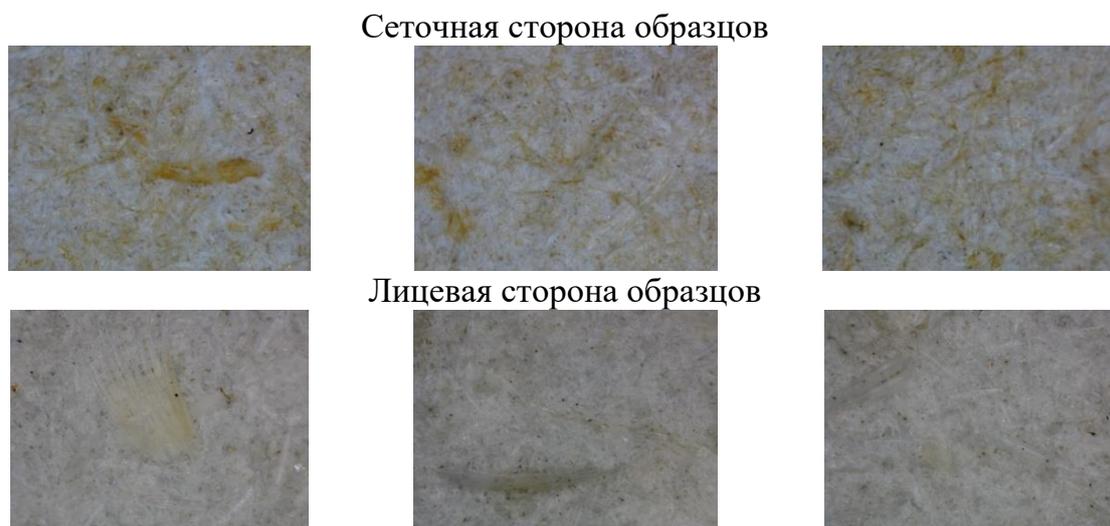


Рис. 3.4. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов после иммобилизации формазана Ф1 (стократное увеличение)



Рис. 3.5. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов (сеточная сторона образцов), импрегнированных реагентом Ф1, после контакта с раствором ацетата ртути(II) (стократное увеличение)

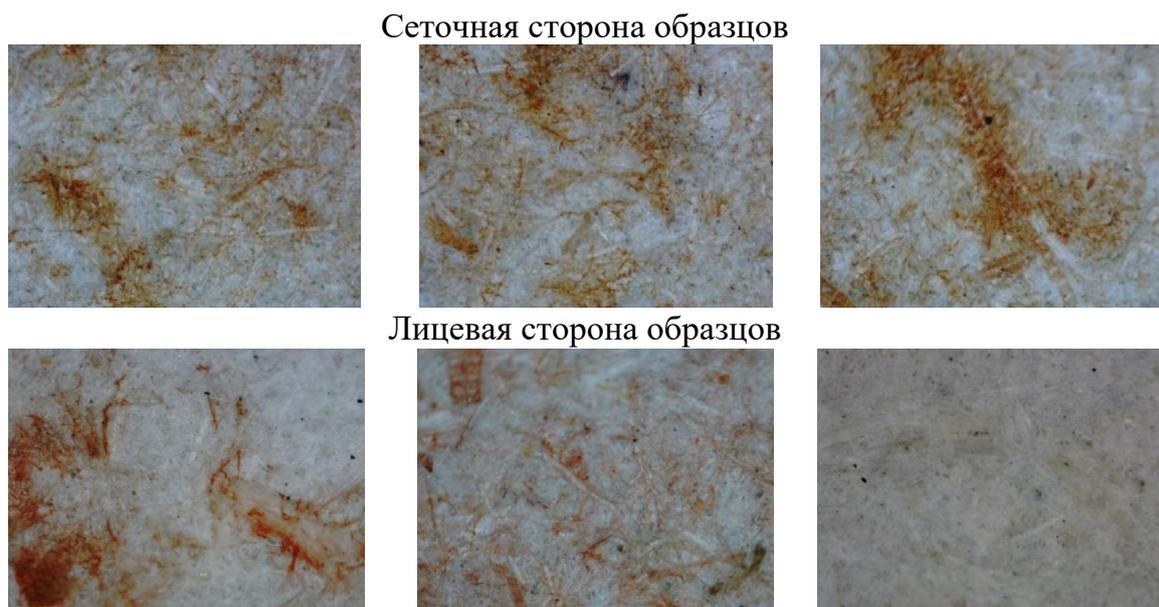


Рис. 3.6. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов после иммобилизации формазана $\Phi 2$ (стократное увеличение)

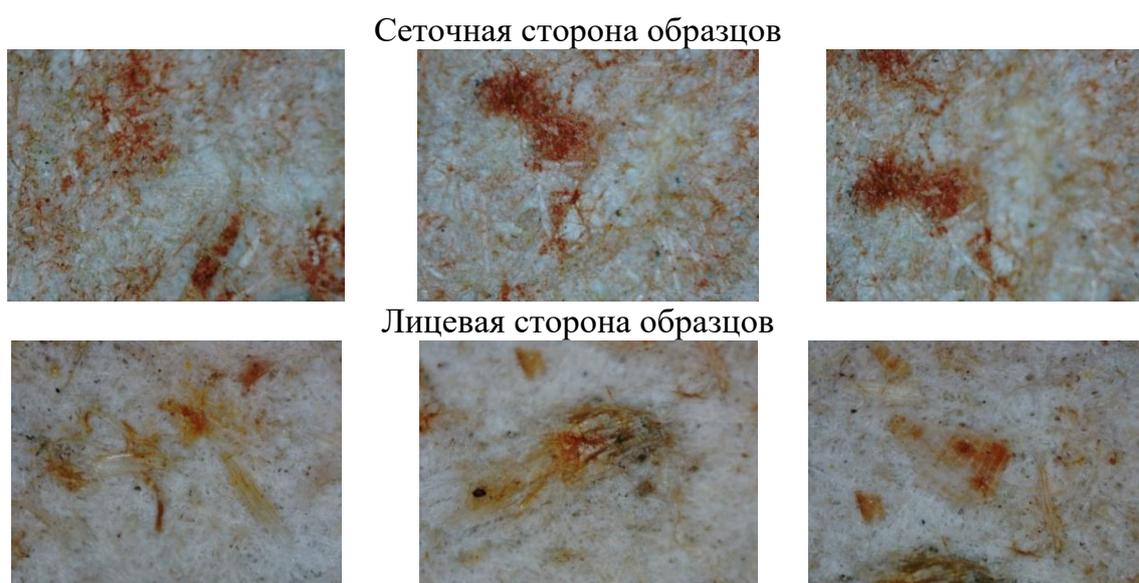


Рис. 3.7. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов, импрегнированных реагентом $\Phi 2$, после контакта с раствором ацетата ртути(II) (стократное увеличение)

Принципиальная возможность разработки методики тест-определения в сточных и природных водах ртути(II) в пределах 2–46 мг/дм³ выявлена только при использовании 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазана ($\Phi 2$) [111].

Для проверки влияния количества минеральной составляющей (SiO_2) на эффективность сорбции ТРИС было осуществлено импрегнирование (пропитка) концентрированным раствором 1-(4-аминосульфанилфенил)-3-фенил-5-(бензилбензимидазолил-2)формазана (Ф3) образцов 1-3 кремнийсодержащих целлюлозных материалов (табл. 3.1) с содержанием 21,8 и 35,3 % SiO_2 . Установлено, что обработку матрицы из шелухи риса раствором реагента ($7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) достаточно проводить в течение одного часа, поскольку дальнейшее увеличение длительности иммобилизации формазана не влияет на интенсивность и окраску получаемой тест-системы. После нахождения матрицы-носителя (исходно белого цвета) в растворе формазана Ф3 фиксируется окрашивание в бордовый цвет (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов после иммобилизации формазана Ф3 (стократное увеличение):

- a, a'* – образец 1 с содержанием SiO_2 – 35,3 %;
- б, б'* – образец 2 с содержанием SiO_2 – 21,8 %;
- в, в'* – образец 3 с содержанием SiO_2 – 21,8 %

На рис. 3.8 видно, что более четкое окрашивание наблюдается (как и в более ранних экспериментах) на сеточной стороне кремнийсодержащего целлюлозного материала. Окрашивание происходит в углублениях «панциря», где наблюдается наибольшая концентрация диоксида кремния. На лицевой стороне окрашивание практически отсутствует

в связи с тем, что целлюлозные волокна не окрашиваются данным типом формазана. Окрашивание минеральной части довольно устойчивое, поскольку после промывки в дистиллированной воде цвет и интенсивность не изменились. Удерживание в фазе кремнезема органических реагентов и комплексов на их основе обусловлено, вероятно, образованием водородных связей между донорными атомами формазана и силанольными группами кремнеземной матрицы [104].

Далее целлюлозный материал, импрегнированный реагентом ФЗ, помещали в растворы ацетата меди(II) и цинка(II) и наблюдали визуальный эффект смены окраски за счет реакции комплексообразования: с ионами Cu(II) целлюлозный материал изменял цвет на зеленый (рис. 3.9), а при контакте с ионами Zn(II) окраска целлюлозного материала с формазаном ФЗ стала темно-сине-зеленой (рис. 3.10). Стоит отметить, что наличие минеральной составляющей в целлюлозном материале, полученном из РШ, определило неравномерность окраски, что визуально достаточно заметно. Лучше всего себя показал образец 2 с 21,8 %-ным содержанием минеральной составляющей (рис. 3.9, б, 3.10, б). В любом случае сеточная сторона окрашивается более интенсивно, с визуально различаемым цветом.

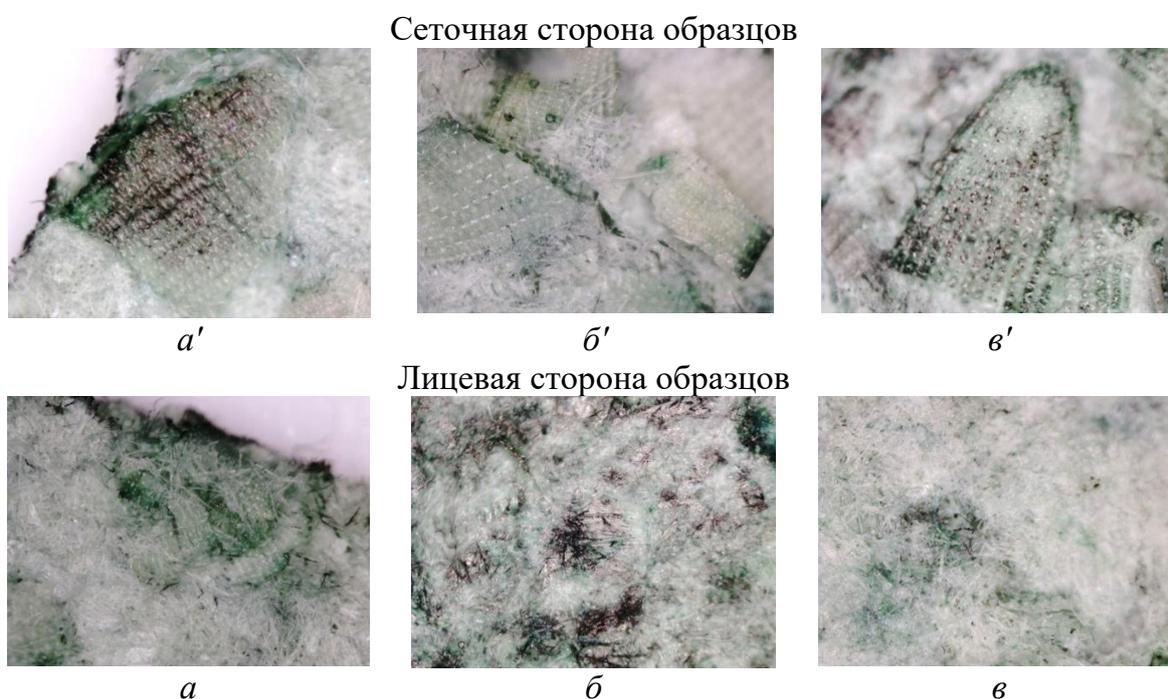


Рис. 3.9. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов, импрегнированных реагентом ФЗ, после контакта с раствором ацетата меди(II) (стократное увеличение):

- a, a'* – образец 1 с содержанием SiO_2 – 35,3 %;
- б, б'* – образец 2 с содержанием SiO_2 – 21,8 %;
- в, в'* – образец 3 с содержанием SiO_2 – 21,8 %

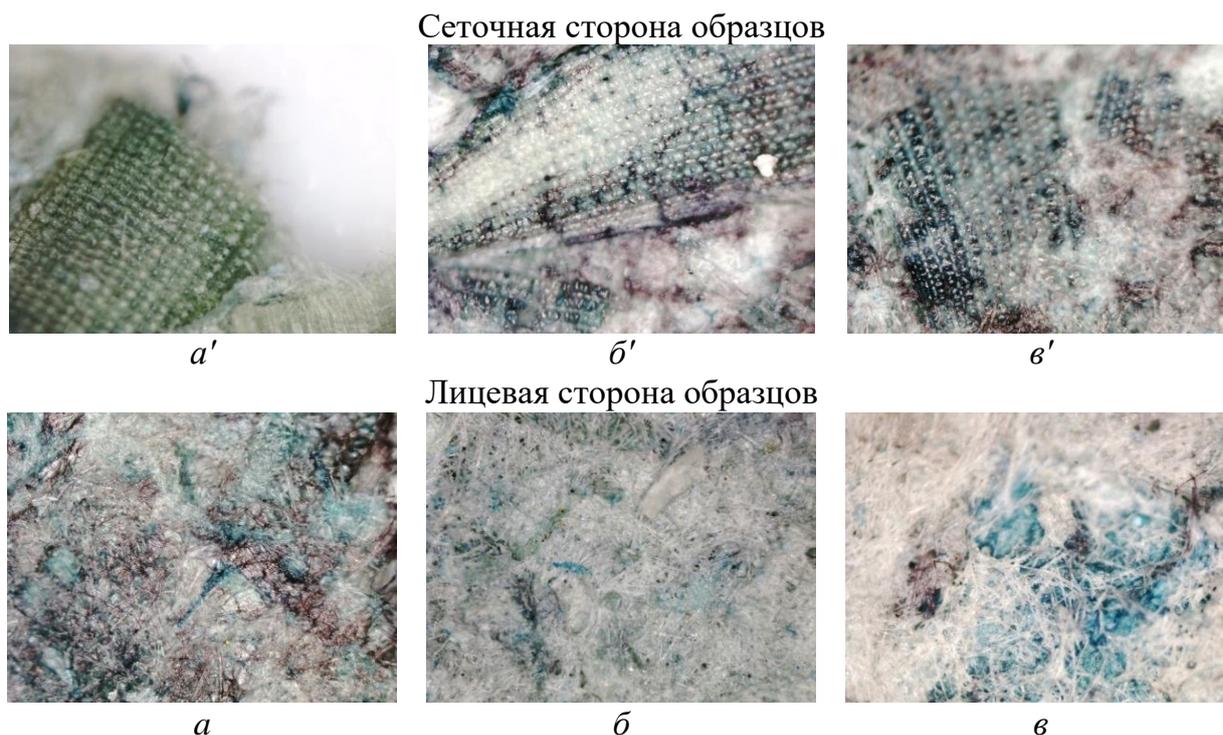


Рис. 3.10. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов, импрегнированных реагентом Ф3, после контакта с раствором ацетата цинка(II) (стократное увеличение):

- a, a'* – образец 1 с содержанием SiO_2 – 35,3 %;
- б, б'* – образец 2 с содержанием SiO_2 – 21,8 %;
- в, в'* – образец 3 с содержанием SiO_2 – 21,8 %

Все образцы кремнийсодержащих целлюлозных матриц, импрегнированные Ф3, по окончании контакта с растворами солей металлов сохраняют свою окраску и после промывки дистиллированной водой, что может быть использовано при разработке твердофазных тест-систем для обнаружения в водных средах ионов меди(II) и цинка(II). При этом стоит учесть тот факт, что матрицы в мокром состоянии имеют более насыщенный и интенсивный окрас и равномерное распределение цвета в отличие от высушенного состояния.

В продолжение исследований нами был реализован второй вариант получения гибридных ТРИС, основанный на предварительной сорбции определяемого иона металла из анализируемого раствора на твердофазную матрицу и последующей «проявке» раствором органического реагента. С этой целью было осуществлено совершенствование методики получения более однородной структуры лицевой и сеточной сторон отливок синтезированных кремнийсодержащих целлюлозных материалов с различным содержанием зольного остатка

(табл. 3.5). В качестве объектов исследования использовали РШ (Краснодарский край, урожай 2019 г.) со следующим содержанием основных компонентов растительного сырья (% от а. с. с.): целлюлоза Кюршнера – Хоффера – $39,0 \pm 1$; лигнин (ГОСТ 11960) – $26,7 \pm 0,2$; вещества, растворимые: в органических растворителях (ГОСТ 6841) – $2,0 \pm 0,5$, в воде – $9,1 \pm 0,5$.

Таблица 3.5

Физико-механические характеристики образцов

Образец	Стадии обработки РШ			Исходный целлюлозный материал		Измельчение, об.	СП, ШР	Зольность после размола, % от массы а. с. с.
	щелочная обработка	варка, расход рПУК, г/г от а. с. с. 0,8		Зольность, % от массы а. с. с.	Выход, %			
	концентрация NaOH, н.	продолжительность, мин	продолжительность, мин					
4	–	–	400	33,8	65,2	3000	37	30,8
5	0,1	15	90	26,9	73,4	1000	28,5	24,9
6	0,5	15	90	4,3	48,2	2000	36,4	3,2

Анализ данных табл. 3.5 показал, что после размола зольность материалов 4–6 отличается от значений исходных кремнийсодержащих матриц.

Поверхность образцов 4–6 была изучена методом спектроскопии диффузного отражения в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью ИК-Фурье спектрометра *IRAffinity-1* (SHIMADZU, Япония), разрешение – 4 см^{-1} . Показано, что ИК-Фурье спектры лицевой и сеточной сторон образцов 4–6 идентичны: целлюлозосодержащие матрицы характеризуются наличием полос поглощения в области $\sim 1090\text{--}1107\text{ см}^{-1}$, соответствующих антисимметричным валентным колебаниям силоксановых связей Si-O-Si, присутствующих в аморфном диоксиде кремния [114, 115]. Но стоит отметить увеличение интенсивности полосы в области 1097 см^{-1} на сеточной стороне, что указывает на рост массового содержания доли SiO₂ относительно их количества на лицевой стороне (рис. 3.11).

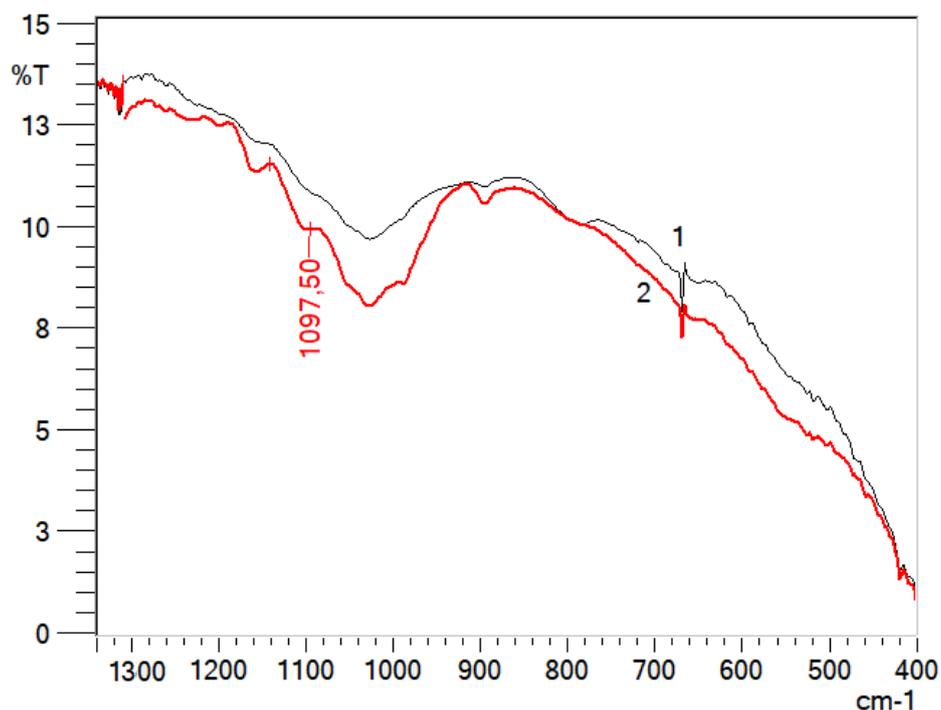


Рис. 3.11. ИК-Фурье спектры диффузного отражения образца 5 с зольностью 24,9 %:
1 – лицевая сторона; 2 – сеточная сторона

Для проверки влияния количества минеральной составляющей (SiO_2) на эффективность сорбции ТРИС было осуществлено импрегнирование (пропитка) раствором ацетата меди образцов 4–6 кремнийсодержащих целлюлозных материалов (см. табл. 3.5) с содержанием 30,8 %, 24,9 %, 3,2 % SiO_2 .

С помощью цифрового микроскопа *Levenhuk* установлено, что обработку образцов раствором ацетата меди ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) достаточно проводить в течение одного часа, поскольку дальнейшее увеличение длительности иммобилизации ионов меди не влияет на изменение интенсивности окраски кремнийсодержащей матрицы. Причем окрашивание происходит в углублениях «панциря», где наблюдается наибольшая концентрация диоксида кремния, что позволит в дальнейшем использовать метод «проявки» для определения содержания токсикантов в водных объектах (рис. 3.12).

Благодаря большому количеству аморфных областей и высокому содержанию карбоксильных групп бумажных отливок, из шелухи риса ионы металлов Cu(II) сорбируются на поверхность матрицы (рис. 3.13).



Рис. 3.12. Образцы 4–6 кремнийсодержащих целлюлозных материалов после контакта с раствором ацетата меди(II) (стократное увеличение)

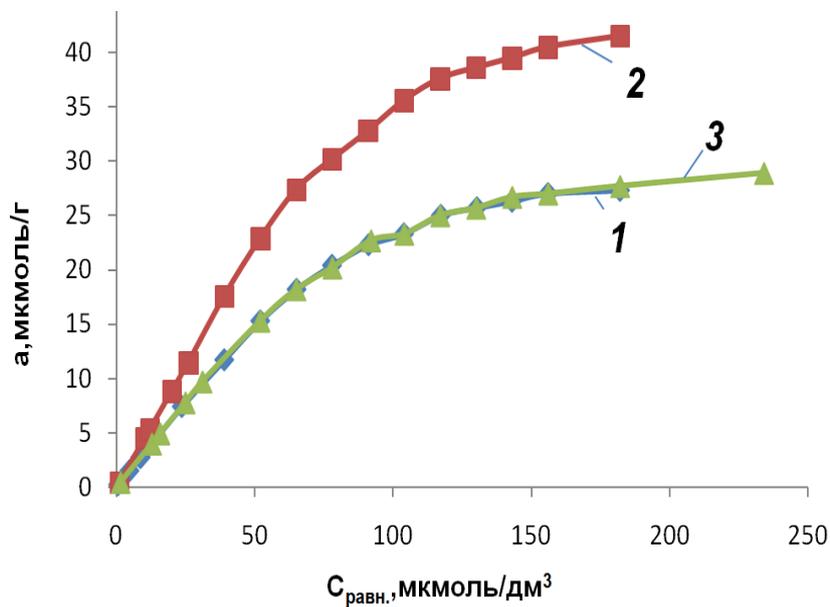


Рис. 3.13. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) кремнийсодержащими целлюлозными материалами:

- 1 – образец 6 с содержанием SiO_2 – 3,2 %;
- 2 – образец 5 с содержанием SiO_2 – 24,9 %;
- 3 – образец 4 с содержанием SiO_2 – 30,8 %

Для определения параметров, характеризующих предельную сорбционную емкость сорбентов, были получены изотермы сорбции ионов меди(II) из водных растворов в статических условиях при перемешивании и термостатировании в интервале температур $(296 \pm 2) \text{K}$. Начальную и текущую концентрации ионов меди(II) определяли методом инверсионной вольтамперометрии на приборе «ИВА-5». Сорбцию (a , ммоль/кг) оценивали через величины исходной (C_0), равновесной $[C]$ концентраций ионов меди(II) и массы сорбента m по формуле

$$a = (C_0 - [C]) \cdot V/m,$$

где C_0 – исходная концентрация ионов металла, моль/дм³;

$[C]$ – равновесная концентрация ионов металла, моль/дм³;

V – объем раствора, дм³;

m – масса сорбента, г.

Согласно полученным данным, максимальная адсорбционная емкость (a_{max}) по ионам меди (II), рассчитанная по уравнению Легмюра, составляет 27,2, 42,5 и 27,5 ммоль/кг соответственно для образцов 4–6 с зольностью 3,2, 24,9 и 30,8 %.

Отмечено, что после контакта целлюлозосодержащих образцов 4–6 с ацетатом меди(II) в течение 1 часа в ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 1097 см^{-1} , что свидетельствует о снижении массовой доли SiO_2 (рис. 3.14). Очевидно, удерживание в фазе кремнезема ионов меди(II) обусловлено образованием водородных связей между силанольными группами кремнеземсодержащей матрицы и ионами меди(II).

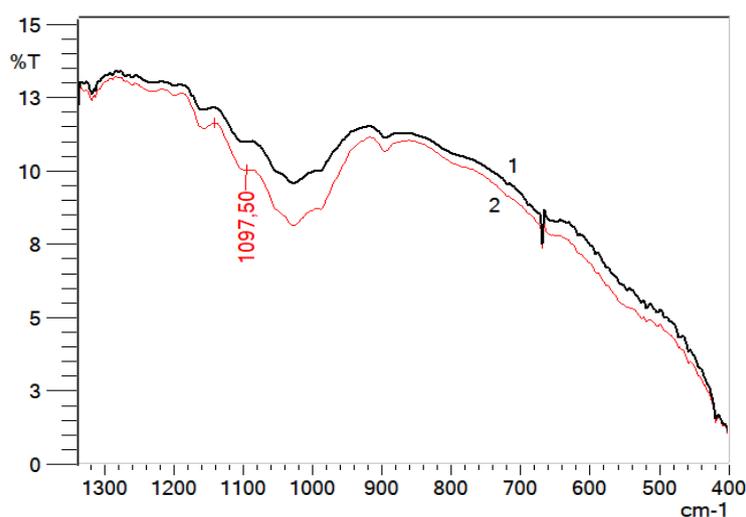


Рис. 3.14. ИК-Фурье спектры диффузного отражения образца 5 с зольностью 24,9 % после взаимодействия с ацетатом меди(II):

1 – лицевая сторона; 2 – сеточная сторона

С целью выявления возможности получения гибридных ТРИС, действие которых основано на предварительной сорбции определяемого иона металла из анализируемого раствора на твердофазную матрицу и последующей «проявке» раствором органического реагента, нами осуществлены эксперименты по взаимодействию целлюлозосодержащего образца зольностью 24,9 % с сорбированными из водных растворов ионами меди(II) с этанольным раствором 1-(4-бромфенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза Ф4 (с оптимальной концентрацией 0,01 ммоль/дм³). В результате «проявки» поверхность кремнийсодержащей целлюлозной матрицы окрашивается в синий цвет разной интенсивности за счет реакции комплексообразования реагента с ионами меди(II). Развитие хромогенного эффекта начинается с концентрации ионов Cu(II) $\geq 0,5$ мг/дм³ (рис. 3.15).

Концентрация ионов меди (II), мкг/см ³	0,5	1,0	5	10	15	20
Окраска ТРИС при «проявке» реагентом						

Рис. 3.15. Имитационная цветовая шкала для определения содержания ионов Cu(II) методом «проявки» 1-(4-бромфенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза (Ф4) на кремнийсодержащей матрице из шелухи риса с содержанием диоксида кремния 24,9 %, мкг/см³

Стоит отметить, что наличие минеральной составляющей в целлюлозном материале, полученном из РШ, определяет неравномерность окраски, что визуально достаточно заметно. Тем не менее показана возможность тест-определения содержания ионов меди(II) в водных средах методом «проявки» с использованием реагента Ф4 и кремнийсодержащих волокнистых материалов из шелухи риса. Нижняя граница определяемых содержаний меди(II) составляет 0,25 мкг/см³.

Таким образом, в результате применения щелочной обработки и окислительно-органо-со-лвентной варки получены образцы целлюлозного материала из шелухи риса с содержанием зольного остатка от 0,3 до 32,5 % от массы а. с. с. Показано, что при размоле количество минеральной части в целлюлозном материале увеличивается за счет удаления в процессе размола мелкого волокна. Установлено, что кремнийсодержащий целлюлозный материал с наибольшим содержанием минерального компонента имеет более высокую удельную поверхность и объем пор. На размер удельной поверхности и суммарный объем пор влияют условия щелочной и кислой обработки

(продолжительность, концентрация раствора щелочи и кислоты). Кислая обработка увеличивает объем пор, щелочная – снижает. При формовании бумажного листа на сетке происходит «концентрирование» минеральных компонентов, следствием чего является снижение индекса кристалличности и увеличение содержания SiO_2 в два раза. Показано, что кремнийсодержащие целлюлозные материалы, полученные в результате окислительно-органосольвентной варки шелухи риса, могут быть успешно применены для разработки гибридных твердофазных тест-систем разного типа для обнаружения ионов металлов в водных средах.

4. Влияние способа культивирования на синтез молочной кислоты и физиологические свойства гриба *Rhizopus oryzae* F-1030 при культивировании на питательных средах на основе сульфитных щелоков

В микробиотехнологии сульфитный щелок традиционно используют в качестве источника углерода при синтезе этанола и кормового белка. Сульфитный щелок является вторичным ресурсом при получении целлюлозы, и в этой связи целесообразно расширение областей его применения при получении и других биопродуктов [116]. В частности, практический интерес представляет использование сульфитного щелока для получения молочной кислоты, которую используют в производстве биodeградируемых пластиков.

Исходя из вышесказанного, представляет научный и практический интерес выбор продуцента молочной кислоты, физиология которого была бы способна усваивать углерод сульфитного щелока, сделав таким образом производство молочной кислоты экономически целесообразным. К перспективному продуценту молочной кислоты в промышленных условиях можно отнести род мицелиальных грибов *Rhizopus oryzae*, который демонстрирует быстрый рост и высокий выход молочной кислоты при культивировании на полусинтетической питательной среде, содержащей простые сахара при оптимальной температуре 28–30 °C и pH 6,8 [117–119].

4.1. Подготовка питательных сред на основе сульфитных щелоков для синтеза молочной кислоты грибом *R. oryzae* F-1030

Объектом исследования был выбран штамм *Rhizopus oryzae* ВКПМ F-1030 (далее *R. oryzae* F-1030), полученный из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов.

В работе использовался сульфитный щелок, предоставленный Выборгским ЦБК. В состав сульфитных щелочек входят ингибиторы физиологической активности микроорганизмов, представленные газообразными органическими соединениями (фурфурол, терпены, сернистый ангидрид и др.) и солями тяжелых металлов [120, 121]. Эффективность синтеза искомым метаболитов клетками микроорганизма в значительной степени определяется кислотностью питательной среды [122].

Поэтому перед использованием для культивирования мицелиального гриба *R. oryzae* F-1030 сульфитный щелок подвергался предварительной подготовке по принятому в промышленности способу по следующей схеме:

- центрифугированием отделяли фрагменты целлюлозы;
- нагреванием удаляли летучие ядовитые вещества (фурфурол, сернистый ангидрид, формальдегид и др.);
- проводили нейтрализацию минеральных и органических кислот и доводили величину рН сульфитного щелока гидроксидом кальция или 25 % водным раствором аммиака до $5,8 \pm 0,2$, что соответствовало оптимуму развития микромицета.

Культивирование гриба *R. oryzae* F-1030 проводилось глубинным методом.

Методом газожидкостной хроматографии [123] было установлено, что в результате предварительной обработки содержание ядовитых летучих веществ в сульфитном щелоке снижается, однако также наблюдалось снижение содержания углеводов – потенциальных источников углерода для роста микроорганизмов. Результаты химического анализа сульфитного щелока представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Влияние отдувки и нагревания на содержание органических веществ в сульфитном щелоке из хвойных пород древесины

Наименование компонента	Содержание компонента*, г/л	
	до обработки	после обработки
Глюкоза	20,80	18,50
Целлобиоза	1,87	1,81
Муравьиная кислота	4,01	1,92
Уксусная кислота	0,94	0,33
Фурфурол	0,20	0,12

* относительная погрешность ± 10 %

На основе сульфитного щелока, обработанного указанными выше способами, изготавливали питательные среды, которые обогащали азотом, калием и фосфором посредством внесения сульфата аммония и однозамещенного фосфата калия в количестве, соответствующем усвоению грибом редуцирующих веществ (далее РВ) [124, 125]. Количество задаваемого азота, калия и фосфора вносилось с избытком 10 %.

На питательных средах, приготовленных указанными методами, гриб *R. oryzae* F-1030 проявлял признаки активного роста и метаболической активности. При глубинном и твердофазном культивировании при температуре 28 ± 2 °С на 3–5 сутки наблюдалось появление воздушного мицелия ватообразной консистенции беловато-серого цвета в базальной части и темно-серого цвета на поверхности мицелия, что связано с выраженным развитием спор черного цвета в спорангиях гриба.

4.2. Влияние способов культивирования гриба *R. oryzae* F-1030 на питательных средах из сульфитных щелоков на синтез молочной кислоты

Синтез искомого метаболита, в данном случае молочной кислоты, осуществляется микроорганизмом-продуцентом за счет ассимилирования РВ, находящихся в питательной среде. Следовательно, синтез искомого метаболита прекращается при исчерпывании РВ питательной среды. Однако представляет научный и практический интерес возможность увеличения физиологической активности гриба *R. oryzae* F-1030 и, как следствие, количества синтезируемой молочной кислоты [126] внесением в культуральную жидкость дополнительных РВ.

Известно, что на конечный выход искомого продукта влияет и способ культивирования микроорганизма [127]. В работе культивирование гриба *R. oryzae* F-1030 осуществлялось как периодическим, так и отъемно-доливным способами. При периодическом способе культивирования в культуральную среду после исчерпывания в ней РВ производилось внесение дополнительного количества концентрированной питательной среды. Количество дополнительно вносимой концентрированной питательной среды определяли из расчета максимального насыщения культуральной жидкости молочной кислотой. При отъемно-доливном способе культивирования при исчерпывании в питательной среде РВ производилась ее полная замена.

Поскольку при культивировании микроорганизмов происходит постепенное истощение питательной среды, то для компенсации возможного дефицита источников калия, фосфора и азота в сульфитные

щелока в начале культивирования добавляли соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 . В половину питательных сред соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 добавляли при каждой замене среды в случае отъемно-доливного способа культивирования или при каждом добавлении концентрированной питательной среды в случае периодического способа культивирования.

Добавление концентрированной питательной среды при периодическом способе культивирования гриба *R. oryzae* F-1030 производилось три раза: первое добавление через 13–14 сут, второе – через 24–29 сут, третье – через 32–39 сут. Окончание культивирования приходилось на 46–55 сут, что соответствовало снижению накопления молочной кислоты в культуральной жидкости, вызванное замедлением метаболических процессов гриба вследствие его старения.

Замена питательной среды при культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 отъемно-доливным способом на сульфитных щелоках, обработанных гидроксидом кальция, производилась четыре раза:

- 1 замена – на 14 сут,
- 2 замена – на 23–24 сут,
- 3 замена – на 33–37 сут,
- 4 замена – на 40–45 сут.

Окончание культивирования соответствовало 44–52 сут.

Замена питательной среды при культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 отъемно-доливным способом на сульфитных щелоках, обработанных 25 % водным раствором аммиака, также производилась четыре раза:

- 1 замена – на 7 сут,
- 2 замена – на 14 сут,
- 3 замена – на 20–21 сут,
- 4 замена – на 25–29 сут.

Окончание культивирования соответствовало 32–36 сут.

На рис. 4.1 представлена динамика изменения концентрации молочной кислоты в зависимости от содержания РВ в питательной среде на основе сульфитных щелоков при глубинном культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 периодическим способом.

Установлено, что в процессе культивирования гриба *R. oryzae* F-1030 происходит усвоение находящихся в питательной среде РВ, что выражается в постепенном снижении их концентрации. Однако уровень потребления РВ клетками гриба *R. oryzae* F-1030 не зависит ни от способа обработки сульфитного щелока, ни от добавления в питательную среду дополнительных источников калия, азота и фосфора.

Как видно из данных, представленных на рис. 4.1, высокое потребление РВ на начальных этапах культивирования гриба *R. oryzae* F-1030 на питательной среде на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного гидроксидом кальция, очевидно, связано с образованием биомассы гриба. В свою очередь, наблюдаемое в процессе культивирования постепенное увеличение количества синтезируемой грибом молочной кислоты связано с замедлением процесса пролиферации клеток гриба и переходом их в стационарную фазу роста, которая характеризуется возможностью синтеза метаболитов в больших количествах.

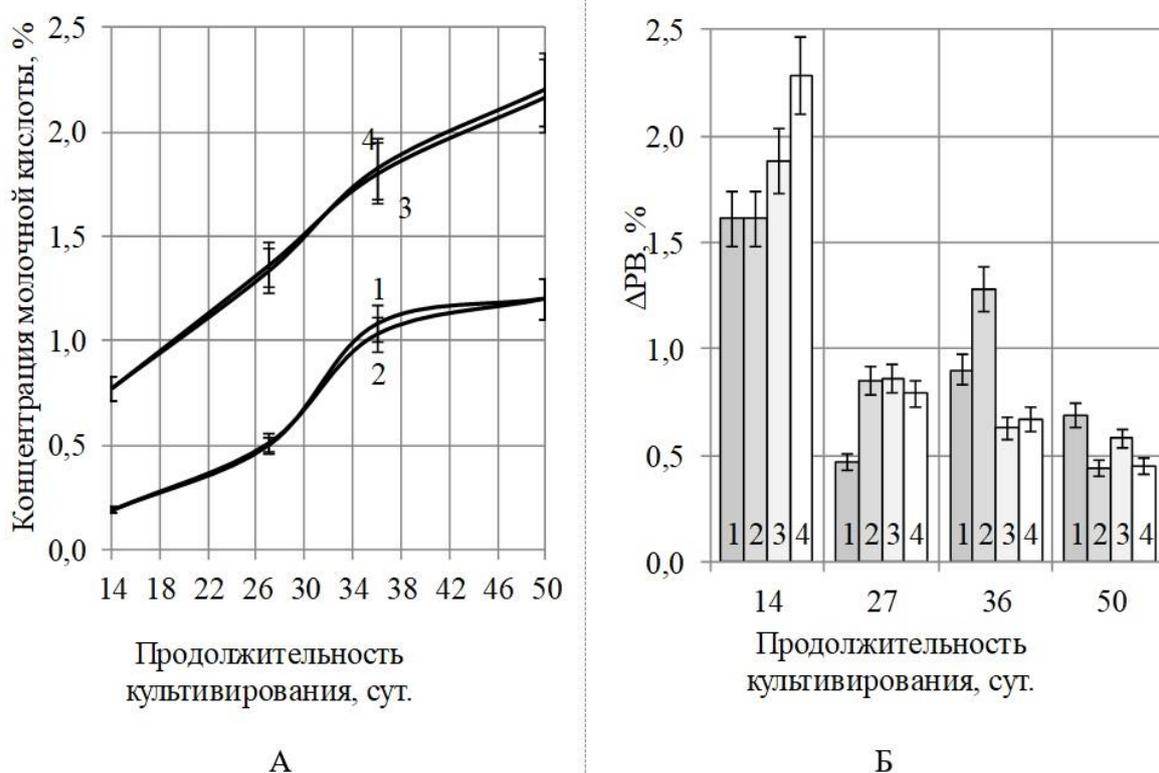


Рис. 4.1. Изменение концентрации молочной кислоты (А) в культуральной жидкости в зависимости от количества ассимилируемых грибом *R. oryzae* F-1030 РВ (Б) при периодическом способе культивирования:

1 – сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция; 2 – сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{KН}_2\text{PO}_4$; 3 – сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака; 4 – сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{KН}_2\text{PO}_4$

В свою очередь, при культивировании гриба на питательной среде на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного 25 % водным раствором аммиака, количество синтезируемой молочной кислоты постепенно снижается к концу культивирования. Данный эффект, очевидно, объясняется тем, что при культивировании в питательной среде, обогащенной азотом, гриб *R. oryzae* F-1030 меньше ассимилированных РВ расходует на образование мицелия, а больше – на синтез искомого метаболита – молочной кислоты. Более того, при культивировании на обогащенных азотом питательных средах, вследствие предварительной обработки сульфитного щелока 25 % водным раствором аммиака, гриб в целом способен синтезировать большее количество молочной кислоты, чем при культивировании в аналогичных условиях на питательной среде на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного гидроксидом кальция. Кроме того, существенных различий в количестве производимой молочной кислоты от наличия или отсутствия в питательной среде дополнительных источников азота и фосфора выявлено не было.

Отъемно-доливной способ культивирования гриба на питательной среде на основе сульфитного щелока характеризовался слабым развитием мицелия и поздним наступлением стационарной фазы роста. Данный эффект, очевидно, вызван содержанием в сульфитном щелоке таких вредных примесей, как фурфурол, сернистый ангидрид и др., высокие концентрации которых в питательной среде при каждой замене вызвали ингибирование физиологической активности гриба. При культивировании гриба на питательных средах, дополнительно обработанных 25 % водным раствором аммиака, наблюдалось сокращение общей продолжительности культивирования вследствие того, что гриб не испытывает недостатка в источниках азота при культивировании, в результате чего легче адаптируется к смене среды.

На рис. 4.2 представлена динамика изменения концентрации молочной кислоты в зависимости от содержания РВ в питательной среде на основе сульфитных щелоков при глубинном культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 отъемно-доливным способом.

Установлено, что на протяжении всего периода культивирования отъемно-доливным способом наблюдается закономерное снижение содержания РВ в питательной среде в результате их ассимиляции клетками гриба *R. oryzae* F-1030 в качестве источника углерода. Однако предварительная обработка сульфитного щелока гидроксидом кальция в большей степени влияет на усиленную ассимиляцию грибом РВ из питательной среды по сравнению с обработкой щелока 25 % водным

раствором аммиака. Влияние добавления в питательную среду $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{KН}_2\text{PO}_4$ на ассимиляцию РВ грибом *R. oryzae* F-1030 было выявлено лишь при его культивировании на сульфитных щелоках, дополнительно обработанных гидроксидом кальция, и только после 15 суток культивирования.

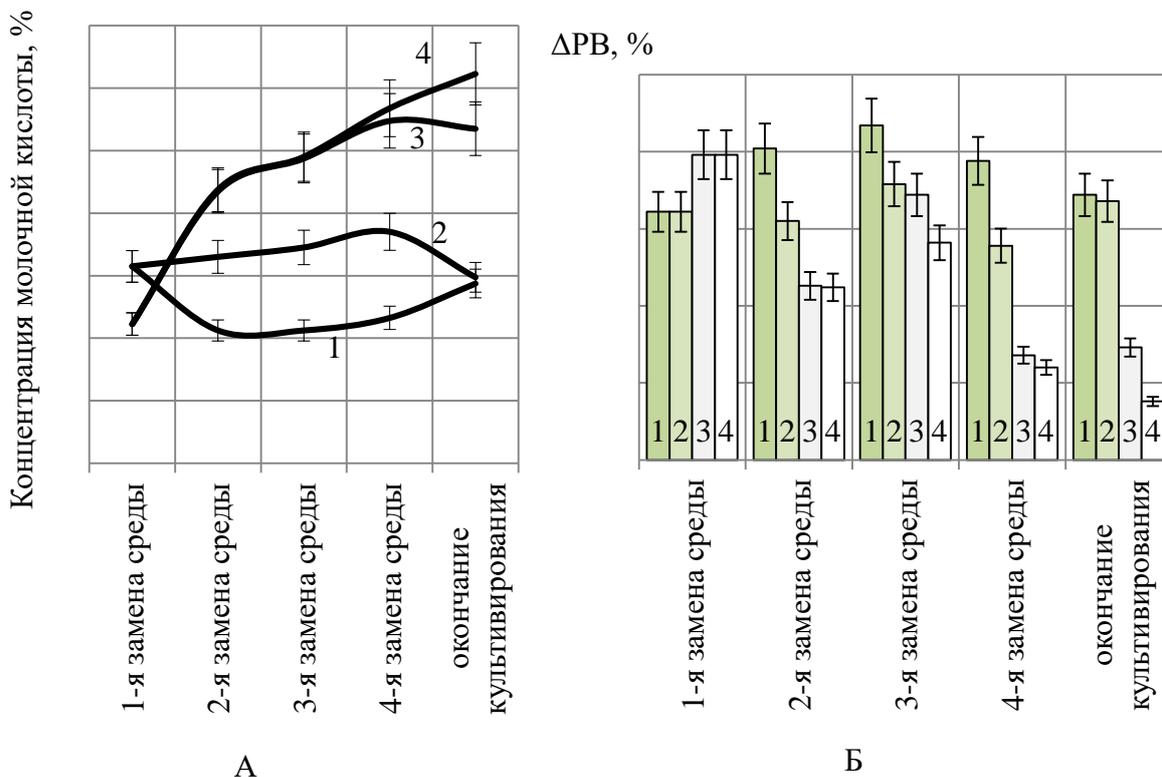


Рис. 4.2. Изменение концентрации молочной кислоты (А) в культуральной жидкости в зависимости от количества ассимилируемых грибом *R. oryzae* F-1030 РВ (Б) при отъемно-доливном способе культивирования:

1 – сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция; 2 – сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{KН}_2\text{PO}_4$; 3 – сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака; 4 – сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{KН}_2\text{PO}_4$

Количество синтезируемой грибом *R. oryzae* F-1030 молочной кислоты при культивировании на сульфитных щелоках, обработанных гидроксидом кальция, постепенно увеличивается к 15-м суткам культивирования, тогда как при обработке сульфитных щелоков 25 % водным раствором аммиака синтез молочной кислоты постепенно снижается, достигая минимума на последних стадиях культивирования. Существенных различий от наличия или отсутствия в питательной среде дополнительных источников азота и фосфора выявлено не было. Было

установлено, что при культивировании гриба на сульфитных щелоках, предварительно обработанных 25 % водным раствором аммиака, как уровень потребления РВ, так и количество синтезируемой молочной кислоты не зависят от наличия дополнительных источников азота и фосфора в среде.

Влияние способа культивирования на продуктивность гриба *R. oryzae* F-1030 представлено в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Влияние способа подготовки сульфитного щелока и способа культивирования на продуктивность гриба *R. oryzae* F-1030

Питательная среда	Сухая биомасса, г/дм ³	Выход молочной кислоты, %	Общая продолжительность культивирования, сут
Периодический способ культивирования			
Сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция	6,9 ± 0,5	30,6 ± 2,0	49
Сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция и с добавлением (NH ₄) ₂ SO ₄ и КН ₂ РО ₄	6,1 ± 0,5	39,2 ± 3,0	39
Сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака	28,0 ± 3,0	49,9 ± 4,5	52
Сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака с добавлением (NH ₄) ₂ SO ₄ и КН ₂ РО ₄	26,7 ± 2,5	52,5 ± 5,0	49
Отъемно-доливной способ культивирования			
Сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция	5,2 ± 0,5	31,9 ± 3,0	47
Сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция и с добавлением (NH ₄) ₂ SO ₄ и КН ₂ РО ₄	6,1 ± 0,5	37,5 ± 3,5	49
Сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака	3,7 ± 0,5	46,6 ± 4,5	35
Сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака с добавлением (NH ₄) ₂ SO ₄ и КН ₂ РО ₄	2,4 ± 0,5	41,7 ± 4,0	33

В процессе культивирования гриба было выявлено влияние способа предварительной обработки сульфитного щелока как на конечный выход молочной кислоты, так и на количество полученной биомассы гриба *R. oryzae* F-1030. При культивировании гриба периодическим

способом на сульфитных щелоках, предварительно обработанных 25 % водным раствором аммиака, наблюдается максимальный выход молочной кислоты, что, вероятно, связано с обогащением питательной среды азотом вследствие обработки щелока 25 % водным раствором аммиака.

Таким образом, было установлено, что при культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 периодическим способом предварительная обработка сульфитного щелока 25 % водным раствором аммиака стимулирует рост биомассы независимо от добавления солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 . В свою очередь, при периодическом способе культивирования предварительная обработка щелока гидроксидом кальция не оказывает значимого влияния на пролиферацию клеток гриба при достаточно высоком выходе молочной кислоты.

Также было установлено, что дополнительное внесение в щелок сульфата аммония и однозамещенного фосфата калия позволяет сократить продолжительность культивирования, увеличить выход молочной кислоты, а также снизить выход биомассы.

При использовании отъемно-доливного способа культивирования выход молочной кислоты сопоставим с результатами, полученными при использовании периодического способа культивирования, тогда как выход биомассы значительно меньше, чем при культивировании гриба периодическим способом на аналогичных питательных средах. При этом не было выявлено статистически значимого влияния добавления в питательную среду на основе сульфитного щелока солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 ни на пролиферацию клеток гриба, ни на выход искомого продукта – молочной кислоты. Таким образом, было установлено, что предварительная обработка сульфитного щелока 25 % водным раствором аммиака при отъемно-доливном способе культивирования снижает выход биомассы гриба вследствие ускоренного физиологического созревания и преждевременного старения клеток гриба-продуцента.

Поскольку биомасса гриба является отходом производства молочной кислоты, требующим разработки технологии ее утилизации, высокий выход биомассы при культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 на сульфитных щелоках является нежелательным. Таким образом, оптимальное соотношение выхода молочной кислоты, количества получаемой биомассы и продолжительности культивирования наблюдается при выращивании гриба отъемно-доливным способом на сульфитных щелоках, дополнительно обработанных 25 % водным раствором аммиака без добавления сульфата аммония и однозамещенного

фосфата калия. При использовании периодического способа рекомендуется проводить культивирование на сульфитных щелоках, дополнительно обработанных гидроксидом кальция и с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 .

Таким образом, при периодическом способе культивирования внесение дополнительных РВ в состав концентрированного щелока позволит не только продлить активную фазу, в которой находится продуцент, но и повысить степень использования им субстрата, а в конечном итоге и продуктивность процесса за счет увеличения выхода конечного продукта в расчете на потребленный субстрат.

Отъемно-доливной способ позволит обеспечить регулярное обновление культуры за счет отбора 50 % культуральной жидкости и внесения того же объема стерильной питательной среды, что в 2–3 раза задерживает ее переход в фазу отмирания.

4.3. Влияние способа культивирования на физиологическую активность гриба *R. oryzae* F-1030

Известно, что используемые в биотехнологии микроскопические мицелиальные грибы, так же, как и их «дикие» сородичи, в качестве источника углерода ассимилируют различные углеводы, но предпочтение отдают гексозам и пентозам. В качестве источника азота микроорганизмы используют белки, аминокислоты, соли аммония, нитраты и т. д.

Сульфитные щелоки из древесины хвойных пород содержат большое количество углеводов разной степени полимеризации – потенциальных источников углерода для культивирования микроорганизмов. Простые сахара как доступные источники углерода ассимилируются грибом *R. oryzae* F-1030 в первую очередь, тогда как олигомерные углеводы могут быть гидролизованы до простых сахаров в процессе культивирования. Таким образом, наличие пула доступных для ассимиляции олигомеров углеводов позволит повысить эффективность производства биопродуктов при культивировании микроорганизмов на питательной среде на основе сульфитного щелока.

Гидролиз олигомеров углеводов сульфитных щелоков осуществляется как кислотным, так и ферментативным способами. Условия гидролиза представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Условия проведения гидролиза олигосахаров сульфитного щелока

Способ гидролиза	Гидролизующий катализатор	Доза гидролизующего катализатора, мл/г с. в.	Температура гидролиза, °С	Продолжительность гидролиза, ч
Кислотный	10 %-й раствор HCl	100	100	2
Ферментативный	Accellerase XC	0,25	50	8
		0,50	60	
	Accellerase XY	0,25	50	
		0,50	60	

Было установлено, что в исходном сульфитном щелоке содержится 1,8–3,1 % моносахаридов в зависимости от жесткости сульфитной варки, из них гексоз – 1,1–2,2 %, а пентоз – 0,7–0,9 %.

Начальное содержание РВ в сульфитном щелоке составляло 2,87 %. Установлено, что в результате кислотного гидролиза содержание РВ в сульфитном щелоке возрастает в среднем на 25 % при общей продолжительности гидролиза 2 ч. При этом общее содержание моносахаридов в кислотных гидролизатах сульфитного щелока возрастает до 2,6–4,1 %, из которых 2,0–3,1 % составляют гексозы и 0,6–1,0 % пентозы. Следует отметить, что в течение первого часа кислотного гидролиза происходит выделение 90 % РВ, тогда как в течение 2-го часа концентрация РВ в щелоке достигает максимального значения и более не изменяется.

Гидролиз олигосахаров сульфитного щелока ферментными препаратами *Accellerase XC* и *Accellerase XY* проводился в двух температурных режимах, соответствующих 50 °С и 60 °С. Температурный оптимум работы ферментов ксиланазы и эндоглюканазы, входящих в состав обоих ферментных препаратов, находится в пределах 50–65 °С. Было установлено, что при температуре гидролиза 50 °С увеличение концентрации обоих ферментных препаратов с 0,25 мл/г с. в. до 0,50 мл/г с. в. не приводит к увеличению содержания РВ в сульфитном щелоке, что, очевидно, связано с ингибированием активности ферментов продуктом реакции, т. е. РВ.

Однако при увеличении температуры ферментативного гидролиза до 60 °С, что соответствует верхней границе оптимума работы фермен-

тов, в результате денатурации части молекул ферментов, эффект регуляции по принципу обратной связи пропадает: в сульфитном щелоке наблюдается постепенное накопление содержания РВ, которое замедляется в последние часы ферментативного гидролиза.

Известно, что гриб *R. oryzae* F-1030 способен синтезировать ферменты, обладающие целлюлазной и ксиланазной активностями. Эти ферменты могут осуществлять расщепление олигомеров ксилозы и целлюлозы, находящихся в сульфитном щелоке. Соответственно, гриб способен поддерживать свою жизнедеятельность, а также осуществлять синтез молочной кислоты за счет расщепления находящихся в сульфитном щелоке олигомерных субстратов собственными целлюлолитическим ферментами.

Целлюлазная и ксиланазная активности [128, 129] гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании на сульфитных щелоках представлены на рис. 4.3.

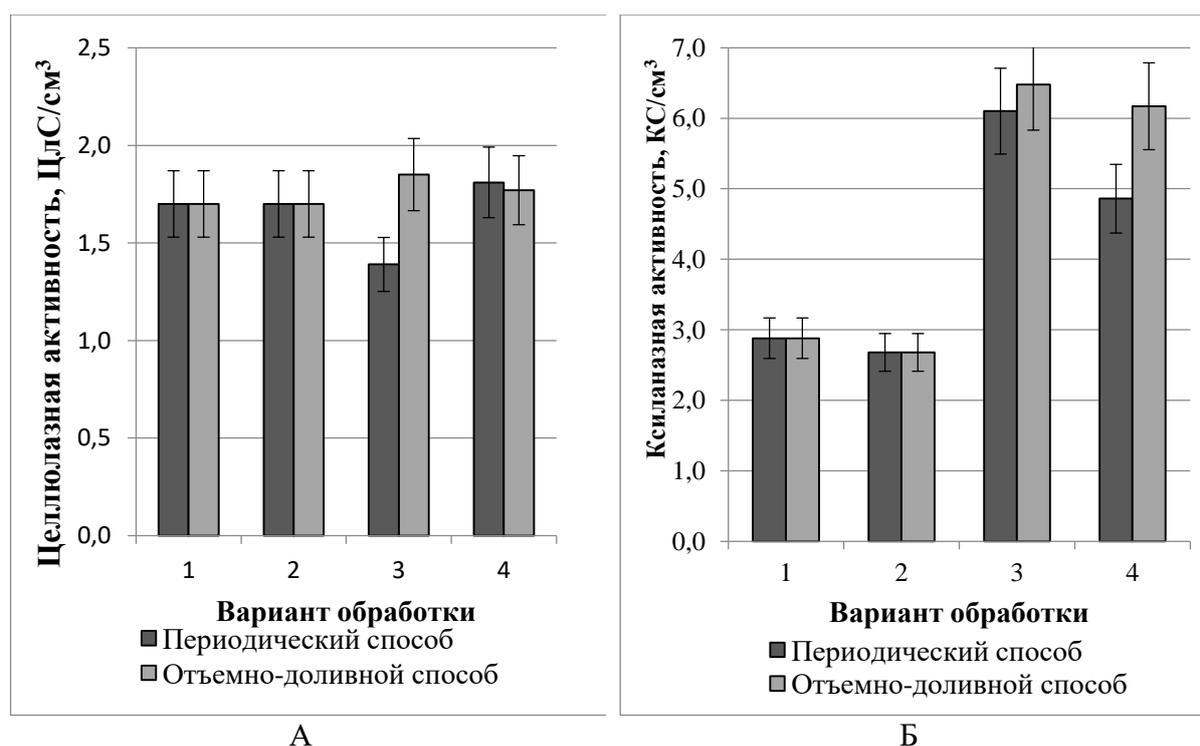


Рис. 4.3. Ферментативные активности гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании на сульфитных щелоках:

А – целлюлазная активность; Б – ксиланазная активность;

1 – сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция;

2 – сульфитный щелок, обработанный гидроксидом кальция с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 ;

3 – сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака;

4 – сульфитный щелок, обработанный 25 % водным раствором аммиака с добавлением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4

Показано, что целлюлазная активность гриба *R. oryzae* F-1030 постепенно снижается в процессе культивирования его на питательных средах на основе сульфитного щелока периодическим способом. При этом вид предварительной обработки сульфитного щелока (25 % водный раствор аммиака или гидроксид кальция) не оказывает статистически значимого влияния на целлюлазную активность гриба при периодическом способе культивирования. Однако при добавлении в данный щелок солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 наблюдается постепенное увеличение целлюлазной активности гриба при культивировании, достигающей максимального значения ближе к концу культивирования.

Таким образом, целлюлазная активность гриба зависит как от наличия в среде простых сахаров и доступных для расщепления субстратов, так и от наличия в среде солей серной кислоты. Известно, что соли серной кислоты в небольших концентрациях способны активировать целлюлитические ферменты, к которым относятся целлюлазы и ксиланазы, тогда как высокие концентрации солей серной кислоты вызывают ингибирование данных ферментов [130]. Было установлено, что добавление сульфата аммония в питательную среду на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного 25 % водным раствором аммиака, привело к активации целлюлазы гриба при культивировании его периодическим способом, тогда как в аналогичных условиях культивирования на щелоке, обработанном гидроксидом кальция, эффект активации выявлен не был.

Следовательно, при культивировании гриба *R. oryzae* F-1030 периодическим способом на питательной среде на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного 25 % водным раствором аммиака, синтезируется минимальное количество фермента целлюлазы равномерно на всем протяжении культивирования. Однако добавление в среду солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 оказывает ярко выраженный стимулирующий эффект на активность целлюлазных ферментов гриба.

Кроме того, наблюдается постепенное снижение активности целлюлаз гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании его отъемно-доливным способом на питательной среде на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного гидроксидом кальция. Было установлено, что при культивировании на такой питательной среде внесение дополнительных источников азота, серы и калия в виде минеральных солей не оказывает статистически значимого влияния на активность целлюлаз гриба *R. oryzae* F-1030 как при периодическом, так и при отъемно-доливном способе культивирования. Предварительная обработка сульфитного щелока 25 % водным раствором аммиака стимулирует

целлюлазную активность гриба в первую половину культивирования вследствие обогащения питательной среды азотом – одним из основных компонентов белков, к которым относятся и ферменты. При этом было установлено, что целлюлазная активность гриба при культивировании его отъемно-доливным способом на сульфитных щелоках, обработанных 25 % водным раствором аммиака, не зависит от наличия в среде солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 .

Как видно из данных, представленных на рис. 4.3, гриб *R. oryzae* F-1030 проявляет максимальную активность ксиланазных ферментов при культивировании его на питательных средах на основе сульфитного щелока, обработанного 25 % водным раствором аммиака. При этом было показано, что ксиланазная активность гриба усиливается в процессе культивирования, достигая максимальных значений во второй половине культивирования. При этом добавление в данные питательные среды солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и KH_2PO_4 приводило к снижению ксиланазной активности гриба, что является демонстрацией ингибирующего действия солей серной кислоты на целлюлолитические ферменты, в частности ксиланазу. Однако, в случае обработки сульфитного щелока гидроксидом кальция в процессе последующего культивирования на нем гриба *R. oryzae* F-1030, ингибирующий эффект солей серной кислоты не проявлялся как при периодическом, так и при отъемно-доливном способе культивирования.

При культивировании гриба на питательных средах на основе сульфитного щелока, предварительно обработанного гидроксидом кальция, наблюдалось снижение ксиланазной активности к концу культивирования как периодическим, так и отъемно-доливным способом. В целом, средняя активность ксиланаз гриба *R. oryzae* F-1030 при культивировании его на питательных средах на основе данного сульфитного щелока периодическим способом была меньше, чем при аналогичном способе культивирования на щелоке, обработанном 25 % водным раствором аммиака. Культивирование гриба на сульфитном щелоке, обработанном 25 % водным раствором аммиака, характеризовалось относительно постоянной ксиланазной активностью практически на всем протяжении культивирования. В конце культивирования гриба периодическим способом на этих средах наблюдается закономерное снижение ферментативной активности микромицета, что, скорее всего, связано со снижением метаболической активности клеток гриба в результате их старения.

Показано, что при использовании отъемно-доливного способа культивирования изменения как в целлюлазной, так и в ксиланазной

активностях на всем протяжении культивирования проявляются в меньшей степени, чем при периодическом способе культивирования. Данный эффект, вероятно, связан с тем, что при отъемно-доливном способе культивирования в питательной среде не происходит полное истощение доступных для ассимиляции углеводов (простых сахаров) вследствие регулярной замены питательной среды, тогда как при периодическом способе культивирования гриб вынужден активировать собственные целлюлолитические ферменты для расщепления олигомерных углеводов сульфитного щелока, так как восполнение доступных для ассимиляции простых сахаров не происходит.

В результате проведенных исследований установлено, что гриб *R. oryzae* F-1030 действительно способен синтезировать ферменты, обладающие целлюлазной и ксиланазной активностями. Поскольку древесина хвойных пород богата олигомерами ксилана, то преобладание ксиланазной активности гриба над целлюлазной, установленное при культивировании его на питательных средах на основе сульфитного щелока, является закономерным.

Ксиланаза и целлюлаза гриба осуществляют ферментативный гидролиз гемицеллюлоз, присутствующих в сульфитном щелоке. В результате гидролиза образуются простые сахара – РВ, доступные для ассимиляции клетками гриба потенциальные источники углерода для синтеза молочной кислоты. Изменение концентрации РВ в сульфитном щелоке при различных видах гидролиза олигосахаров представлено в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Влияние способа катализа и культивирования на конечную концентрацию РВ в сульфитном щелоке

Гидролизующий агент	Вид обработки сульфитного щелока	Способ катализа/культивирования	Концентрация РВ конечная*, %
10 %-ный раствор HCl	Температура 100 °С	Химический	3,88
0,25 мл/г с. в. Accellerase XC	Температура 50 °С	Ферментативный	3,15
0,50 мл/г с. в. Accellerase XC	Температура 50 °С	Ферментативный	2,89
0,50 мл/г с. в. Accellerase XC	Температура 60 °С	Ферментативный	2,99
0,25 мл/г с. в. Accellerase XY	Температура 50 °С	Ферментативный	3,60
0,50 мл/г с. в. Accellerase XY	Температура 50 °С	Ферментативный	3,09

Окончание табл. 4.4

Гидролизующий агент	Вид обработки сульфитного щелока	Способ катализа/культивирования	Концентрация РВ конечная*, %
0,50 мл/г с. в. Accellerase XY	Температура 60 °С	Ферментативный	3,24
Целлюлаза гриба <i>R. oryzae</i> F-1030	Обработка гидроксидом кальция	Периодический	3,09
		Отъемно-доливной	3,09
	Обработка гидроксидом кальция с добавлением солей (NH ₄) ₂ SO ₄ и KH ₂ PO ₄	Периодический	3,09
		Отъемно-доливной	3,09
	Обработка 25 % водным раствором аммиака	Периодический	3,05
		Отъемно-доливной	3,11
	Обработка 25 % водным раствором аммиака с добавлением солей (NH ₄) ₂ SO ₄ и KH ₂ PO ₄	Периодический	3,10
		Отъемно-доливной	3,10
Ксиланаза гриба <i>R. oryzae</i> F-1030	Обработка гидроксидом кальция	Периодический	3,24
		Отъемно-доливной	3,24
	Обработка гидроксидом кальция с добавлением солей (NH ₄) ₂ SO ₄ и KH ₂ PO ₄	Периодический	3,22
		Отъемно-доливной	3,22
	Обработка 25 % водным раствором аммиака	Периодический	3,66
		Отъемно-доливной	3,68
	Обработка 25 % водным раствором аммиака с добавлением солей (NH ₄) ₂ SO ₄ и KH ₂ PO ₄	Периодический	3,50
		Отъемно-доливной	3,67

*Примечание. Относительная погрешность ± 10 %

Увеличение концентрации РВ в питательной среде на основе сульфитного щелока может осуществляться как за счет действия внешних гидролизующих агентов, таких как соляная кислота или комплекс целлюлолитических ферментов, так и за счет целлюлазных и ксиланазных ферментов, синтезируемых клетками гриба *R. oryzae* F-1030. При этом остаточное содержание РВ в питательной среде, полученное за счет

гидролиза олигосахаров ферментными системами гриба-продуцента, сопоставимо с концентрацией РВ в сульфитных щелоках, полученной при гидролизе олигосахаров под действием привнесенных извне ферментных препаратов *Accellerase XY* и *Accellerase XC*. При этом следует учитывать, что часть РВ, полученных при гидролизе олигомеров целлюлозы и ксилозы сульфитного щелока при действии собственных целлюлолитических ферментов, гриб израсходовал на поддержание процессов метаболизма и синтеза молочной кислоты. Следовательно, необходимо отметить, что полный выход РВ, полученный при гидролизе олигосахаров сульфитного щелока ксиланазой и целлюлазой гриба, был значительно выше. Таким образом, производить подготовку питательной среды для выращивания гриба *R. oryzae* F-1030 посредством увеличения содержания РВ в сульфитном щелоке, осуществляемого за счет гидролиза олигосахаров сульфитного щелока при его обработке раствором кислоты или целлюлолитическими ферментами, нецелесообразно как в технологическом, так и в экономическом аспекте.

Однако подобную обработку следует проводить при подготовке сульфитного щелока для использования в качестве питательной среды для выращивания микроорганизмов, неспособных синтезировать собственные целлюлолитические ферменты. В таком случае представляется целесообразным производить именно кислотный гидролиз, который позволяет провести более полное расщепление углеводов сульфитного щелока и получить больший выход РВ.

Тем более, что общая продолжительность кислотного гидролиза в четыре раза меньше, чем ферментативного с использованием ферментных препаратов *Accellerase XY* и *Accellerase XC*.

Неоспоримым преимуществом ферментативного гидролиза является возможность его проведения при слабокислом рН $5,3 \pm 0,2$ (при кислотном гидролизе рН гидролизатов $1,5 \pm 0,2$), что не оказывает выраженного корродирующего эффекта на используемое оборудование.

Таким образом, можно заключить, что поскольку *R. oryzae* F-1030 обладает комплексом ферментов, способных осуществлять гидролиз лигноцеллюлозосодержащих субстратов, то данный мицелиальный гриб может найти применение в биотехнологии в качестве микроорганизма-утилизатора растительных отходов. В результате работы комплекса целлюлазных ферментов гриба, в который входят различные глюкозидазы, происходит насыщение питательной среды простыми сахарами (глюкозой, галактозой, маннозой и др.), которые могут служить источниками углерода для синтеза молочной кислоты.

5. Получение и свойства небеленой технической целлюлозы из бамбука

В настоящее время в развитых странах для достижения постоянного роста промышленного производства важное место имеет решение проблемы обеспечения сырьем. Для предприятий целлюлозно-бумажного производства решение может лежать в области использования недревесных материалов растительного происхождения [131–134] и древесины тропических пород, способных к быстрому росту. На территории южных стран, растительная масса в которых главным образом состоит не из древесины, а тростника, бамбука, льна, конопли и т. п., таких как Индия, Китай, южные штаты США и стран Латинской Америки, широко применяются технологии производства целлюлозных продуктов из травянистых растений [131, 132].

Для ЦБП России использование волокнистых полуфабрикатов, полученных из растительного сырья, произрастающего в Южных районах Дальневосточного региона может дать ощутимые экономические преимущества [135, 136].

Биомасса тропических растений, классическим представителем которых является бамбук, обладает большим потенциалом для деревоперерабатывающей промышленности в целом и для целлюлозно-бумажной промышленности в частности. Неприхотливость и быстрый рост при выращивании, низкие затраты на выращивание при подходящих химических и структурно-морфологических свойствах волокон обеспечивают высокий потенциал для пререработки в ЦБП.

Широко известно, что бамбук обладает самым быстрым ростом среди растений, а его химический состав соответствует требованиям к сырью для целлюлозно-бумажной промышленности. Однако на данный момент в Российской Федерации бамбук не является популярным объектом для изучения и не рассматривается в качестве крупнотоннажного сырья при производстве целлюлозы. Принципиально другие географические и климатические условия произрастания бамбука приводят к тому, что бумагообразующие свойства его волокон отличаются от свойств целлюлозы северных пород древесины.

Целенаправленное использование наилучших свойств целлюлозы из бамбука в композиции бумаги дает возможность улучшить отдельные свойства специфических видов бумаги.

5.1. Бамбук и его свойства

Структура ствола тропических пород дерева отличается от структуры сревесины из умеренных широт, прежде всего тем, что их рост происходит в условиях постоянного климата в течение года. Ареал произрастания тропических лесов составляют в основном Африка, Южная Азия, Центральная и Южная Америка и острова Тихого океана. Тропические леса произрастают при температуре воздуха от 15 до 35 °С (в среднем 25 °С) и температуре почвы 23...30 °С на глубине 1 м. Их рост сопровождается большим количеством осадков – 3000...7000 мм в год. Более половины тропических лесов находятся в трех странах: Бразилия – 33 %, Заир – 10 %, Индонезия – 10 %. Важную роль играет тропический лес как производитель кислорода на земле [137].

Бамбук представляет собой быстрорастущий высокоствольный древовидный злак. Рост некоторых видов всего за четыре месяца может достигать 40 м в высоту и 30 см в диаметре. Всего в мире известно около 1250 видов бамбука в 75 родах. При широком ареале обитания большинство видов растут в тропических, субтропических и умеренных регионах, в условиях теплого климата. Благоприятным для большинства видов является температурный режим от 8,8 до 36 °С, при годовых осадках от 1020 до 6350 мм, при этом некоторые виды развиваются и в относительно холодном климате с температурой около 20 °С. К числу морозостойких видов бамбука относят: *Phyllostachys atrovaginata* 'Green Perfume', *Phyllostachys aureosulcata*, *Phyllostachys aureosulcata* 'Aureocaulis', *Phyllostachys aureosulcata* 'Alata', *Phyllostachys aureosulcata* 'Spectabilis' и некоторые другие. В европейских странах данные виды выращиваются в декоративных целях [138].

Бамбук как недревесное волокнистое сырье широко используется для производства бумаги. Он широко распространен в тропических и субтропических районах. Основные районы произрастания бамбука находятся в Азиатско-Тихоокеанском регионе (I), Американском регионе (II) и Африке (III) (рис 5.1). Порядка 80 % мировых бамбуковых лесов находятся в Азиатско-Тихоокеанском регионе. На Китай и Индию вместе приходится примерно 70 % бамбуковых лесов Азии [139, 140]. Имеет место ситуация, что во многих развивающихся странах, испытывающих нехватку лесных ресурсов, есть богатые запасы бамбука.

Фактически, бамбук представляет собой незаменимое волокнистое сырье для бумажной промышленности на индийском субконтиненте и в Китае [139, 140]. Одновременно бамбук как недревесное волокнистое сырье играет важную роль для сохранения лесов в условиях устойчивого экономического развития, особенно в странах Азиатско-Тихоокеанского региона.

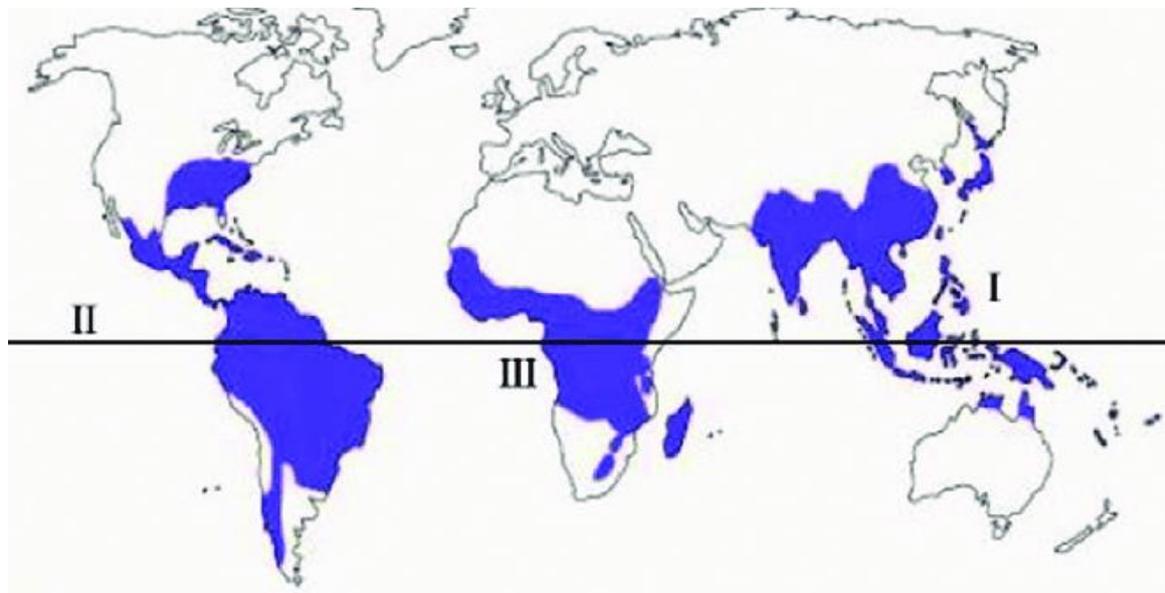


Рис. 5.1. Распространение бамбука в мире

По сравнению с древесиной, бамбук как сырье для переработки имеет короткий цикла роста (от 3 до 5 лет) обладает самовоспроизводством и не требует высоких затрат на выращивание. Поэтому часто бамбук называют «вторым лесом».

В последние годы в мире проявилась потребность в использовании экологически чистой продукции на основе возобновляемых ресурсов. Спрос на целлюлозно-бумажную продукцию значительно возрос. Бумажные изделия из волокна бамбука сопоставимы по прочности, белизне и печатным свойствам с бумагой из древесной целлюлозы. Основными странами-производителями бамбука являются Китай, Индия, Мьянма, Таиланд, Бангладеш, Камбоджа, Вьетнам, Япония, Индонезия, Малайзия, Филиппины, Южная Корея, Шри-Ланка. Наибольшая доля бумаги из бамбуковой целлюлозы производится в Китае [141].

5.2. Морфологическое строение и химический состав бамбука

Бамбук представляет собой быстрорастущее злаковое растение, содержит в своем составе целлюлозу (от 57 до 65 %), гемицеллюлозы

(от 27 до 30 %) и лигнин (от 4,9 до 5,0 %) [142]. Учитывая его химический состав, бамбук представляет собой наилучшее волокнистое сырье для производства целлюлозы и бумаги, по сравнению с другими недревесными источниками растительного волокна, такими как тростник, багасса, рисовая и пшеничная солома. Свойства волокон бамбука сопоставимы со свойствами волокон лиственной и хвойной древесины по длине волокна, соотношению длины к ширине и соотношению площади клеточной стенки к площади люмена.

Структура бамбукового стебля определяет его анатомическое строение (рис. 5.2). Стебель состоит из нескольких десятков междуузлий, разделенных сплошными перегородками.

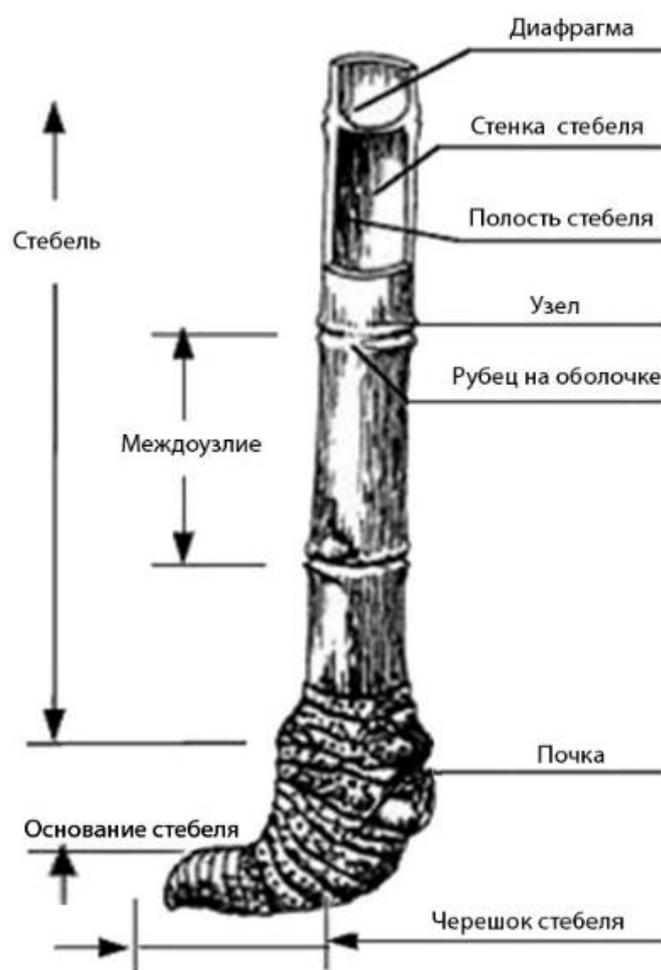


Рис. 5.2. Строение стебля бамбука

Стебель бамбука состоит из около 50 % клеток паренхимы, 40 % волокон и 10 % проводящей ткани. Рассмотрение поперечного среза

стенки стебля бамбука показывает наличие трех слоев: наружного, среднего и внутреннего. Наружный покровный слой содержит ряд клеток, имеющих довольно толстые стенки и вытянутых по окружности стебля. Снаружи он покрыт восковым налетом. Внутренний слой имеет один-два ряда клеток со сравнительно тонкими стенками, ориентированных по окружности стебля. Средний слой имеет наибольшую толщину и состоит из паренхимных клеток, среди которых хаотично расположены сосудисто-волокнистые пучки, имеющие на поперечном разрезе вид ромбов темного цвета. Доля длинных волокон существенно выше во внешней трети среза и в верхней части стебля, что обеспечивает его превосходную гибкость. Ксилема и флоэма окружены паренхимой и расположены в сосудистых пучках [143].

Плотность бамбука может составлять от 0,5 до 0,9 г/см³. Она зависит в основном от размера, количества и распределения волоконных агломератов вокруг сосудистых пучков. Отмечено, что плотность стенки стебля бамбука увеличивается от центра к периферийным частям и от нижней части к верхней. Бамбук обладает превосходными свойствами механической прочности и жесткости, особенно высокой прочностью при растяжении. У разных видов бамбука уровень физико-механических характеристик отличается, поэтому цели использования различны. Например, некоторые виды легко поддаются обработке, а другие обладают высокой прочностью при сжатии. Длина волокна бамбука влияет на модуль упругости и прочность при сжатии. Однако равномерное распределение сосудистых пучков в поперечном сечении способствует более легкому расщеплению. Максимальную прочность на раздавливание имеет материал в верхней области стебля, что может быть обусловлено большей толщиной стенок и уменьшением диаметра просвета [144–146].

В табл. 5.1 представлены данные по компонентному составу некоторых видов бамбука [147, 148].

Таблица 5.1

Компонентный состав бамбука разных видов

Вид бамбука	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Экстрактивные вещества, %	Зольность, %
<i>Bambusa blumeana</i>	40,3...45,1	20,5...22,7	–	–
<i>Bambusa heterostachya</i>	–	19,7...23,1	–	2,7...5,27
<i>Bambusa stenostachya</i>	–	20,7...25,2	–	2,08...2,7
<i>Bambusa vulgaris</i>	37,9...43,2	22,7...23,9	–	1,8...2,1
<i>Dendrocalamus asper</i>	–	18,5...29,0	–	1,7...5,6

Вид бамбука	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Экстрак- тивные ве- щества, %	Золь- ность, %
<i>Gigantochloa brang</i>	51,6	24,8	8,3±0,23	1,25
<i>Gigantochloa levis</i>	33,80	26,50	–	1,29
<i>G. levis</i>	36,2...42,5	23,3...26,6	9,23±0,42	1,4...1,9
<i>Gigantochloa scortechinni</i>	46,9	32,5	8,00±0,21	2,83
<i>G. scortechinni</i>	40,5...41,4	24,9...27,9	–	1,1...1,4
<i>Gigantochloa wrayi</i>	37,7	30,0	8,62±0,97	0,88
<i>Phyllostachy pubescens</i>	47,0	22,8	–	1,5
<i>P. pubescens</i>	46,1...47,9	21,2...23,9	–	1,26...1,95
<i>Schizostachyum zollingeri</i>	48,7...52,6	22,1...22,9	–	–

При получении технической целлюлозы из бамбука в промышленных условиях неизбежно проявление некоторых особенностей.

Бамбук относится к классу травянистых растений, поэтому содержание диоксида кремния в нем намного больше, чем у хвойной и лиственной древесины. Это связано с тем, что защитную функцию у деревьев выполняет кора, а у травянистых растений ее нет, вместо этого наружные слои стебля имеют повышенное содержание диоксида кремния, который способствует образованию защитной пленки на поверхности стебля. В производственном процессе высокое содержание двуокиси кремния создает проблемы с отложениями на оборудовании варочной установки и выпарных аппаратах при упаривании черного щелока, а также трудности с чистотой оксида кальция после регенерационной печи [149].

Например, в работе [144] представлены данные по морфологии волокон, физическим свойствам и химическом составе бамбука сладкого (*Dendrocalamus asper* Backer) с точки зрения его использования в ЦБП. Установлено, что величина свойств бамбука сладкого зависит от положения вдоль стебля (основание, середина и вершина) и элемента стебля (узла и междоузлия). Базисная плотность бамбука сладкого составляла 725 кг/м³, а влажность – 60,2 % (табл. 5.2). Данные, полученные при изучении морфологии и размеров волокон бамбука сладкого, показали, что: длина волокна составляет в среднем 3,11 мм, ширина волокна 18,0 мкм, толщина клеточной стенки 6,98 мкм и просвет люмена 4,35 мкм (табл. 5.3).

Данные по химическому составу представлены следующие: холоцеллюлоза – 76,3 %, α-целлюлоза – 68,1 %, лигнин – 28,7 % и зола –

1,46 %. Содержание экстрактивных веществ в различных растворителях: спирт-бензол – 5,91 %, горячая вода – 8,04 %, холодная вода – 7,03 %, растворимость в 1 % NaOH – 24,91 %.

Таблица 5.2

Базисная плотность и влажность стебля бамбука сладкого [144]

Бамбуковый диск	Базовая плотность, кг/м ³	Содержание влаги, %
Узел (сверху)	870	52,7
Междоузлие (верхнее)	830	47,3
Узел (средний)	740	64,1
Междоузлие (среднее)	660	62,2
Узел (база)	640	69,7
Междоузлие (основание)	610	65,4
Средний	725	60,2

Таблица 5.3

Структурно-размерные свойства волокон бамбука сладкого [144]

Бамбуковый образец в виде поперечного среза	Длина волокна, мм	Ширина волокна, мкм	Люмен, мкм	Толщина клеточной стенки, мкм
Узел (сверху)	2,24	19,4	4,29	7,75
Междоузлие (верхнее)	3,50	16,4	3,94	6,22
Узел (средний)	2,15	23,5	4,76	9,38
Междоузлие (среднее)	4,54	16,3	4,19	6,04
Узел (база)	2,23	17,4	4,79	6,30
Междоузлие (основание)	3,99	16,9	4,14	6,37
Средний	3,11	18,0	4,35	6,98

Таким образом, бамбук сладкий имеет потенциал в качестве сырья для производства в Таиланде длиноволокнистой целлюлозы, а его волокно обладает свойствами, сравнимыми с волокнами хвойной древесины и может быть использовано для замены импортного длиноволокнистого хвойного сырья [144].

5.3. Компонентный состав и свойства бамбука *Bambusa blumeana*

Было выполнено исследование свойств бамбука *Bambusa blumeana* из Вьетнама (рис. 5.3) как наиболее распространенного в Социалистической республике Вьетнам (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Характеристики исследованного бамбука *Vambusa blumeana*

Параметр	Значение
Происхождение	Индонезия-Малайзия
Высота, м	15–25
Диаметр, см	8–15
Климат	Тропический, субтропический
Привычка к росту	Плотными скоплениями
Выносливость, °С	–1

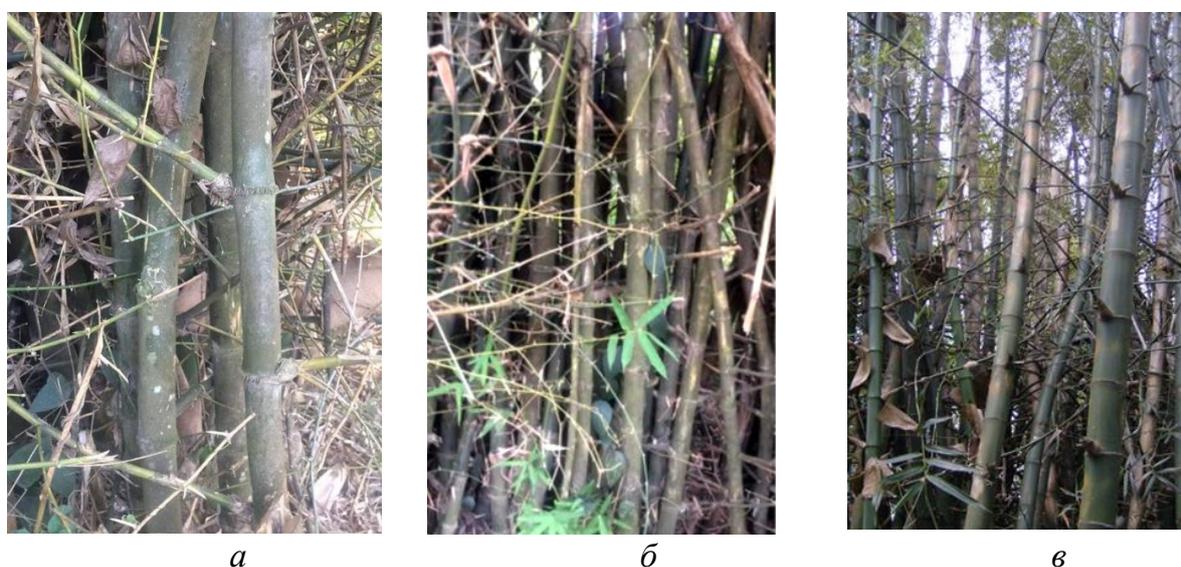


Рис. 5.3. Бамбук *Vambusa blumeana* (Вьетнам)

Исследованная древесина была доставлена в виде брусков длиной 20...23 см и толщиной 1,5–2,0 см (рис. 5.4). Образцы после ручной окорки были распилены на бруски длиной 2,5 см, из которых вручную была получена щепка толщиной не более 5 мм (рис. 5.5). Опилки, полученные от поперечной распиловки бамбука, были просушены и отсортированы на сите с перфорацией 0,25 мм, после чего использованы для изучения химического состава древесины [161].

Для стеблей бамбука характерно наличие узлов и междоузлий. Это одна из причин их быстрого роста. Побеги бамбука всходят уже сформировавшимися, имея свою полную толщину, но с тесно расположенными узлами. Все междоузлия одновременно вытягиваются в длину за счет деления клеток каждого междоузлия [139].



Рис. 5.4. Бамбуковые бруски



Рис. 5.5. Щепа из бамбука

Строение древесины бамбука имеет свои особенности, связанные с произрастанием в условиях влажного и теплого климата, приводящего к быстрому росту растений и отличиям в компонентном составе. Исследования микроскопического строения древесины тропических растений было проведено с использованием цифрового микроскопа *Imager Z2m Carl Zeiss*. Изучение структуры стебля осуществлялось на образцах трех главных разрезов: поперечном, радиальном и тангенциальном (рис. 5.6).

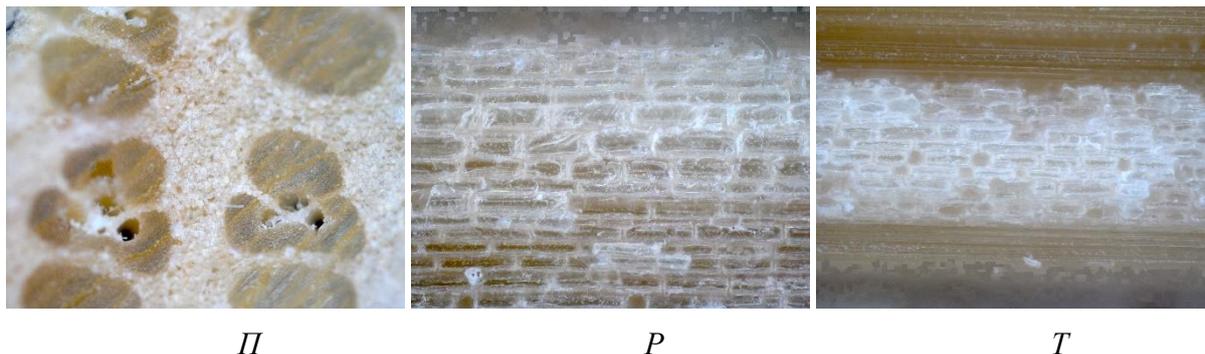


Рис. 5.6. Микрофотографии срезов бамбука:
П, Р, Т – поперечный, радиальный и тангенциальный

Визуально видно (см. рис. 5.6.), что строение бамбука имеет особенности, которые во-многом связаны с тем, что бамбук относится к недревесному растительному сырью, хотя его прочность, жесткость и твердость при диаметре ствола (стебля) более 100 мм и толщине порядка 1 см соответствуют свойствам древесины, и внешне он выглядит, как древесина [161].

Результаты определения компонентного состава представлены в табл. 5.5. Бамбук имеет более низкое содержание целлюлозы (45 %), чем в хвойных (52 %) и лиственных (50 %) породах, по содержанию лигнина бамбук (26,8 %) ближе к данным по хвойной древесине (28 %). Бамбук имеет повышенное содержание водорастворимых веществ (до 8,6 %) и повышенную зольность (0,91 %). Содержание пентозанов у бамбука находится на промежуточном уровне (16,4 %) между березой и сосной. Таким образом, при наличии отличий в содержании всех основных компонентов от лиственной и хвойной древесины, данное сырье имеет потенциал для получения из него технической целлюлозы [161].

Таблица 5.5

Компонентный состав древесины тропических и северных пород

Компонент	Бамбук	Береза [150]	Сосна обыкновенная [150]
Целлюлоза	45,30	50,0	52,0
Лигнин	26,80	19,5	28,0
Пентозаны	16,40	25,0	8,0
Вещества, растворимые в горячей воде	8,60	1,8	1,1
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями	1,10	2,7–3,7	4,0–6,0
Зольность	0,91	0,35	0,28

5.4. Получение и свойства небеленой целлюлозы из бамбука

Варку целлюлозы проводили на автоклавной системе CAS 420 в лаборатории волокнистых полуфабрикатов Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ сульфатным способом по режиму, характерному для варки лиственной целлюлозы, чтобы установить различия в поведении бамбукового сырья при варке. Бамбук одновременно варили со щепой из лиственной древесины (береза : осина в соотношении 50 : 50). Условия проведения варок: гидромодуль 3, расход активной щелочи на варку 17 %; температура варки 160 °С; концентрация активной щелочи в белом щелоке 100,5 г/л. Результаты варки бамбука и лиственной древесины представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Результаты сульфатной варки лиственной древесины и бамбука

Параметр	Бамбук	Лиственная с АЦБК (осина : береза 50 : 50 %)
Общий выход, %	41,4	54,5
Выход целлюлозы, %	39,5	53,9
Выход непровара, %	1,91	0,63
Число Каппа целлюлозы	38,2	26,4
Содержание сухих веществ в черном щелоке, г/л	222	185
Содержание активной щелочи в черном щелоке, г/л	22,8	18,3

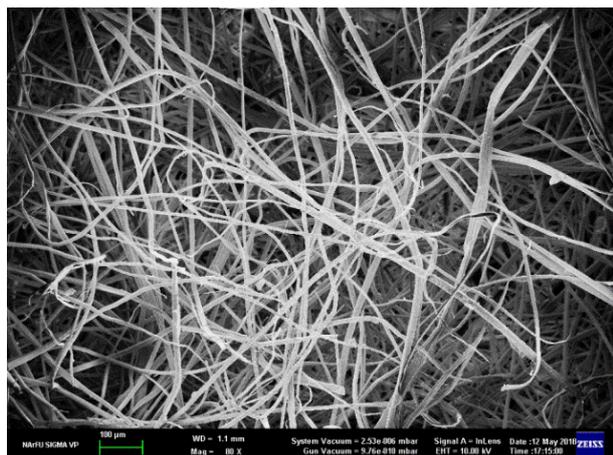
Варка бамбука сульфатным способом по режиму, характерному для варки лиственной целлюлозы, показала возможность получения полуфабриката с выходом 39,5 % и числом каппа 35 ед. Благодаря особенностям химического состава, в частности повышенному содержанию экстрактивных в воде веществ, результаты варок бамбука отличаются от варок лиственной целлюлозы по ряду параметров. Также в целлюлозе бамбука значительно выше содержание остаточного лигнина, больше содержание непровара, выход целлюлозы меньше. Содержание сухих веществ в черном щелоке после варки бамбука заметно выше, чем в черном щелоке после варки лиственной древесины [151].

Химический состав небеленой целлюлозы из бамбука с числом каппа 38 имеет свои особенности. Содержание лигнина составляет 3,9 %, содержание пентозанов – 17 %. Содержание экстрактивных веществ (1,0 %) не выходит за традиционные значения и практически соответствует содержанию в древесине (с учетом потери массы при варке). Зольность (1,1 %) примерно в 2–3 раза выше, чем при варке из традиционных лиственных и хвойных пород древесины.

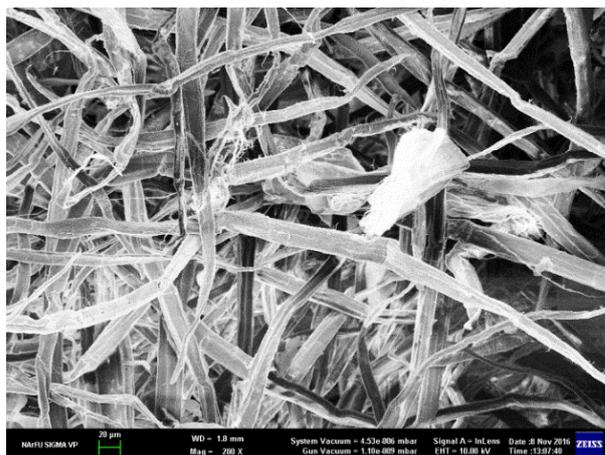
Таким образом, установлено, что бамбук по своему химическому и компонентному составу подходит для использования в качестве сырья в целлюлозно-бумажной промышленности, но имеет свои особенности и требует особого подхода при промышленной реализации технологических процессов.

Для получения представления о форме, размерах и состоянии поверхности волокон неразмолотой бамбуковой целлюлозы были получены электронные микрофотографии волокон целлюлозы бамбука и лиственной целлюлозы. Естественное состояние поверхности волокон обеспечивалось за счет криофиксации и лиофильной сушки образцов для анализа на сканирующем электронном микроскопе *ZEISS “SIGMA VP”* (рис. 5.7). Волокна целлюлозы бамбука длинные, тонкие, практически круглые в поперечном сечении и сильно изогнутые. Поверхность волокна относительно ровная, наружный слой клеточной стенки практически не поврежден. Лиственные волокна, напротив, имеют лентообразную форму, сплюснутые, с изломами поверхности.

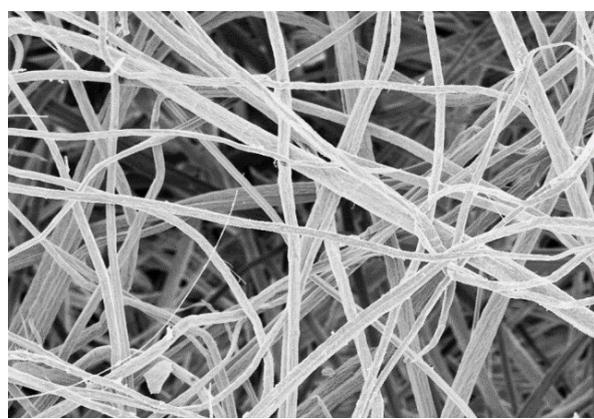
При определении бумагообразующих свойств образцы целлюлозы были подвергнуты роспуску в гидроразбивателе и последующему размолу на мельнице Йокро при концентрации 6 %. Конечная степень помола 30 °ШР. Для размола целлюлозы бамбука потребовалось 45 мин, а для лиственной – 26 мин.



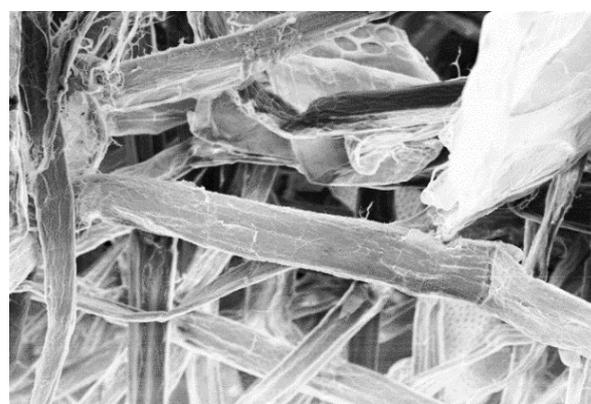
a



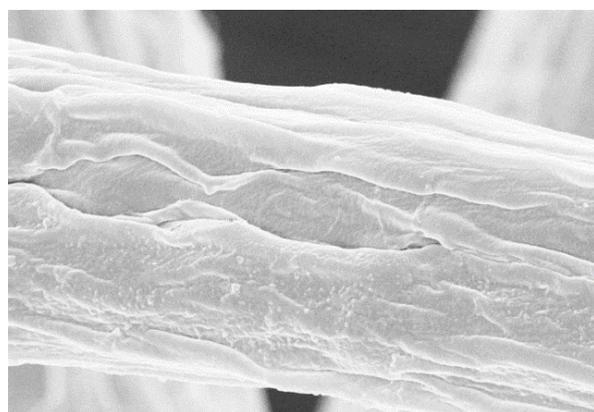
б



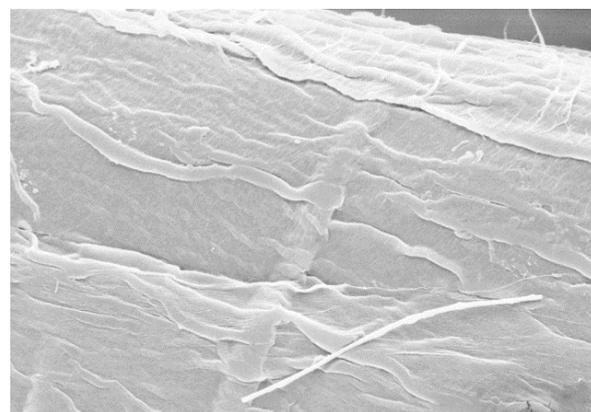
в



г



д



е

Рис. 5.7. Электронные микрофотографии волокон:
a, в, д – целлюлозы из бамбука; *б, г, е* – лиственной целлюлозы

Структурно-морфологические характеристики волокна, измеренные на анализаторе *Fiber Tester*, представлены в табл. 5.7. Параллельно провели исследование лиственной целлюлозы (осина : береза 50 : 50). Проанализированы волокна из целлюлозной массы, отобранной из размольного стакана мельницы Йокро в начале и в конце размола.

Установлено наличие различий в структурно-морфологических свойствах между сульфатной целлюлозой из бамбука и традиционными северными лиственными и хвойными волокнами. По сравнению с лиственной целлюлозой, волокна бамбука более длинные (1,8 мм против 1,0 мм), с меньшей шириной (17 мкм против 26 мкм), более изогнутые (фактор формы 87,5 против 92,5) и имеют больше изломов (0,42 против 0,29). По сравнению с хвойной целлюлозой волокна бамбука более короткие, с меньшей шириной, более изогнутые и имеют больше изломов [152].

Таблица 5.7

Структурно-морфологические свойства волокон целлюлозы
из бамбука в сравнении с лиственными и хвойными

Параметр	Из бамбука		Лиственная		Хвойная	
	до раз-мола	30 °ШР	до раз-мола	30 °ШР	до раз-мола	30 °ШР
Средняя длина волокон, мм	1,82	1,66	1,04	0,98	2,48	2,25
Средняя ширина волокон, мкм	17,2	20,3	25,8	24,4	29,8	31,8
Средний фактор формы, %	87,5	84,2	92,5	91,7	86,0	85,7
Грубость, мг/м	82,2	85,3	100,5	80,2	79,3	75,7
Средний угол излома	60,5	57,9	46,0	50,5	58,1	56,2
Число изломов на мм	0,42	0,62	0,29	0,10	0,35	0,40
Число больших изломов на 1 мм	0,17	0,25	0,06	0,10	0,14	0,14
Число изломов на волокно	0,59	0,80	0,27	0,31	0,66	0,66
Число больших изломов на волокно	0,25	0,32	0,06	0,09	0,264	0,223
Средний индекс излома	1,15	1,70	0,71	0,89	0,97	1,05
Средняя длина сегмента, мм	1,43	1,11	0,91	0,84	1,83	1,70
Количество сосудов на 100000 волокон	65	42	680	470	–	–
Количество сосудов на грамм	4763	3235	64291	58816	–	–

Из данных, представленных на рис. 5.8, следует, что волокна целлюлозы бамбука, являясь более длинными, более равномерно распределяются по классам длины. У лиственной целлюлозы большая часть волокна находится в диапазоне 0,2...2,0 мм, тогда как у целлюлозы бамбука диапазон существенно шире – 0,5...4,0 мм. Средняя ширина волокон целлюлозы бамбука с увеличением их длины постепенно увеличивается. С увеличением длины волокна фактор формы бамбуковых образцов снижается в более сильной степени, чем у лиственных, что связано с их большей длиной и меньшей шириной.

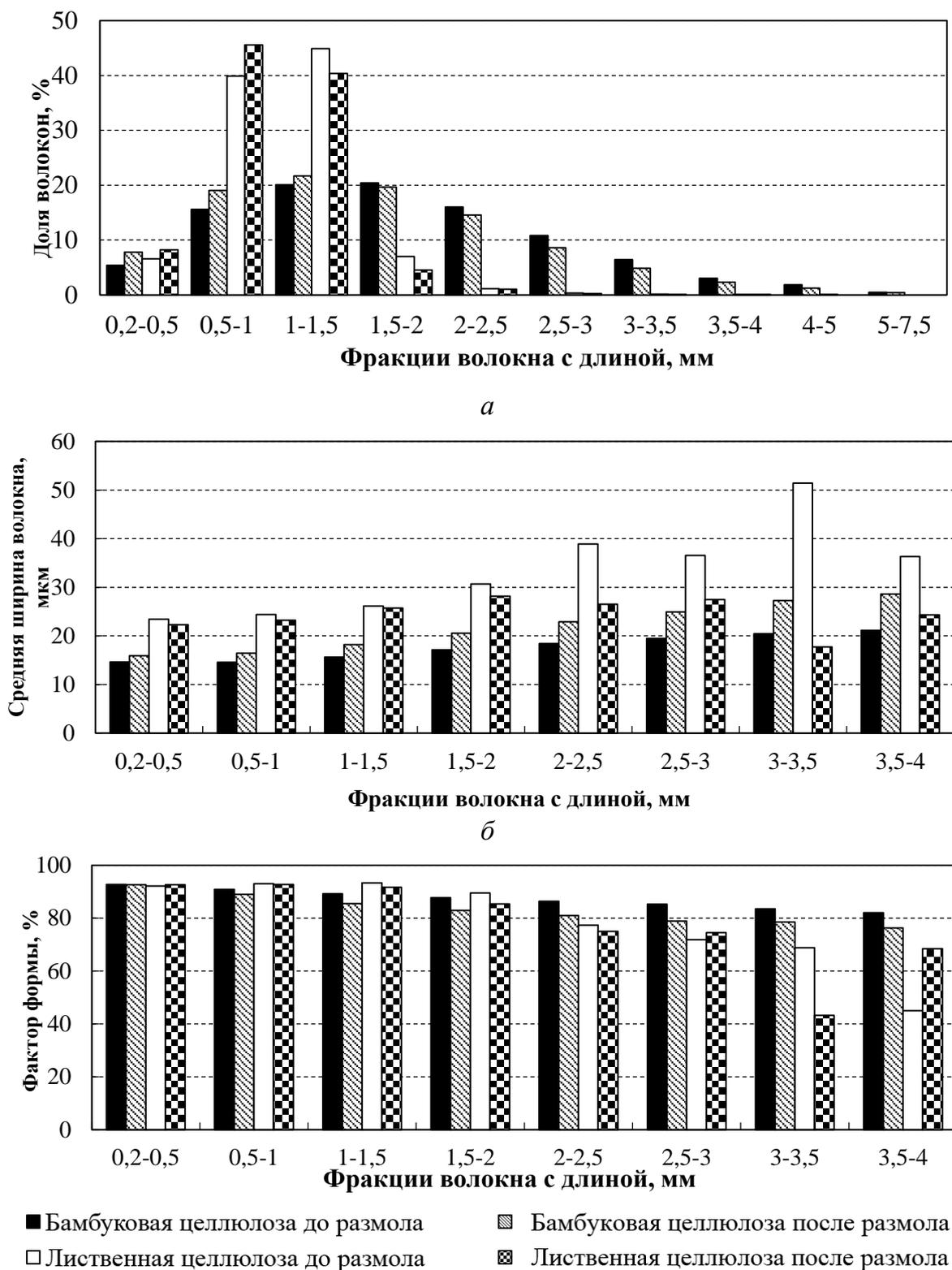


Рис. 5.8. Характеристики фракций волокна бамбуковой и лиственной целлюлозы: *a* – фракционный состав по длине волокна; *b* – ширина волокна во фракциях; *v* – прямизна (фактор формы) волокна во фракциях

Бумагообразующие свойства технической целлюлозы традиционно характеризуют по ряду свойств, названных Дж. Кларком [153] фундаментальными – средняя длина волокна $l_{\text{ср}}$, мм; нулевая разрывная длина L_0 , м как характеристика собственной прочности волокна; грубость волокна Γ , дГ; межволоконные силы связи по Иванову $F_{\text{св}}$, МПа как мера когезионной способности; плотность отливок ρ , г/см³ как мера способности волокон к уплотнению во влажном состоянии.

Средняя (взвешенная по длине) длина волокна и грубость определены на приборе *FiberTester*. Нулевая разрывная длина определена на образцах шириной 20 мм, вырезанных из отливок массой 60 г/м², на приборе *PulMac* при испытании на растяжение при нулевом расстоянии между зажимами прибора. Межволоконные силы связи (по С. Н. Иванову) измерены на двуслойных образцах отливок с массой каждого слоя 100 г/м² [161]. Результаты измерений представлены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Фундаментальные свойства волокон хвойной, лиственной
и бамбуковой целлюлозы

Параметр	Бамбуковая	Лиственная	Хвойная [154]
Средняя длина волокна, мм	1,66	0,98	2,25
Грубость, дГ	82,20	80,20	263,00
Объемная масса отливок, г/см ³	0,57	0,84	0,78
Силы связи, МПа	0,61	1,16	1,24
Нулевая разрывная длина, км	13,40	11,70	16,70

С точки зрения фундаментальных свойств, целлюлоза из бамбука при длине волокна, находящейся между хвойной и лиственной целлюлозой, обладает наименьшей (0,61 МПа) величиной межволоконных сил связи; грубостью, сопоставимой с лиственной и гораздо меньшей, чем хвойной целлюлозой, меньшей объемной массой отливок (0,57 г/см³) и нулевой разрывной длиной (13,4 км), промежуточной между лиственной и хвойной целлюлозой [161].

Механические свойства лабораторных отливок, массой 75 г/м² были измерены после размола целлюлозы на мельнице Йокро до 30°ШР. Испытания проведены после кондиционирования в стандартных условиях и определены стандартные показатели, а также характеристики деформативности и прочности, полученные при испытании на растяжение с постоянной скоростью, с получением и математической обработкой диаграмм «нагрузка-удлинение» [155, 156].

На рис. 5.9 представлен график «напряжение-деформация» для бамбуковых, хвойных и лиственных отливок целлюлозы.

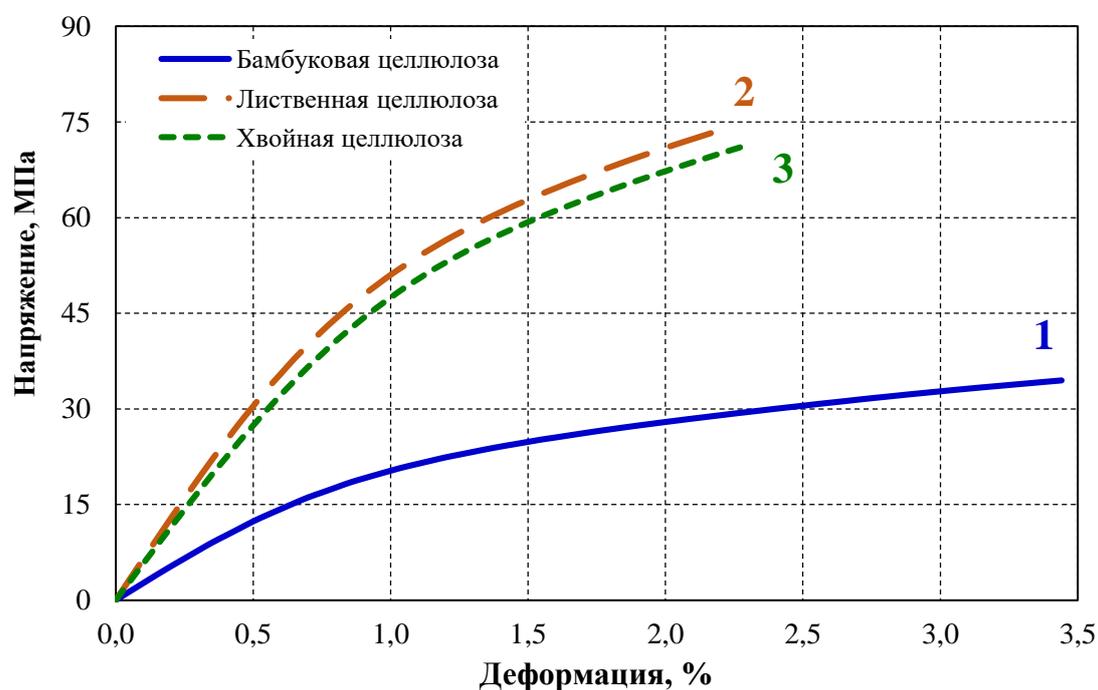


Рис. 5.9. График зависимости «напряжение-деформация» образцов целлюлозы: 1 – из бамбука; 2 – лиственная небеленая; 3 – хвойная небеленая

Траектория кривой нагружения целлюлозы из бамбука проходит существенно ниже, чем у лиственной и хвойной целлюлозы, что говорит о меньшей жесткости листа, причем это характерно для кривых как в координатах «нагрузка-удлинение», так и «напряжение-деформация». При ее расчете используется значение толщины образцов, которое выше у отливок из бамбуковой целлюлозы. Имеет место большая эластичность и растяжимость бамбуковой целлюлозы и меньшая жесткость, особенно в области предразрушения. Также отмечено, что доля замедленно-упругой и пластической зон деформирования больше для бамбука.

Соответственно, отмеченные закономерности изменения хода кривых нагружения определяют величины деформационных и прочностных свойств, которые приведены в табл. 5.9.

Жесткость и прочность целлюлозы из северных хвойных и лиственных пород оказалась выше, чем у бамбука. Отливки из бамбуковой целлюлозы имеют большую толщину и меньшую плотность.

Таблица 5.9

Физико-механические характеристики целлюлозы из бамбуковой, лиственной и хвойной целлюлозы

Характеристика	Бамбук	Лиственная	Хвойная [154]
Плотность, ρ , г/см ³	0,57	0,84	0,78
Средняя толщина образца, δ , мкм	128	86	94
Сопротивление раздиранию, R , мН	1153	575	930
Сопротивление продавливанию, Π , кПа	305	365	490
Разрывная длина, L , м	6050	8810	9450
Разрушающее напряжение, σ_r , МПа	34,4	73,7	71,6
Разрушающее усилие, F , Н	66,2	94,8	106,8
Предел упругой деформации, ϵ_1 , %	0,36	0,30	0,37
Предел упругости, σ_1 , МПа	9,2	19,2	20,7
Деформация разрушения, ϵ_r , %	3,44	2,20	2,31
Работа разрушения, A_r , мДж	153,7	135,5	157,0
Начальный модуль упругости, E_1 , МПа	2660	6450	5720
Модуль упругости в области предразрушения, E_2 , МПа	370	1370	1350

На рис. 5.10 представлены графики, демонстрирующие соотношение величин физико-механических характеристик отливок из целлюлозы бамбука, лиственной и хвойной целлюлозы. За 100 % приняты значения для бамбуковой целлюлозы.

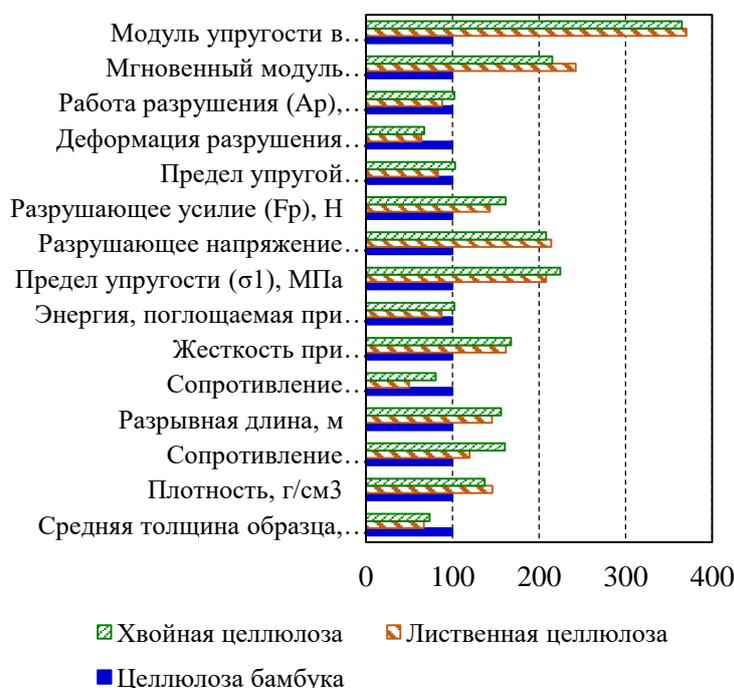


Рис. 5.10. Физико-механические свойства бамбуковой, лиственной и хвойной целлюлозы в процентах от бамбуковой

Установлено, что отливки из бамбуковой целлюлозы обладают меньшей величиной модуля упругости, предела упругости, жесткости при растяжении, разрушающего напряжения по сравнению с хвойными и лиственными. Однако при этом имеют высокие величины для работы разрушения, деформации разрушения, сопротивления раздираанию, величины упругой деформации. Это подтверждает тезис о большей эластичности и растяжимости бамбуковой целлюлозы.

5.5. Особенности формирования бумагообразующих свойств целлюлозы из бамбука в процессе размола

5.5.1. Построение кривой размола целлюлозы из бамбука

Способность технической целлюлозы к размолу является одним из важнейших ее свойств с точки зрения пригодности к использованию на бумажных фабриках. Скорость изменения прочностных характеристик стандартных отливок в зависимости от продолжительности размола или количества затраченной на размол энергии соответствует изменению состояния волокон (структуры стенки и поверхности). Традиционно выполняется построение кривой размола, которая включается в сертификаты качества для товарных волокнистых полуфабрикатов.

Размол целлюлозы из бамбука имеет свои особенности, связанные с морфологией и прочностью волокон. Поэтому интересным является установление закономерностей формирования структурно-морфологических свойств целлюлозного волокна из бамбука, произрастающего в Республике Вьетнам, в условиях лабораторного размола при концентрации массы 6 % на стандартной мельнице Йокро [157].

Сульфатная целлюлоза из бамбука *Vambusa Blumeana* с выходом 41,7 % и числом каппа 17,3 получена по следующему режиму варки: расход активной щелочи на варку 18 % в ед. Na₂O к а. с. древесине; гидромодуль 3,5; температура варки 160 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре 2,5 часа.

В процессе размола из размольного стакана отбирались пробы целлюлозной массы через каждые 10 мин размола до итоговой степени помола 60 °ШР. Первая точка получена после роспуска в гидроразбивателе. У каждой пробы измеряли степень помола и отбирали пробу (примерно 0,05...0,10 г по а. с. волокну) для получения микроскопических фотографий и выполнения анализа структурно-морфологических свойств. Целлюлозная суспензия хранилась при неизменной концентрации 6 % до выполнения анализов.

Способность целлюлозы из бамбука к размолу была оценена по кривым размола в сравнении с хвойной (число каппа 25,9) и лиственной (число каппа 16,2) небеленой производственной целлюлозой, также не подвергавшихся сушке. На рис. 5.11 видно, что размол целлюлозы из бамбука в целом проходит быстрее. Однако на начальном этапе до степени помола 30 °ШР скорость размола лиственной целлюлозы несколько выше, что может быть связано с большим количеством гемицеллюлоз, обладающих высокой гидрофильностью, содержание которых в лиственной целлюлозе выше. На последующих этапах размола начинает нарушаться сплошность клеточной стенки. Быстрее других растет степень помола у целлюлозы из бамбука, что свидетельствует о меньшей прочности поверхности волокон и более легком протекании процессов внутренней и внешней фибрилляции.

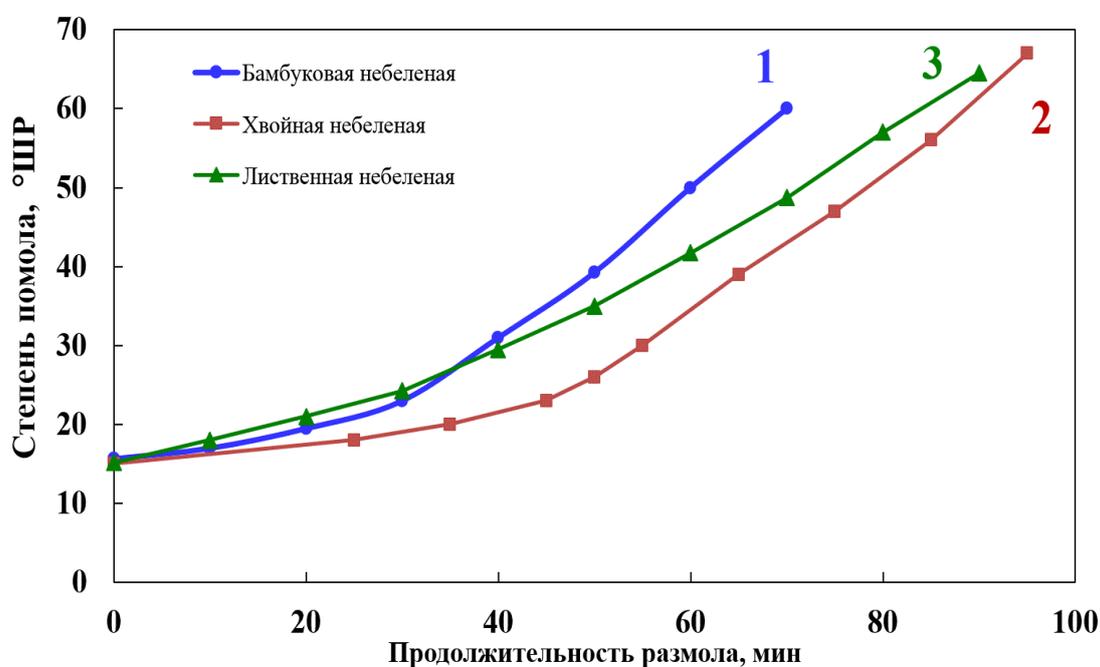


Рис. 5.11. Зависимость степени помола от продолжительности размола небеленой целлюлозы: 1 – бамбуковая; 2 – хвойная; 3 – лиственная

На рис. 5.12 представлены цифровые микрофотографии препаратов целлюлозы при увеличении $100\times$ в проходящем свете, которые позволяют оценить изменение состояния волокон из бамбука при размоле. Хорошо заметно проявление визуальных отличий в состоянии волокон бамбука при увеличении степени помола. Изначально, до размола, бамбуковые волокна представляют собой длинные, тонкие и сильно изогнутые волокна с гладкой поверхностью (рис. 5.12, а).

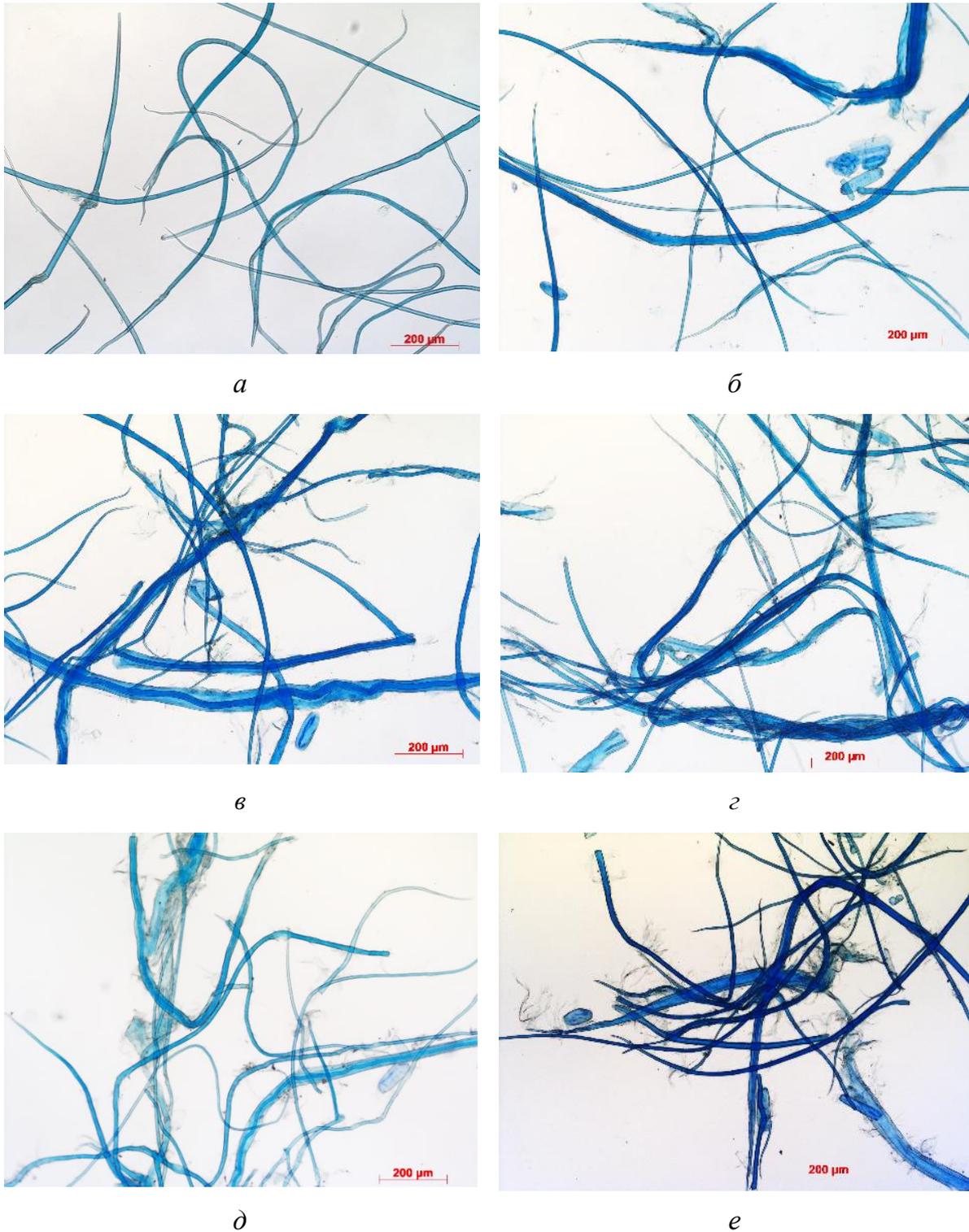


Рис. 5.12. Микрофотографии препаратов бамбуковой целлюлозы при размоле (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP):
a – без размола; *б* – 20 °ШР; *в* – 30 °ШР; *г* – 40 °ШР; *д* – 50 °ШР; *е* – 60 °ШР

При размоле до 20 °ШР появляются пережимы на некоторых волокнах и образуется незначительный ворс на их поверхности (см. рис. 5.12, *б*).

При дальнейшем размоле проявляется существенное нарушение сплошности клеточной стенки, поверхностное расщепление в продольном направлении клеточной стенки на фибриллы (поверхностное фибриллирование), набухание волокон. В результате происходит укорочение волокон (рубка), что выражается в наличии оборванных концов. Волокна становятся более мягкими, повышается их эластичность и пластичность. На поверхности волокон образуется «начес» тонкого пухообразного материала (см. рис. 5.12, *в, г, д, е*) [157].

Количественные данные по изменению структурно-морфологических свойств волокон бамбука при размоле получены с помощью анализатора волокна *L&W Fiber Tester*. На рис. 5.13 представлено изменение фракционного состава (взвешенное по длине) целлюлозы из бамбука по длине (размер класса 0,1 мм) и ширине (размер класса 2 мкм) волокна. В результате силового воздействия размалывающей гарнитуры на волокно происходят направленные изменения количественной доли фракций по длине волокна (рис. 5.13, *а*). Имеет место последовательное и достаточно резкое увеличение содержания коротковолокнистых фракций с длиной менее 1 мм и снижение содержания фракций с длиной более 1,5 мм. При этом самое резкое изменение происходит уже при размоле до 17 °ШР. Соответственно, положение максимума на кривой распределения по длине волокна сдвигается в коротковолокнистую область [161].

Диаграммы фракционного состава по ширине волокна (рис. 5.13, *б*) показывают увеличение полидисперсности волокон по ширине при размоле. Положение максимума несколько сдвигается в сторону увеличения, но его высота заметно сокращается, то есть происходит перераспределение фракций с шириной волокна, близкой к средней. Содержание фракций с шириной менее 10 мкм изменяется незначительно. В целом увеличение средней ширины волокна из бамбука при размоле можно связать не со сдвигом положения максимума, а по большей части с увеличением содержания фракций с шириной более 20 мкм.

Величины структурно-размерных свойств целлюлозных волокон из бамбука в процессе размола представлены в табл. 5.10. Средняя (взвешенная по длине) длина волокна снижается с 1,90 до 1,21 мм за счет рубки, ширина возрастает с 17,8 до 20,6 мкм за счет сплющивания и набухания волокон. Фактор формы (степень прямизны) волокон увеличивается с 81,7 до 85,6 % за счет того, что изогнутые фрагменты волокон обрываются при размоле и происходит накопление мелочи

в массе с 1,8 до 7,0 %. То есть наблюдается типичное для многих волокнистых полуфабрикатов изменение структурно-размерных свойств.

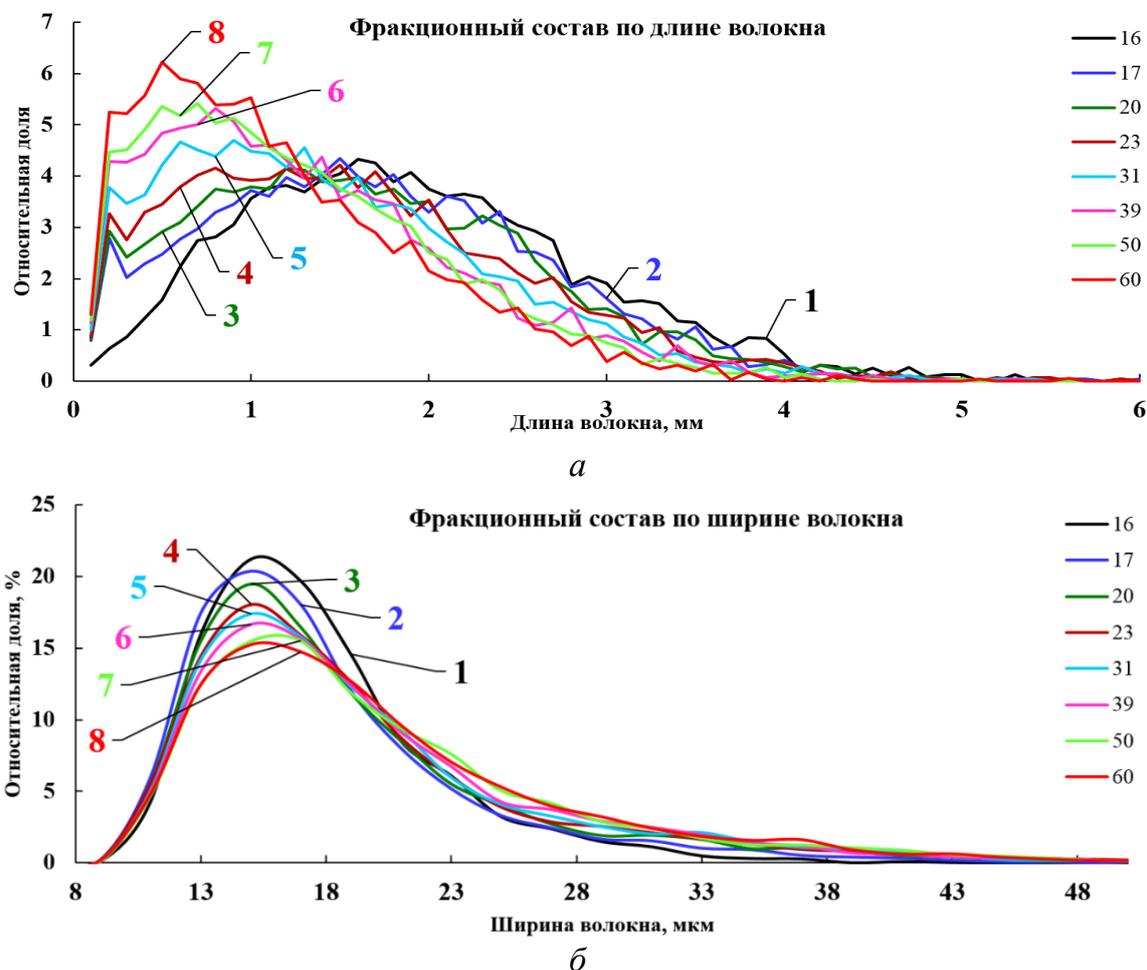


Рис. 5.13. Фракционный состав сульфатной целлюлозы из бамбука:
a – по длине волокна; *б* – по ширине волокна;
 1 – 16 °ШР; 2 – 17 °ШР; 3 – 20°ШР; 4 – 23 °ШР; 5 – 31°ШР; 6 – 39 °ШР;
 7 – 50 °ШР; 8 – 60 °ШР

Сравнение с данными по традиционно применяемым в ЦБП России хвойным и лиственным полуфабрикатам [154, 158] показало, что у хвойной целлюлозы до размола средняя длина (2,34 мм) и средняя ширина (28,8 мкм) выше, чем у волокон из бамбука. Лиственная целлюлоза до размола, по сравнению с целлюлозой из бамбука, имеет меньшую среднюю длину (0,99 мм), но большую среднюю ширину (22,3 мкм).

Различия в геометрии волокон полуфабрикатов ярко проявляются, если проанализировать коэффициент вытянутости волокон (отношение длины волокон к ширине), который является важным показателем, от которого в большей степени зависит равномерность структуры при

формовании бумажного листа на сетке. У волокон бамбука он больше всех и составляет 106,6 и при размоле до 60 °ШР снижается до 58,8 (изменение составляет 47,8). У хвойной целлюлозы он снижается при размоле от 81,3 до 60,6 (изменение – 20,6), а у лиственной – от 44,4 до 36,0 (изменение – 8,4).

Таблица 5.10

Структурно-морфологические свойства бамбуковой целлюлозы в процессе размола

Характеристика	Продолжительность размола, мин							
	0	10	20	30	40	50	60	70
Степень помола, °ШР	16	17	20	23	31	39	50	60
Средняя длина волокна l_{cp} , мм	1,90	1,73	1,68	1,59	1,46	1,36	1,30	1,21
Средняя ширина волокна b , мкм	17,8	18,1	19,1	19,6	19,8	20,1	20,5	20,6
Коэффициент вытянутости l_{cp}/b	106,6	95,5	87,8	81,1	73,6	67,6	63,2	58,8
Грубость, Г, дг	169	117	112	113	105	113	125	117
Средний фактор формы f , %	81,7	83,8	84,2	84,6	85,1	85,1	85,1	85,6
Содержание мелочи, m , % (<0,2 мм)	1,8	3,7	3,9	4,3	5	5,7	6,0	7,0
Число изломов на 1 мм, n_1	0,595	0,556	0,594	0,617	0,638	0,696	0,712	0,733
Число больших изломов на 1 мм, n_{1b}	0,241	0,230	0,239	0,233	0,237	0,262	0,270	0,259
Средний угол излома, u , °	58,9	59,4	58,6	57,5	57,3	56,8	56,4	55,8
Число изломов на волокно, n	0,780	0,754	0,777	0,761	0,728	0,75	0,747	0,721
Число больших изломов на волокно, n_b	0,316	0,312	0,312	0,287	0,27	0,283	0,283	0,255
Средняя длина сегмента, l_s , мм	1,168	1,213	1,167	1,118	1,032	0,949	0,917	0,862
Средний индекс излома, I	1,635	1,538	1,627	1,674	1,722	1,864	1,913	1,945

Особенности изменения при размоле структурно-размерных свойств целлюлозы из бамбука более ярко проявляются, если рассмотреть их относительное изменение. За 100 % приняты величины свойств после роспуска полуфабрикатов. Графики для полученных закономерностей представлены на рис. 5.14.

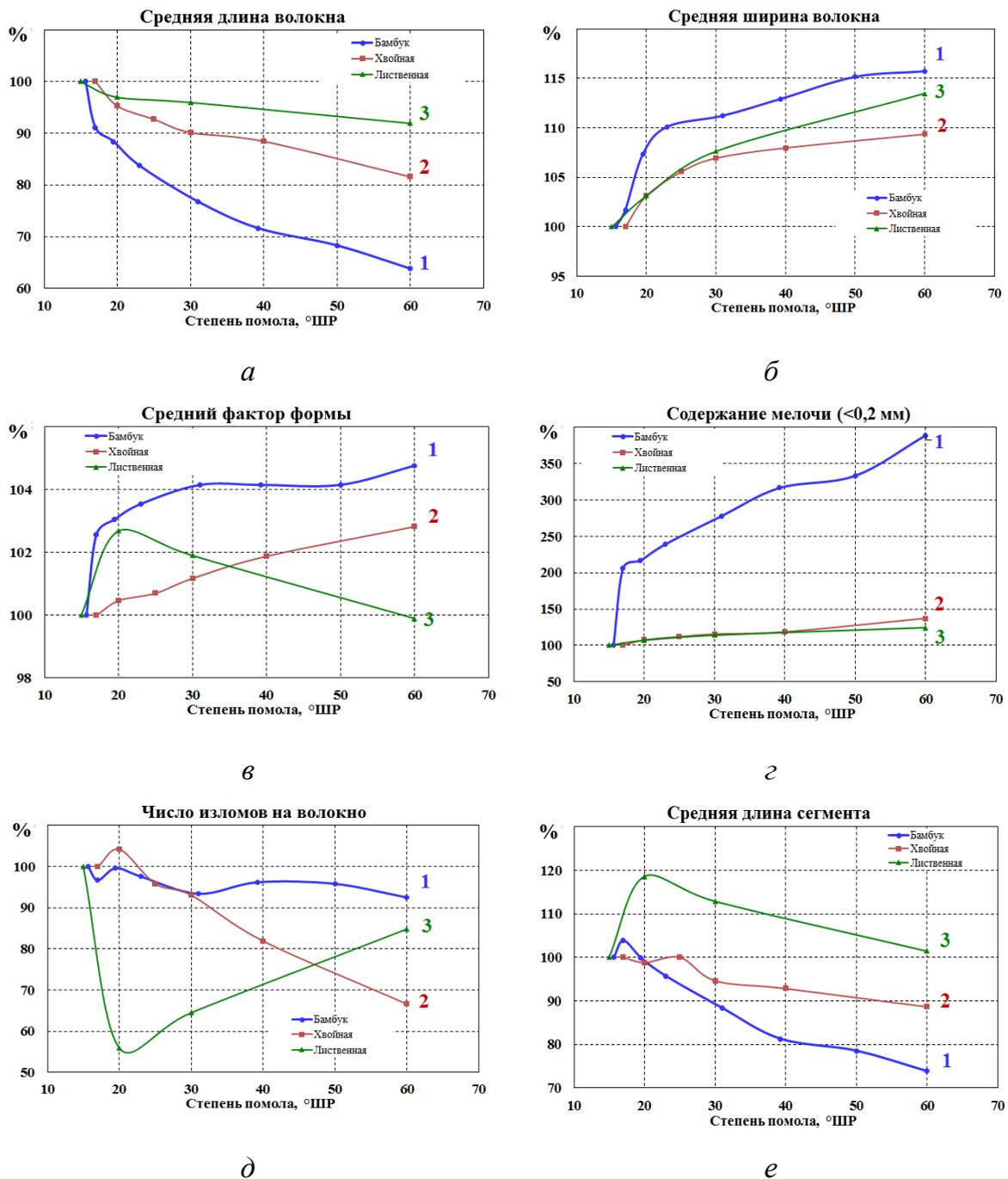


Рис. 5.14. Относительное изменение структурно-размерных свойств полуфабрикатов при размоле; за 100 % приняты величины после роспуска: 1 – из бамбука; 2 – хвойная; 3 – лиственная; а – средняя длина волокна; б – средняя ширина волокна; в – средний фактор формы; г – содержание мелочи; д – среднее число изломов на волокно; е – средняя длина сегмента

При увеличении степени помола от исходной до 60 °ШР у всех целлюлоз наблюдается снижение средней длины волокна, но наибольшее уменьшение обнаружено у бамбука – на 36 %, по сравнению с хвойной – на 18,5 % и лиственной – на 8 %.

Основное укорочение волокон бамбука происходит в начале размола, уже через 10 мин. Это сопровождается накоплением волокнистой мелочи в массе, которое для бамбука составляет 205 относительных процентов (увеличивается с 1,8 до 3,7 %), а при размоле до 60 °ШР – 390 относительных процентов (с 1,8 до 7,0 %).

Фактор формы характеризует степень прямизны волокна (или кривизны). Степень отклонения формы волокна от прямолинейной зависит от гибкости волокон и наличия на них локальных повреждений – изломов. Также при сравнении фактора формы у различных полуфабрикатов следует обращать внимание на то, что большое влияние на форму волокон оказывает длина волокна (особенно коэффициент вытянутости). Как правило, более длинные целлюлозные волокна являются более искривленными, и величина фактора формы у них меньше.

На величины свойств волокон при размоле влияют два одновременно протекающих процесса. С одной стороны, при размоле повышается гибкость волокон за счет внутренней фибрилляции, приводящей к нарушению сплошности клеточной стенки, а также гидратации. С другой стороны, результатом гидромеханических воздействий становится рубка волокон, которая проходит в основном по ослабленным изломами участкам клеточной стенки. Таким образом, изогнутые ранее концевые участки волокон отрываются, а оставшиеся фрагменты волокон обладают большей прямизной.

У целлюлозы из бамбука средний фактор формы увеличивается с 81,7 до 85,6 %. Наибольшее изменение проявляется уже на начальной стадии размола. Аналогичный, но менее выраженный характер – увеличение фактора формы при размоле имеет место для длиноволокнистой хвойной целлюлозы. Поведение лиственной целлюлозы, обладающей более короткими волокнами, имеет другой характер – после первоначально роста фактор формы снижается.

Очень важным свойством, с точки зрения формирования физических, прочностных и деформационных характеристик бумаги, считается поврежденность волокон, которая оценивается с помощью количества изломов и их угла, а также размеров прямолинейных сегментов на волокне. Поврежденность клеточной стенки изучена в меньшей степени, а ведь она во-многом определяет бумагообразующие и физико-механические свойства полуфабрикатов, бумаги и картона. Визуально это проявляется в виде перегибов, перекручиваний, складок, микросжатий клеточной стенки волокна, которые возникают в технологических процессах получения полуфабрикатов и их последующей транс-

портировке и обработке в технологических участках, где волокна подвергаются интенсивному гидромеханическому и механохимическому воздействию. При этом воздействие на слабые участки волокна приводит к необратимым изменениям.

Отмеченные виды дефектов клеточной стенки регистрируются на анализаторе *Fiber Tester* как изломы волокна, если их угол составляет больше 30° . Влияние количества изломов и их величины на формирование структуры бумажного полотна с одной стороны и прочности бумаги с другой, имеет разное направление. Более деформированные волокна улучшают однородность формования и повышают плотность листа, но одновременно снижается прочность бумаги за счет снижения собственной прочности волокон. Одновременно под действием интенсивных нагрузок на волокна при размоле происходит укорочение волокон по местам изломов.

Средний угол излома бамбуковой целлюлозы в результате размола после начального небольшого роста непрерывно уменьшается с $59,4$ до $55,8^\circ$. Это соответствует изменению фактора формы. Количество изломов на волокно при размоле снижается на $7,5\%$, и, как следствие, средняя длина сегментов (неповрежденных прямых участков клеточной стенки волокон) существенно снижается, и у бамбуковой целлюлозы это происходит в более сильной степени, чем у хвойной и лиственной.

По результатам проведенной работы установлены закономерности и особенности изменения структурно-размерных свойств при размоле небеленой целлюлозы из бамбука *Bambusa Blumeana*, местом произрастания которого является Вьетнам.

При общем, аналогичном лиственной и хвойной целлюлозе, характере изменения свойств при размоле снижение средней длины волокна, увеличение ширины, фактора формы, содержания мелочи (с длиной $< 0,2$ мм), снижение числа изломов на волокно, средней длины сегмента, изменение величин структурно-размерных характеристик волокна у целлюлозы из бамбука выражены наиболее ярко.

Малая ширина при высокой длине волокна приводит к самым высоким величинам коэффициента вытянутости волокон (от $106,6$ до $58,8$) по сравнению с хвойной (от $81,3$ до $60,6$) и особенно лиственной (от $44,4$ до $36,0$). Прямым следствием этого являются пониженный фактор формы и более легкое повреждение волокон в условиях гидромеханического воздействия при размоле.

Максимальные изменения в состоянии поверхности, размерах, форме волокна и содержании мелочи происходят уже в первые 10 мин размола, что говорит о низкой прочности бамбуковых волокон и их

легкой повреждаемости. Поэтому можно предположить, что использование небеленой целлюлозы из бамбука в композиции бумаги не приведет к повышению ее жесткости и прочности.

5.5.2. Формирование деформационных и прочностных свойств целлюлозы из бамбука в процессе размола

Механические свойства небеленой целлюлозы из бамбука исследовали на лабораторных отливках с массой $1 \text{ м}^2 60 \text{ г}$ после размола на мельнице Йокро до степени помола 20, 30, 40 и 60 °ШР.

Для расчета величин характеристик деформативности и прочности отливок построены кривые зависимости «напряжение-деформация» (« σ - ϵ ») [155, 156].

Изменение деформационного поведения целлюлозы из бамбука при растяжении и возрастании степени помола имеет типичный для целлюлозных полуфабрикатов характер (рис. 5.15).

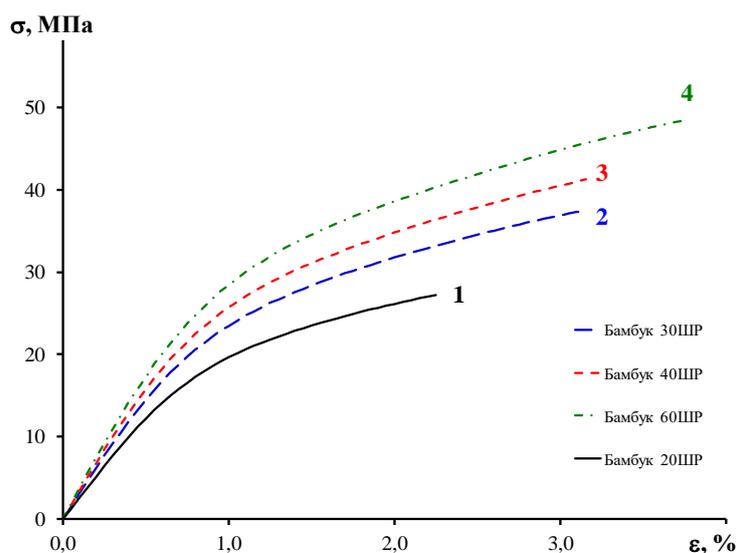


Рис. 5.15. Влияние степени помола целлюлозы из бамбука на кривые зависимости «напряжение-деформация», полученные при испытании на растяжение:

1 – 20 °ШР; 2 – 30 °ШР; 3 – 40 °ШР; 4 – 60 °ШР

В результате размола, при увеличении степени помола, кривые « σ - ϵ » проходят выше и имеют большую крутизну на начальной стадии. Это говорит об увеличении жесткости структуры бумаги в упругой области деформирования, величины предела упругости, увеличении деформации до разрушения и разрушающего напряжения. При этом разница для кривых « σ - ϵ » более ярко выражена, чем у кривых

«нагрузка-удлинение», поскольку при размоле уменьшается толщина образцов, и различия в величинах напряжений, выраженных в мегапаскалях, больше, чем нагрузки в Ньютонах. Все эти отличия обусловлены изменением состояния поверхности и структуры клеточной стенки, которые развиваются в результате гидромеханического воздействия при размоле, что приводит к развитию межволоконных сил связи. Соответственно, изменяются и величины деформационных и прочностных характеристик.

Основные физико-механические свойства сульфатной небеленой целлюлозы из бамбука, изменяющиеся в процессе размола, представлены в табл. 5.11.

Таблица 5.11

Физические, деформационные и прочностные свойства
сульфатной небеленой целлюлозы из бамбука

Характеристика	Величина при степени помола, °ШР			
	20	30	40	60
Средняя длина волокна, $l_{ср.}$, мм	1,65	1,49	1,42	1,26
Межволоконные силы связи, $F_{св.}$, МПа	0,74	1,12	1,21	1,23
Плотность, ρ , г/см ³	0,52	0,57	0,58	0,61
Средняя толщина образца, δ , мкм	112	101	96	90
Разрывная длина, L , м	5300	6800	7000	8000
Относительное сопротивление раздира- нию, R , мН	1760	1330	1230	1010
Относительное сопротивление продавлива- нию, Π , кПа	270	380	435	460
Разрушающее усилие, F_p , Н	45,8	56,5	58,4	65,1
Разрушающее напряжение, σ_p , МПа	27,2	37,3	41,3	48,4
Деформация разрушения, ε_p , %	2,25	3,01	3,10	3,73
Жесткость при растяжении, S_t , кН/м	290	320	330	340
Начальный модуль упругости, E_1 , МПа	2600	3140	3430	3760
Предел упругости, σ_1 , МПа	8,3	9,1	14,4	9,6
Предел упругой деформации, ε_1 , %	0,33	0,30	0,29	0,26
Энергия, поглощаемая при растяжении, TEA , Дж/м ²	45,7	69,7	82,4	112,2
Модуль упругости в области предразрушения, E_2 , МПа	410	430	490	450

Установлено, что при размоле от 20 до 60 °ШР средняя толщина отливок δ снижается со 112 до 90 мкм, плотность ρ возрастает с 0,52 до 0,61 г/см³, а межволоконные силы связи $F_{св.}$ увеличиваются с 0,74 до

1,23 МПа. Как следствие, наблюдается рост прочности целлюлозы: разрывная длина L повышается с 5300 до 8000 м, разрушающее напряжение σ_p – с 27,2 до 48,4 МПа; деформация разрушения ε_p – с 2,25 до 3,73 %, ТЕА (динамическая прочность) – с 45,7 до 112,2 Дж/м². Относительное сопротивление продавливанию у бамбуковой целлюлозы изменяется с 270 до 460 МПа, а относительное сопротивление раздираанию снижается с 1760 до 1010 мН.

Характеристики зоны упругости ведут себя аналогично: начальный модуль упругости E_1 повышается с 2600 до 3760 МПа, жесткость при растяжении S_t – с 290 до 340 кН/м; повышается предел упругости σ_1 – с 8,3 до 14,4 МПа, но несколько снижается предел упругой деформации ε_1 – с 0,33 до 0,26 %. То есть жесткость и упругость материала повышаются, причем основное изменение величин характеристик происходит на начальном этапе размола.

Это соответствует увеличению плотности листа и величины межволоконных сил связи, которые и определяют прочность и жесткость целлюлозы. Наблюдаемое изменение фундаментальных, деформационных и прочностных свойств не является уникальным и характерно для большинства волокнистых полуфабрикатов. Аналогично происходит изменение при размоле свойств хвойной и лиственной небеленой целлюлозы, которые производятся на предприятиях ЦБП России [154, 158]. Имеют значение и различия в размерах волокон. У волокон хвойной целлюлозы при размоле средняя длина снижается с 2,23 до 1,91 мм, у целлюлозы из бамбука – с 1,65 до 1,26 мм, у лиственной целлюлозы – с 0,99 до 0,91 мм.

Также различаются величины плотности (0,52...0,61 у бамбука против 0,73...0,81 у хвойной и 0,72...0,85 у лиственной) и межволоконных сил связи (0,74...1,23 против 1,25...2,66 и 3,42...6,47), у целлюлозы из бамбука они самые низкие. Величины деформационных и прочностных характеристик у бамбуковой целлюлозы также имеют самые низкие значения.

Изменения деформационных и прочностных свойств целлюлозы из бамбука при размоле в относительных величинах представлены на рис. 5.16. За 100 % приняты величины при степени помола 20 °ШР. Графики на рис. 5.16 показывают, что степень изменения величин зависит от породы древесного сырья. Кривые для плотности, межволоконных сил связи и жесткости при растяжении очень похожи, основное увеличение наблюдается при размоле до 30 °ШР, а дальше скорость роста снижается.

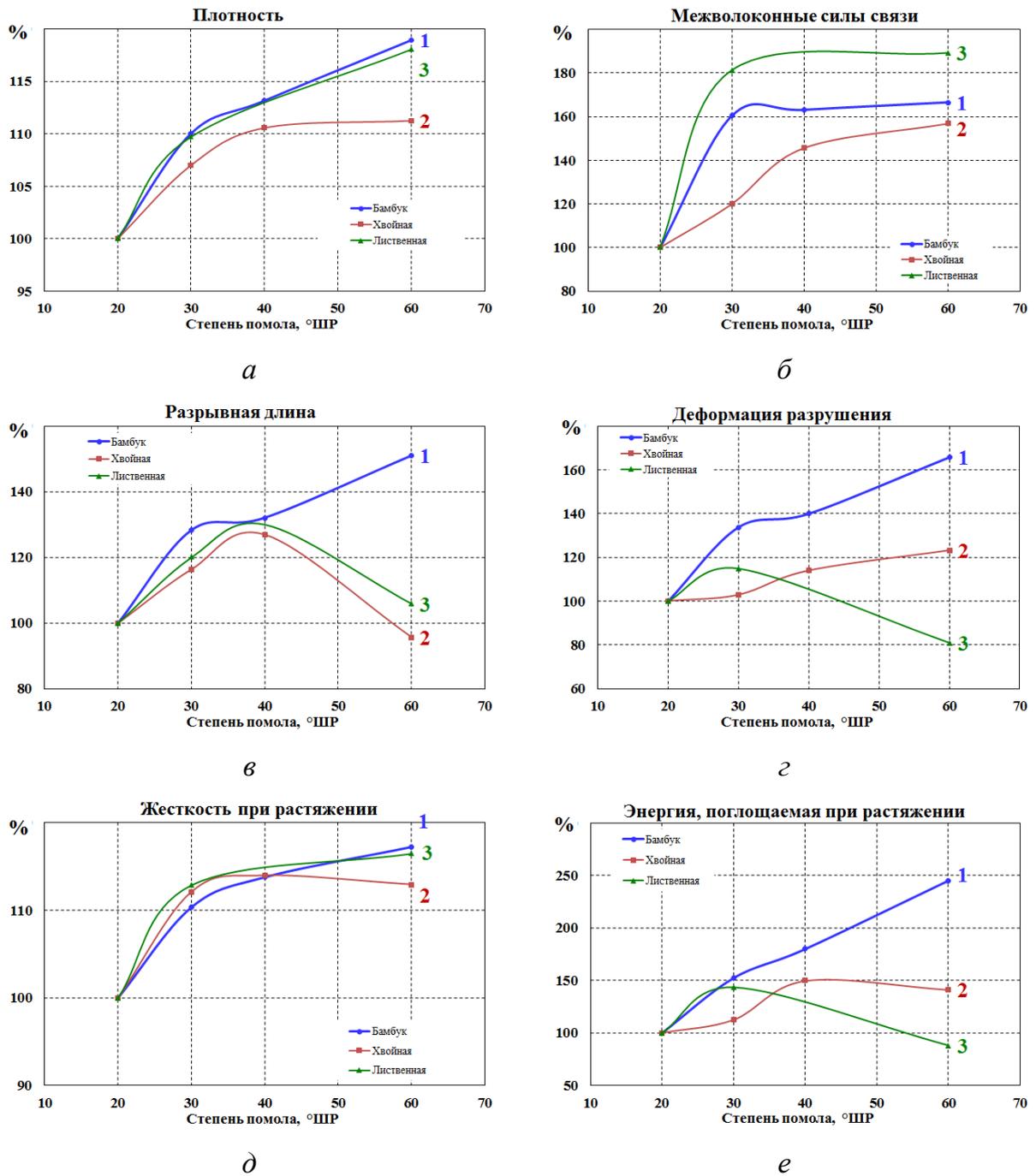


Рис. 5.16. Относительное изменение деформационных и прочностных свойств целлюлозы в процессе размола; за 100 % приняты величины при 20 °ШР:

1 – бамбуковая; 2 – хвойная; 3 – лиственная;

а – плотность; б – межволоконные силы связи; в – разрывная длина;

г – деформация разрушения; д – жесткость при растяжении S_i ;

е – энергия, поглощаемая при растяжении ТЕА

При размоле одновременно протекает целый ряд процессов. С одной стороны, в результате размола увеличивается площадь поверхности волокон за счет внешней фибрилляции волокон, что выражается в развитии межволоконных сил связи, и повышение гибкости волокон за счет внутренней фибрилляции, что отражается в повышении плотности. С другой стороны, в результате механического воздействия происходит укорочение волокон, приводящее к снижению средней длины и собственной прочности волокна. Эти процессы приводят к изменениям в величинах деформационных и прочностных свойств целлюлозы, но в различной степени.

Наиболее интенсивно увеличивается плотность ρ у целлюлозы из бамбука, прирост составляет 10...19 % (см. рис. 5.16, а). Близкий к этому результат у лиственной целлюлозы – 10...18 %, а у хвойной прирост гораздо меньше – 7...11 %.

При постепенном увеличении степени помола от 20 до 60 °ШР у всех полуфабрикатов наблюдается увеличение жесткости при растяжении S_t (см. рис. 5.16, д), но наибольшее увеличение имеет место у бамбука – на 17 %. Для сравнения, у лиственной – на 13...16 %, у хвойной – на 12...14 %.

Характер изменения прочности при растяжении целлюлозы из бамбука отличается от закономерностей, характерных для лиственной и хвойной целлюлозы, у которых разрывная длина L , при максимуме 40 °ШР, при степени помола 60 °ШР несколько снижается (см. рис. 5.16, в). Разрывная длина у бамбука при размоле от 20 до 60 °ШР возрастает на 50 % и приближается по величине (8000 м) к значениям лиственной и хвойной целлюлозы – 8200 м.

В наибольшей степени у целлюлозы из бамбука увеличивается удлинение до разрыва (деформация разрушения ϵ_p), рост составляет 34...66 % (см. рис. 5.16, з) и достигает 3,73 %, что выше, чем у лиственной (1,79 %) и хвойной (2,65 %) целлюлозы. Для сравнения, у хвойной рост меньше – 3...23 %, а у лиственной при высокой степени помола удлинение при разрыве даже снижается на 19 относительных процентов.

Показатель TEA – энергия, поглощаемая при растяжении – характеризует динамическую прочность материала, зависит одновременно и от прочности при растяжении, и от удлинения при разрыве. Соответственно, это приводит к особенному характеру изменения TEA для бамбука при размоле, которая монотонно возрастает на 145 %, достигая 112 Дж/м², что соответствует величине TEA у хвойной целлюлозы, рост которой прекращается при степени помола выше 40 °ШР и превышает TEA лиственной, величина TEA которой даже снижается.

Полученные количественные закономерности, описывающие формирование деформационных и прочностных свойств отливок небеленой целлюлозы из бамбука *Vambusa Blumeana* в процессе лабораторного размола на мельнице Йокро от 20 до 60 °ШР, во многом аналогичны хвойной и лиственной целлюлозе из северных пород древесины. Величины деформационных и прочностных характеристик у бамбуковой целлюлозы ниже. Однако степень изменения прочностных характеристик целлюлозы из бамбука в результате размола оказалась выше, чем у хвойных и лиственных целлюлоз.

Разрывная длина у бамбуковой целлюлозы при размоле от 20 до 60 °ШР возрастает на 50 % и приближается по величине (8000 м) к прочности хвойной и лиственной – 8200 м.

В наибольшей степени у целлюлозы из бамбука изменяется деформация разрушения ϵ_r , рост составляет 34...66 относительных процента и достигает величины 3,73 %, что существенно выше, чем у хвойной (2,65 %) и лиственной (1,79 %).

В отличие от лиственной и хвойной целлюлозы, при размоле бамбука выше 50 °ШР не наблюдается снижение прочностных и упругих показателей. При степени помола 60 °ШР прочность при растяжении бамбука приближается к лиственной и хвойной, а деформация разрушения и *ТЕА* превышает их.

Для достижения необходимой прочности целлюлозы из бамбука требуется размол до более высокой степени помола [160, 161].

Установлены особенности химического состава, структурно-морфологических и прочностных свойств сульфатной небеленой целлюлозы из бамбука, произрастающего в Республике Вьетнам, и показаны основные их отличия от целлюлозы из северных лиственных и хвойных пород древесины. При наличии отличий в содержании основных компонентов и в величинах структурно-размерных свойств волокон бамбук как сырье имеет хороший потенциал для получения из него технической целлюлозы без необходимости введения существенных изменений в технологию.

Полученный сульфатным способом волокнистый полуфабрикат из бамбука *Vambusa Blumeana* по режиму, характерному для варки лиственной целлюлозы, имеет пониженный на 12...14 % выход и повышенное на 10...12 единиц числа каппа при повышенном содержании сухих веществ в черном щелоке после варки, что связано с особенностями химического состава, главным образом, большого количества водорастворимых веществ в бамбуке [161].

Волокнистый полуфабрикат из бамбука обладает длинными (1,8 мм), тонкими (ширина 17 мкм), гибкими (фактор формы 87,5) волокнами с большим количеством мелочи (2,5...4,0 %) и изломов волокон (0,59 на волокно), который после размола до 30 °ШР образует лист с пониженной плотностью (0,57 г/см³) и пониженной жесткостью, прочностью на растяжение и продавливание, но имеет более высокие показатели сопротивления раздиранию, эластичности и растяжимости.

Установлены количественные закономерности, описывающие формирование бумагообразующих, деформационных и прочностных свойств отливок небеленой целлюлозы из бамбука *Bambusa Blumeana* в процессе лабораторного размола на мельнице Йокро от 20 до 60 °ШР.

При аналогичном листовенной и хвойной целлюлозе характере изменения свойств при размолу снижение средней длины волокна с 1,9 до 1,2 мм увеличение ширины с 17,8 до 20,6 мкм, фактора формы – с 81,7 до 85,6, содержания мелочи – с 1,8 до 7,0 % изменение величин у целлюлозы из бамбука происходит в наибольшей степени. Для повышенной прочности целлюлозы из бамбука требуется более сильный размол. За счет интенсивного размола до 60 °ШР разрывная длина у бамбука (8000 м) приближается по величине к листовенной и хвойной целлюлозе. В наибольшей степени увеличивается деформация разрушения – до 3,73 %. При размолу бамбука выше 50 °ШР прочностные показатели не снижаются [161].

6. Бактериальная целлюлоза как нанодобавка для получения материалов с особыми функциональными свойствами

Фундаментальные исследования и достижения нанотехнологий привели к разработке множества нанодобавок. Нановолокна, нанополнители, нанокомпозиты и наноразмерные химикаты – эти термины уже известны в целлюлозно-бумажной промышленности. Применение нанодобавок открывает новые эволюционные возможности для получения материалов с особыми функциональными свойствами и может осуществить прорыв в улучшении характеристик и придании новых свойств бумаге и картону.

В исследованиях в качестве наноцеллюлозы применялась бактериальная целлюлоза, синтезированная отечественным штаммом *Komagataeibacter xylinus* (ранее *Gluconacetobacter xylinus*, ранее *Acetobacter xylinum*) в Институте высокомолекулярных соединений РАН. *Komagataeibacter xylinus* относится к группе аэробных, грамотрицательных бактерий и является наиболее изученным с точки зрения биотехнологии.

Модификация минерального наполнителя бактериальной целлюлозой, применяемой как в виде суспензии, так и порошковой, позволяет увеличить долю наполнителя в бумаге до 50 % без потери механической прочности и обеспечивает высокое удержание наполнителя в бумаге без применения удерживающих систем.

Использование суспензии бактериальной целлюлозы при нанесении с поверхности при малых расходах компонента (от 0,9 до 1,5 % к массе абсолютно сухой целлюлозы) перспективно для повышения механической прочности бумаги, полученной методом аэродинамического формования.

Показана эффективность применения суспензии бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим

способом. Для создания прочного соединительного шва между реставрируемым документом и восполняющим волокнистым слоем суспензию бактериальной целлюлозы наносили по контуру утраты документа. Исследования показали повышение прочности сформованного шва в 1,5–2,0 раза по сравнению с применением в качестве связующего растворов крахмала и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Искусственное тепло-влажное старение документа после реставрации позволило подтвердить хорошую сохранность отреставрированного документа в процессе дальнейшего архивного хранения и пользования.

6.1. Применение суспензии бактериальной целлюлозы для модификации минерального наполнителя

Минеральные наполнители уже давно стали неотъемлемой добавкой в композиции писче-печатных видов бумаги, так как придают такие ценные свойства, как непрозрачность, белизна, мягкость и пр. Однако увеличение расхода наполнителя приводит к ухудшению механических свойств бумажной продукции. Злободневной проблемой при производстве высокочольных бумаг является удержание минерального наполнителя в листе. Существуют различные системы удержания наполнителей, а также новые наполнители, имеющие частицы разных форм и размеров. Так, например, уменьшение размеров частиц наполнителя с одной стороны, повышает удержание наполнителя, а с другой, приводит к ухудшению обезвоживания на бумагоделательной машине (БДМ).

Применение катионного крахмала позволяет компенсировать снижение механических свойств бумаги с добавлением минерального наполнителя. Однако чрезмерное количество катионного крахмала в бумажной массе может негативно сказаться на технологическом процессе и свойствах продукции.

Для устранения отрицательного влияния минерального наполнителя на механическую прочность бумаги пользуются методами модификации наполнителя. Так, например, при обработке каолина алюмо-натрием с одновременным введением в бумажную массу полиакриламида или же при обработке его силикатом натрия можно существенно повысить содержание наполнителя в бумаге без снижения при этом ее механической прочности [162]. Известны и другие эффективные способы модификации минерального наполнителя [163–167], повышающие его удержание в бумаге или снижающие негативное влияние на механическую прочность бумаги.

В последнее время получение бумаги с высоким и сверхвысоким содержанием минерального наполнителя, а именно получение высокозольной бумаги, содержащей 30 и более процентов минерального наполнителя к массе а. с. волокна представляет экономический интерес.

На долю карбонатных наполнителей приходится более 60 % общего объема минеральных наполнителей, применяемых в мировой бумажной промышленности. В работе использовали скаленоэдрический осажденный карбонат кальция со средним размером частиц 2,3 мкм, степенью белизны 95 % и содержанием сухого вещества 19 %.

В качестве нановолоконной целлюлозы для модификации наполнителя применяли бактериальную целлюлозу, культивированную штаммом *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629 в виде нано-гель-пленки [168]. Нано-гель-пленку бактериальной целлюлозы (БЦ) размалывали в дезинтеграторе при 15000 ± 10 об/мин при концентрации суспензии 0,10 – 0,11 % в течение 10 ± 1 мин.

Модификация наполнителя проводилась следующим способом: в суспензию наполнителя с концентрацией 25 % добавляли суспензию бактериальной целлюлозы (БЦ) с концентрацией 0,1 % при перемешивании в течение 15 мин. Расход БЦ составлял 1–5 % к массе абсолютно сухого волокна.

Опытные образцы бумаги изготавливали из беленой сульфатной лиственной целлюлозы марки ЛС-1, размолотой в ролле Вэлли при концентрации 1 %, до степени помола 30 ± 2 °ШР (ISO 5264-1). В бумажную массу вводили 5–50 % наполнителя от массы а. с. волокна, обработанного 1–5 % БЦ от массы а. с. волокна. Затем бумажную массу перемешивали в течение 15 мин. Из бумажной массы изготавливали образцы бумаги массой 80 г/м².

В табл. 6.1. представлены результаты исследования показателей образцов бумаги с содержанием модифицированного БЦ наполнителя. По мере увеличения содержания наполнителя без применения БЦ (образцы 1, 5, 9, 13, 17 (табл. 6.1)) разрушающее усилие бумаги снижается, а удержание наполнителя в бумаге составляет 38–64 %.

После модификации наполнителя БЦ в количестве 1–5 % к массе а. с. волокна повышается удержание наполнителя. Важную роль играет способ модификации наполнителя, заключающийся в предварительном перемешивании суспензии наполнителя и суспензии БЦ. Как известно [28], БЦ обладает высокой сорбционной активностью и способностью к образованию водородных связей. При расходе наполнителя в количестве 5–10–15–30–50 % к массе а. с. волокна и расходе БЦ для

модификации в количестве 5 % к массе а. с. волокна достигается степень удержания наполнителя 93–98 %, что позволит исключить применение удерживающих систем.

Экспериментально подтверждено не только увеличение удержания наполнителя в бумаге при его модифицировании БЦ, но и сохранение механической прочности образцов с высоким и сверхвысоким содержанием наполнителя в количестве 5–47 % от массы а. с. волокна в композиции бумаги (рис. 6.1). Увеличение содержания немодифицированного наполнителя в бумаге неизбежно приводит к падению механической прочности (рис. 6.1, кривая 1).

Таблица 6.1

Показатели образцов бумаги, в зависимости от расхода БЦ,
для модификации наполнителя

№ образца	Расход БЦ, % к массе а. с. в.	Расход наполнителя, % к массе а. с. в.	Разрушающее усилие, Н	Плотность бумаги, г/см ³	Зольность, %	Удержание наполнителя, %
1	0	5	38,1	—	2,1	42
2	1	5	52,0	—	2,6	54
3	3	5	53,0	0,66	2,7	52
4	5	5	53,0	—	4,8	96
5	0	10	35,0	—	4,6	46
6	1	10	49,8	—	6,2	62
7	3	10	51,0	0,64	8,5	85
8	5	10	54,0	—	9,6	96
9	0	15	31,6	—	7,5	50
10	1	15	44,9	—	10,0	67
11	3	15	45,1	0,62	14,0	95
12	5	15	48,9	—	15,0	98
13	0	30	26,0	—	16,0	64
14	1	30	40,8	—	20,6	68
15	3	30	43,2	—	—	—
16	5	30	49,2	—	28,0	93
17	0	50	21,6	—	19,0	38
18	5	50	48,0	0,62	47,0	94

При содержании наполнителя в количестве 18 % механическая прочность бумаги снижается более чем в два раза. При применении наполнителя, модифицированного БЦ в количестве 5 %, даже при

сверхвысоком содержании наполнителя в количестве 47 % к массе а. с. волокна прочность бумаги остается в 2,3 раза выше, чем прочность бумаги с немодифицированным наполнителем (рис. 6.1, кривая 2, см. табл. 6.1, образцы 17, 18).

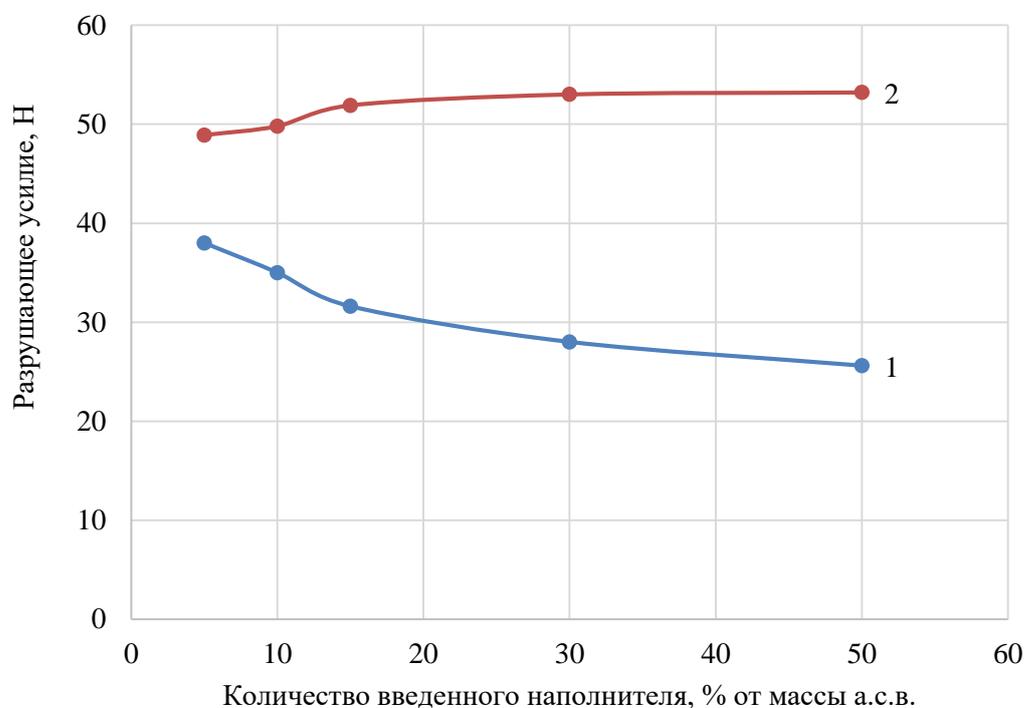


Рис. 6.1. Зависимость разрушающего усилия бумаги от содержания наполнителя:
 1 – немодифицированный наполнитель; 2 – наполнитель, модифицированный БЦ в количестве 5 % к массе а. с. волокна

На рис. 6.2 представлено удержание наполнителя в зависимости от его процентного содержания в бумаге. Кривые иллюстрируют результаты, полученные для образцов, содержащих немодифицированный наполнитель (кривая 1) и модифицированный наполнитель БЦ в количестве 1–5 % от массы сухого волокна (кривые 2, 3, 4).

Обычно удержание наполнителя в бумаге не превышает 50 % при лабораторном отливе без применения удерживающих веществ (кривая 1). При введении модифицированного БЦ наполнителя удержание увеличивается до 60–70 % при использовании для модификации 1 % БЦ к массе а. с. волокна, а при использовании для модификации 5 % БЦ к массе а. с. волокна удержание повышается до 92–98 % в диапазоне применения наполнителя в количестве 5–50 % к массе а. с. волокна.

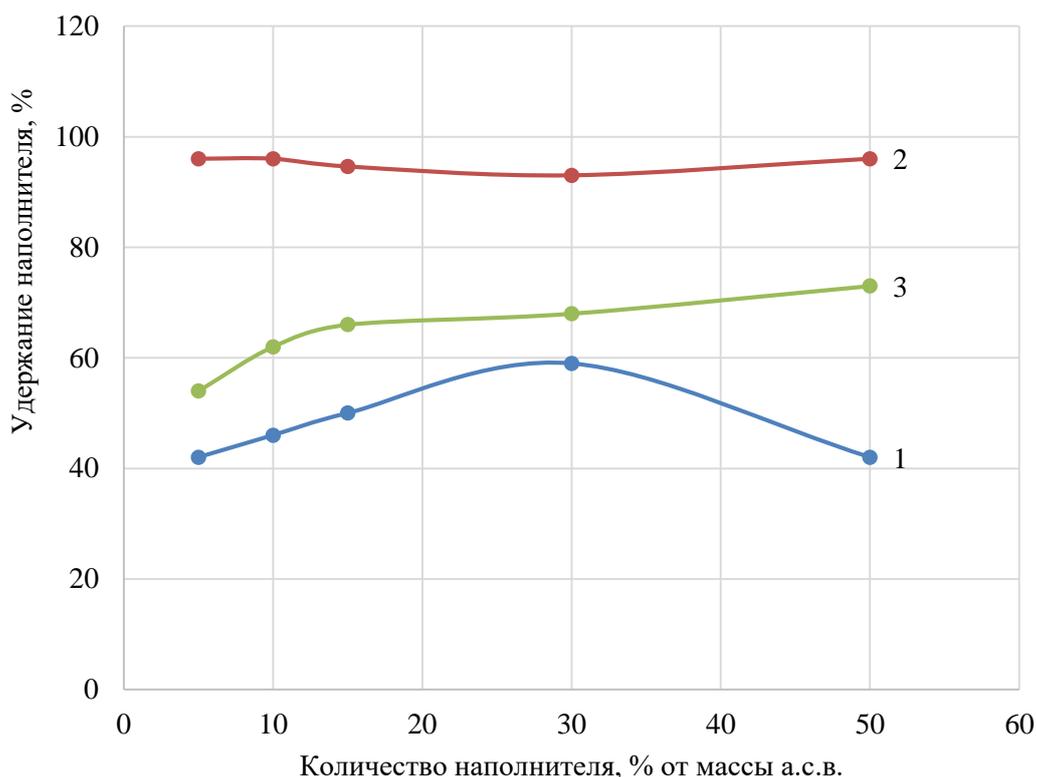


Рис. 6.2. Влияние модификации наполнителя БЦ на показатель его удержания в бумаге: 1 – образец бумаги, содержащий карбонат кальция, не модифицированный БЦ; 2 – образец бумаги, содержащий карбонат кальция, модифицированный БЦ, в количестве 1 % от массы а. с. волокна; 3 – образец бумаги, содержащий карбонат кальция, модифицированный БЦ, в количестве 5 % от массы а. с. волокна

Известно, что минеральные наполнители повышают пористость бумаги и увеличивают впитывающую способность. Как видно из табл. 6.1, плотность образцов бумаги с модифицированным наполнителем при увеличении содержания наполнителя снижается незначительно – с 0,66 до 0,62 г/см³. Впитывающая способность бумаги (рис. 6.3) снижается примерно на 30 % при использовании модифицированного наполнителя по сравнению с бумагой, содержащей немодифицированный наполнитель – с 127 до 90 г/м² соответственно.

Бумага с наполнителем требует повышенного расхода проклеивающих реагентов. Применение наполнителя, модифицированного бактериальной целлюлозой, позволит сократить расход проклеивающих реагентов для достижения требуемой впитывающей способности бумаги.

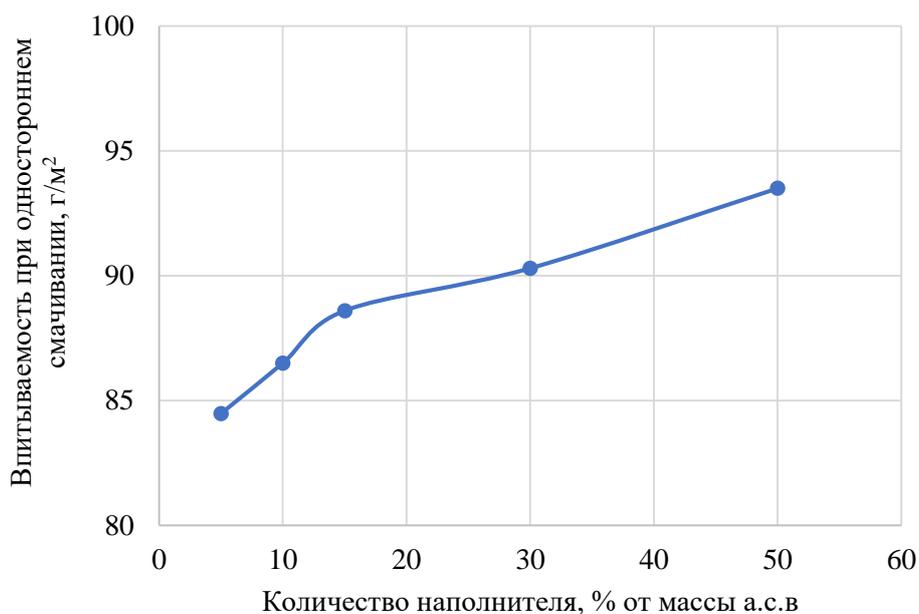


Рис. 6.3. Впитывающая способность бумаги в зависимости от расхода минерального наполнителя, модифицированного БЦ, с расходом 5 % от массы а. с. волокна

Применение в качестве нанодобавки для модификации карбоната кальция бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus CALU-1629* позволяет обеспечить высокое удержание карбоната кальция в бумаге, повысить механическую прочность бумаги с наполнителем, снизить впитывающую способность бумаги, что позволит значительно сократить использование катионного крахмала, удерживающих добавок и проклеивающих веществ в производстве бумаги [169].

6.2. Применение порошковой бактериальной целлюлозы для модификации минерального наполнителя

В настоящее время в мире производится около 200 тыс. тонн различных видов порошковых целлюлозных материалов в год. Порошковые целлюлозные материалы являются продуктом механической переработки целлюлозных волокнистых полуфабрикатов и представляют собой продукт деструкции целлюлозы, выделенной из растительного сырья различного происхождения. Порошковые целлюлозные материалы являются модификацией целлюлозы, обладают нетипичными для целлюлозных волокон свойствами и могут эффективно применяться

в производстве бумаги и картона. Уникальные свойства бактериальной целлюлозы, позволяющие получать бумагу с высоким и сверхвысоким содержанием минерального наполнителя, создали предпосылки для получения из нее порошковой целлюлозы. Для получения порошковой целлюлозы бактериальную целлюлозу, синтезированную штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629, размалывали в дезинтеграторе при 15000 ± 10 об/мин при концентрации суспензии 0,10–0,11 % в течение 10 ± 1 мин, подвергали сублимационной сушке и затем измельчали до получения однородного порошка (рис. 6.4). Порошковая БЦ хорошо смачивается водой и быстро набухает.



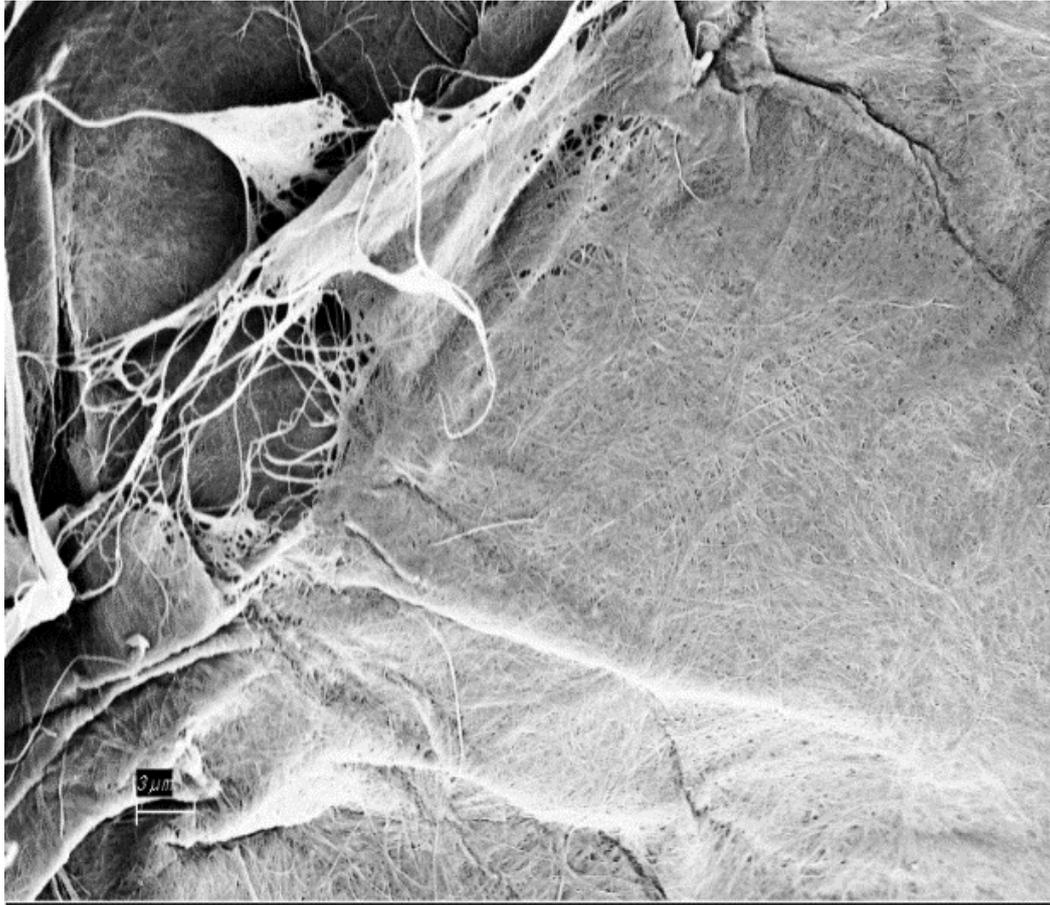
a

б

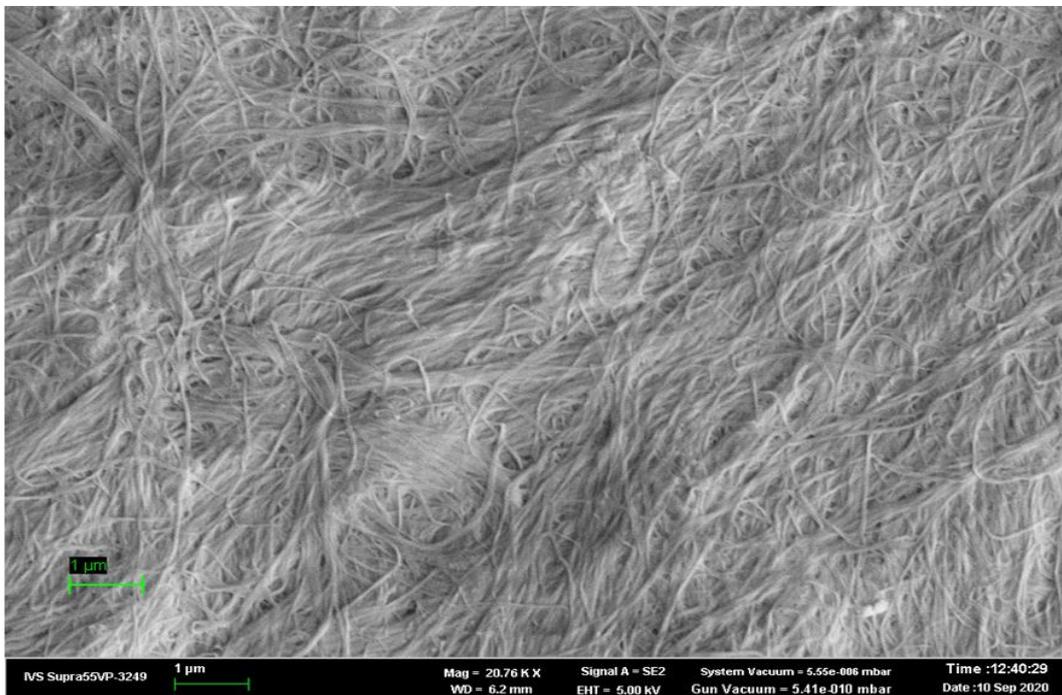
Рис. 6.4. Бактериальная целлюлоза:
a – в виде суспензии с концентрацией 2,5 %; *б* – в виде порошка

На сканирующем электронном микроскопе *SUPRA 55VP* фирмы *ZEISS* (Германия) получены снимки фибриллярной структуры бактериальной целлюлозы (рис. 6.5). Волокна бактериальной целлюлозы образуют более плотную пространственную сетку после сублимационной сушки (рис. 6.5, *a*), чем волокна БЦ в суспензии (рис. 6.5, *б*).

Как видно на рис. 6.6, добавка порошковой БЦ в композицию бумаги снижает поверхностную впитываемость бумаги на 20–30 % также, как и добавка БЦ в виде суспензии.



a



b

Рис. 6.5. Микрофотографии фибриллярной структуры бактериальной целлюлозы:
a – в виде порошка; *b* – в виде суспензии концентрацией 2,5 %

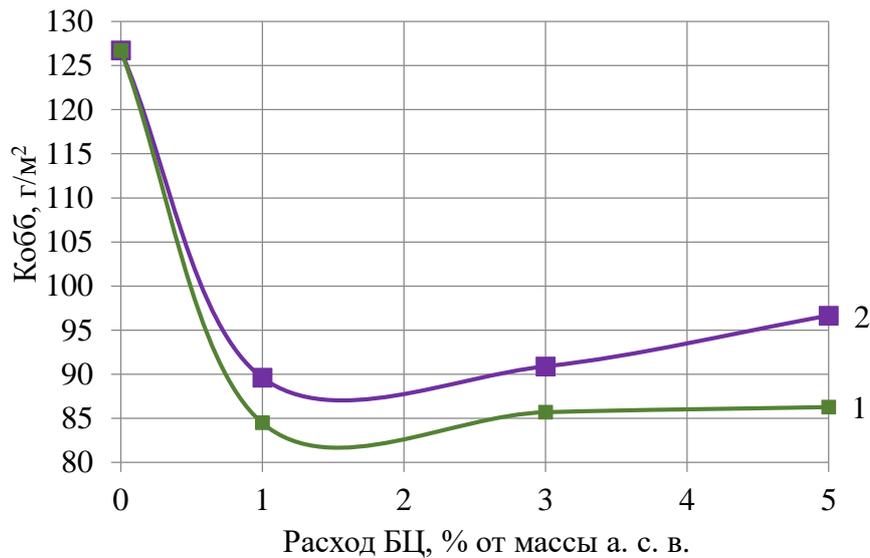


Рис. 6.6. Влияние добавок БЦ в композицию бумаги из сульфатной беленой лиственной целлюлозы на показатель поверхностной впитываемости:
 1 – БЦ в виде суспензии; 2 – БЦ в виде порошка

Добавки в композицию бумаги порошковой БЦ повышают механическую прочность бумаги в меньшей степени, чем добавки БЦ в виде суспензии. Так, при добавлении порошковой БЦ в композицию бумаги в количестве 1 % к массе а. с. в. механическая прочность по показателю разрывной длины повышается в 1,2 раза, а при использовании суспензии БЦ этот показатель увеличивается в 1,6 раза (рис. 6.7).

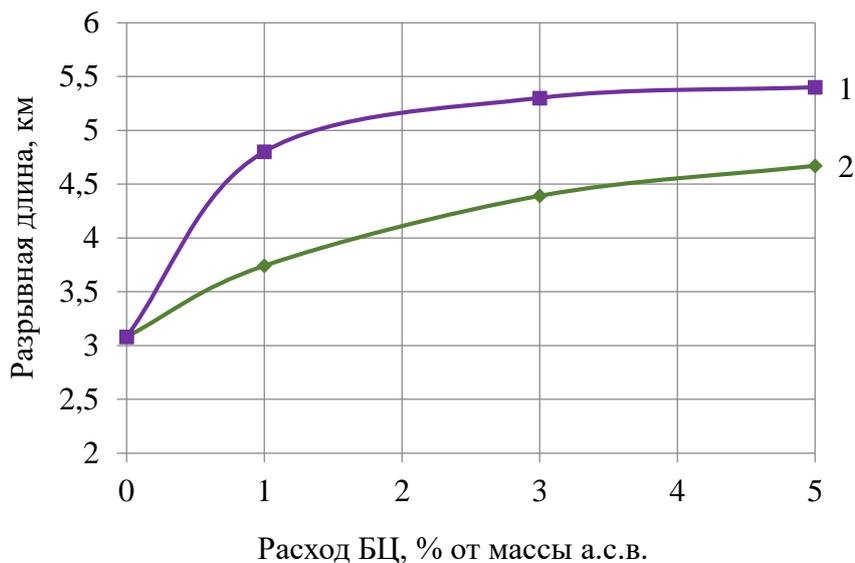


Рис. 6.7. Влияние добавок БЦ в композицию бумаги из сульфатной беленой лиственной целлюлозы на показатель разрывной длины:
 1 – БЦ в виде суспензии; 2 – БЦ в виде порошка

Порошковую БЦ также применяли для модификации минерального наполнителя – карбоната кальция. Изготавливали образцы бумаги с добавлением порошковой БЦ в количестве 3 % от массы а. с. в. и карбонатом кальция в количестве 5–15–30–50 %. У полученных образцов бумаги определяли механическую прочность (рис. 6.8), удержание наполнителя в бумаге (рис. 6.9) и поверхностную впитываемость (рис. 6.10).

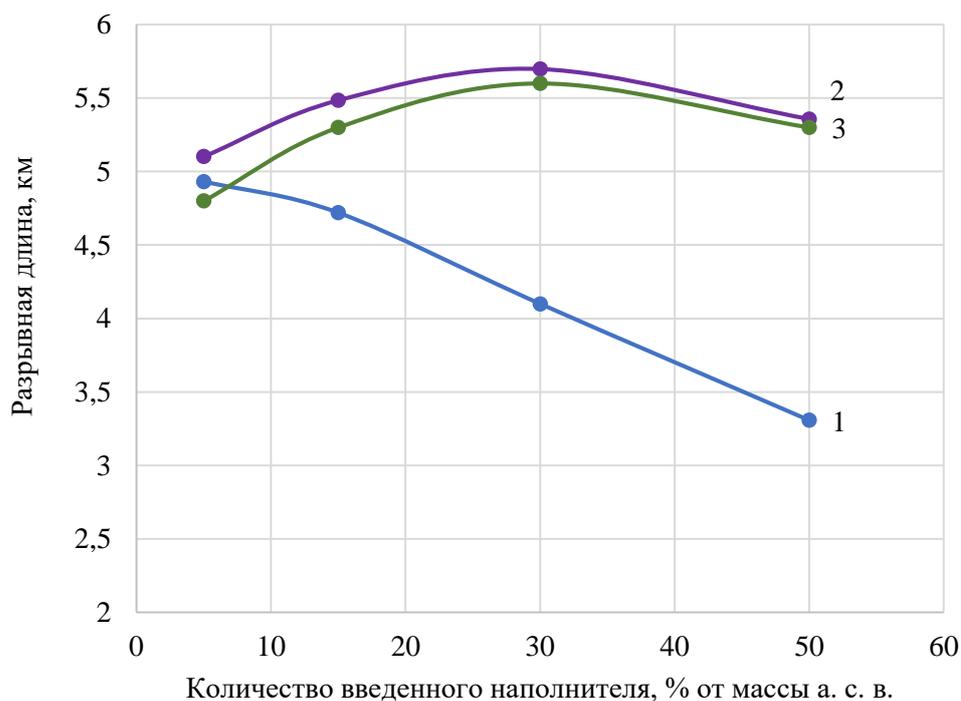


Рис. 6.8. Зависимость разрушающего усилия бумаги от количества введенного наполнителя в бумаге: 1 – немодифицированный наполнитель; 2 – наполнитель, модифицированный БЦ, в виде суспензии с расходом 3 % к массе а. с. волокна; 3 – наполнитель, модифицированный порошковой БЦ, с расходом 3 % к массе а. с. волокна

На рис. 6.8 видно, что при модификации наполнителя БЦ в количестве 3 % к массе а. с. волокна, БЦ, добавленная как в виде суспензии, так и в виде порошка полностью компенсирует негативное влияние наполнителя на механическую прочность бумаги даже при введении его в высоких и сверхвысоких количествах.

И порошковая БЦ, и БЦ в виде суспензии, примененные для модификации наполнителя, обеспечивают очень высокое удержание наполнителя в бумаге (см. рис. 6.9) при сохранении впитывающей способности на уровне 85–90 г/м² (см. рис. 6.10).

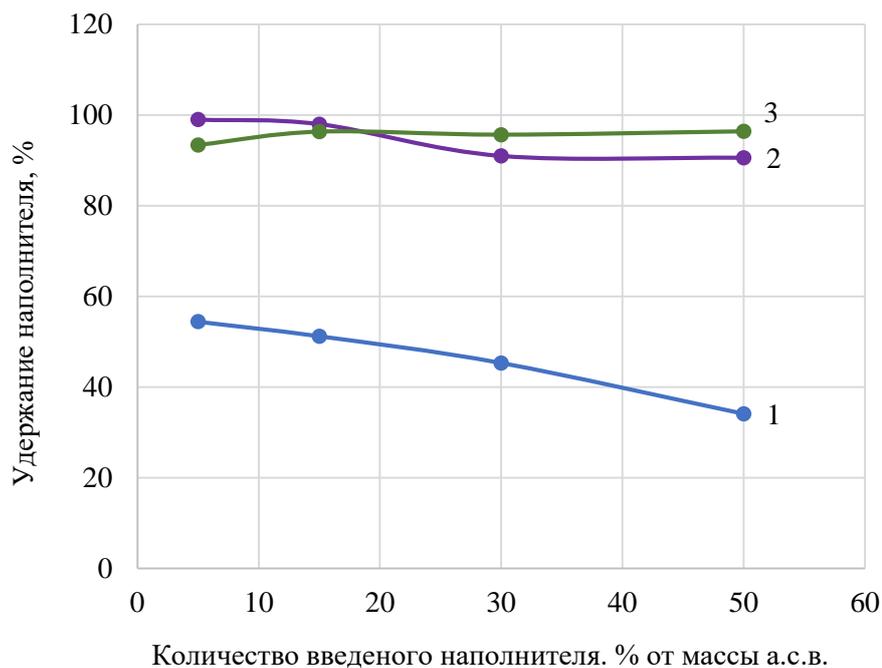


Рис. 6.9. Влияние модификации наполнителя порошковой БЦ на показатель его удержания в бумаге: 1 – образец бумаги, содержащий карбонат кальция, немодифицированный БЦ; 2 – образец бумаги, содержащий карбонат кальция, модифицированный БЦ в виде суспензии, с расходом 3 % от массы а. с. волокна; 3 – образец бумаги, содержащий карбонат кальция, модифицированный порошковой БЦ в количестве 3 % от массы а. с. волокна

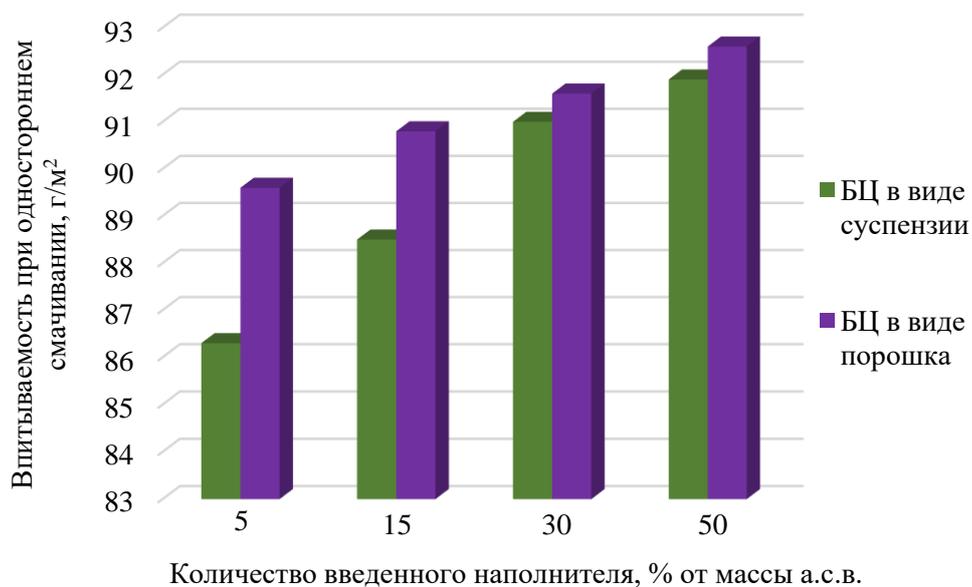
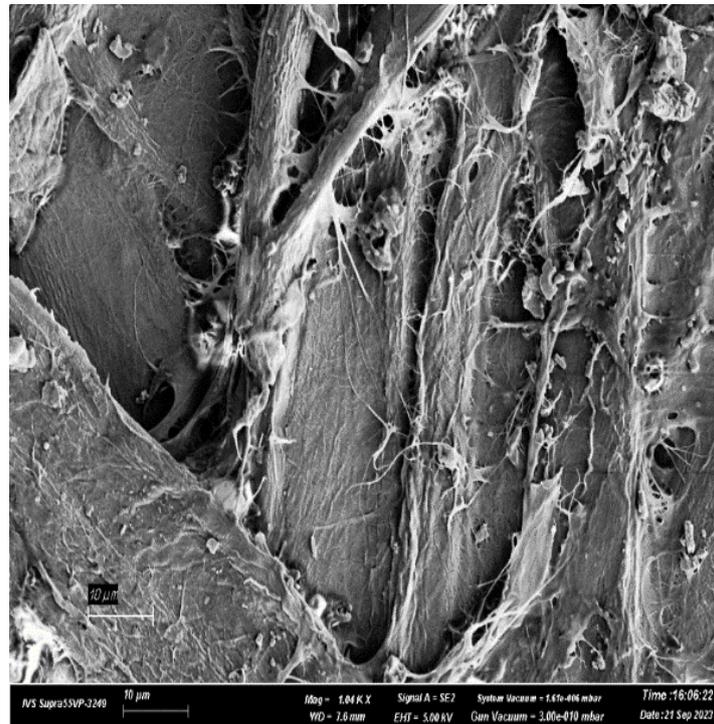
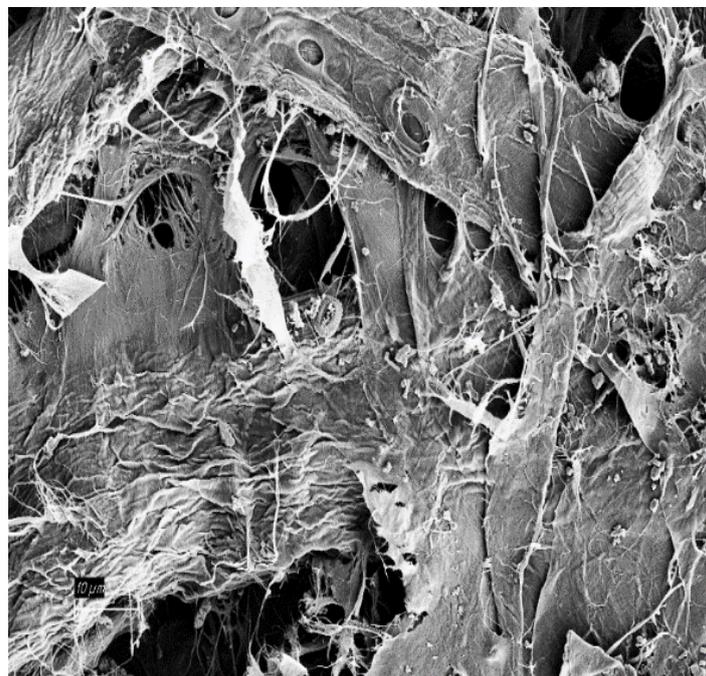


Рис. 6.10. Впитывающая способность бумаги в зависимости от расхода минерального наполнителя, модифицированного БЦ, с расходом 3 % от массы а. с. в.

На микрофотографиях (рис. 6.11) отчетливо видны частицы наполнителя и фрагменты микрофибриллярной сетки волокон БЦ.



а



б

Рис. 6.11. Микрофотографии поверхности бумаги: *а* – образец бумаги с добавлением модифицированного наполнителя (50 % от массы а. с. в.) БЦ в виде суспензии с расходом 5 % к массе а. с. в.;
б – образец бумаги с добавлением модифицированного наполнителя (50 % от массы а. с. в.) порошковой БЦ с расходом 5 % к массе а. с. в.

Применение в качестве нанодобавки для модификации карбоната кальция порошковой бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629, позволяет обеспечить высокое удержание карбоната кальция в бумаге, повысить механическую прочность бумаги с наполнителем, снизить впитывающую способность бумаги так же, как и применение БЦ в виде суспензии. При этом получение БЦ в виде порошка позволит значительно увеличить сроки хранения нанодобавки.

6.3. Применение бактериальной целлюлозы для повышения прочности бумаги, полученной методом аэродинамического формования

Аэродинамическое формование бумаги (АДФ) обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным (мокрым) формованием бумаги, а именно: ограниченный расход воды, экологическая безопасность, значительное снижение энергозатрат на роспуск целлюлозного полуфабриката и сушку бумаги, снижение металлоемкости оборудования за счет исключения из схемы традиционной бумагоделательной машины сеточного стола. Перечисленные затраты составляют до 30 % от общих затрат производства бумаги традиционным способом [170–172].

Предыдущими исследованиями показана возможность изготовления методом АДФ печатных и санитарно-гигиенических видов бумаги, фильтровальной и упаковочной бумаги, тарного картона, в том числе из макулатурного сырья [173–177].

В технологии АДФ происходит разделение целлюлозного полуфабриката в диспергаторе на отдельные волокна и образование волокнистого слоя на формирующей сетке. Технология АДФ бумаги позволяет осуществлять однородное смешение компонентов и равномерное распределение их в объеме материала. На стадии изготовления в объем или на поверхность бумаги можно вводить необходимые компоненты (наполнители, проклеивающие и связующие вещества, антисептические добавки и т. д.).

В качестве связующих веществ как в традиционном, так и в аэродинамическом способах формования бумаги используют различные виды крахмала, производные целлюлозы, синтетические полимеры, смолы и пр. [170, 178].

Авторами [179–187] показана возможность применения БЦ в технологии бумаги как упрочняющей добавки. Однако отмечено, что вве-

дение бактериальной целлюлозы при традиционном мокром формовании в количестве более 10 % к массе а. с. в. значительно снижает способность бумажной массы к обезвоживанию [188]. Бактериальная целлюлоза отличается от природных волокон по ряду параметров: волокна образуют сетевую структуру, имеют два наноразмерных размера (ширина 50–100 нм и толщина 13–15 нм) [168]. Разница свойств и геометрии волокон природной и бактериальной целлюлоз определяет невозможность их совместной переработки в оборудовании АДФ. Бактериальная целлюлоза прочно удерживает воду при соотношении сухого вещества и воды $\approx 1/100$ и не может разделяться на волокна в диспергаторе при АДФ бумаги. Поэтому для повышения прочности бумаги, полученной аэродинамическим формованием, суспензию бактериальной целлюлозы с концентрацией 0,1 % наносили на поверхность сформованного аэродинамическим способом волокнистого слоя. Разбавленная суспензия бактериальной целлюлозы обеспечила получение тонкого слоя на антиадгезионном материале и перевод заданного количества бактериальной целлюлозы на поверхность волокнистого слоя с образованием равномерного покрытия.

Способ обработки сформованного методом АДФ волокнистого слоя суспензией БЦ схематически представлен на рис. 6.12, 6.13. Суспензию БЦ с концентрацией 0,1 % наносили на антиадгезионный материал – парафил, плотно прилегающий к водонасыщенному сукну (см. рис. 6.12), на волокнистый слой помещали сухое сукно, проводили увлажнение образца в вальцовом прессе. Затем материал прессовали в сухих прессовых сукнах и сушили при 100 °С.

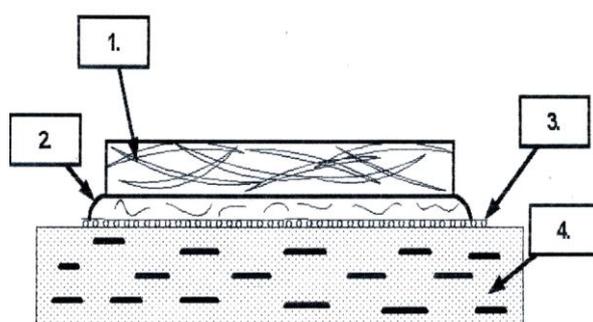


Рис. 6.12. Схема нанесения слоя водной суспензии бактериальной целлюлозы:
 1 – волокнистый слой аэроформования; 2 – слой водной суспензии бактериальной целлюлозы; 3 – антиадгезионный материал (парафил);
 4 – водонасыщенное сукно

На рис. 6.13 представлена схема увлажнения в вальцовом прессе. На сформованный волокнистый слой накладывается сухое сукно 5,

и вся композиция подается в вальцовый пресс *б* для увлажнения волокнистого слоя. Водонасыщенное сукно находится сверху, отжимаемая из сукна вода способствует переносу нанофрагментов БЦ из суспензии в структуру основного волокнистого слоя и созданию предпосылки межволоконного взаимодействия. Осуществляя отбор воды из водонасыщенного сукна в сухое нижнее сукно, исключается размыв волокнистого слоя. Процесс прессования способствует более глубокому проникновению в структуру бумаги внесенного количества нано-фрагментов БЦ и взаимодействию с целлюлозными волокнами растительного происхождения.

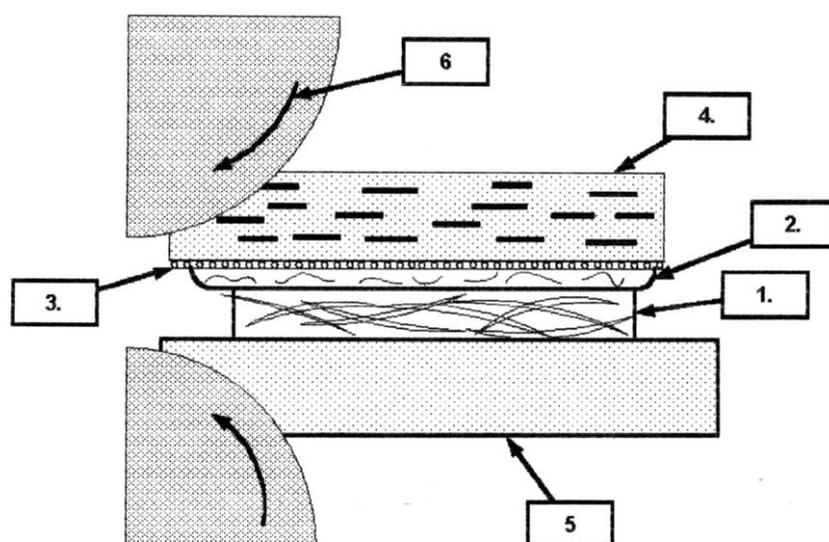


Рис. 6.13. Схема увлажнения в вальцовом прессе: 1 – волокнистый слой аэроформования; 2 – слой водной суспензии бактериальной целлюлозы; 3 – антиадгезионный материал (парафил); 4 – водонасыщенное сукно; 5 – сухое сукно; 6 – вальцовый пресс

На сканирующем электронном микроскопе *SUPRA 55VP* фирмы (Германия) получены снимки поверхности двухслойных образцов бумаги АДФ (рис. 6.14). На снимках видно, что суспензия бактериальной целлюлозы образует на поверхности бумаги тонкую пленку. Несмотря на неполное покрытие волокон целлюлозы пленкой бактериальной целлюлозы, созданы условия для повышения показателей прочности бумаги на разрыв и сопротивление излому.

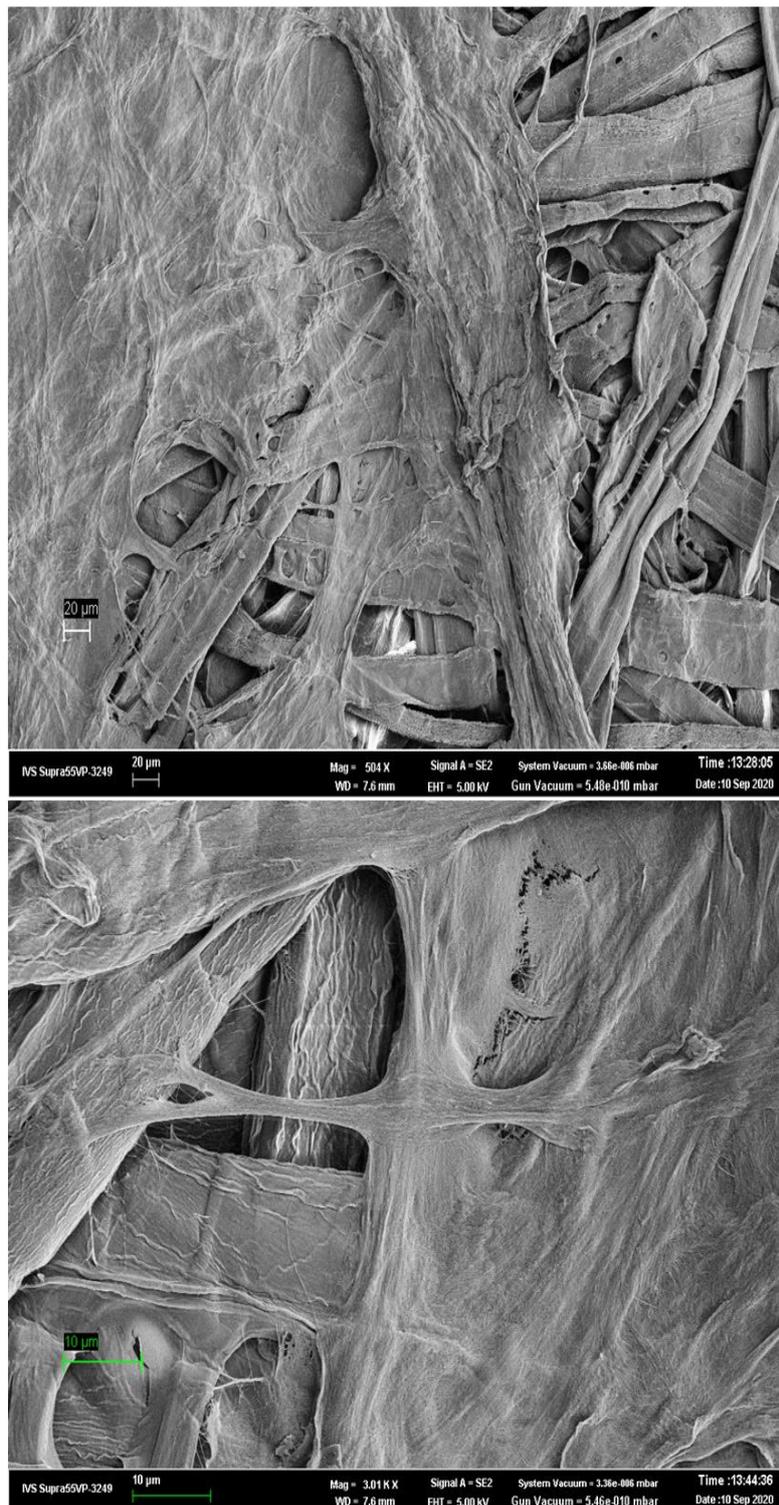


Рис. 6.14. Микрофотографии поверхности бумаги, полученной способом АДФ из сульфатной беленой хвойной целлюлозы с поверхностным слоем из бактериальной целлюлозы

Данные измерения разрушающего усилия образцов бумаги от количества нанесенной на волокнистый слой суспензии бактериальной целлюлозы представлены на рис. 6.15 и в табл. 6.2.

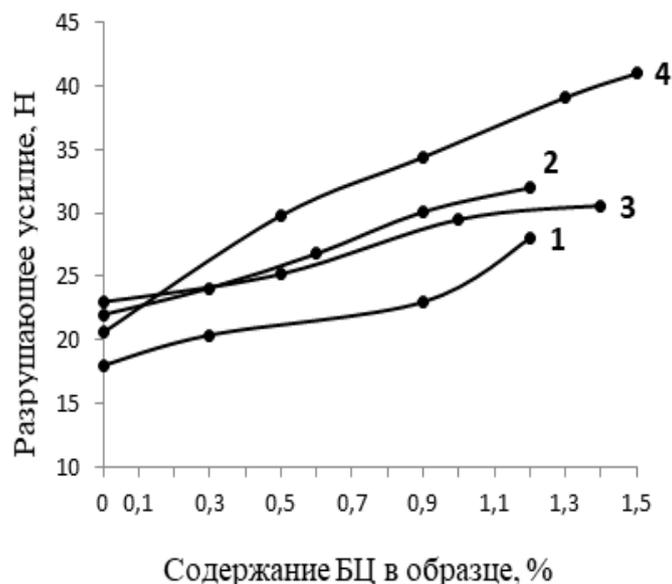


Рис. 6.15. Зависимость показателя разрушающего усилия бумаги от количества бактериальной целлюлозы на поверхности образца: 1, 2 – образцы из сульфатной беленой хвойной целлюлозы массой 80 и 130 г/м²; 3, 4 – образцы из сульфатной беленой целлюлозы из древесины эвкалипта массой 80 и 100 г/м² соответственно

Таблица 6.2

Результаты упрочнения бумаги из сульфатной беленой хвойной целлюлозы
суспензией бактериальной целлюлозы (масса образца 130 г/м²)

№	Содержание БЦ в образце, г БЦ / г целл.	Разрушающее усилие, Н	Сопротивление излому, ч. д. п.	Капиллярная впитываемость, мм
1	0	22,5	6	122
2	0,003	23,0	12	114
3	0,006	26,0	18	106
4	0,009	30,0	24	102
5	0,012	30,2	47	93
Погрешности		4 %	4 %	2 мм

Для всех образцов двухслойной бумаги наблюдается повышение значений разрушающего усилия с увеличением содержания бактериальной целлюлозы на поверхности образца. Наилучшие показатели получены для бумаги из целлюлозы древесины эвкалипта массой при содержании бактериальной целлюлозы в количестве 0,015 г на 1 г целлюлозы (см. рис. 6.15). Повышенные показатели прочности бумаги из лиственной целлюлозы, по-видимому, объясняются тем, что она образует более сомкнутую структуру волокнистого слоя, содержит

больше функциональных групп, участвующих в межволоконном связеобразовании, и лучше уплотняется при прессовании благодаря более коротким волокнам, по сравнению с волокнами целлюлозы из хвойных пород древесины. Капиллярная впитываемость при содержании в бумаге БЦ в количестве 1,5 % к массе а. с. в. составила 90 мм, что в ~1,5 раза ниже, чем у необработанной связующим веществом бумаги из целлюлозы древесины эвкалипта.

Таким образом показана возможность повышения механической прочности образцов бумаги аэродинамического формования при использовании наноконпонентов волокнистой структуры, имеющих химическое сродство с растительными целлюлозными волокнами. Введение связующих, размеры частиц которых значительно отличаются от размеров волокон древесной целлюлозы, возможно только в процессе увлажнения сформованного слоя в вальцовом прессе с использованием антиадгезионного материала, что позволяет полностью перевести заданное количество связующего на образец бумаги. Так, нанесение покровного слоя бактериальной целлюлозы на бумагу аэродинамического формования из сульфатной целлюлозы древесины эвкалипта позволяет повысить значение механической прочности бумаги АДФ до потребительских требований при расходе бактериальной целлюлозы в количестве с 0,9 до 1,5 % к массе абсолютно сухой бумаги [164, 189].

6.4. Применение бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом

Все большее внимание уделяется природным наноконпонентам для консервации документов на бумаге. К таким веществам относится бактериальная целлюлоза, применение которой сохраняет структуру листов исторических документов, а в процессе искусственного старения бумаги не вызывает негативного изменения листов. Ветхие листы пропитывают раствором водной суспензии бактериальной целлюлозы [183], либо доливают недостающие части листов бумажной массой, содержащей бактериальную целлюлозу [185, 190]. Известно применение природных наноконпонентов для повышения механической прочности бумаги при аэродинамическом способе формования [189]. Особое внимание при реставрации документов на бумаге методом восполнения уделяется прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

При реставрации методом АДФ листов книги первой половины XX в. использована суспензия бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus*. Размол nano-гель-пленки

бактериальной целлюлозы проводили в воде в соотношении пленка : вода (1 : 100) в дезинтеграторе *JTC OmniBlend ITM-767A* при 15000 ± 50 об/мин в течении 10 ± 1 мин. Данным способом дезинтеграции нано-гель-пленки бактериальной целлюлозы получали ассоциаты определенного макрообъема, образующие сметанообразную консистенцию суспензии, которую разбавляли водой до концентрации $1,0 \pm 0,1$ % [191].

В качестве полуфабриката для реставрации использовали сульфатную хвойную беленую целлюлозу. Прочность шва измеряли на разрывной машине *Hounsfield H1 KS* при скорости разрушения 100 мм/мин и расстоянии между зажимами прибора 50 мм. Для искусственного тепло-влажного старения листов после восстановления утрат использовали камеру “*TABAR*”, согласно ISO 56-30:1986.

При реставрации утраченных частей документов аэродинамическим способом края реставрируемого листа разрыхляли по контуру утраты для увеличения связываемой поверхности между документом и восполняющей частью. На разрыхленную линию утраты наносили суспензию бактериальной целлюлозы с концентрацией 1,0 %, что соответствовало $4 \cdot 10^{-2}$ г БЦ /см² площади разрыхленного края. Лист помещали в установку аэродинамического формования бумаги и осаждали аэросуспензию волокон, заполняя утраченные части листа волокнистым слоем. Массу напыляемых волокон рассчитывали предварительно, исходя из массы метра квадратного и площади утраты реставрируемого листа [191]. Волокна напыляли на утраченную часть листа, часть волокон ложилась на увлажненный связующим край утраты с формированием соединительного шва, не создавая утолщения при образовании шва.

Отреставрированы отдельные листы книги первой половины XX в.: масса листа бумаги 75 г/м², толщина листа 0,13 мм, плотность бумаги 800 г/м³, состав по волокну – хвойная целлюлоза. На рис. 6.16 представлены листы книги до восполнения утраты и после реставрации.

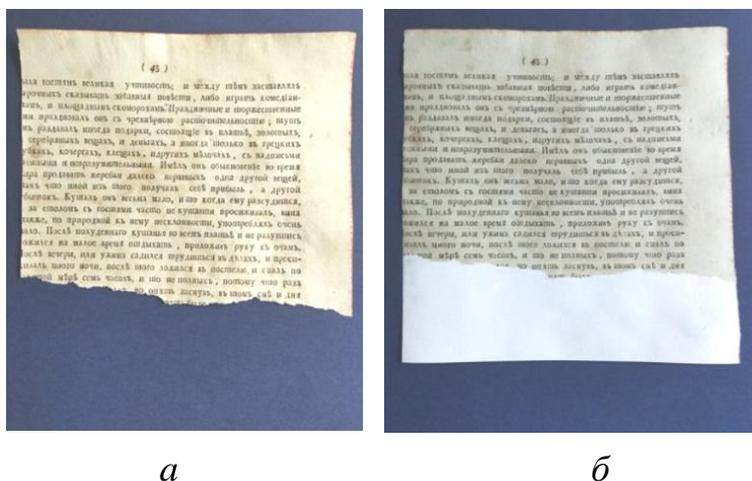


Рис. 6.16. Листы книги: а – до восполнения утраты; б – после реставрации

Как видно на рис. 6.16, б, утрата листа полностью восстановлена, изъяны при образовании соединительного шва не наблюдаются.

На сканирующем электронном микроскопе *SUPRA 55VP* фирмы *ZEISS* сделаны микрофотографии поверхности листа книги (рис. 6.17, а) и поверхности листа с нанесенной по краю утраты суспензией бактериальной целлюлозы (рис. 6.17, б). На рис. 6.17, б видна структура поверхности, образованной при покрытии волокон хвойной целлюлозы суспензией бактериальной целлюлозы, которая является связующим мостиком между напыляемыми волокнами и волокнами листа книги.

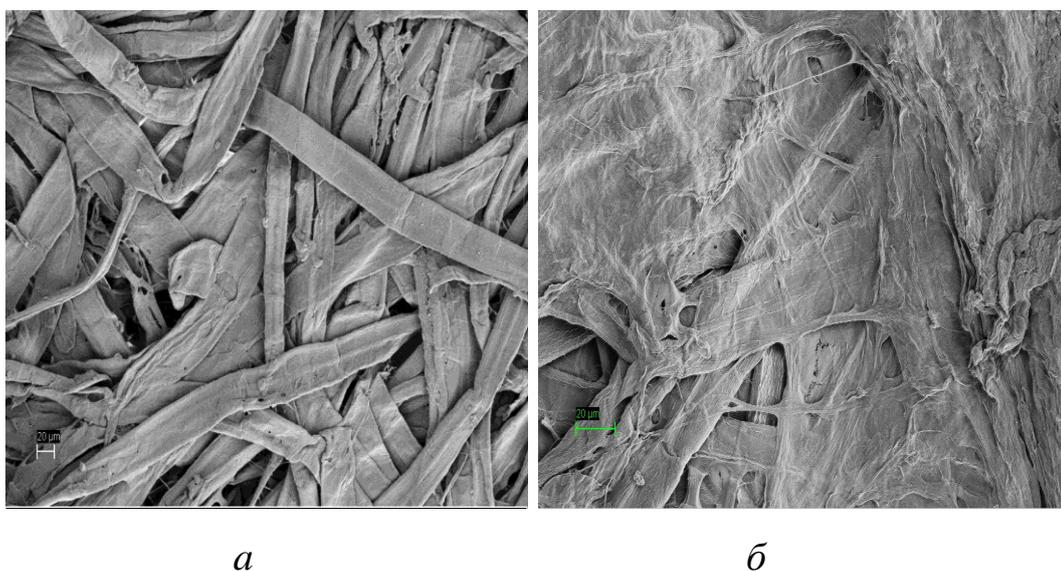


Рис. 6.17. Фотографии: а – поверхности листа книги; б – поверхности листа, покрытой суспензией бактериальной целлюлозы

На рис. 6.17, б видна граница между волокнами, составляющими лист книги, и суспензией бактериальной целлюлозы, нанесенной по краю утраты листа. Суспензия бактериальной целлюлозы образует на поверхности бумаги тонкую пленку, площадь поверхности которой значительно выше, чем площадь поверхности волокон реставрируемого листа за счет отсутствия межволоконных пор и пустот между тонкими волокнами бактериальной целлюлозы. Суспензия бактериальной целлюлозы достаточно прочно удерживает воду, и в процессе напыления аэрозвеси волокон пленка не успевает высохнуть.

Волокна из аэрозвеси оседают на влажную пленку бактериальной целлюлозы, взаимно проникают друг в друга на уровне поверхностных слоев волокон и образуют соединительный шов. С формирующей сетки реставрируемый лист снимают, увлажняют водой до 60 % влажности

в вальцовом прессе при удельном давлении 7 кг/см^2 , прессуют в сукнах при удельном давлении 140 кг/см^2 и сушат при $100 \text{ }^\circ\text{C}$. В процессе прес-сования и сушки через поверхность пленки бактериальной целлюлозы фиксируются связи между напыленными волокнами и волокнами, составляющими основу реставрируемого листа.

Проведено сравнение прочности шва при обработке документа по контуру утраты водными растворами натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала при концентрации растворов $1,0 \text{ \% масс.}$ согласно работам [194, 199], и при использовании суспензии бактериальной целлюлозы (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Прочность шва между реставрируемым документом и восполняющей частью

Реагент для обработки края листа по месту утраты	Разрушающее усилие, Н
Суспензия бактериальной целлюлозы	$22,2 \pm 0,9$
Раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы	$13,9 \pm 0,6$
Раствор катионного крахмала	$10,5 \pm 0,4$

Примеры в табл. 6.3 показывают, что обработка края реставрируемого листа по месту утраты суспензией бактериальной целлюлозы концентрацией $1,0 \pm 0,1 \text{ \% масс.}$ увеличивает значение разрушающего усилия в области шва по сравнению с использованием в качестве связующих катионного крахмала в два раза, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы – в 1,6 раза.

Для определения устойчивости прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью при дальнейшем хранении отреставрированные образцы бумаги подвергали искусственному тепло-влажному старению в течение 12 сут. Прочность шва у исследованных образцов определяли с интервалом в трое суток (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Прочность шва между реставрируемым документом и восполненной частью листа в процессе искусственного тепло-влажного старения

Продолжительность тепло-влажного старения, сут	Разрушающее усилие, Н
0	$22,0 \pm 0,9$
3	$14,9 \pm 0,6$
6	$14,5 \pm 0,6$
9	$14,8 \pm 0,6$
12	$14,8 \pm 0,6$

Данные в табл. 6.4 показывают, что после трех суток старения прочность шва стабилизируется и остается выше при применении для обработки края утрат бактериальной целлюлозы концентрацией $1,0 \pm 0,1$ % масс., чем при использовании в качестве связующего натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала до искусственного старения (см. табл. 6.3).

Известно использование технологии аэродинамического формования бумаги (АДФ) при реставрации ветхих листов книг и документов с водонестойкими материалами записи информации, а также документов на мелованной бумаге [164, 192–197]. Восполнение недостающих частей документа осуществляется на специально разработанном лабораторном оборудовании напылением целлюлозных волокон на утраченные части листа [164, 195, 196, 198]. Технологические операции увлажнения отреставрированного листа с введением связующих компонентов [194, 195, 199], прессования листа и сушки позволяют получать достаточно прочный соединительный шов между листом и восполняющей частью. Появление новых перспективных природных и синтетических полимеров для реставрации памятников на бумажной основе способствует продолжению исследований в данном направлении.

Показана эффективность применения суспензии бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом. При нанесении суспензии БЦ по краю утраты листа документа в количестве $4 \cdot 10^{-2}$ г/см² прочность сформованного шва между листом документа и восполняющей частью в два раза выше, чем при применении раствора крахмала и в 1,6 раза выше, чем при применении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

После трех суток искусственного тепло-влажного старения прочность шва стабилизируется и остается выше, чем при применении для обработки края утрат натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала до искусственного старения, что позволяет прогнозировать хорошую сохранность отреставрированных документов. После реставрации рельеф поверхности листов документа становится более сглаженным, что снижает возможность глубокого проникновения пыли в структуру листа и повышает срок дальнейшего архивного хранения и использования документа [200, 201].

7. Получение, свойства и применение волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника в композиции бумаги и картона

Подсолнечник вместе с соей, рапсом, арахисом, льном и кунжутом входит в топ-6 масличных культур, обеспечивающих промышленное производство растительных масел в мировом масштабе. В России посевная площадь подсолнечника составляет 59 % от всех масличных культур [202]. Растение однолетнее, семейства Астровых, в нашей стране выращивают культурный вид – подсолнечник обыкновенный (*H. annuus* L. или *H. ssp. sativus* Wenzl).

В связи с увеличением посевных площадей подсолнечника как в нашей стране, так и в мире возрастает количество подсолнечной лузги на маслозаводах, перед которыми остро встает проблема ее утилизации. Лузга подсолнечника в значительных объемах накапливается на маслоэкстракционных заводах. В зависимости от сорта масличной культуры, процент шелухи может достигать 30 % от массы неочищенного семени [202]. Урожайность подсолнечника в России выросла с 2018 по 2022 гг. более чем на 40 %. После лущения семян образуется около 3 млн т лузги. Лузга, отделяемая от семян подсолнечника в процессе их подготовки к извлечению масла, представляет собой одревесневшую растительную ткань, однородную по физической структуре, с постоянным химическим составом и физико-механическими свойствами.

Технологический выход подсолнечной лузги всегда ниже содержания оболочки в семени и зависит от технологической схемы получения масла, а также от сорта. Так, в обычных семенах старых сортов низкомасличного подсолнечника содержание оболочки (лузжистость) составляет более 40 % от массы семени. В высокомасличных семенах подсолнечника с содержанием масла до 50 % (на сухое вещество) лузжистость семян в 1,5–2 раза ниже, чем в семенах старых сортов

и составляет 22,5–30 %. Частицы лузги имеют длину 4–8 мм, ширину 1,5–3 мм. Объемная масса лузги составляет 85–145 кг/м³ при гигроскопической влажности около – 16 %. Малая объемная масса обуславливает ее низкую транспортабельность. Для удобства хранения и перевозки подсолнечную лузгу брикетируют, что позволяет увеличить ее объемную массу в 5–6 раз [203].

В настоящее время существует несколько способов использования подсолнечной лузги:

- в строительстве имеются запатентованные технологии по изготовлению декоративных теплозвукоизоляционных плит [204];
- в качестве удобрения для улучшения свойств почвы [205];
- для получения биогаза [206];
- как альтернативное топливо в котельных;
- в качестве сырья в гидролизной промышленности [207];
- в качестве кормовой добавки в животноводстве и птицеводстве [208].

Ранее проведенные исследования показывают, что выделение волокнистых полуфабрикатов и целлюлозы возможно из отходов однолетних растений [209]. Исходя из этого, исследование подсолнечной лузги как дополнительного источника сырья для целлюлозно-бумажной промышленности является актуальным.

7.1. Морфологическое строение и химический состав лузги подсолнечника

Подсолнечник культурный высокомасличный однолетний – относится к семейству сложноцветных (астровых). Корень у него стержневой, проникающий в глубину на 2–3 м и распространяющийся в стороны на 100–120 см. Стебель прямостоящий, с одревесневшей нижней частью, высотой от 0,6 до 2,5 м. Соцветие представляет собой корзинку в виде выпуклого или вогнутого диска, окруженного оберткой из нескольких рядов листочков.

Технология получения подсолнечного масла предусматривает в качестве обязательной операцию отделения покровных тканей от ядра семян. Зрелая семянка состоит из ядра – собственно семени, и покровных оболочек – плодовой и семенной. Семенная оболочка сверху покрыта плодовой оболочкой (околоплодником). Околоплодник представляет собой твердое деревянистое многослойное образование, защищающее семена от механических повреждений (рис. 7.1). Околоплодник состоит из склеренхимы и паренхимы, клетки склеренхимы

имеют оболочки с хорошо выраженными порами, благодаря своей развитой активной поверхности склеренхима обладает высокой сорбционной способностью по отношению к газам и парам. У семянков высокомаслических культур толщина оболочки в среднем составляет 100 мкм [209].

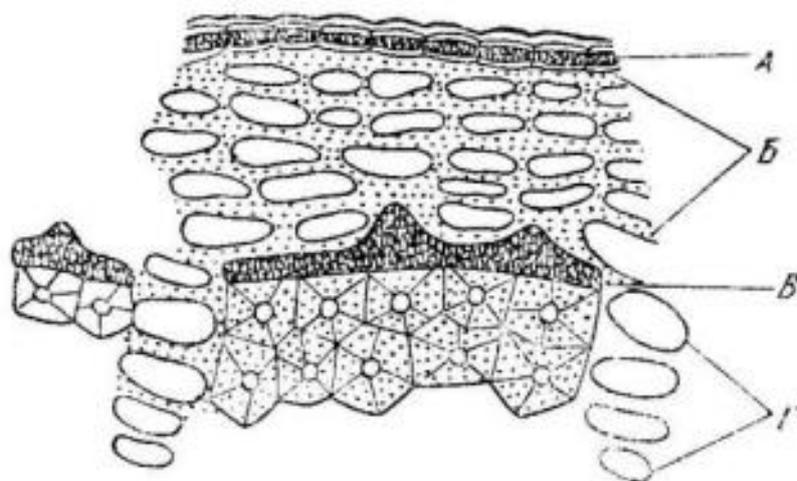


Рис. 7.1. Разрез околоплодника подсолнечника: *A* – эпидермис; *B* – пробковая ткань; *B'* – панцирный слой; *Г* – склеренхима [210]

Компонентный состав используемого сырья приведен в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Компонентный состав подсолнечной лузги

Показатели	Лузга подсолнечника,	Методика исследования
Массовая доля целлюлозы	63 %	[30]
Лигнин	28,1 %	ГОСТ 11960
Вещества, растворимые в горячей воде	20,5 %	[30]
Вещества, растворимые в органических растворителях	1,7 %	ГОСТ 6841
Зольность	8 %	ГОСТ 18461

Приведенный химический состав целлюлозы подтверждает литературные данные о том, что лузга подсолнечника богата целлюлозой, что делает ее перспективной для дальнейшей переработки и использованию в качестве альтернативного сырья в целлюлозно-бумажной промышленности. Также следует отметить значительное количество

лигнина и веществ, растворимых в горячей воде, в которые входят красители и пигменты. Особенно нужно выделить вещество черного цвета, которое образуется между пробковой тканью и склеренхимой – фитомелан, который не растворяется в воде, кислотах и щелочах.

Полученные данные позволяют рассматривать лузгу подсолнечника как сырье для получения волокнистых полуфабрикатов.

7.2. Получение волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника

Ранее предложенные способы использования [204–209] не решают проблемы утилизации подсолнечной лузги, большую часть которой сжигают или захоранивают. Использование подсолнечной лузги в качестве альтернативного источника волокон для целлюлозно-бумажной промышленности позволит расширить сырьевую базу и сократить количество образующихся отходов.

7.2.1. Окислительно-органо-растворительный способ

В подсолнечной лузге содержится значительное количество минеральных веществ, красителей, а также остатки масляных веществ от ядер, которые необходимо выделить перед процессом делигнификации. Предварительную обработку проводят гидроксидом калия (КОН) с концентрацией 56 г/л, в колбе в водном термостате при температуре 90 °С, жидкостным модулем 10 : 1, продолжительность процесса – 60 мин с непрерывным перемешиванием.

На следующем этапе обработанную щелочью подсолнечную лузгу подвергали окислительно-органо-растворительной варке при следующих условиях: жидкостный модуль – 10 : 1; температура обработки – 90 °С; продолжительность обработки – 90 мин; расход варочной композиции в перерасчете на равновесную перуксусную кислоту (рПУК) – 0,8 г на 1 г от массы а. с. с.

Обработку проводили в водном термостате, в стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой [211]. Полученную техническую целлюлозу промывали водой до нейтральной среды, высушивали, сортировали и анализировали по основным показателям, результаты представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Показатели технической целлюлозы, полученной окислительно-органосольветным способом

Показатели	Единицы измерения	Техническая целлюлоза из лузги подсолнечника
Выход технической целлюлозы	% от а. с. с.	49,5
Содержание лигнина	% от а. с. ц.	2
Зольность	%	0,07
Жесткость целлюлозы	ед. Каппа	29,1

Из таблицы видно, что окислительно-органосольветная целлюлоза из лузги подсолнечника получается с высоким выходом и средней жесткости, что соответствует целлюлозе сульфатной средней жесткости, что актуально для полуфабрикатов, пригодных для тароупаковочных видов бумаги и картона [212].

7.2.2. Щелочно-пероксидный способ

Методика получения волокон предусматривает пропаривание исходного сырья при температуре 100 °С в течении 10 мин. Затем лузга помещается в раствор гидроксида натрия, с расходом 5 % и гидромодуле 10 : 1, с температурой 25 °С, в котором выдерживается в течение 10 мин для обеспечения диффузии химикатов в лузгу и проведения нейтрализации кислых групп лузги (I ступень пропитки). Пропитанная лузга отжимается под прессом, после чего сливается раствор гидроксида натрия и заполняется раствором перекиси водорода с расходом 4 %, затем снимается давление пресса и выдерживается в течение 10 мин. После этого лузга в растворе нагревается до 80 °С и размалывается на лабораторном рафинере (10 мин роспуск, 3 мин размол). Гидромодуль 10 : 1. Полученную химико-механическую массу промывали водой до нейтральной среды, высушивали, сортировали. Степень помола полученной химико-механической массы составила 36 °ШР, выход 87 %.

7.3. Физические и химические свойства волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника

Для образцов волокнистых полуфабрикатов, полученных окислительно-органосольветным и щелочно-пероксидным способами из лузги подсолнечника, определяли структурно-морфологические характеристики волокон (размерные показатели, фракционный состав и грубость) [213]. Результаты в сравнении с лиственной сульфатной целлюлозой представлены в табл. 7.3 и на рис. 7.2–7.5.

Таблица 7.3

Структурно-морфологические характеристики волокон, полученных из лузги подсолнечника

Наименования показателей	Единицы измерения	Химико-механическая масса	Органосольвентная целлюлоза	Целлюлоза сульфатная беленая листовенная [114]
Средняя длина волокна	мм	0,786	0,498	0,973
Средняя ширина волокон	мкм	35,3	37,9	21,2
Изогнутые волокна	%	18,1	3,3	5,3
Грубость	мг/м	34,4	37,9	98
Площадь мелочи к общей площади объектов	%	11,2	45,6	10

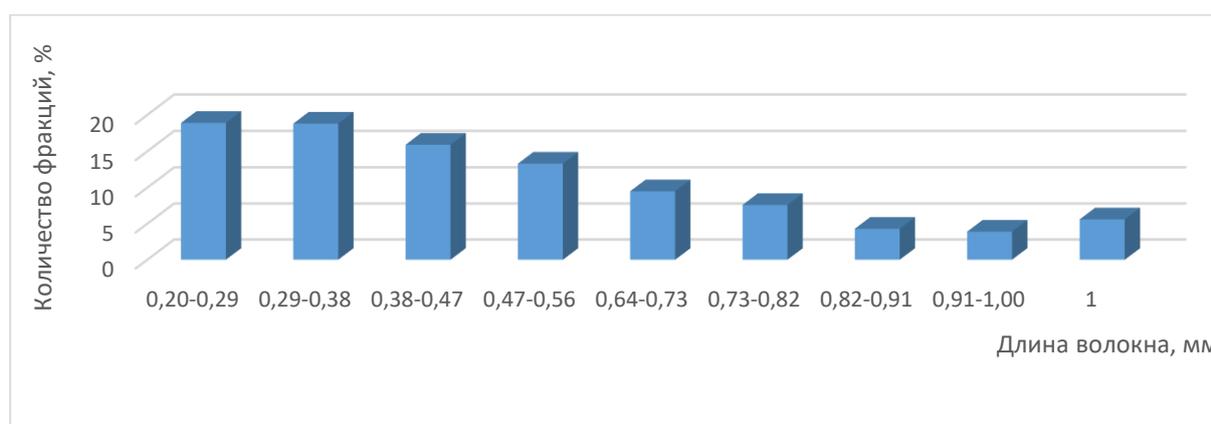


Рис. 7.2. Распределение волокон технической целлюлозы из лузги подсолнечника по длине, %

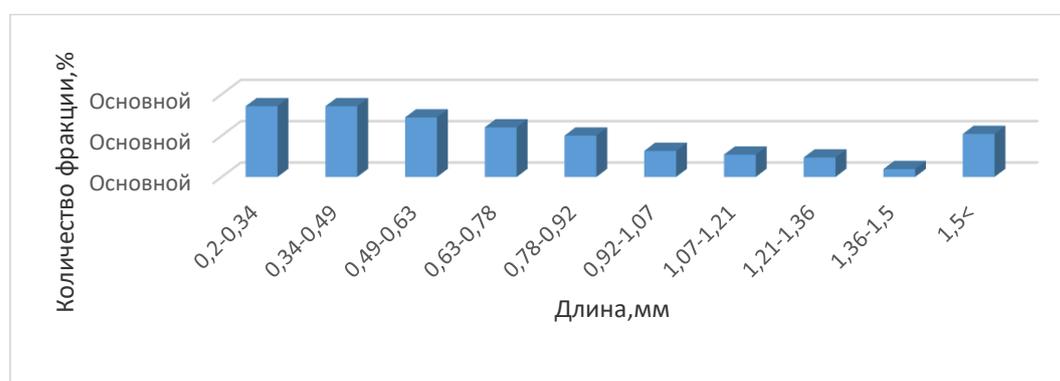


Рис. 7.3. Распределение волокон химико-механической массы из лузги подсолнечника по длине, %

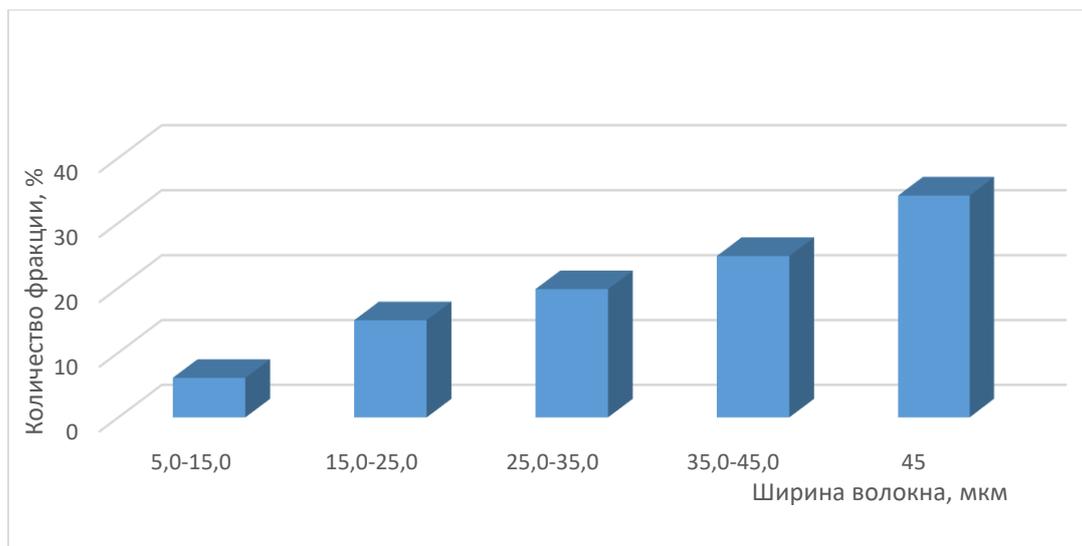


Рис. 7.4. Распределение волокон технической целлюлозы из лузги подсолнечника по ширине, %

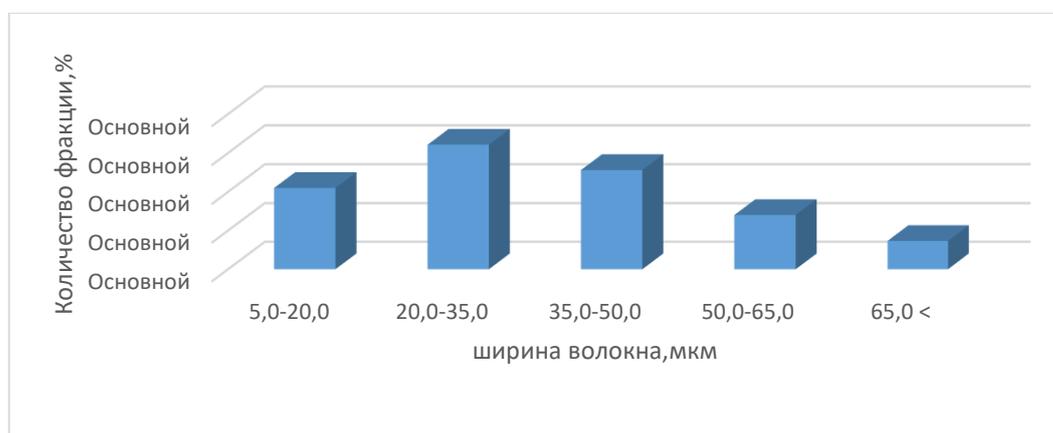


Рис. 7.5. Распределение волокон химико-механической массы из лузги подсолнечника по ширине, %

Из представленных рисунков видно, что волокна химико-механической массы имеют более длинную длину волокна, что представляет большой интерес для производства бумаги и картона с повышенными прочностными характеристиками. Волокна же технической целлюлозы из лузги подсолнечника можно отнести к коротковолокнистым полуфабрикатам.

Волокна целлюлозы плодовых оболочек подсолнечника значительно короче волокон лиственной целлюлозы, но превышают последние по ширине, это объясняется морфологическими особенностями данного вида сырья – плодовые оболочки представляют собой короткие пластинки, покрывающие зерно. Анализ данных фракционного состава массы из лузги показывает, что масса мелковолокнистых фракций, которые непригодны в производстве (0,20–0,38 мм), составляет

около 40 % от массы всего волокна как для целлюлозы, так и для химико-механической массы. Масса средневолокнистых и длиноволокнистых фракций, пригодных для производства бумаги, составляет около 60 %, что позволяет рассматривать этот полуфабрикат как потенциальное сырье в производстве бумаги и картона, учитывая современные достижения технологии бумаги, обладающей разнообразными химическими вспомогательными веществами, многими техническими средствами и приемами влияния на формирование бумаги, можно ожидать использования волокна из лозги в композиции определенных видов бумаги [215].

Анатомические элементы полученных волокнистых полуфабрикатов из подсолнечной лозги исследовали микроскопическим способом. Данные представлены на рис. 7.6.

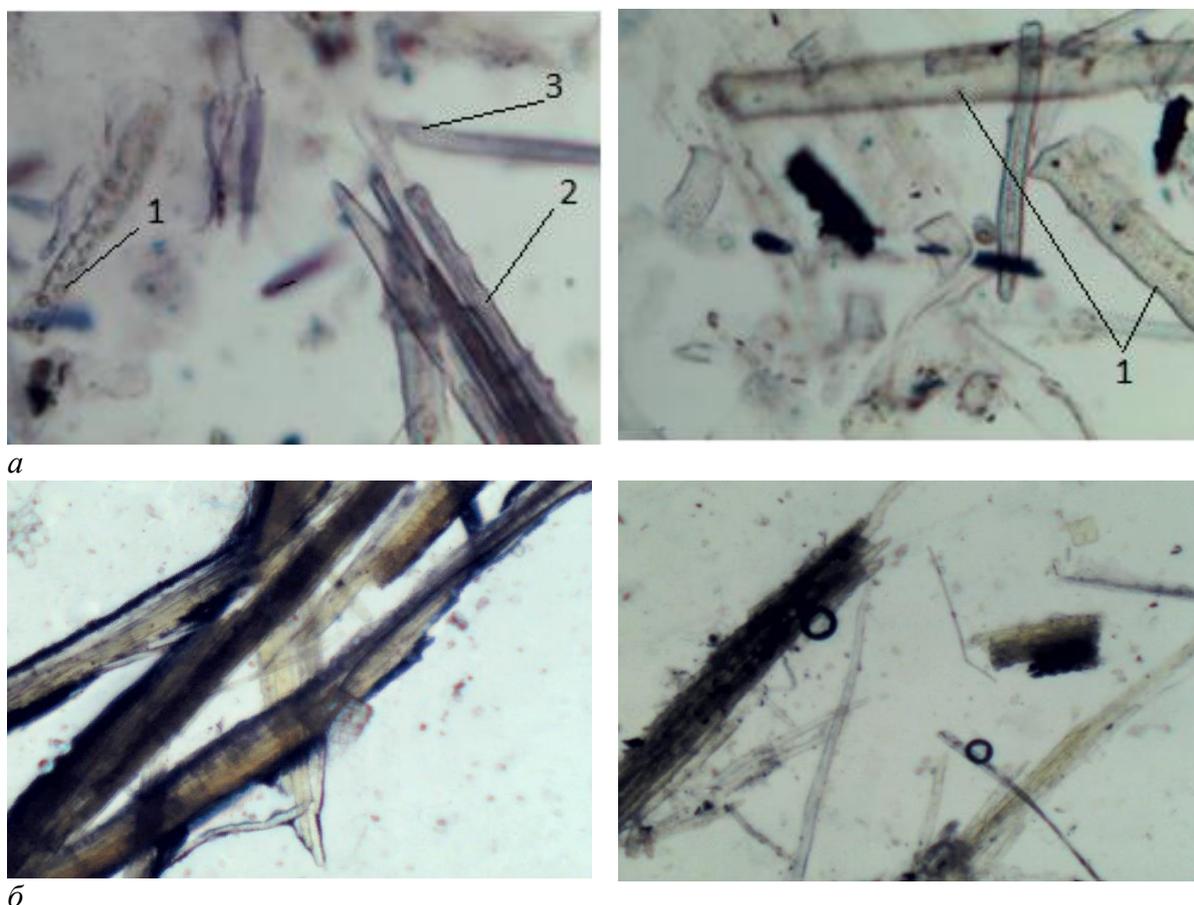


Рис. 7.6. Анатомические элементы волокнистых полуфабрикатов из лозги подсолнечника: *а* – органосольвентная техническая целлюлоза, *б* – химико-механическая масса (1 – спиралевидный сосуд; 2 – клетки эпидермиса в виде пилок; 3 – лубяные волокна; 4 – сосуд)

Из рис. 7.6 видно, что техническая целлюлоза из лузги подсолнечника состоит из паренхимных клеток, спиралевидных сосудов и клеток эпидермиса с заостренными краями. В химико-механической массе можно отметить высокое количество костры и нераспустившихся волокон.

7.4. Влияние волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника на прочностные свойства бумаги и картона

7.4.1. Влияние добавок технической целлюлозы из лузги подсолнечника в композицию бумаги на свойства бумаги

Из технической целлюлозы лузги подсолнечника и макулатуры марки МС-5Б изготавливали образцы бумаги массой 80 г/м^2 . Композиция состояла из 100, 70, 50, 30 % добавок целлюлозы из подсолнечной лузги. Данные по плотности образцов полученной бумаги представлены на рис. 7.7.

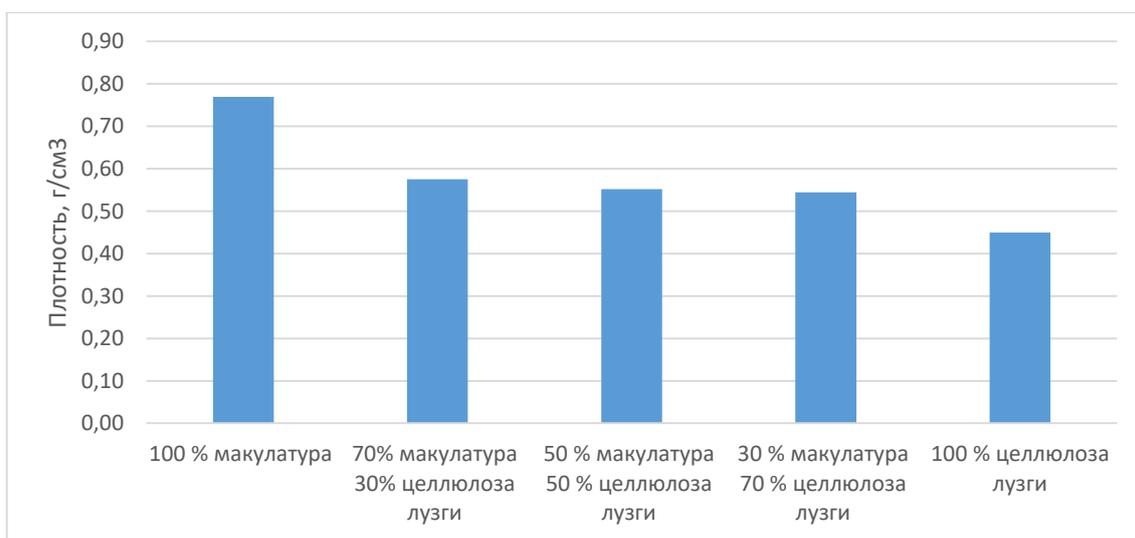


Рис. 7.7. Зависимость плотности от композиции исследуемых образцов

Из представленного графика видно, что увеличение доли в композиции технической целлюлозы из лузги подсолнечника значительно снижает плотность бумаги. Добавление 30 % целлюлозы из лузги снижает плотность образца на 25 %. Вероятно, это происходит из-за того, что волокна технической целлюлозы более пухлые и широкие, чем волокна вторичного сырья.

У полученных образцов бумаги с различным содержанием технической целлюлозы из лузги подсолнечника определяли прочностные показатели, такие как: удельное сопротивление разрыву (рис. 7.8), относительное разрушающее усилие при сжатии кольца (*RST*) (рис. 7.9), разрывная длина (рис. 7.10), сопротивление продавливанию (рис. 7.11).

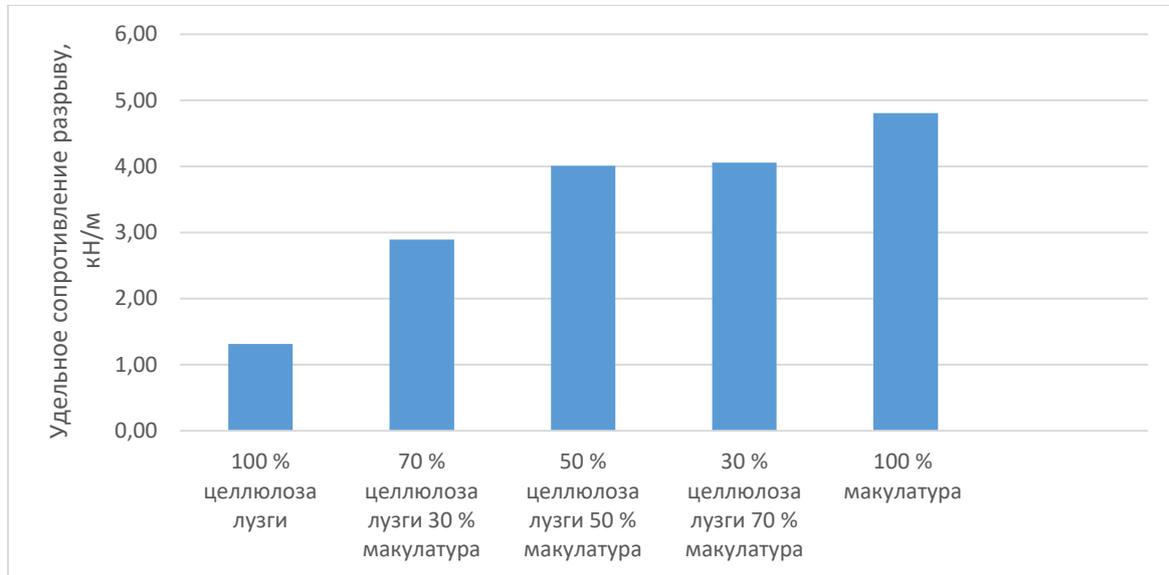


Рис. 7.8. Зависимость удельного сопротивления разрыву от композиции исследуемых образцов

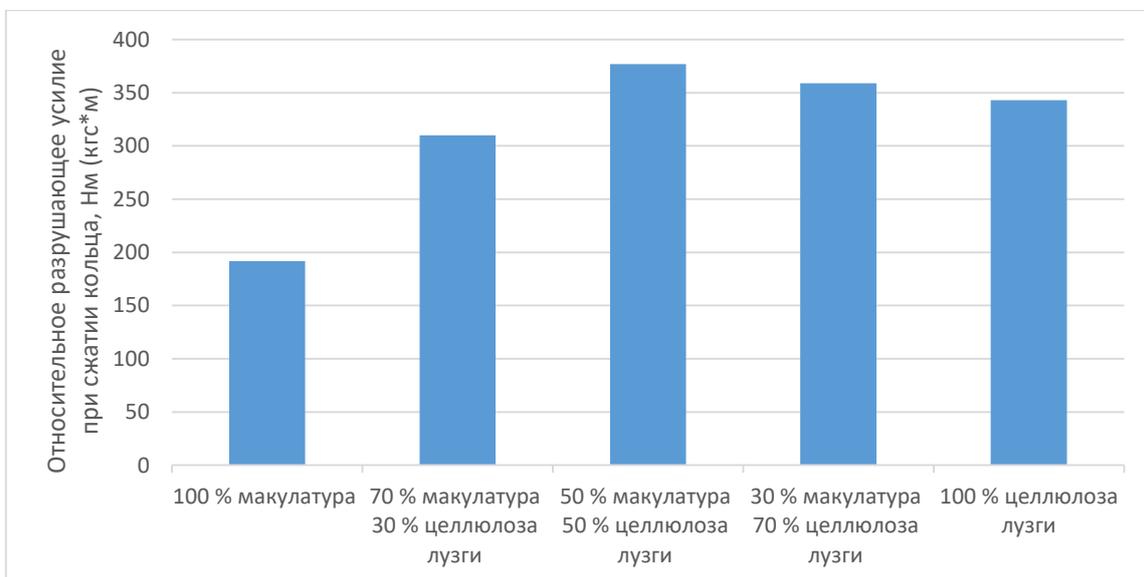


Рис. 7.9. Зависимость относительного сопротивления сжатию кольца от композиции исследуемых образцов

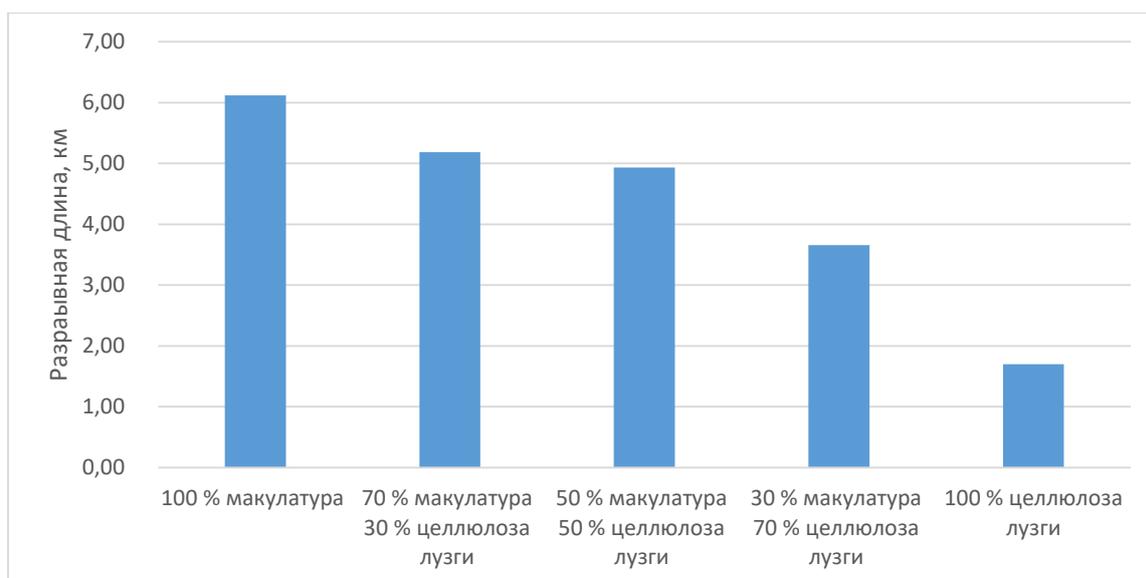


Рис. 7.10. Зависимость разрывной длины от композиции исследуемых образцов

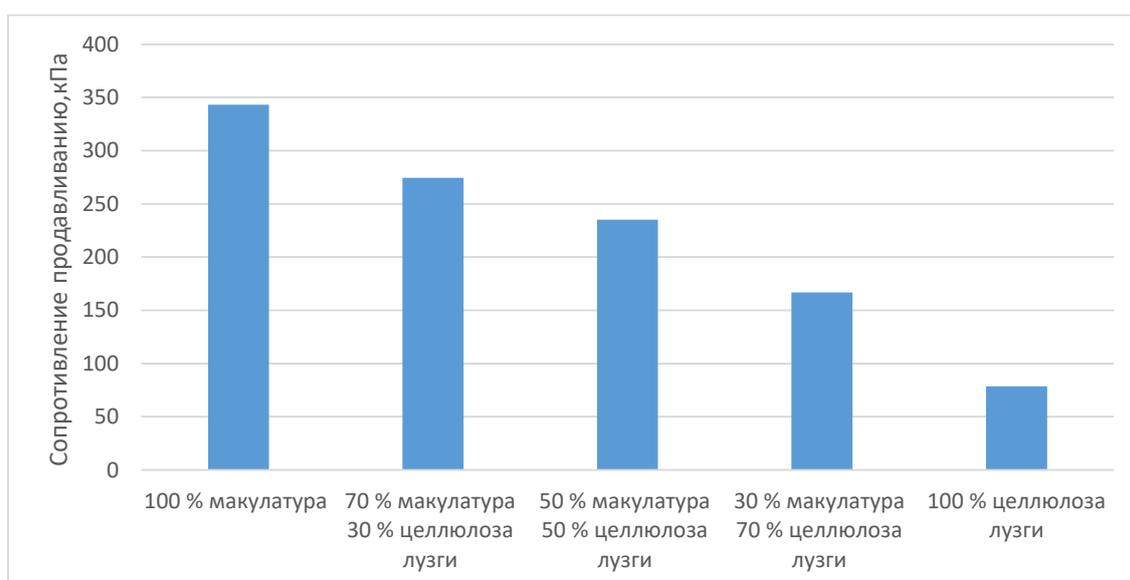


Рис. 7.11. Зависимость сопротивления продавливанию от композиции исследуемых образцов

Из представленных данных можно сделать вывод, что прочностные показатели – разрывная длина, сопротивление разрыву, сопротивление продавливанию с увеличением доли в композиции бумаги целлюлозы из лузги – снижаются. Показатель сопротивления торцевому сжатию, напротив, возрастает и достигает своего максимума при добавлении 50 % технической целлюлозы из лузги [216]. Полученные данные (при добавлении целлюлозы 50 % в композицию) сравнили с требованиями ГОСТ Р 53 206–2008 «Бумага для гофрирования. Технические условия» марки Б-2, данные представлены в табл. 7.4.

Характеристика бумаги для гофрирования

Наименование показателя	Нормы для марки бумаги для гофрирования Б-2 по ГОСТ Р 53206	Показатели полученных образцов состава (50 % МС-5Б+50 % целлюлоза из лузги)
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	80±5	80
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа, не менее	125	235
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее	4,0	4,2
рН водной вытяжки	н/р	7,3

Представленные данные позволяют сделать выводы, что техническая целлюлоза из лузги подсолнечника в количестве до 50 % сохраняет физико-механические показатели в пределах, рекомендованных ГОСТ Р 53206–2008 «Бумага для гофрирования», и может быть рекомендована как волокнистый полуфабрикат для производства гофрированного картона.

7.4.2. Влияние добавок в композицию бумаги химико-механической массы из лузги подсолнечника на свойства бумаги

Из химико-механической массы лузги подсолнечника и макулатуры марки МС-5Б изготавливали образцы бумаги массой 112 г/м². В композицию добавляли 5, 10, 15, 20 % химико-механической массы из подсолнечной лузги. У полученных образцов бумаги с различным содержанием химико-механической массы из лузги подсолнечника определяли прочностные показатели, такие как: удельное сопротивление разрыву (рис. 7.12), разрывная длина (рис. 7.13), сопротивление продавливанию (рис. 7.14).

На представленных графиках видна тенденция снижения прочностных показателей бумаги с увеличением доли химико-механической массы из лузги подсолнечника. Для определения количества химико-механической массы (ХММ), которое можно дозировать в композицию бумаги для гофрирования без снижения разрывной длины, сопротивления разрыву, сопротивления продавливанию, полученные результаты сравнили с требованиями ГОСТ Р 53206–2008 «Бумага для гофрирования».

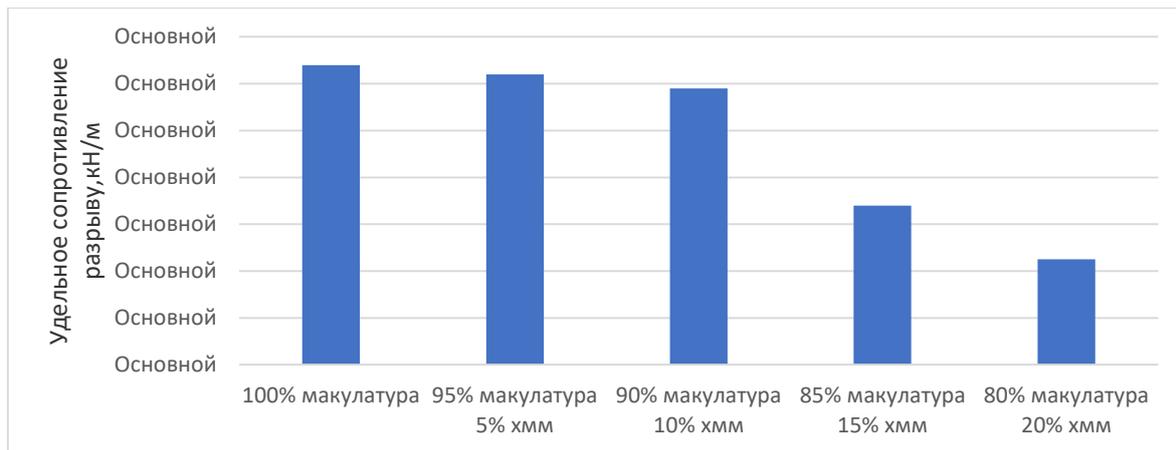


Рис. 7.12. Зависимость удельного сопротивления разрыву от композиции исследуемых образцов

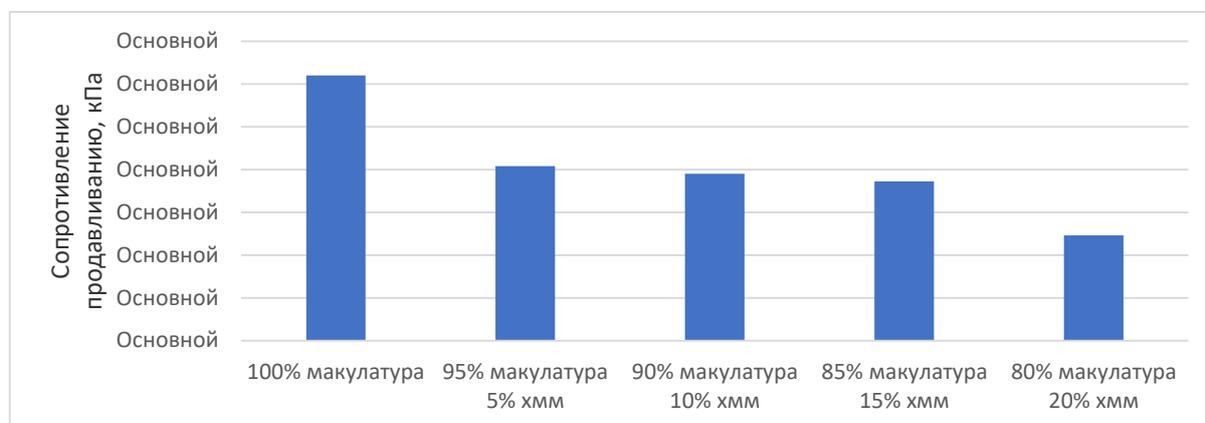


Рис. 7.13. Зависимость сопротивления продавливанию от композиции исследуемых образцов

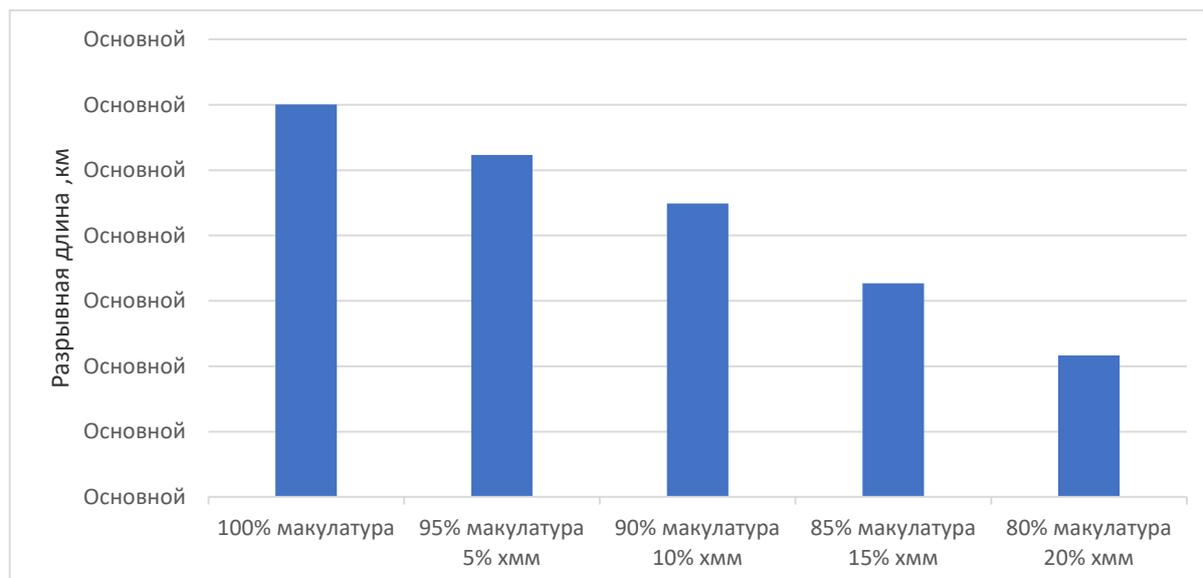


Рис. 7.14. Зависимость разрывной длины от композиции исследуемых образцов

Технические условия» марки Б-2, данные представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Характеристика бумаги для гофрирования

Наименование показателя	Нормы для марки бумаги для гофрирования Б-2 по ГОСТ Р 53206	Показатели полученных образцов состава (95 % МС-5Б+5 % ХММ из лузги)	Показатели полученных образцов состава (90 % МС-5Б+10 % ХММ из лузги)	Показатели полученных образцов состава (85 % МС5Б+15 % ХММ из лузги)
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	112 ± 6	112	12	112
Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа, не менее	195	204	195	186
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее	5,5	6,3	5,9	3,4

Из представленных данных видно, что химико-механическую массу из лузги подсолнечника можно добавлять в композицию бумаги для гофрирования в количестве до 10 %, при этом сохраняя физико-механические показатели в пределах, определенных ГОСТ Р 53206–2008 «Бумага для гофрирования». Полученный волокнистый полуфабрикат высокого выхода можно рекомендовать для производства гофрированного картона [216].

Таким образом, данные, полученные в ходе исследования, позволяют сделать вывод, что подсолнечная лузга может быть рассмотрена в качестве альтернативного сырья для производства волокнистых полуфабрикатов и использоваться в целлюлозно-бумажной промышленности. Химико-механическая масса, полученная щелочно-пероксидным способом, позволяет сохранять длину волокна и рекомендуется к использованию при производстве бумаги для гофрирования в количестве до 10 % без потери прочностных показателей. Органосольвентная целлюлоза из подсолнечной лузги обладает низкой длиной волокна, однако такие показатели, как изогнутость волокон и ширина,

свидельствуют о хороших бумагообразующих свойствах, что позволяет использовать ее в композиции бумаги для гофрирования до 50 % без потери прочностных показателей. Планируется продолжение исследований в области получения волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника другими способами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бочкова Т. А., Мамий С. А. Проблемы экологической безопасности России // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2017. № 125. С. 800–811. DOI 10.21515/1990-4665-125-054
2. Третьякова Е. М., Петрухин Я. В. Целлюлозно-бумажная промышленность: обеспечение безопасности и проблемы переработки отходов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2012. № 1 (19). С. 43–45.
3. Козбан П. Ф., Краснов А. А., Тихомиров С. Г. Проблема уничтожения борщевика Сосновского в водоохранных и природоохранных зонах // XXII Международный Биос-форум. СПб, 2017. С. 63–66.
4. Лунева Н. Н. Борщевик Сосновского в Российской Федерации // Защита и карантин растений. 2014. № 3. С. 12–18.
5. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР) : монография. СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.
6. Ткаченко К. Г., Краснов А. А. Борщевик Сосновского: экологическая проблема или сельскохозяйственная культура будущего? (Обзор) // Бюллетень Ботанического сада-института ДВО РАН. 2018. № 20. С. 1–22. DOI 10.17581/bbgi2002
7. Богданова В. Л., Николаев Р. В., Шмелева И. В. Инвазия экологически опасного растения борщевика Сосновского (*heracleum sosnowskyi manden*) на территории европейской части России // Региональная экология. 2011. № 1–2 (31). С. 43–52.
8. Виноградова Ю. К., Майоров С. Р., Хорун Л. В. Черная книга флоры Средней России: чужеродные виды растений в экосистемах средней России. М. : ГЕОС, 2009. 494 с.
9. Говоров Д. Н., Живых А. В, Шабельникова А. А. Борщевнику Сосновского говорим нет! // Защита и карантин растений. 2016. № 9. С. 11–12.
10. Волкова Е. Н. Борщевик Сосновского как сырье для переработки // Сборник международной научно-практической конференции «Развитие научного наследия великого ученого на современном этапе», посвященной 95-летию члена-корреспондента РАСХН, Заслуженного деятеля науки РСФСР и РД, профессора М. М. Джамбулатова (Махачкала, 17 марта 2021 года). Махачкала : Дагестанский государственный аграрный университет им. М. М. Джамбулатова, 2021. С. 498–503.

11. Патент № 2458148 С2 Российская Федерация, МПК С13В 50/00 (2011.01). Способ получения белого сахара из борщевика : № 2010138696/13 : заявл. 21.09.2010 : опубл. 10.08.2012 / Д. С. Стребков, С. С. Доржиев, Е. Г. Базарова, И. Б. Патеева. 4 с.

12. Доржиев С. С., Базарова Е. Г. Биоэтанол из зеленой массы борщевика Сосновского // Инновации в сельском хозяйстве. 2012. № 2 (2). С. 10–16.

13. Патент № 2458106 С2 Российская Федерация, МПК С10L 1/02(2006.01). Биоэтанол из борщевика как дикорастущего, так и культивируемого : № 2010138695/04 : заявл. 21.09.2010 : опубл. 10.08.2012 / Д. С. Стребков, С. С. Доржиев, Е. Г. Базарова, И. Б. Патеева. 7 с.

14. Игнатенков М. М. Экспериментальное исследование процесса получения этанола из борщевика // Colloquium-journal. 2018. № 13–7 (24). С. 38–40.

15. Борщевик Сосновского как сырье для получения пластиков / А. С. Ершова, А. В. Савиновских, А. В. Артемов, В. Г. Бурындин // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23, № 10. С. 34–37.

16. Использование побеговой части борщевика Сосновского для получения древесных пластиков без связующего / А. С. Ершова, А. В. Савиновских, А. В. Артемов [и др.] // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23, № 12. С. 52–55.

17. Полина И. Н., Миронов М. В., Белый В. А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование топливных гранул из биомассы *Heracleum Sosnowskyi Manden* // Химия и химическая технология. 2021. Т. 64 (4). С. 15–20.

18. Павлова А. В., Баранова Н. Д., Шурупов Е. А. Аннергия инвазионных растений на примере борщевика Сосновского // Естествознание: исследование и обучение. 2020. С. 246–254.

19. Ткаченко К. Г. Род *Heracleum* – перспективные эфирномасличные растения // Научный и инновационный потенциал развития производства, переработки и применения эфиромасличных и лекарственных растений. Симферополь, 2019. С. 88–92.

20. Купов И. С. Разработка метода выделения пектина и фуранокумаринов из борщевика Сосновского // Открытая городская научно-практическая конференция «Инженеры будущего». М., 2020. С. 309–311.

21. Киреева Н. Е., Шеховцова А. Ю., Кувардин Н. В. Методы подготовки к использованию борщевика Сосновского в лекарственно растительном сырье // Поколение будущего: взгляд молодых ученых-2020. Курск, 2020. С. 111–113.

22. Ламан Н. А., Копылова Н. А., Прохоров В. Н. Борщевик Сосновского (*Heracleum sosnowskyi* Manden) как перспективный источник биологически активных соединений // Клеточная биология и биотехнология растений. Минск, 2018. С. 41–42.

23. Изучение биохимического состава наземной части борщевика / Л. Л. Демина, М. А. Малкова, М. В. Зайцева, Е. А. Агафонова // Общество, наука, инновации (НПК – 2015). Киров, 2015. С. 105–106.

24. Биомасса борщевика Сосновского как сырье для получения 2D углеродных наноструктур / А. П. Возняковский, А. П. Карманов, А. Ю. Неверовская [и др.] // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 83–92. DOI 10.14258/jcprm.2020047739

25. Возняковский А. П., Неверовская А. Ю., Возняковский А. А. Биомасса борщевика как сырье для получения 2D наноуглеродов. Экологический аспект // Экологическая химия. 2020. Т. 29, № 4. С. 190–195.

26. Мусихин П. В., Сигаев А. И. Исследование физических свойств и химического состава борщевика сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // Современные наукоемкие технологии. 2006. № 3. С. 65–67.

27. Захаров А. Г., Воронова М. И., Суров О. В. Характеристика целлюлозы и нанокристаллической целлюлозы, полученных из лигно-целлюлозной массы борщевика Сосновского // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2020. № 1. С. 177–181. DOI 10.47367/2413-6514_2020_1_177

28. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения: монография / Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, Н. М. Журавлева [и др.] ; под ред. А. В. Вураско. Екатеринбург, 2020. 252 с.

29. Сацыперова И. Ф. Борщевики флоры СССР – новые кормовые растения : монография. СПб, 1984. 223 с.

30. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учебное пособие для вузов. М. : Экология, 1991. 320 с.

31. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник. 2-е изд. испр. СПб, 2021. 624 с.

32. Анатомические и структурно-морфологические характеристики борщевика Сосновского / А. В. Вураско, Д. И. Шестаков, А. Р. Минакова, В. П. Сиваков // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VI Международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В. И. Комарова

(Архангельск, 09–11 сентября 2021 г.). Архангельск : САФУ им. М. В. Ломоносова, 2021. С. 56–61.

33. Получение технической целлюлозы из борщевика окислительно-органо-сольвентным способом / А. В. Вураско, Д. И. Шестаков, Е. И. Симонова, А. Р. Минакова // Химия. Экология. Урбанистика. 2021. № 4. С. 129–133.

34. Вураско А. В., Агеев М. А., Сиваков В. П. Получение и свойства технической целлюлозы из борщевика окислительно-органо-сольвентным способом // Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 289–298. DOI 10.14258/jcprgm.20220110121

35. Закономерности образования растительного пластика на основе шелухи пшеницы без добавления связующих / А. В. Савиновских, В. Г. Бурындин, О. В. Стоянов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 13. С. 231–233.

36. Использование отходов лесопарковых зон для получения пластика без добавления связующих веществ / А. С. Ершова, А. В. Савиновских, А. В. Артемов, В. Г. Бурындин // Леса России и хозяйство в них. 2019. № 2 (69). С. 62–70.

37. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения / А. В. Вураско, Е. И. Симонова, И. Г. Первова, А. Р. Минакова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2018. № 2 (30). С. 21–32.

38. Мусихин П. В., Сигаев А. И. Исследование физических свойств и химического состава борщевика Сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // Современные наукоемкие технологии. 2006. № 3. С. 65–67.

39. Биоразлагаемые материалы на основе лигноуглеводосодержащего сырья / А. С. Ершова, А. И. Змеева, А. С. Шраер [и др.] // X Евразийский экономический форум молодежи «Eurasia Green» (Екатеринбург, 16–19 апреля 2019 г.). Екатеринбург, 2019. С. 3–7.

40. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / V. V. Glukhikh, V. G. Buryndin, A. V. Artyemov [et al.] // Foods and Raw Materials. 2020. Vol. 8. Iss.1. P. 149–154.

41. Глухих В. В. Прикладные научные исследования : учебник. Екатеринбург : УГЛТУ, 2016. 240 с.

42. Влияние сушки древесины на свойства древесных пластиков без добавления связующих / А. С. Ершова, А. В. Артемов, А. В. Сави-

новских, В. Г. Бурындин // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века : труды XV Международного евразийского симпозиума (Екатеринбург, 6–8 октября 2020 г.). Екатеринбург, 2020. С. 34–37.

43. Ершова А. С., Савиновских А. В., Артемов А. В. Исследование возможности использования борщевика Сосновского как сырья для получения растительных пластиков // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности (Санкт-Петербург, 09–10 апреля 2020 г.). СПб, 2020. С. 75–79.

44. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки / В. Н. Ермолин, М. А. Баяндин, С. Н. Казицин, А. В. Намятов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2019. № 5 (371). С. 148–157.

45. Скурыдин Ю. Г., Скурыдина Е. М. Физико-механические характеристики композиционных материалов, получаемых из древесины березы, гидролизованной в присутствии органических кислот // Системы. Методы. Технологии. 2020. № 1 (45). С. 113–120.

46. Получение изделий прессованием в закрытых пресс-формах из фенопластов без добавления связующих / В. Г. Дедюхин, В. Г. Бурындин, Н. М. Мухин, А. В. Артемов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2005. № 3. С. 90–94.

47. Савиновских А. В., Бурындин В. Г., Артемов А. В. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 3, Т. 15. С. 37–40.

48. Органо-неорганические гибридные композиты $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ / И. О. Шаповалова, А. В. Вураско, Л. А. Петров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 7, Т. 19. С. 17–20.

49. Савиновских А. В., Бурындин В. Г., Артемов А. В. Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2016. № 3, Т. 20. С. 55–59.

50. Водостойкость древесноволокнистых плит / Е. И. Карасев, И. Ю. Киселев, Е. Д. Мерсов, Г. В. Киселева. М. : ВНИПИЭИ леспром, 1986. 32 с.

51. Минин А. Н. Технология пьезотермопластиков. М. : Лесная промышленность, 1965. 296 с.

52. Антакова В. Н., Глумова В. А., Луговых Ю. М. Изучение изменений рН древесины при трансформации ее в ЛУДП // Технология древесных плит пластиков. 1978. № 5. С. 10–16.

53. Петри В. Н. Плитные материалы и изделия из древесины и других одресневевших остатков без добавления связующи. М. : Лесная промышленность, 1976. 360 с.

54. Перехожих Г. И. Изменение химического состава древесины осины в процессе получения прессованных материалов без связующих веществ // Технология древесных плит и пластиков. 1978. № 5. С. 17–22.

55. Базарнов Н. Г., Галочкин А. И., Крестьянников В. С. Влияние гидротермической обработки древесины на свойства древесных прессованных материалов // Химия растительного сырья. 1997. № 1. С. 11–16.

56. Базарнова Н. Г., Галочкин В. С., Крестьянников А. И. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке // Химия растительного сырья. 1997. № 1. С. 17–21.

57. Skurydin Y. G. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: Policy, Industry, Science and Education (Saint Petersburg, June, 2020). Saint Petersburg, 2020. P. 012074.

58. Тарнопольская В. В., Еременко О. Н., Демиденко Н. Ю. Гидродинамическая активация: метод предобработки растительного сырья биоконверсии // Хвойные бореальной зоны. 2021. № 3, Т. 39. С. 232–237.

59. Способ получения композиционного материала на основе отходов текстильной промышленности и арабиногалактана / Р. Г. Сафин, А. В. Сафина, К. В. Валеев, Р. Р. Фахрутдинов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. № 6 (396). С. 297–302.

60. Исследование физико-механических свойств пластиков без связующих на основе лиственницы / А. В. Артемов, В. Г. Бурындин, А. В. Савиновских [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. 2021. № 2. С. 77–85.

61. Першина Л. А. Исследование химических превращений лигнина и его использование // Известия Томского политехнического института. 1974. № 195. С. 87–99.

62. Шарыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М. : Наука, 1976. 368 с.

63. Исследование превращений содержащегося в растительном сырье лигнина как естественного связующего при получении пластика в закрытых пресс-формах / А. В. Артемов, В. Г. Бурындин, П. С. Кривоногов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. № 9. С. 8–15.

64. Получение древесных пластиков без связующего с использованием соцветий борщевика Сосновского / В. Г. Буриндин, А. В. Артемов, А. В. Савиновских [и др.] // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2021. № 1. С. 75–82.

65. Артемов А. В., Ершова А. С., Якимова А. Б. Пластики без связующих на основе фитомассы банановых листьев: свойства и биоразлагаемость // *Journal of Agriculture and Environment*. 2022. № 3 (23). С. 1–6.

66. Чалганов Д. К., Маркисанова А. А. Механические свойства термопластичных композитов на основе полиэтилена и древесно-растительных отходов // *Материалы XXIV научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева (Саранск, 19–21 мая 2021 г.)*. Саранск : Национальный исследовательский МГУ им. Н. П. Огарева, 2021. С. 106–111.

67. Буриндин Б. Г., Артемов А. В., Савиновских А. В. Изучение биоразлагаемости лигноуглеводных материалов // *Материалы конференции XII Международной научно-технической конференции (Екатеринбург, 21–22 мая 2019 г.)*. Екатеринбург : УГЛТУ, 2019. С. 467–470.

68. Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы : учебное пособие для вузов. М. : Экология, 1994. 2-е изд. 592 с.

69. Qi K. China Catches Up. *Pulp and Paper Int.*, 2004. № 46 (4). P. 45–48.

70. Yang W., Mu H., Huang Y. Treatment of black liquor from the papermaking industry by acidification and reuse // *Journal of Environmental Sciences*. 2003. Vol. 15, No. 5. P. 697–700.

71. Huang G., Zhang C., Fang Y. J. Cleaner Production of Wheat Straw, *Process Eng*, 2002. № 2 (6). P. 547–552.

72. Huang G., Shi J. X., Langrish T. A. $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ Pulping Mechanisms and Kinetics of Rice Straw. *Bioresource Technology*. 2007. № 98 (6). P. 1218–1223. DOI 10.1016/j.biortech.2006.05.002

73. Rainey T. J., Doherty W. O., Sharman S. A. A. Comparison between Bagasse and Water Efficient Alternatives using KOH/AQ Pulping. *Appita Journal*. 2014. № 67 (2). P. 128–132.

74. Влияние вида щелочи на характеристики целлюлозы из соломы пшеницы / А. В. Вураско, А. Л. Шерстобитов, М. А. Агеев, Н. Н. Алтыбаев // *Химия. Экология. Урбанистика*. 2021. Т. 4. С. 87–91.

75. Soil microbial activity, aggregation and nutrient responses to straw pulping liquor in corn cropping // C. Xiao, R. Stevens, M. Fauci // *Biology and Fertility of Soils*. 2007. No. 6, Vol. 43. P. 709–719.

76. Environmentally friendly pulping of rice straw to eliminate black liquor discharge / G. Huang, X. Liang, Z. Chen, C. Li // *TAPPI Journal*. 2010. P. 7–12. DOI 10.32964/TJ10.6.39

77. Environmentally friendly pulping process for rice straw to eliminate black liquor discharge / G. Huang, X. Liang, Z. Chen, C. Li // *TAPPI Journal*. 2011. P. 39–44.

78. Potassium hydroxide pulping of saccharum spontaneum (kash) / M. S. Jahan, T. Akter, J. Nayeem [et al.] // *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*. 2016. Vol. 6, № 1. P. 46–53. DOI 10.3329/bjsir.v53i1.35903

79. Soil microbial responses to potassium-based black liquor from straw pulping / C. Xiao, M. Fauci, D. F. Bezdicek [et al.] // *Soil Biology & Biochemistry and Soil Fertility & Plant Nutrition*. 2006. Vol. 70. P. 72–77.

80. Давляшин К. С., Пазухина Г. А. Делигнификация древесины сосны в условиях низкотемпературной варки в растворах гидроксидов натрия и калия // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2010. Вып. 191. С. 188–194.

81. Давляшин К. С., Пазухина Г. А. Комплексное использование древесины и соединений калия при получении целлюлозы щелочной калийной варки // *Всероссийская конференция «Химия и полная переработка биомассы леса»*. Репино, 2010. С. 28.

82. Huang G., Zhang C., Chen Z. Pulping of wheat straw with caustic potash-ammonia aqueous solutions and its kinetics // *Chinese J. Chem. Eng.* 2006. Vol. 14 (6). P. 729–733. DOI 10.1016/S1004-9541(07)60003-2

83. Kinetics comparison between delignification and silica removal during alkaline pulping of rice straw / S. Y. Park, K. Koda, Y. Matsumoto // *Kami Pa Gikyō Shi*. 1999. Vol. 53 (11). P. 1492–1499. DOI 10.2524/jtappij.53.1492

84. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ / Д. Г. Чухчин, А. В. Малков, И. В. Тышкунова // *Кристаллография*. 2016. № 3, Т. 61. С. 375–379.

85. Волошин Е. И., Аветисян А. Т. Руководство по удобрению капустных культур (ярового рапса, сурепицы, горчицы, редьки масличной) : метод. рекомендации. Красноярск : Краснояр. гос. аграр. ун-т, 2017. 28 с.

86. Adelagun R. O. A. Low-cost Rice Husk Ash and Silica for Chromium Ion Sorption from Aqueous System: Characterisation and Kinetics //

American Journal of BioScience. 2021. № 3, Vol. 9. P. 72–78. DOI 10.11648/j.ajbio.20210903.11

87. Голубев В. А., Пузырев Е. М., Мухоедов И. Разработка технологии производства аморфного диоксида кремния из рисовой лузги // Горение топлива: теория, эксперимент и приложения : матер. IX Всерос. конф. с междунар. участием. Новосибирск : Институт теплофизики СО РАН, 2015. 6 с.

88. Production of silicon dioxide from rice husks and its application / Zh. E. Sartova, S. Azat, Z. A. Mansurov, R. L. D. Whitby // Chemical Journal of Kazakhstan. 2017. № 59, Vol. 3. P. 49–65.

89. Оценка сорбционных свойств сорбента на основе диоксида кремния / Е. С. Шенцова, Л. И. Лыткина, И. А. Саранов, К. К. Полянский // Вестник ВГУИТ. 2019. № 1, Т. 81. С. 269–275.

90. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М. : Химия, 1972. 520 с.

91. Вураско А. В., Фролова (Симонова) Е. И., Стоянов О. В. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 1, Т. 17. С. 41–43.

92. Delmer D. P., Amor Y. Cellulose biosynthesis // The Plant Cell. 1995. Vol. 7. P. 987–1000.

93. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Ленинград : Институт высокомолекулярных соединений, 1976. 367 с.

94. Колосовская Е. А., Лоскутов С. Р., Чудинов Б. С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 212 с.

95. Масас Д. С. Разработка представлений о надмолекулярных перестройках целлюлозы в процессе ее взаимодействия с водой : дис. ... канд. техн. наук / Масас Дарья Сергеевна. Казань : ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет», 2016. 136 с.

96. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем (обзор) / А. В. Вураско, И. О. Шаповалова, Л. А. Петров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 11, Т. 18. С. 49–56.

97. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М. : Химия, 1976. 232 с.

98. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных : учебное пособие. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.

99. Murzubraimov B. M., Bekbolot G. B. The study of porous structure of amorphous silicon dioxide derived from rice husks // *Modern Science*. 2017. № 10. P. 8–11.

100. Вураско А. В., Дриккер Б. Н., Галимова А. Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2007. № 1. С. 16–19.

101. Вураско А. В., Минакова А. Р., Дриккер Б. Н. Кинетика окислительно-органосольвентной делигнификации недревесного растительного сырья // *Химия растительного сырья*. 2010. № 1. С. 35–40.

102. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из соломы риса / А. В. Вураско, Е. И. Симонова, А. Р. Минакова, Д. Д. Манойлович // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2018. Вып. 223. С. 228–248.

103. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазами / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, А. В. Желновач [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. № 3, Т. 17. С. 398–406.

104. Исследование особенностей иммобилизации гетарилформазанов на целлюлозосодержащие матрицы / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, П. А. Маслаков [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. № 6, Т. 16. С. 847–857.

105. Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будильников, Н. М. Чернавская. М. : ФГУП «ВТИИ», 2002. 265 с.

106. Шаповалова И. О., Вураско А. В., Агеев М. А. Каталитическая активность природного и синтезированного на технической целлюлозе диоксида кремния // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2021. Вып. 235. С. 238–255.

107. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk / I. O. Sharovalova, A. V. Vurasko, L. A. Petrov [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. № 5, Vol. 135. P. 45796. DOI 10.1002/app.45796.

108. Вураско А. В., Симонова Е. И., Минакова А. Р. Сорбционные материалы на основе технической целлюлозы из соломы и шелухи риса // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2019. № 226. С. 139–154. DOI 10.21266/2079-4304.2019.226.139-154

109. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents / M. G. Vieira, A. F. de Almeida Neto, M. G. Carlos da Silva [et al.] // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 29, № 3. P. 619–633.

110. Прогресс в химии формазанов / Под ред. проф. И. Н. Липунова и д-ра хим. наук Г. И. Сигейкина. М. : ООО Издательство «Научный мир», 2009. 296 с.

111. Твердофазные реактивные индикаторные системы с формазановыми группировками в экоанализе: монография / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, Т. А. Мельник [и др.]. Екатеринбург : УГЛТУ, 2016. 117 с.

112. Твердофазные реактивные индикаторные системы с формазановыми группировками в экоанализе / Т. И. Маслакова, И. Н. Липунов, И. Г. Первова, П. А. Маслаков // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2016. № 3, Т. 60. Вып. 1. С. 81–95.

113. Химия формазанов : монография / Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. И. Русинова. М. : Наука, 1992. 376 с.

114. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса / Л. А. Земнухова, Г. А. Федорищева, А. Г. Егоров, В. И. Сергиенко // Журнал прикладной химии. 2005. № 1, Т. 78. С. 324–328.

115. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса / Л. А. Земнухова, А. Е. Панасенко, Е. А. Цой [и др.] // Неорганические материалы. 2014. № 1, Т. 50. С. 82–89. DOI 10.7868/S 0002337X 14010205

116. Аким Э. Л. Биорефайнинг древесины // Химические волокна. 2016. № 3. С. 4–13.

117. Comparison of lactic acid isomers produced by fungal and bacterial strains / S. Mirdamadi [et al.] // Iranian Biomedical Journal. 2002. № 2–3, Vol. 6. P. 69–70.

118. Wang C. W., Lu Z., Tsao G. T. Lactic acid production by pellet-form *Rhizopus oryzae* in a submerged system // Applied biochemistry and biotechnology. 1995. Vol. 51/52. P. 57–71.

119. Kumar R., Shivakumar S. Production of L-Lactic acid from starch and food waste by amylolytic *Rhizopus oryzae* MTCC 8784 // International Journal of ChemTech Research. 2014. № 1, Vol. 6. P. 527–537.

120. Технология гидролизных производств / В. И. Шарков, С. А. Сапотницкий, О. А. Дмитриева, И. Ф. Туманов. М. : Лесная промышленность, 1973. 407 с.

121. Мухин В. А. Влияние сернистого ангидрида на ксилотрофные грибы // Биоразнообразие и биоресурсы Урала и сопредельных территорий : материалы II международной конференции. Оренбург, 2002. С. 196.

122. Influence of culture media, pH and temperature on growth and bacteriocin production of bacteriocinogenic lactic acid bacteria / E. Yang [et al.] // AMB Express. 2018. № 10, Vol. 8 (1). P. 1–14.

123. Orata F. Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis // *Advanced Gas Chromatography Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. 2012. P. 83–108.

124. Применение сульфитных щелоков в качестве питательной среды для культивирования продуцента молочной кислоты *Rhizopus oryzae* F-1030 / Л. А. Мингазова, Е. В. Крякунова, З. А. Канарская, А. В. Канарский // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2021. № 5. С. 163–173.

125. Биосинтез ксиланаз и целлюлаз грибами рода *Trichoderma* на послеспиртовой барде / Ю. А. Морозова, Е. В. Скворцов, Ф. К. Алимова, А. В. Канарский // *Вестник технологического университета*. 2012. № 19, Т. 15. С. 120–122.

126. Патент № 2639245С1 Российская Федерация, МПК G01N 33/00. Способ спектрофотометрического определения молочной кислоты : № 2016147376 : заявл. 02.12.2016 : опубл. 20.12.2017 / Л. Н. Борщевская, Т. Л. Гордеева, А. Н. Калинина, С. П. Синеокий ; заявитель ГОРЭЙ НИЦ «Курчатовский институт» – ГосНИИгенетика. 9 с.

127. Синтез молочной кислоты грибом *Rhizopus oryzae* F-1030 на питательных средах из сульфитных щелоков / Л. А. Мингазова, А. В. Канарский, Е. В. Крякунова, З. А. Канарская // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2020. № 2. С. 146–158.

128. Adney B., Baker J. Measurement of cellulase activities // *Laboratory analytical procedure*. 1996. 11 p.

129. Bailey M., Biely J., Poutanen K. Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity // *Journal Biotechnol.* 1992. № 3, Vol. 23. P. 257–270.

130. Селиванов А. С. Стабильность ферментных препаратов в условиях, моделирующих распылительную сушку // *Химия растительного сырья*. 2002. № 2. С. 121–127.

131. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства / Н. П. Григорьева, О. К. Нугманов, Д. С. Нусинович // *Вестник казанского технологического университета*. 2011. Вып. 3. С. 165–168.

132. Нугманов О. К., Григорьева Н. П., Лебедев Н. А. Способы и технология получения травяной целлюлозы // *Эфиры целлюлозы и крахмала. Опыт и особенности применения на предприятиях нефтегазового комплекса : матер. XIII Межд. науч. практ. конф.*, 2009. С. 79–83.

133. Вураско А. В., Симонова Е. И., Минакова А. Р. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из соломы риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 223. С. 228–248.

134. Вшивкова И. А., Пен Р. З., Каретникова Н. В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. Вып. 2. С. 37–41.

135. Akinlabi E. T., Kwame A.-Fenin, Damenortey R. A. Bamboo The Multipurpose Plant // Springer International Publishing AG, 2017. 268 p.

136. Methane production from steam-exploded bamboo / F. Kobayashi, H. Take, Ch. Asada, Y. Nakamura // J Biosci Bioeng. 2004. № 6, Vol. 97, P. 426–428.

137. О тропической древесине [Электронный ресурс]. URL: <https://terra-wood.ru/content/o-tropicheskoj-drevesine> (дата обращения: 01.05.2024).

138. Мир Бамбука. Бамбук для сада и дома [Электронный ресурс]. URL: <https://mirbambuka.com/mir-bambuka-bambuk-dlya-doma-i-sada.html> (дата обращения: 01.05.2024).

139. Bamboo as an emerging resource for worldwide pulping and papermaking / Z. Chen, H. Zhang, Z. He [et al.] // BioRes, 2019. № 14 (1). P. 3–5.

140. Mera F. A. T., Xu C. Plantation management and bamboo resource economics in China // Revista Ciencia Y Tecnología, 2014. № 7 (1). P. 1–12.

141. Портал Econet [Электронный ресурс]. URL: <https://econet.ru/> (дата обращения: 01.05.2024).

142. Preparation and characterization of aldehyde-functionalized cellulosic fibers through periodate oxidization of bamboo pulp / J. Wei, C. Du, H. Liu [et al.] // BioResources, 2016. № 11 (4). P. 8386–8395.

143. Nayak L., Siba P. Prospect of bamboo as a renewable textile fiber, historical overview, labeling, controversies and regulation // Fashion and Textiles. 2016. P. 5–8.

144. Suphat Kamthai, Pratuang Puthson. The Physical Properties, Fiber Morphology and Chemical Compositions of Sweet Bamboo (*Dendrocalamus asper* Backer) // Kasetsart J. (Nat. Sci.), 2005. № 39. P. 581–587.

145. Anatomical and Physical Properties of Cultivated Two- and Four-year-old *Bambusa vulgaris* / R. Wahab, M. Tamizi Mustapa, O. Sulaiman [et al.] // Sains Malaysiana, 2010. № 39 (4). P. 571–579.

146. Kabir M. F., Bhattacharjee D. K., Sattar M. A. Physical and mechanical properties of four bamboo species // Bangladesh Journal of Forest Science, 1991. P. 31–36.

147. Bamboogrove [Electronic resource]. URL: <https://www.bamboogrove.com/> (date of access: 01.05.2024).

148. Guadua Bamboo [Electronic resource]. URL: <https://www.guaduabamboo.com/> (date of access: 01.05.2024).

149. A fibreline designed for bamboo pulping, Stig Andtbacka, Kvaerner Pulping AB. [Electronic resource]. URL: <https://tappsa.co.za/> (date of access: 01.05.2024).

150. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Производство полуфабрикатов. СПб. : Изд-во ГЛТА, 2002. Ч. 1. 432 с.

151. Получение и свойства целлюлозы из бамбука / Х. М. Кхоа, А. А. Масленникова, Е. О. Окулова, Я. В. Казаков // Химия и химическая технология переработки растительного сырья : матер. и докл. Междун. научно-технич. конфер. посвящ. 100 летию со дня рождения профессора В. М. Резникова (Минск, 10–12 октября 2018 г.). Минск : БГТУ, 2018. С. 151–155.

152. Структурно-морфологические свойства целлюлозы из бамбука / Х. М. Кхоа, А. А. Масленникова, Е. О. Окулова, Я. В. Казаков // Матер. Междун. научн.-технич. конфер. молодых ученых, специалистов в области целлюлозно-бумажной промышленности, посвящ. памяти В. А. Чуйко (Санкт-Петербург, 12 ноября 2018 г.). СПб. : СПбГУПТД, 2018. Ч. 2. С. 63–68.

153. Кларк Дж. Технология целлюлозы (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее в бумагу, методы испытаний) / Пер. с англ. А. В. Оболенской, Г. А. Пазухиной. М. : Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.

154. Манахова Т. Н. Влияние структурно-морфологических свойств волокна на деформативность и прочность хвойной сульфатной небеленой целлюлозы : дис. ... канд. техн. наук / Татьяна Николаевна Манахова. Архангельск, 2014. 170 с.

155. Комаров В. И., Казаков Я. В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ, 2000. № 3 (12). С. 52–62.

156. Свид. № 2001610526 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов

(KOMPLEX) / Я. В. Казаков, В. И. Комаров ; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО АГТУ (RU). № 2001610250 ; заявл. 11.03.2001 ; опубл. 10.05.2001, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

157. Кхоа Х. М., Казаков Я. В., Окулова Е. О. Особенности изменения структурно-морфологических свойств целлюлозы из бамбука при размоле // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 2. С. 146–159. DOI 10.37482/0536-1036-2023-2-146-159

158. Лебедев И. В. Моделирование структуры и деформационных характеристик бумажного листа : дис. ... канд. техн. наук / Иван Владимирович Лебедев. Архангельск, 2017. 150 с.

159. Комаров В. И., Казаков Я. В. Связь фундаментальных свойств (по Кларку) неразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности // ИВУЗ. Лесн. журн. 1993. № 2–3. С. 112–116.

160. Кхоа Х. М., Казаков Я. В., Окулова Е. О. Формирование прочностных свойств целлюлозы из бамбука при размоле // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2023. Вып. 242. С. 242–257.

161. Кхоа Х. М. Сравнительная характеристика бумагообразующих свойств целлюлозы из бамбука *Bambusa blumeana* и древесины лиственных пород Вьетнама : дисс. ... канд. техн. наук / Хоанг Минь Кхоа. Архангельск, 2023. 175 с.

162. Патент № 1043216 Российская Федерация, МПК D21D 3/00, D21H 3/58. Способ получения бумаги : № 1043216 : заявл. 29.01.1982 : опубл. 23.09.1983 / Д. М. Фляте, Г. И. Чижов, О. В. Зайцева. 3 с.

163. Патент № 2585785 Российская Федерация, МПК C09C 1/02(2006.01), C09C 3/06(2006.01), C09C 3/10(2006.01), C08K 3/26(2006.01), D21H 17/69(2006.01), D21H 19/38(2006.01), A01N 59/06(2006.01), C01F 11/18(2006.01). Обработка материалов, содержащих карбонат кальция, для повышения количества наполнителя в бумаге : № 2585785 : заявл. 02.05.2013 : опубл. 10.06.2016 / Д. Гантенбайн, Й. Шелькопф, К. Гейн. 38 с.

164. Лоренсу А. Ф., Гамелас Я. Ф., Феррейра П. Дж. Увеличение содержания наполнителя в производстве бумаги за счет использования наполнителя РСС с кремнеземным покрытием // Nord Pulp Paper Res J. № 29 (2). 2014. С. 240–245.

165. Пенкин А. А. Влияние мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом, на печатные свойства бумаги // Труды

Белорусского государственного технологического университета. Серия IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2008. С. 305–310.

166. Пенкин А. А. Применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом // Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2009. С. 290–293.

167. Патент № 2538582 Российская Федерация, МПК D21H 17/67(2006.01). Способ производства бумаги и композиции бумаги : № 2538582 : заявл. 29.04.2010 : опубл. 10.01.2015 / Я. Лайне, М. Эстерберг, Д. Микель. 19 с.

168. Патент № 201700517 Российская Федерация, МПК C12N 1/20. Штамм *Comagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* CALU-1629, синтезирующий наноцеллюлозу : № 201700517 : заявл. 23.11.2017 : опубл. 29.06.2018 / А. А. Ткаченко, М. П. Райко, А. В. Мигунова. 22 с.

169. Патент № 2801887 Российская Федерация, МПК D21H17/67(2006-01-01), D21H17/69(2006-01-01). Способ получения бумаги : № 2801887 : заявл. 11.07.2022 : опубл. 17.08.2023 / Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина, А. К. Хрипунов, А. В. Мигунова. 3 с.

170. Патент № 2100508 Российская Федерация, МПК D21H 27/00(2006.01), D21B 1/00(2006.01), D21F 11/00(2006.01), D21H 27/10(2006.01). Способ аэродинамического изготовления картона, писчей или печатной бумаги : № 2100508 : заявл. 08.12.1994 : опубл. 27.12.1997 / О. А. Терентьев, В. М. Дробосюк. 10 с.

171. Air Dinamic Forming as an Alternative to Commercial Papermarking Concepts / A. Kononov, N. Paulapuro, V. Drobosyuk [et al.] // *Industria della Carta*. 2002. № 40 (8). P. 37–48.

172. Дробосюк В. М. Технология бумаги аэродинамическим способом. СПб. : СПбГТУРП, 2011. С. 56.

173. Патент № 2159304 Российская Федерация, МПК D21F, 9/00(2006.01), D21F 11/00(2006.01), D21F 11/14(2006.01), D21H 27/00(2006.01). Аэродинамический способ изготовления санитарно-гигиенической бумаги : № 2159304 : заявл. 15.12.1998 : опубл. 20.11.2000 / В. М. Дробосюк. 9 с.

174. Патент № 2426828 Российская Федерация, МПК D21F 11/00(2006.01), D21H 17/69(2006.01), D21H 17/25(2006.01), D21H 17/28(2006.01), D21H 21/10(2006.01), D21H 21/14(2006.01), D21H 21/20(2006.01), D21H 23/02(2006.01), D21H 27/00(2006.01). Способ введения наполнителя в бумагу : № 2426828 : заявл. 05.06.2010 : опубл. 20.08.2011 / Г. К. Малиновская, В. М. Дробосюк, Л. В. Литвинова. 6 с.

175. Дробосюк В. М., Малиновская Г. К., Литвинова Л. В. Аэродинамическое формование бумаги санитарно-гигиенического назначения // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2015. № 1. С. 126–132.
176. Литвинова Л. В., Малиновская Г. К. Использование древесной массы в композиции бумаги аэродинамического формования // Вестник Санкт-Петербургского университета технологии и дизайна. СПб., 2018. Серия 1. № 2. С. 103–105.
177. Малиновская Г. К., Литвинова Л. В. Способ мелования при аэродинамическом формовании бумаги // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 297–304.
178. Технология целлюлозно-бумажного производства. Т. 2. Производство бумаги и картона. СПб. : Политехника. 2005. Ч. 1. С. 423.
179. Резник А. С. Повышение термостабильности компонентов высоковольтной бумажно-пропитанной изоляции путем структурной модификации целлюлозной бумаги : дисс. ... канд. техн. наук / Александр Сергеевич Резник. СПб., 2017. С. 212 .
180. Патент № 2415221 Российская Федерация, МПК D21H 27/12(2006.01), D21H 17/25(2006.01), C12S 3/08(2006.01). Способ получения электроизоляционной бумаги : № 2415221 : заявл. 05.07.2010 : опубл. 27.03.2011 / Н. М. Журавлева, Б. И. Сажин, Е. Г. Смирнова, А. К. Хрипунов, А. А. Ткаченко. 6 с.
181. Properties of Bacterial Cellulose and its Influence on the Physical Properties of Paper / W. Gao, K. Chen, R. Yang [et al.] // BioResources. 2011. № 6. P. 144–153.
182. Basta A. N., El-Saied H. Perfomance of improved bacterial cellulose application in production of functional paper // Journal of Applied Microbiology. 2009. V. 107. P. 2098–2107.
183. The research of adding bacterial cellulose to improve the strength of long-fiber paper / J. Yang, C. Zhao, Y. Jiang, W. Han // 4th International Conference on Machinery. Materialsand Computing Technology. 2016. P. 391–394.
184. Смирнова Е. Г. Повышение устойчивости бумаги к старению формированием ее композиционного состава : дисс. ... д-ра техн. наук / Екатерина Григорьевна Смирнова. СПб., 2014. 311 с.
185. Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation / L. Völkel, K. Ahn, U. Hähner [et al.] // Heritege Science. 2017. № 5. P. 23.
186. Surma-Slusarska B., Presler S., Danielewicz D. Characteristics of Bacterial Cellulose Obtained from Acetobacter Culture for Application in

Papermaking // FIBES & TEXTILES in Eastern Europe, 2008. Vol. 16, № 4 (69). P. 108–111.

187. Fermentative Production of Microbial Cellulose / P. R. Chawla, I. B. Bajaj, S. A. Survase, R. S. Singhal // Food Technology. Biotechnology. 2009. V. 47, № 2. P. 107–124.

188. Смирнова Е. Г., Лоцманова Е. М. Применение бактериальной целлюлозы в композиции бумажной массы для механизированной реставрации старинных документов // Вестник Санкт-Петербургского университета технологии и дизайна. СПб. 2019. № 2. С. 83–87.

189. Патент № 2755301 Российская Федерация, МПК D21H 17/21(2006.01). Способ получения бумаги аэродинамического формования : № 2755301 : заявл. 14.07.2020 : опубл. 15.09.2021 / Е. Г. Смирнова, Г. К. Малиновская, А. К. Хрипунов, А. В. Мигунова. 10 с.

190. Патент № 2472891 Российская Федерация, МПК D21H, 17/25(2006.01), D21H 25/18(2006.01). Способ восстановления недостающих частей листов бумаги : № 2472891 : заявл. 15.06.2011 : опубл. 20.01.2013 / Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, А. К. Хрипунов, А. А. Ткаченко. 5 с.

191. Лоцманова Е. М. Инструкция по механизированному восполнению утрат листов документов бумажной массой // Лабораторные методики и технологические инструкции в консервации документов. СПб. : РНБ, 2016. С. 152–160.

192. Модификация бумаги при аэродинамическом формировании / Г. К. Малиновская, Е. Г. Смирнова, А. К. Хрипунов, Н. Н. Сапрыкина // Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 367–376.

193. Восполнение недостающих частей листов документов методом аэродинамического формирования / С. А. Добрусина, Н. И. Подгорная, Е. С. Чернина [и др.] // Сборник научных трудов «Теория и практика сохранения памятников культуры». СПб. : РНБ, 1996. Вып. 18. С. 87–95.

194. Новый метод восполнения утраченных частей документов – возможности и перспективы / Г. К. Малиновская, Л. В. Литвинова, С. А. Добрусина, Н. И. Подгорная // Миллеровские чтения – 2018: Приемственность и традиции в сохранении и изучении документального академического наследия. СПб., 2018. С. 724–729.

195. Малиновская Г. К., Литвинова Л. В. Развитие аэродинамического способа реставрации бумажной основы документов // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. 2019. № 1. С. 82–86.

196. Filling in missing parts of documents by the method of air dynamic forming / S. A. Dobrusina, N. I. Podgornaya, G. K. Malinovskaya, L. V. Litvinova // *Conservatien Update – Publication of the ERC*. 2019. № 2. P. 25–31.

197. Реставрация документов методом аэродинамического формования / В. М. Дробосюк, Л. В. Литвинова, Г. К. Малиновская, С. А. Добрусина // *Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства : Межвузовский сборник научных трудов*. СПб., 2007. С. 18–21.

198. Восполнение недостающих частей листа методом аэродинамического формования – технология, исследования, возможности практического применения / С. А. Добрусина, Н. И. Подгорная, Г. К. Малиновская, Л. В. Литвинова // *Петербургская библиотечная школа*. 2019. № 2 (67). С. 70–77.

199. Malinovskaya G. K., Derkacheva O. Yu. Studying the Influrnce of Additives on Binding Cellulose Fibers by IR Spectroscopy // *Glass. Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 45, № 6. P. 547–551.

200. Патент № 2780610 Российская Федерация, МПК D21H 25/18 (2006.01). Способ реставрации документов аэродинамическим формованием : № 2780610 : заявл. 19.10.2021 : опубл. 28.09.2022 / Г. К. Малиновская, Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина, А. К. Хрипунов, А. В. Мигунова. 10 с.

201. Использование бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге / Г. К. Малиновская, Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина, Е. М. Лоцманова // *Известия Санкт-Петербургской Лесотехнической академии*, 2023. Вып. 242. С. 268–279.

202. Абакумов И. Б., тенденции развития маслосемян в мире и в России // *Экономика сельского хозяйства в России*. 2012. № 6. С. 85–92

203. Безотходная переработка подсолнечного шрота / А. Г. Кощаев, Г. А. Плутахин, Г. В. Фисенко, А. И. Петренко // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2008. № 3. С. 66–68.

204. Патент № 2014216С1 Российская Федерация, МПК В27N 1/02(2006.01), С08L 9/08(2006.01), С08L 61/24(2006.01), С08L 97/02(2006.01). Способ изготовления плит из подсолнечной лузги : № 5013331/05 : заявл. 17.10.1991 : опубл. 15.06.1994 / С. С. Глазков, Л. К. Семенова, Г. А. Воскерчян. 5 с.

205. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лузги // М. В. Ефанов, Д. В. Дудкин, А. И. Галочкин, П. Р. Шотт // *Химия растительного сырья*. 2002. № 2. С. 47–51.

206. Теоретико-методологические аспекты технико-экономической оценки производства биогаза из отходов сельского хозяйства / А. Г. Аниева, С. М. Масленникова, М. Г. Курбанова, З. В. Гаазе // Аграрный вестник Урала. 2013. № 8 (114). 115 с.

207. Фоменко, И. А. Микробный синтез целлюлолитических ферментов / И. А. Фоменко // Сборник научных статей 8-й Международной научной конференции «Инновационные технологии, экономика и менеджмент в промышленности». Волгоград : ООО «Конверт», 2021. 184 с.

208. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья / А. В. Вураско, Е. И. Симонова, А. Р. Минакова, В. П. Сиваков // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 269–276.

209. Насонов Б. А., Анатомическое строение маличных семян, М. ; Л. : Пищепромиздат, 1940. Вып. 1. 94 с.

210. Елисеев С. Л., Ренёв Е. А. Растениеводство : учебное пособие. В 3 ч. Ч. 2. Технические культуры и картофель / Под ред. С. Л. Елисеева. Пермь : ИПЦ «Прокрость», 2014. 109 с.

211. Попов А. С., Симонова Е. И. Получение технической целлюлозы из лузги подсолнечника окислительно-органосольвентным способом // Сборник всероссийской конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 6–7 апреля 2023 г.). СПб. : СПбГУПТД, 2023. С. 114–117.

212. Иванов Ю. С., Никандров А. Б., Кузнецов А. Г. Производство сульфатной целлюлозы : учебное пособие. СПб. : ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. Ч. 1. 77 с.

213. Коваленко Е. А., Черноус А. С., Кейзер П. М. Исследование влияния волокнистого полуфабриката высокого выхода из лузги подсолнечника на прочностные характеристики картона // Сборник всероссийской конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт Петербург, 6–7 апреля 2023 г.). СПб. : СПбГУПТД, 2023. С. 83–86.

214. Казаков Я. В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 269–275.

215. Безотходная переработка подсолнечного шрота / А. Г. Коцаев, Г. А. Плутахин, Г. В. Фисенко, А. И. Петренко // Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 3. С. 66–68.

216. Кейзер П. М., Симонова Е. И. Влияние способа получения волокнистых полуфабрикатов из лузги подсолнечника на прочностные свойства бумаги // Материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В. И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (Архангельск, 14–16 сентября 2023 г.). Архангельск, 2023. С. 238–242.

Научное издание

Под редакцией доктора технических наук,
профессора Алеси Валерьевны Вураско

**МАТЕРИАЛЫ
ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ ВОЛОКОН
И СОПУТСТВУЮЩИЕ ПРОДУКТЫ:
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ,
СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

ISBN 978-5-94984-910-1



Редактор В. Д. Билык
Оператор компьютерной верстки О. А. Казанцева

Подписано в печать 28.05.2024. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 10,76. Усл. печ. л. 11,39.

Тираж 500 экз. (1-й завод 20 экз.).

Заказ № 7882

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет».
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.
Редакционно-издательский отдел. Тел.: 8 (343) 221-21-44.

Типография ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР УПИ».
620062, РФ, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2.
Тел.: 8 (343) 362-91-16.