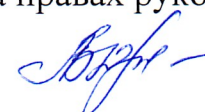


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»

На правах рукописи



Юртаева Лариса Владимировна

**ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ В
ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИТОВ**

4.3.4 - Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
академик РАО, д-р техн. наук, профессор
Алашкевич Юрий Давыдович

Красноярск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	18
1.1 Строение клеточной стенки растительных полимеров.....	18
1.2 Современное состояние технологии получения МКЦ из растительных полимеров.....	27
1.2.1 Получение МКЦ из древесины хвойных и лиственных пород	28
1.2.2 Получение МКЦ из однолетних растений	34
1.3 Гидрогели на основе МКЦ, полученной из растительных полимеров.....	39
1.4 Роль процесса размола волокнистых полуфабрикатов в получении МКЦ.....	51
1.4.1 Процесс размола в ножевых размалывающих машинах	53
1.4.2 Факторы, влияющие на качество МКЦ при безножевом способе размола	55
Выводы к первой главе	58
ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ	62
Выводы ко второй главе	75
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	77
3.1 Планирование эксперимента.....	77
3.2 Методики проведения эксперимента	80
3.2.1 Характеристика используемого сырья и основные методы исследования.....	80
3.2.2 Варка и отбелка растительных полимеров	84
3.2.3 Гидролиз беленой целлюлозы, полученной из разного вида	

сырья	91
3.2.4 Приготовление раствора из МКЦ в системе ДМАА/LiCl	97
3.2.5 Получение вулканизируемой резиновой смеси	100
3.2.6 Изготовление бумажных отливок	106
3.2.7 Определение структурно-морфологических свойств	
целлюлозы	108
3.3 Предгидролизный размол волокнистой массы как технологический этап при получении МКЦ	111
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	118
4.1 Микрористаллическая целлюлоза из новых видов сырья	118
4.2 Влияние предгидролизного размола волокнистой массы в процессе получения МКЦ.....	124
4.2.1 Влияние вида сырья на продолжительность размола волокнистой массы.....	126
4.2.2 Изучение воздействия технологии размола на формирование качественных показателей целлюлозы	128
4.2.3 Влияние способа размола на структурно-морфологические свойства беленой целлюлозы	134
4.3 Показатели качества микрористаллической целлюлозы.....	145
4.4 Определение оптимального режима процесса гидролиза беленой целлюлозы при использовании предгидролизного размола волокнистой массы	163
4.5 Разработка технологии получения МКЦ.....	170
4.6 Использование МКЦ в производстве композитов	172
4.6.1 Физико-механические характеристики вулканизируемых резиновых смесей	172
4.6.2 Получение гидрогелей из МКЦ.....	175
4.6.3 Физико-механические характеристики бумажных изделий..	184

Выводы к четвертой главе	189
ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАЗРАБОТОК	194
Выводы к пятой главе	207
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	209
СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	211
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	212
ПРИЛОЖЕНИЕ А	259
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	265
ПРИЛОЖЕНИЕ В	266
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	284
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	302
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	303
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	309

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Растущий спрос на натуральные ингредиенты вместе с потребностью в экономически эффективных решениях заставил многих производителей перейти от синтетических ингредиентов к натуральным. Это связано с ужесточением экологических норм, стимулирующих рынок и побуждающих производителей использовать более безопасные, экологичные виды сырья, в частности микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). И создает благоприятные предпосылки для расширения производственных возможностей предприятий, специализирующихся на выпуске МКЦ, в различных секторах промышленности и здравоохранения. Россия не является крупным производителем МКЦ, большая часть продукции импортируется.

Актуальность получения МКЦ на территории Российской Федерации обусловлена необходимостью импортозамещения и потребностью в развитии отечественного производства. По результатам исследований агентства Discovery Research Group объем мирового рынка МКЦ составлял 41,3 млрд руб. в 2022 г. и, ожидается, что достигнет 170,4 млрд руб. в 2033 г., а среднегодовой темп роста выручки в течение прогнозируемого периода составит 6 % [1, 2].

По материалам баз данных статистики ООН (United Nations Statistics Division: Commodity Trade Statistics, Industrial Commodity Statistics, Food and Agriculture Organization) в стоимостном выражении крупнейшим игроком на рынке МКЦ в России стала компания HUZHOU CITY LINGHU XINWANG CHEMICAL CO.LTD. Стоимостной объем импорта МКЦ в Россию составил 1,3 млрд руб. [3].

Развитие отечественного производства МКЦ сдерживается двумя проблемами. Первая связана с недостаточной экономической эффективностью, что обусловлено использованием дорогостоящих видов сырья (целлюлозы из деловой древесины или хлопка) и повышенным удельным расходом химических реагентов. Вторая заключается в низком качестве выпускаемой МКЦ,

вызванном применением сырья, не полностью отвечающего требованиям к содержанию α -целлюлозы, молекулярной однородности и реакционной способности.

При мониторинге рыночных ситуаций выявлен пример неудачной производственной реализации на Федеральном государственном унитарном предприятии «Производственное объединение «Прогресс»» (г. Кемерово), где осуществлялась попытка производства МКЦ из беленой хвойной целлюлозы с содержанием α -целлюлозы 87 %. Нарушение технологии производства было обусловлено несоответствием уровня химической чистоты исходного сырья нормативам ГОСТ 32770-14 («Добавки пищевые. Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения»), регламентирующим качество сырья для производства порошковой целлюлозы - Е460 (ii) и МКЦ – Е460 (i) [4]. В результате предприятие прекратило работу из-за отсутствия потребительского спроса на выпускаемую продукцию.

Простота функционализации, биосовместимость и биоразлагаемость позволяют использовать этот полимер в различных отраслях промышленности.

В период с 2025 г. по 2035 г. ожидается увеличение спроса на МКЦ в среднем на 6,5 % в фармацевтической, пищевой, косметической, химической, целлюлозно-бумажной промышленности. Почти 60,9 % от общего объема ввозимой МКЦ в России в натуральном выражении используется для производства различных лекарственных средств (ежегодно производится более 20 млрд. таблеток и капсул, в 75 % из них используется МКЦ как наполнитель и связующее), делая таблетки более прочными, гладкими, стабильными, однородными [3].

В пищевой промышленности МКЦ (Е460i) используется как заменитель жира в низкокалорийных продуктах, стабилизатор в сухих смесях, напитках, выпечке, носитель витаминов и биологически активных добавок к пище. Основными производителями в России выступают компании, выпускающие функциональные и диетические продукты (например, «ФрутоНяня», «Русский

продукт», «Савушкин продукт»). Объем потребления МКЦ в пищевой промышленности за 2024 г. составил 1 500 т.

В парфюмерной и косметической промышленности МКЦ используется как неионогенный поверхностно-активный реагент, который уменьшает и устраняет липкость, клейкость, волокнистость субстанций, например, в композициях с включением органических смол или полимеров, проявляя синергетическое действие с органическими загустителями.

В химической промышленности МКЦ используют:

– как сырье для дальнейшей переработки и получения нанокристаллической целлюлозы, нанокомпозитов, эфиров, сополимеров, а также в качестве добавки, предотвращающей комкование и слеживание сыпучих материалов и реактивов;

– в виде стабилизатора и эмульгатора в производстве красок и эмульсий на водной основе;

– для изготовления фильтровальных материалов, синтетической кожи, средств биологической защиты растений, сварочных электродов, сорбентов, загустителей.

В военно-промышленном комплексе наноцеллюлозу используют в легкой броне и бронированных стеклах.

Включение МКЦ в разработку и создание новых поколений материалов и устройств приводит к появлению эффективных и универсальных технологий создания простых, экономичных оптических/электрических аналитических устройств (датчиков), предназначенных для здравоохранения, клинической и медицинской диагностики, мониторинга окружающей среды, контроля качества пищевых продуктов, криминалистического анализа, физического и механического зондирования, маркировки и создания биоизображений [5-7].

Таким образом, организация отечественного производства облагороженной технической целлюлозы и МКЦ позволит снизить импортозависимость, повысить конкурентоспособность российской продукции, развить новые направления перерабатывающей промышленности и обеспечить устойчивое развитие целлюлозно-бумажной отрасли.

Получение МКЦ в целлюлозно-бумажной промышленности на основе биоповрежденной древесины (хвойной и лиственной) и недревесных источников сырья (однолетних растений и сельскохозяйственных отходов растительного происхождения) позволит снизить зависимость от дорогостоящих видов сырья и дополнительно откроют потенциальные возможности для роста рынка МКЦ в ближайшие годы.

Изложенные в диссертации результаты исследований получены в ходе выполнения работ по проекту «Разработка технологии производства микрокристаллической целлюлозы из сельскохозяйственных отходов» в рамках государственной программы поддержки развития российских высших учебных заведений «Приоритет 2030» №075-15-2025-067.

Степень научной разработанности темы. Теоретические основы способов получения МКЦ были сформулированы и развиты в многочисленных работах зарубежных и отечественных ученых: Батиста О. А., Филиппа Б., Штеге Х.-Х., Иоеловича М. Я., Азубуйке С. П., Охамафе А. О., Алашкевича Ю. Д, Пена Р. З., Кузнецова Б. Н., Кряжева А. М., Хакимовой Ф. К., Ковернинского И. Н., Уваровой Д. Ю., Махотиной Л. Г., Прусского А. И., Аутлова С. А., Ахметшина И. Р., Момзяковой К. С., Сизова А. И., Щербаковой Т. П., Котельниковой Н. Е., Пименова С. Д., Сарымсакова А. А., Торлопова М. А., Ахмедова М. А. и многих других. Несмотря на значительное количество имеющихся к настоящему времени работ по способам производства МКЦ [8], наиболее распространенным методом остается кислотный гидролиз, позволяющий получать целевой продукт с высокими показателями степени кристалличности и предельной степени полимеризации. Суть кислотного гидролиза заключается в воздействии водных растворов преимущественно минеральных кислот (серной H_2SO_4 , соляной HCl , азотной HNO_3 и их смесей) при температуре 80–120 °С на целлюлозное сырье. При деструкции целлюлозы происходит разрыв глюкозидных связей в цепных макромолекулах целлюлозы, понижается степень полимеризации, разрушается волокнистая структура и образуется порошок. Практика изготовления МКЦ из растительных полимеров

показывает, что в промышленных масштабах процесс получения целевого продукта высокого качества заключается в использовании дорогих видов сырья (целлюлозы, полученной из деловой древесины или хлопка) и характеризуется высоким удельным расходом химических реагентов, что снижает его экономичность.

При производстве МКЦ из однолетних растений возникают трудности с проникновением кислоты в растительные клетки, что приводит к снижению качества готового продукта. У многих растительных полимеров из-за их капиллярно-пористой структуры замедляется тепломассообменный процесс во время химической обработки. В результате разрыв связей в макромолекулах целлюлозы в объеме клеточной стенки волокон может приводить к неравномерному разрушению волокнистой структуры.

Поэтому в современных условиях приоритетным направлением развития промышленности становится создание инновационных технологий производства МКЦ. Ключевой целью которых служит разработка эффективных производственных процессов, основанных на использовании быстро возобновляемых растительных ресурсов и обеспечивающих снижение экологической нагрузки; появление на рынке необходимых сортов товарной облагороженной технической целлюлозы в качестве сырья для получения МКЦ с содержанием α -целлюлозы 92 % и 97 % (требования ГОСТ 32770-2014 «Добавки пищевые. Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения») [9].

Для решения указанных проблем в диссертационной работе предложен технологический подход к получению МКЦ, включающий стадию предгидролизного размола волокнистых материалов с использованием различного типа размалывающих установок. Данный подход обеспечивает деструкцию первичной структуры растительного сырья и увеличение активной поверхности целлюлозных волокон, что способствует более глубокому и равномерному проникновению гидролизующего агента (кислоты) внутрь волокна. При этом в литературе отсутствуют корреляционные зависимости между условиями предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде (степенью помола,

типом размалывающего оборудования) и кинетическими параметрами гидролиза (константами скорости, энергией активации) при получении МКЦ из целлюлозы биоповреждённой древесины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли. Установление этих зависимостей позволит оптимизировать процесс, снизить жёсткость условий последующего гидролиза (температуры, концентрации кислоты, продолжительности процесса) при сохранении качества целевого продукта.

Объект исследований – получение МКЦ в целлюлозно-бумажном производстве.

Предмет исследований – характеристики МКЦ, полученной из целлюлозы биоповрежденной древесины хвойных и лиственных пород и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли с предгидролизным размолом в водной среде.

Цель работы – разработать научные основы получения МКЦ с заданными качественными и количественными параметрами из растительных полимеров и применить МКЦ при производстве композитов.

Для решения поставленной цели в диссертационной работе предлагается решение следующих задач:

- изучить целесообразность использования биоповрежденной древесины хвойных и лиственных пород, а также одревесневшей части стебля (костры) технической конопли, как альтернативу деловой древесине при получении МКЦ;
- разработать технологию получения МКЦ с предварительным размолом волокнистых полуфабрикатов в водной среде;
- установить кинетические закономерности протекания реакции гидролиза целлюлозных материалов;
- исследовать влияние способов гидромеханической обработки (предгидролизного размола) волокнистой массы на показатели качества МКЦ, полученной из разных видов сырья;
- разработать технологические режимы процесса гидролиза в зависимости от степени помола, обеспечивающие снижение экономических затрат на

химическую обработку; выявить корреляционную зависимость «концентрация кислоты – продолжительность гидролиза – температура процесса – степень помола образца на степени полимеризации и кристалличности»;

– разработать способ получения гидрогеля из МКЦ с разной степенью помола исходного сырья; исследовать влияние степени помола образцов на физико-химические свойства гидрогелей, полученных из МКЦ различного природного происхождения;

– разработать технологические решения по получению композиционных материалов с использованием МКЦ (вулканизируемых резиновых смесей) и гидрогеля МКЦ (бумажных отливок); изучить влияние гидрогеля в виде наполнителя на физико-механические характеристики бумажных отливок;

– провести расчет экономической эффективности технологии получения МКЦ с включением предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде из альтернативных деловой древесине источников сырья (биоповрежденной древесины (ель, осина) и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли).

Научная новизна работы:

– впервые установлена корреляция между условиями проведения предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде и кинетическими параметрами гидролиза для получения МКЦ из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли и биоповрежденной древесины;

– впервые получены данные о морфологических свойствах целлюлозы из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли, прошедшей предгидролизный размол в водной среде на разных типах размалывающего оборудования;

– разработана математическая модель, описывающая зависимость ключевых характеристик МКЦ – степени полимеризации и степени кристалличности от технологических параметров гидролиза, включая степень помола;

– впервые определены показатели набухающей способности резиновых композитов при введении МКЦ с разной степенью помола исходного сырья;

– впервые установлено влияние предгидролизного размола и его условий на растворимость МКЦ в системе ДМАА/LiCl (диметилацетамид – хлорид лития) и показатели качества гидрогеля различного природного происхождения;

– впервые из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли получены бумажные отливки с добавлением гидрогеля МКЦ, что обеспечивает существенное улучшение их физико-механических характеристик, включая прочность на разрыв и сопротивление продавливанию.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в обосновании целесообразности применения стадии размола волокнистой массы в водной среде перед кислотным гидролизом целлюлозных материалов соляной кислотой, что обеспечивает более глубокое и равномерное проникновение кислоты в структуру волокна, интенсифицирует процесс гидролиза и повышает экономическую эффективность производства МКЦ.

Практическая значимость работы:

– разработан и запатентован новый способ получения МКЦ из целлюлозы биоповрежденной древесины и однолетних растений с применением предгидролизного размола в водной среде;

– установлены технологические режимы получения МКЦ с предгидролизным размолотом целлюлозы в водной среде;

– усовершенствована и запатентована технология получения гидрогеля различного природного происхождения: снижена скорость растворения МКЦ в системе ДМАА/LiCl;

– получены бумажные отливки из целлюлозы биоповрежденной древесины и однолетних растений с механическими прочностными свойствами близкими к значениям, установленными ГОСТ 11208-82, ГОСТ 8828-89, ГОСТ 8273-75;

– расширен диапазон практического применения МКЦ в химической промышленности (в качестве наполнителя);

– представлены математические модели, описывающие процесс получения МКЦ в зависимости от технологических условий ведения гидролиза (концентрации кислоты, продолжительности, температуры, степени помола);

– приведен расчет экономической эффективности получения МКЦ из целлюлозы биоповрежденной древесины и однолетних растений с применением предгидролизного размола в водной среде.

Результаты работы прошли промышленную апробацию и внедрены в производство на ООО «СК-Полимеры» (г. Красноярск), ООО «Сибирский вкус» (г. Абакан), ООО НПП «СКС» (г. Красноярск), ООО «ЭКСПЕРТРЕМСТРОЙ» (г. Красноярск).

Материалы диссертационного исследования использованы при чтении курсов в учебном процессе при подготовке студентов направления 15.03.02 «Технологические машины и оборудование» направленность образовательной программы «Технологическое оборудование фармацевтических производств» в рамках дисциплин: «Технологическое оборудование гидролизного производства», «Технология фармацевтических препаратов», «Опытно-конструкторские разработки в фармацевтической отрасли», 44.03.04 «Профессиональное обучение (по отраслям)» направленность «Промышленные технологии» в рамках дисциплины «Оборудование, аппараты и приборы предприятий отрасли» института химических технологий при проведении лекций, практических и лабораторных занятий. Часть результатов диссертационной работы внедрена в учебный процесс перечисленных направлений ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» при актуализации рабочих программ дисциплин.

Методология и методы исследований. При выполнении диссертационной работы использовались методы активного многофакторного эксперимента, а также факторный и кластерный анализы. Планирование и обработка экспериментальных данных проводились с использованием математической теории планирования экспериментов и программ Statgraphics® Centurion и Microsoft Excel. Для контроля процесса размола волокнистой массы, степени

полимеризации целлюлозы использовали стандартные лабораторные методы, среди которых измерение степени помола по шкале Шоппер-Риглера ($^{\circ}$ ШР), определение вязкости раствора при помощи железовиннонатриевого комплекса. Индекс кристалличности МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Размерные характеристики полученных образцов МКЦ определены на современном сканирующем микроскопе высокого разрешения SEM Hitachi SU3500.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы основывается на применении разнообразных современных физико-механических и физико-химических методов исследования, с использованием современного аттестованного оборудования, проверенных средств измерений и обработкой результатов эксперимента методами математической статистики, а также публикацией результатов и их обсуждением на международных и российских конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретические основы и ресурсосберегающая технология получения МКЦ из нетрадиционного растительного сырья с предгидролизным размолем волокнистой массы.

2. Способ получения МКЦ путем гидролиза целлюлозы биоповрежденной древесины хвойных и лиственных пород, предварительно обработанной до разной степени помола в безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда» и центробежном размалывающем аппарате.

3. Способ получения МКЦ из целлюлозы, выделенной из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли, прошедшей предгидролизный размол в водной среде на различном размольном оборудовании.

4. Результаты расчёта эффективной энергии активации при получении МКЦ.

5. Способ получения гидрогеля из МКЦ биоповрежденной древесины и костры технической конопли при разных степенях помола.

6. Результаты исследования влияния вида размалывающего оборудования на изменение характеристик МКЦ и гидрогеля.

7. Результаты исследования физико-механических свойств бумажных и вулканизируемых резиновых композитов, полученных на основе МКЦ и гидрогеля по разработанной технологии.

8. Результаты оценки экономической эффективности получения МКЦ при использовании различных способов предгидролизного размола волокнистых материалов.

Личный вклад автора состоит в постановке целей, задач исследований и методологии подхода к их решению, сборе и анализе литературных данных, разработке способов получения МКЦ из альтернативных деловой древесине источников сырья и гидрогелей на ее основе, планировании и непосредственном участии в проведении экспериментальных исследований, интерпретации и обобщении экспериментальных исследований и полученных результатов, формулировании выводов, экономической оценки внедрения результатов разработок, в участии во внедрении разработанного способа получения МКЦ и готового продукта на промышленных предприятиях, в разработке и оформлении заявок на изобретения, подготовке публикаций по выполненной работе.

Соответствие паспорту специальности. Представленная работа соответствует паспорту специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины (п. 4 – Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международных научно-технических конференциях: «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (г. С.-Петербург, 2020, 2022), «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (г. Архангельск, 2019, 2021, 2023); международных научно-практических конференциях: «Решетневские чтения» (г. Красноярск, 2017-2023),

«Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2021); международных научных конференциях: «Современные агротехнологии, экологический инжиниринг и устойчивое развитие» (г. Узбекистан, 2023), «ASEDU-II 2021: Перспективы развития науки, инженерии, естественно-научного, технического и цифрового образования» (г. Красноярск, 2020), «APITECH-III - 2021: Прикладная физика, информационные технологии и инжиниринг» (г. Красноярск, 2021); всероссийских научно-практических конференциях: «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (г. Красноярск, 2003-2022), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (г. С.-Петербург, 2020), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (г. С.-Петербург, 2022), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (г. Казань, 2023), «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (г. Красноярск, 2012-2025), «Экология, рациональное природопользование и охрана окружающей среды» (г. Лесосибирск, 2017-2025); всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (г. Барнаул, 2020).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 67 работ, в том числе 10 научных статей в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий ВАК; 11 публикаций в изданиях Scopus и Web of Science, из которых 2 научные статьи в журнале BioResources, 6 научных статей в журнале Химия растительного сырья, 4 научных статьи в Ядро РИНЦ.

Получено 6 патентов Российской Федерации на изобретение:

1. Патент № 2853961 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: № 2025129132 : заявл. 23.10.2025 : опубл. 26.12.2025 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

2. Патент № 2828592 С1 Российская Федерация, МПК С08L 1/00, С08К 3/06, С08К 3/10. Вулканизируемая резиновая смесь : № 2024114780 : заявл.

30.05.2024 : опубл. 14.10.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва».

3. Патент 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения МКЦ: №2023103933 : заявл. 20.02.2023 : опубл. 18.09.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва».

4. Патент № 2855483 С1 Российская Федерация, МПК А21D 8/02, А21D 2/36. Способ приготовления теста для кексов : № 2025110823 : заявл. 25.04.2025 : опубл. 02.02.2026 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва».

5. Патент 2813723 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 1/04, D21С 3/00, D21С 9/00, С08L 101/16. Способ получения гидрогеля МКЦ: №2023113733 : заявл. 24.05.2023: опубл. 15.02.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва».

6. Патент 2797202 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04, С08В 15/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: №2022132617 : заявл. 13.12.2022 : опубл.31.05.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва».

Структура и объём диссертации.

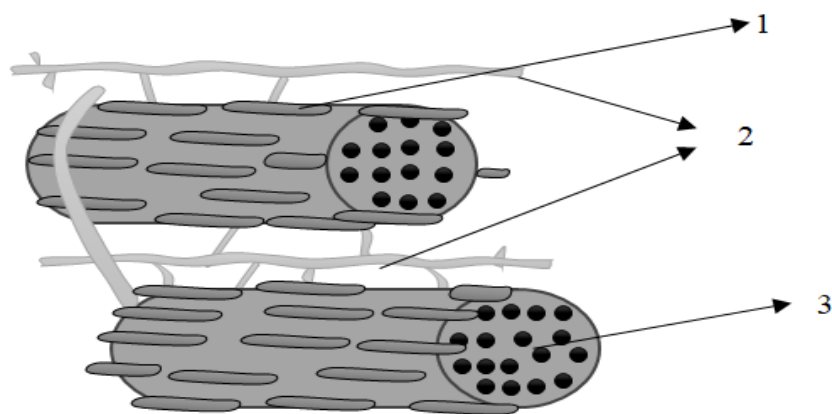
Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка использованных источников из 325 наименований, 7 приложений. Материал изложен на 315 страницах, содержит 106 рисунков и 40 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Строение клеточной стенки растительных полимеров

Сегодня полимеры находят широкое применение во многих областях деятельности человека [5]. Для производства полимеров основным сырьём служат мономеры, которые в свою очередь получают, главным образом, путем переработки природных и нефтяных газов [10]. Производимые полимеры имеют ряд недостатков, связанных с проблемами утилизации и зависимостью от нефтяного сырья. Альтернативой синтетическим полимерам являются растительные полимеры, получаемые из возобновляемых природных ресурсов.

Строение растительных полимеров: древесных пород (например, ель, сосна, лиственница, осина, береза) и однолетних растений (например, техническая конопля, сахарный тростник, мискантус, кукуруза) подробно рассмотрены у ряда исследователей [11, 12]. Анализ этих работ показал, что растительные полимеры состоят в основном из растительных клеток, представляющих собой сложную макромолекулу, в которой микрофибриллы целлюлозы встроены в сеть сшивающихся гемицеллюлозных полисахаридов.



1 – гемицеллюлоза; 2 – лигнин; 3 – целлюлоза

Рисунок 1.1 – Лигноцеллюлозная биомасса

Клеточная стенка растительных полимеров образуется в результате накопления целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Целлюлозные волокна связываются друг с другом с помощью лигнина, а гемицеллюлоза действует как связующее между целлюлозой и лигнином. В различных отраслях промышленности целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозные полисахариды могут использоваться как совместно, так и по отдельности в виде возобновляемого сырья для биополимеров и биокompозитов с физико-химическими свойствами, которые соответствуют или превосходят свойства соединений на нефтяной основе [13].

По данным авторов [14, 15] процентное содержание компонентов, входящих в состав натуральных растительных полимеров, варьируется в зависимости от возраста растения, его вида, среды произрастания, времени сбора урожая, влажности, качества почвы, температуры и этапов обработки (таблица 1.1).

Авторы [16, 17] единогласны в том, что целлюлоза является доминирующим компонентом клеточных стенок растительных полимеров и самым распространенным полимерным сырьем на земле. Годовой объем ее производства оценивается между 10^{10} и 10^{11} т.

Впервые в 1838 году целлюлозу выделил Ансельм Пайен, химическую структуру установил Герман Штаудингер [17].

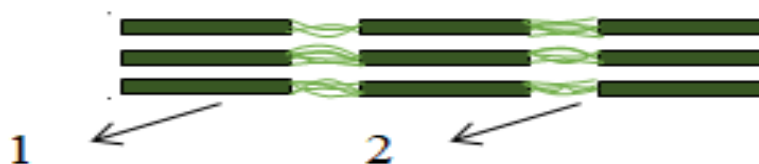
Изучению надмолекулярной структуры целлюлоз различного происхождения уделялось и до сих пор уделяется значительное внимание и посвящено большое количество работ. Это привело к появлению нескольких моделей структурной организации элементов целлюлозы: фибриллы со складчатыми цепями – модели Нэгели [18], Долметча Х. [19], Эллефсена О. [20], Мэнли Р. [21], фибриллы с выпрямленными цепями – модель Мюленталера [22], Каргин [23] разработал модель аморфных пачек. Для объяснения механических свойств целлюлозных волокон (в основном, гидратцеллюлозных) Херлем была описана модель бахромчатых фибрилл [24]. Исследователями [25, 26] при помощи метода рассеяния нейтронов были опровергнуты модели типа бахромчатых фибрилл и предложены модели аморфно-кристаллических фибрилл.

Таблица 1.1 – Химический состав натуральных растительных волокон

Волокно	Содержание, % а.с.с.			
	целлюлоза	гемицеллюлоза	лигнин	воски
Береза	41,0	32,0	22,0	—
Кедр	44,0	21,0	30,0	—
Кукурузные стебли	35,0–39,6	16,8–35,0	7,0–18,4	—
Хлопок	80,0–95,0	5,0–20,0	0	—
Пихта Дугласа	44,0	11,0	27,0	—
Лен	71,0	18,6–20,6	2,2	1,5
Травы	25,0–40,0	25,0–50,0	10,0–30,0	—
Конопля	68,0	15,0	10,0	0,8
Джут	61,0–71,0	14,0–20,0	12,0–13,0	0,5
Овсяная солома	31,0–35,0	20,0–26,0	10,0–15,0	—
Рисовая шелуха	35,0–45,0	19,0–25,0	20,0	—
Рисовая солома	41,0–57,0	33,0	8,0–19,0	8,0–38,0
Пшеничная солома	38,0–45,0	15,0–31,0	12,0–20,0	—
Древесина лиственных пород	38,0–50,0	23,0–33,0	23,0–34,0	—

Предложенные модели предполагают регулярное чередование кристаллических и аморфных областей постоянных размеров вдоль оси элементарной фибриллы (рисунок 1.2).

В настоящее время для объяснения надмолекулярной структуры целлюлозы используются две основные модели структурной организации целлюлозы с выпрямленными цепями: модель аморфно-кристаллической фибриллы (АКФ) и модель кристаллической фибриллы с аморфным поверхностным слоем (КФАПС).



1 – кристаллическая часть, 2 – аморфная часть

Рисунок 1.2 – Надмолекулярная структура целлюлозы

Обе эти модели имеют слабые стороны, ограничивающие их использование для характеристики реальных целлюлозных материалов. Модель АКФ не может объяснить наличие максимума на дифрактограмме декристаллизованной целлюлозы, различие в доступности «аморфных» областей для различных полярных жидкостей и их паров, многостадийность кинетики дейтерирования, множественность релаксационных переходов и ряд других явлений. В свою очередь, модель КФАПС не согласуется с механическими свойствами целлюлозных волокон и не может объяснить падение СП при гидролизе, сопровождаемое распадом длинных волокон с образованием кристаллических нано-частиц, а также многие другие свойства.

В связи с этим модель структурной организации фибрилл с выпрямленными цепями продолжает уточняться и совершенствоваться. Последняя версия данной модели, мезоморфно-кристаллической нанофибриллы с паракристаллическим мономолекулярным поверхностным слоем (МКФПС), была предложена М. Я. Иеловичем (рисунок 1.3), включающая статистически чередующиеся вдоль фибриллы мезоморфные некристаллические домены и кристаллиты с паракристаллическим мономолекулярным поверхностным слоем [26].



рс – паракристаллический мономолекулярный поверхностный слой,

сг – кристаллическая часть, пс – аморфная часть

Рисунок 1.3 – Модель мезоморфно-кристаллической нанофибриллы с паракристаллическим мономолекулярным поверхностным слоем

Эта модель позволяет адекватно описывать структуру как природных, так и некоторых модифицированных целлюлоз, и прогнозировать ряд таких важных

свойств, как механические характеристики, удельный вес, тепловое расширение, множественность релаксационных переходов, тепловые эффекты взаимодействия с водой и другими полярными жидкостями, сорбционные свойства, доступность, мерсеризуемость, растворимость и др. свойства.

Основной структурной единицей целлюлозы является целлобиоза (4-(β -D-глюкозидо)-D-глюкоза), дисахарид, состоящий из двух остатков D-глюкозы, соединённых β -глюкозидной связью. Глюкановые цепи в целлюлозе присутствуют в пучках по 36 шт. и образуют целлюлозную микрофибриллу. Около 200 микрофибрилл образуют фибриллу. Фибриллы располагаются тремя концентрическими слоями (которые могут содержать различное количество гемицеллюлоз и лигнина) с образованием волокна [27, 28].

Макромолекула целлюлозы неоднородна по молекулярной массе, состоит из смеси молекул (мономерных звеньев) с различной СП (т.е. количеством мономерных звеньев в молекуле полимера). Длина цепей составляет 7000-15000 молекул глюкозы с молярной массой мономерного звена целлюлозы 162,1406 г/моль, плотностью 1,5 г/см³ и температурой плавления 260–270 °С [29].

На свойства целлюлозных волокон большое влияние оказывают такие факторы, как их внутренняя структура, угол наклона микроволокон, химический состав и размеры ячеек, которые различаются в разных частях одного и того же растения и между видами растений. Благодаря своему структурному свойству:

- целлюлоза может сохранять свое полукристаллическое агрегатное состояние даже в водной среде, что необычно для полисахаридов [30]. Нерастворима в слабых кислотах и большинстве органических растворителей, но может растворяться в ряде растворителей с промежуточными свойствами, таких как N-оксид N-метилморфолина и ионные жидкости;

- цепь целлюлозы не только не имеет разветвлений, не сворачивается в спираль, а существует в вытянутой «стержневой» конформации и состоит из десятков тысяч остатков глюкозы;

- благодаря наличию трех гидроксильных групп в каждом звене, проявляет черты многоатомных спиртов и является основным элементом всех химических

реакций, характерных для спиртов: образования сложных эфиров органических и неорганических кислот, получения щелочной целлюлозы;

- из-за наличия в составе доступных гидроксильных групп, является гидрофильной молекулой с ярко выраженным гигроскопичным характером и способностью к смачиванию;

- обладает термостабильностью при температуре от 315 до ~ 400 °С [31];

- предотвращает разрыв клеток в гипотоническом растворе [32].

Целлюлоза нетоксичный, без запаха, биоразлагаемый полимер с высокой прочностью на растяжение и сжатие, поэтому широко используется в различных областях, таких как нанотехнологии, медицинская, фармацевтическая [33, 34], пищевая [35], косметическая, текстильная, бумажная, химическая промышленности [36, 37].

Вторым по величине компонентом лигноцеллюлозной биомассы является гемицеллюлоза. Представляет собой полисахарид клеточной стенки, который обладает способностью прочно связываться с микрофибриллами целлюлозы водородными связями. Макромолекулы гемицеллюлозы разветвлены и построены из пентоз (ксилозы, арабинозы) или гексоз (маннозы, галактозы, фруктозы); состоят из относительно коротких цепей 50–300 молекул моносахарида на полимер [38]; имеют степень полимеризации 50–300, молекулярную массу значительно меньше, чем у целлюлозы; отвечают за поглощение влаги и биодegradацию; разлагаются быстрее целлюлозы. Удаление их из растительной клетки изменяет свойства, а также морфологию растительных волокон. Термостабильность достигается при температуре от 220 до ~315 °С [39]. Так, например, анализ волокон конопли, проэкстрагированных от гемицеллюлоз, показал ее улучшенную термическую стабильность [40].

Гемицеллюлозы в лигноцеллюлозной биомассе:

- при производстве вискозного волокна усложняют регенерацию отработанной щелочи и ухудшают качество готового волокна;

- в производстве бумаги облегчают размол целлюлозной массы, и улучшают механические свойства бумаги;

– предназначенной для химической переработки снижают качество целевых продуктов;

– при снижении содержания путем экстракции приводят к повышению водостойкости и устойчивости к плесени композитов на основе древесины [31, 41]. При смешивании с 5 % жидкой фенолформальдегидной смолой и 1 % восковой эмульсией и горячем прессовании проэкстрагированные от гемицеллюлоз показали значительное снижение водопоглощения и набухания по толщине без снижения механических свойств [42].

Несмотря на то, что очищенные гемицеллюлозы имеют меньше коммерческих применений, чем целлюлоза и лигнин, в последние годы возрос интерес к производству из них таких продуктов, как ксилит [43, 44], упаковочные пленки [45] и гидрогели [46]. Ксилит используется для подслащивания вместо сахара для диабетиков, а также находит применение благодаря своим диетическим и противокариозным свойствам. Несколько видов природных дрожжей, использующих ксилозу, из рода *Candida* способны эффективно производить ксилит из ксилозы путем ферментации гидролизованной сельскохозяйственной биомассы [47].

Третьим по величине компонентом в растительной клетке является лигнин, который представляет собой аморфный, нерегулярный трехмерный и сильно разветвленный фенольный полимер с молекулярной массой, превышающей 10 000 ед. [48]. Функции лигнина в клеточной стенке растения заключаются в обеспечении структурной поддержки и защите от грибков и насекомых, облегчении транспортировки воды и питательных веществ через сосудистую ткань благодаря своей гидрофобной природе, способствует и усиливает прикрепление гемицеллюлозы к микрофибриллам, отвечает за разложение под воздействием ультрафиолета. Образуется в результате нерегулярного процесса биосинтеза, состоящего из трех основных фенилпропаноидных мономеров, *p*-гидроксифенильных (H), гваяцильных (G) и сирингильных (S) звеньев, полученных из *p*-кумариловых, кониферилловых и синапил-спиртовых предшественников соответственно. При этом молекула

лигнина включает около 20 мономерных единиц, большинство из которых связано прочными углерод-углеродными связями дифенильного типа [49].

Химические и физические свойства лигнина принципиально отличаются от свойств целлюлозы и гемицеллюлозы, а его состав зависит от вида растения, возраста и типа ткани. В зависимости от происхождения и метода выделения лигнин имеет температуру стеклования (T_g) между 110 °С и 160 °С, что существенно ниже, чем T_g целлюлозы (приблизительно 220 °С) [41]. Термостабильность достигается при температуре от 165 до ~ 900 °С [50]. Кроме того, лигнин обладает окислительно-восстановительным потенциалом и содержит более разнообразные реакционноспособные химические группы (ароматические и алифатические гидроксильные, карбоксильные и карбонильные фрагменты).

При выделении целлюлозы сульфатной варкой из растительного сырья лигнин частично переходит в виде фракции в «черный щелок», который в дальнейшем сжигают для выработки тепла или электроэнергии на целлюлозно-бумажных производствах (ЦБП), или карбонизируют (превращают в твердое топливо, сходное по свойствам с углем) [51, 52].

Лигнин, выделенный на ЦБП с использованием сульфитного процесса, находит применение в качестве диспергатора для улучшения реологических свойств цемента, как связующее в древесностружечных плитах и фанере [42], добавка для улучшения смазочных свойств пластичной смазки [53] и в качестве разжижителя бурового раствора, используемого для облегчения бурения нефтяных скважин [54]. При успешном смешивании его с другими полимерами, он обладает антиоксидантной и противомикробной активностью, защитой от ультрафиолета, повышением стойкости и огнестойкости.

Целлюлозные волокна, в отличие от синтетических, обладают рядом преимуществ, таких как высокая гигроскопичность, повышенная термостойкость, улучшенные гигиенические свойства, более низкая стоимость [55, 56]. Однако у них есть и существенные недостатки: горючесть, сминаемость, низкая устойчивость к микроорганизмам, ограниченная эластичность. Для устранения

этих недостатков и придания целлюлозе новых функциональных свойств, ее подвергают модификациям [52, 55]:

– структурной, которая направлена на изменение взаимного расположения и степени ориентации макромолекул и особенно элементов надмолекулярной структуры в целлюлозном волокне (обработка целлюлозных волокон растворами щелочей (процесс мерсеризации))

– химической, при которой происходят изменения химического состава и строения компонентов целлюлозного волокна - целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина (химические реакции).

К одному из продуктов глубокой переработки древесины относится микрокристаллическая целлюлоза. Согласно нормам на ПЦ и МКЦ пищевого назначения по ГОСТ 32770-2014 «Добавки пищевые. Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения» микрокристаллическая целлюлоза должна производиться из высокоочищенной целлюлозы, кислотным гидролизом, с последующей нейтрализацией, сушкой и измельчением до коллоидного состояния и содержать $(C_6H_{10}O_5)_n$ не менее 97,0 %. В сертификате качества на типичные марки МКЦ для фармацевтической промышленности, например, марка Avicel ТМРН-101 соответствует фармакопейным статьям NF/Ph. Eur./BP/JP и должна иметь степень полимеризации не более 350, содержание тяжелых металлов менее 10 ppm, остаток при сжигании (зольность) $\leq 0,1$ % и другие показатели. Следовательно, в исходной технической целлюлозе для получения МКЦ пищевого и фармацевтического назначения необходимо стремиться к максимально низкому в растительных полимерах содержанию нецеллюлозных компонентов (лигнина, гемицеллюлозы, смол, жиров, микроэлементов), чтобы обеспечить требуемое содержание зольного остатка. Удаление примесей из технической целлюлозы будет способствовать увеличению количества естественных пор, повышению ее адсорбционной способности [57-62], что в дальнейшем облегчит проникновение кислоты в растительную клетку.

1.2 Современное состояние технологий получения МКЦ из растительных полимеров

По прогнозу WWF, к 2050 г. мировая потребность в древесине увеличится практически в три раза [63], что может привести в конечном итоге к обезлесению и, как следствие, к нарушению естественного функционирования экологической системы нашей планеты.

В связи с этим, все большее количество исследователей в области глубокой переработки растительных материалов [64-70] уделяют внимание альтернативным деловой древесине источникам сырья, таким, как биоповрежденная древесина и быстро возобновляемое сырье (однолетние растения) или сельскохозяйственные отходы. Повышенный интерес к альтернативным источникам сырья связан с:

- использованием дорогого сырья (деловой древесины, очищенного хлопка). Всего 8 % мирового производства целлюлозно-бумажной продукции основано на переработке однолетних растений и использовании сельскохозяйственных отходов, в то время как 92 % мирового производства зависит от древесины хвойных или твердолиственных пород,

- наличием неограниченных возобновляемых природных ресурсов целлюлозосодержащего сырья,

- тем, что небiorазлагаемые полимеры наносят серьезный ущерб окружающей среде.

Несмотря на разнообразие видов сырья для получения МКЦ, промышленное значение имеют лишь некоторые виды растений:

- хвойные породы древесины – ель, сосна, пихта, лиственница [63, 68];
- лиственные породы древесины – тополь, осина, берёза, бук, эвкалипт [8, 41];
- соломы культурных злаков – ржаная, пшеничная, рисовая, кукурузная [65, 71, 72];
- не древесные растения – хлопок, лён, овес, рис, ячмень, техническая конопля, джут, бамбук, тростник и багасса [73-76];

– недревесный материал, который может быть получен из водорослей, грибов или быть бактериального происхождения [77].

Растительные волокна, такие как пенька, льняное волокно, джут и хлопок, являются длинноволокнистыми и имеют отношение длины к ширине, как правило, находящиеся в интервале от 100 до 2000. Древесные волокна гораздо короче, чем растительные волокна, например, размеры древесных волокон, обычно используемых для изготовления целлюлозно-бумажной продукции, составляют: $0,5 < \text{длина} < 5$ мм и $8 < \text{ширина} < 45$ мкм, но длиннее, чем волокна лиственной древесины [78, 79]. Поэтому волокна лиственной древесины обеспечивают более низкую эффективность упрочнения бумажного полотна в отличие от волокон из хвойной древесины или растительных волокон, особенно из льна или конопли. К тому же армирование пластиковых композитов растительными волокнами наиболее эффективно в сравнении с волокнами из хвойной древесины. В свою очередь существующие физико-химические методы обработки не обеспечивают придания композиционному целлюлозному материалу принципиально новых свойств. Тогда как методы химической модификации целлюлозы позволяют получать на основе модифицированных волокон новые виды бумаг или картонов с заранее заданными потребительскими свойствами [80].

Несмотря на увеличивающиеся объемы производства материалов из модифицированной целлюлозы, во всём мире продолжают научные и технологические исследования с целью создания новых и оптимизации существующих технологий, направленных на улучшение свойств, повышения качества модифицированной целлюлозы и уменьшение капитальных затрат на ее производство [64, 65, 70].

1.2.1 Получение МКЦ из древесины хвойных и лиственных пород

Существует большое разнообразие способов получения модифицированной целлюлозы, а именно микрокристаллической и наноцеллюлозы из сырья растительного происхождения [81, 82]. Большинство описанных в литературе

методов основанных на химической переработке целлюлозосодержащего сырья, включают вещества, которые могут значительно сократить продолжительность реакции процесса и являются более выгодными, чем энергоемкие физические технологии или относительно низкоэффективные биологические предварительные обработки. Все они делятся на традиционные (химические) и нетрадиционные (с использованием парового взрыва, ионизирующего излучения и ультразвуковой обработки, кавитационно-гидродинамического способа). У каждого метода есть свои преимущества (соотношение стоимости и качества), и недостатки, такие как загрязнение окружающей среды, неудовлетворительная химическая чистота готового продукта.

Химическая переработка целлюлозосодержащего сырья предусматривает целью получения, в основном, низкомолекулярных продуктов (глюкозы, этилового спирта, ксилита и др.), а также простых и сложных эфиров целлюлозы. Как правило, при химической переработке целлюлозы, последняя подвергается процессу гидролиза – деструкции, протекающей под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождающаяся присоединением молекулы воды по месту разрыва связей. При деструкции целлюлозы происходит разрыв глюкозидных связей в цепных макромолекулах целлюлозы с понижением степени полимеризации, теряется ее волокнистая структура и образуется микрокристаллическая целлюлоза [70, 83-85].

Согласно классической схеме получения МКЦ беленая целлюлоза с содержанием α -целлюлозы в диапазоне 92–98 % и степенью белизны 92–95 % измельчается или разделяется на части, подвергается воздействию минеральной кислоты (гидролиз), промывается и используется для производства микрокристаллической целлюлозы. Впервые кислотный гидролиз целлюлозы был предложен Баттистой и Смитом [86, 87] для получения фармацевтических изделий. МКЦ Баттиста получал путем гидролиза целлюлозы 2,5 N соляной кислотой HCl при 105 °C в течение 15 мин с последующим механическим ее разрушением. Данный способ при высокой чистоте получаемого продукта, не выдерживает конкуренции в связи с большим расходом кислоты на единицу

продукции и небольшим выходом готового полуфабриката. Этот метод применяется и в настоящее время, но для снижения стоимости при сохранении или улучшении качества МКЦ появились различные новые способы ее получения.

Известен способ непрерывного гидролиза для получения МКЦ [88], который включает обработку измельченной хвойной или лиственной целлюлозы в трубчатом реакторе газовой смесью хлористого водорода с воздухом концентрацией 10–50 об. %. Преимуществами данного способа являются: простое аппаратное оформление, возможность автоматизации процесса. Недостатки – низкая производительность, сложность поддержания оптимальных параметров процесса, риски при неконтролируемом выбросе хлористого водорода и сложность обеспечения содержания хлоридов в МКЦ $\leq 0,03$ %.

Автор [36] предлагает обрабатывать сульфатную белёную хвойную и лиственную целлюлозу; белёную химико-термомеханическую массу из древесины осины и ели кислыми остатками, образующимися при производстве диоксида хлора в виде смесевых растворов серной кислоты концентрацией 30–35 %, сульфатов и хлоратов натрия, диоксида хлора и других технологических примесей в количестве менее 1 % продолжительностью от 20 мин до 1 ч при температуре 45–100 °С. Преимуществами данного способа получения МКЦ и ПЦ является использование побочных продуктов производства белёной сульфатной целлюлозы – кислых остатков, образующихся при производстве диоксида хлора. Анализ недостатков способа показывает следующие существенные ограничения – нестабильность состава исходных реагентов, необходимость специальных систем нейтрализации отходов, возможность загрязнения готового продукта загрязняющими примесями, в частности по содержанию хлоридов и серосодержащих соединений, а также повышенная коррозионная активность среды, короткий срок хранения исходных реагентов. Для преодоления данных недостатков требуется разработка дополнительных стадий очистки и контроля качества, что существенно удорожает производство и усложняет технологический процесс.

В способе получения МКЦ термokatалитическим методом из беленой сульфатной целлюлозы лиственных пород (береза, осина) и хвойных пород (сосна) образцы целлюлозы пропитывали растворами кислых катализаторов (например, соляной кислоты) различной концентрации, сушили в течение 5–6 ч до достижения влажности образца 3 %. При этом концентрация раствора соляной кислоты варьировалась 0,025–0,05 % и 0,04–0,10 %, температура термообработки 90–120 °С и 110–130 °С для целлюлозы лиственной и хвойной соответственно. После термokatалитической обработки степень полимеризации целлюлозы из древесины березы, осины и сосны снизилась и составила 450, 370 и 250 ед. соответственно. После измельчения разрушенной целлюлозы в шаровой мельнице большая часть образцов порошка МКЦ имела размеры частиц 2–20 мкм [89]. Недостатком данного способа служит большая продолжительность процесса гидролиза.

Способ получения МКЦ [90] включает обработку целлюлозы щелочным гидролизующим раствором NaOH концентрацией от 3–30 % от массы сырья при температуре 25–70 °С, промывку и извлечение щелочно-гидролизованной целлюлозы, гидролиз раствором соляной или серной кислоты концентрацией от 25 до 75 мольн. % (гидромодуль 1:5) при температуре 100 °С в течение 1–4 ч, промывка. Выход МКЦ от 88–96 %, СП 125–95. Недостаток данного способа: большие значения величины гидромодуля раствора кислот.

Известен способ получения микрокристаллической и порошковой целлюлозы, в котором лигноцеллюлозный материал измельчают взрывным автогидролизом при нагревании его водяным паром до 205–250 °С в течение 30–45 с, выдерживанием при этой температуре 1–15 мин с последующей многократной экстракцией лигнина водой и растворителем (0,41 %-й раствор NaOH, ацетон, диоксан, этиловый спирт и др.). Далее, выделенную целлюлозу отбеливают раствором H₂O₂ с последующим кислотным гидролизом [91]. Недостатками данного способа являются его сложность, многостадийность, применение специального оборудования для взрывного автогидролиза,

многократной и продолжительной (24-часовой) экстракцией, использованием токсичных растворителей (ацетон, диоксан).

Известен способ получения МКЦ в экструдере при температуре 200 °С [92] с двухступенчатой обработкой:

- обработкой NaOH исходного лигноцеллюлозного материала,
- гидролиз целлюлозы серной кислотой (H₂SO₄) до образования МКЦ в виде коротких волокон в форме стержней с кристалличностью почти 70 %.

Преимуществом данного способа служит снижение количества кислотного раствора, необходимого для гидролиза. Недостатки – использование специального дорогостоящего оборудования, высокие энергозатраты.

Авторами [93] предлагается обработку целлюлозных волокон (древесины, однолетних растений) проводить в реакторе при постоянном перемешивании в присутствии серной кислоты концентрацией 0,5–2 % при температуре 140–185 °С в течение 15–80 мин (в зависимости от вида сырья). При этом предварительный нагрев автоклава до 160 °С занимал 40 мин, а до 175 °С – 47,5 мин. Гидролиз проводили после достижения заданных температур. Преимуществом данного способа служит снижение концентрации кислотного раствора. Недостаток – низкая степень чистоты готового продукта, отсутствует характерная кристаллическая структура и сведения о СП, СК, получение ПЦ вместо МКЦ. Для получения МКЦ необходимы дополнительные стадии обработки сырья.

Даниловым В. Г. [94] разработан способ получения МКЦ путем перемешивания в реакторе высушенных при температуре 105 °С древесных опилок осины фракции 2 < диаметр < 5 мм (содержание лигнина 21,8 %) в смесевом растворе пероксида водорода, водного раствора уксусной кислоты и серной кислоты при температуре 120 °С в течение 2 ч. Полученный волокнистый продукт фильтровали, промывали водой и подвергали сольволизу в смесевом растворе, содержащем пероксид водорода и водный раствор уксусной кислоты при температуре 120 °С в течение 1 ч. Степень полимеризации готового продукта 217. Преимуществами данного способа являются: низкая себестоимость получаемой МКЦ за счет использования дешевого сырья; использование менее

вредных минеральных кислот, что делает процесс более экологичным. Недостаток – многостадийный длительный процесс производства.

В способе получения МКЦ [95], обработку целлюлозосодержащего материала проводили гидролизующей смесью, включающей водные растворы минеральных кислот и гетерополикислоту или в водных смесях карбоновых кислот при любых соотношениях растворителей без добавления минеральных кислот (например, водный раствор фосфорвольфрамовой кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ концентрацией 10–15 мольн. % с гидромодулем 1:20) при температуре 100–120 °С в течение 15–120 мин при концентрациях гетерополикислот 0,1–15 мольн.%, промывают водным раствором с щелочной реакцией (раствором карбоната натрия), сушат. Степень полимеризации 200. Недостаток – применение агрессивного химического реагента.

К альтернативным химическим способам получения МКЦ можно отнести способы [96], в которых для обработки целлюлозного материала предлагают использовать паровой взрыв продолжительностью от 1–20 мин при давлении 70–2398 Па и температуре 180–350 °С в зависимости от вида сырья, с одновременно высоким усилием сдвига при извлечении готового полуфабриката. Преимуществом данного способа является исключение кислоты, получение готового продукта из различного сырья (древесных полуфабрикатов, однолетних растений, отходов сельскохозяйственных культур). Недостатки – получение микрофибриллярной целлюлозы, вместо заявленной микрокристаллической целлюлозы. Присутствуют проблемы, связанные с безопасностью в результате применения высокой температуры и давления.

Авторы [97] исходную целлюлозу обрабатывают щелочным раствором (гидроксидом калия или гидроксидом натрия) концентрацией от 3–50 % по весу при температуре 20–100 °С при постоянном перемешивании в течение 4–5 ч. Затем добавляют 70 мл 35 %-ной перекиси водорода примерно в течение 1 ч, и продолжают перемешивать еще 1–2 ч (до растворения аморфной части). Недостатком данного способа служит многостадийный длительный по времени процесс.

Исследователи [98] предварительно подготовленную сырьевую смесь, состоящую из целлюлозы хвойных пород со степенью полимеризации 1250 и водного раствора пероксида водорода (гидромодуль 1:10), обрабатывают с высокой скоростью сдвига в двухшнековом экструдере марки Wenger TX-57, без добавления пара в течение 2 мин. Скорость подачи сырьевой смеси 45 кг/ч. Экструдер состоит из четырех одновременно вращающихся цилиндрических секций с кожухами (длиной 12 дюймов каждая), частота вращения вала 400 об/мин, температура кожуха вдоль секций 33 °С / 90 °С / 70 °С, температура на выпускной головке 45 °С. Деполимеризованный целлюлозный продукт сушат, измельчают. Степень полимеризации 168. К недостаткам можно отнести применение специального оборудования, сложность обслуживания, ремонта и контроля температурного режима.

Несмотря на многообразие способов получения МКЦ из целлюлозы деловой древесины, практически у всех из них есть недостатки:

- в качестве исходного сырья используется дорогостоящая деловая древесина, что не выгодно с экономической точки зрения;
- с точки зрения экологичности, проблема вырубки лесов приводит к исчезновению не только диких животных и редких растений, но также негативно сказывается на круговороте CO₂, тепла и воды в атмосфере.

1.2.2 Получение МКЦ из однолетних растений

В последние годы наблюдается тенденция получения МКЦ из более дешевых видов лигноцеллюлозных материалов в виде вторичных ресурсов:

- побочных продуктов сельскохозяйственной переработки, оставленных после сбора урожая однолетних растений. По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации, ежегодно фермеры собирают около 35 млн т. натуральных волокон различного вида растений. Тонны кукурузных стеблей, шелуха риса, овса, пшеницы, подсолнечника ежегодно подвергаются гниению или сжигаются в основном на открытой местности в плохо контролируемых условиях, нанося вред окружающей среде из-за образования сильного смога [99, 100].

Использование этих отходов предотвратит необходимость специальной утилизации, что значительно снизит затраты на сельское хозяйство и улучшит экологическую обстановку от негативного влияния загрязнителями, пожарами и вредителями [101];

– органические отходы, такие как кукурузный початок, жом сахарного тростника, сахарная пальма (волокно, ветвь, гроздь, ствол), волокно из шелухи ореха, волокно из пшеничной соломы, волокно из соевой шелухи, волокно из листьев ананаса, масличная пальма (мезокарпическое волокно, пустая плодовая гроздь, ветвь), измельченная древесина каучуконосов, волокно из курауа, банановое волокно, волокно из водяного гиацинта, пшеничная солома, волокно из сахарной свеклы и т.д., которые производятся агропромышленными производствами, не являются опасными по своей природе и обладают потенциалом для других промышленных применений [102-104];

– технических культур (конопля, лен) [104-108].

Автором [109] предложен способ получения МКЦ из лигноцеллюлозного материала (овсяная шелуха, кукурузные стебли, жом, пшеничная солома, овсяная солома, ячменная солома и древесина различных пород, особенно лиственных пород). Паровзрывная обработка лигноцеллюлозного материала проводится под давлением 2758–4826 кПа в течение 60 сек при температуре 200–225 °С с последующим гидролизом соляной кислотой концентрации 0,05– 2,0 % от массы целлюлозы в течение 45 сек при 215 °С. Данный способ характеризуется высокой эффективностью благодаря механическому разрушению внешней поверхности оболочки растительной клетки, улучшенному доступу химических реагентов к целлюлозным волокнам, кратковременному циклу обработки (60 сек паровой обработки и 45 сек гидролиза), а также возможности использования различных видов сырья, включая отходы агропромышленного комплекса. При этом данный способ получения МКЦ характеризуется существенными ограничениями, связанными с высокими требованиями к оборудованию, сложностью контроля параметров процесса и поддержания точного давления, значительными энергозатратами на температурный режим, необходимостью использования

специализированного оборудования, сложностями при масштабировании производства, а также повышенными рисками, обусловленными работой под высоким давлением.

Известен способ получения МКЦ [110], включающий гидролиз предварительно измельченной до порошкообразного состояния воздушно-сухой овсяной соломы в растворе серной и пероксомоносерной кислот. МКЦ обладает следующими показателями: степень полимеризации 87–210; лигнин Комарова 20,3–26,09 %. Недостатком данного способа является высокое содержание лигнина Комарова в полученной МКЦ, что не всегда является желательным показателем.

Способ получения МКЦ из различных сырьевых материалов растительного происхождения включает растворение 0,01–0,1 г/мл целлюлозы в 5,0–10,0 М водном растворе метансульфоновой кислоты с последующей электрохимической очисткой при плотностях анодного тока 0,005–0,01 А/см², фильтрованием, высушиванием и измельчением конечного продукта [111]. Недостаток – сложность аппаратного оформления, большая продолжительность процесса электрохимической очистки.

Для выделения МКЦ из ячменной шелухи проводилась предварительная обработка щелочными и кислыми растворами для удаления геммицеллюлозы и лигнина и гидролиз 64%-ной серной кислотой в зависимости от массы целлюлозы при 45 °С в течение 2 ч. Реакцию останавливали трехкратным разведением деионизированной воды с последующим центрифугированием при 4300 об/мин в течение 15 мин для удаления избытка кислоты и воды. Выход целлюлозы, полученной из ячменной шелухи, составило 56 % [112].

Наиболее перспективным, альтернативным древесине источником для производства МКЦ является техническая конопля, обладающая существенными преимуществами перед другими видами растительного сырья: высокой скоростью воспроизводства (способность формировать значительный объем биомассы в течение одного вегетационного периода); экономической эффективностью выращивания, связанной с низкими затратами на агротехнические мероприятия,

простотой культивирования и минимальными требованиями к почвам; продуктивностью культуры, проявляющейся в высокой урожайности стеблевой массы и эффективном использовании посевных площадей; особенностями химического состава (более низкое содержание лигнина относительно древесного сырья, облегчённая делигнификация при переработке и оптимальное соотношение целлюлозных компонентов).

Александровым А. А., Момзяковой К. С., Дебердеевым Т. Р. [108] разработан способ получения МКЦ из технической конопли (лубяного волокна и костры), в котором перед началом варки конопля размалывалась до размеров 10–20 мм. Затем исходное сырьё подвергалось многостадийному технологическому режиму, включающему натронную варку при температуре 100–160 °С в течение 120 мин, пероксидно-молибдатную делигнификацию в течение 120 мин при температуре 85–90 °С в растворе пероксида водорода (2,0 масс. %) в присутствии серной кислоты (0,5 %) и молибдата аммония (1,0 масс. %). После окончания варки полученную целлюлозу отфильтровали, промывали водой и отжимали до остаточной влаги 40–60 %. Гидролиз целлюлозы проводили при кипячении в среде 2,5 N раствора минеральной кислоты (серной и соляной) в течение 120 мин, промывали и подвергали отбелке реакционной смесью H_2O_2 – 1 %; NaOH – 0,2 %, при гидромодуле 1:10 и температуре 60–75 °С в течение 60 мин. Исследованная целлюлоза из конопляной тресты показала содержание α -целлюлозы в диапазоне 90,8–91,5 % и лигнина 0,2–0,5 %. Степень полимеризации готового продукта 320–380. Однако информация о зольности данного образца в работе не представлена.

Существенными недостатками рассматриваемого метода является низкое содержание α -целлюлозы и то, что технологический процесс не предусматривает этап предварительного разделения исходного сырья на основные компоненты: лубяное волокно, костру и механические примеси. Отсутствие данной стадии подготовки сырья негативно влияет на качество конечного продукта, эффективность производственного процесса и экономические показатели производства, и стабильность технологических параметров.

Авторы [113] получали МКЦ последовательной обработкой волокон конопли экстракцией 5%-ным раствором КОН в течение 210 мин при температуре 95 °С, далее в смеси 85%-ной муравьиной кислоты и 30%-ной перекиси водорода в соотношении 60 : 40 об. % при 100 °С в течение 210 мин, затем проводилось хелатирование раствором трилона концентрацией 10 г/л в течение 30 мин при 50 °С. Гидролиз полученного продукта выполняли смесью 98 %-ной уксусной кислоты и 30%-ного раствора перекиси водорода в соотношении 70 : 30 об.%. В результате полученная микрокристаллическая целлюлоза имела степень полимеризации 80 и содержание сульфатной золы 0,10 %. Недостатком данного способа служит многоступенчатая химическая обработка.

Таким образом, рассмотренные в главе способы получения МКЦ отличаются друг от друга продолжительностью процесса, их влиянием на окружающую среду и эффективностью. В большинстве описанных методов используются реагенты, которые могут значительно сократить продолжительность реакции и являются более выгодными, чем энергоемкие нетрадиционные технологии с относительно низкоэффективной биологической предварительной обработкой.

«Современным» промышленным способом получения МКЦ, охватывающим сегодня большую часть производств, служит гидролиз минеральными кислотами: соляной (HCl) или серной (H₂SO₄) [114, 115]. Основными недостатками этого способа являются:

- высокий расход кислоты (от 10–20 мл кислоты на 1 г а.с.в.);
- длительная продолжительность кислотного гидролиза при низких удельных расходах кислоты (несколько часов);
- высокая потребность в нейтрализующем агенте;
- большой объем сточных вод с высоким значением ХПК;
- отсутствие повторного использованных химических реагентов.

Для снижения отрицательного воздействия на окружающую среду предлагается производство МКЦ осуществить на промышленной площадке сульфатцеллюлозного завода [116]. Такая интеграция позволит использовать

нейтрализованные производственные стоки при получении МКЦ в существующей системе регенерации химикатов комбината в качестве добавок для восполнения потерь натрия и серы в балансе щелоков.

Анализ различных направлений получения МКЦ из разных видов древесного сырья, однолетних растений и сельскохозяйственных отходов растительного происхождения показал, что при их переработке:

- выбор способа производства зависит от вида исходного сырья;
- наиболее распространёнными и охватывающими большую часть объема производства является кислотный гидролиз;
- многие из рассмотренных способов не являются экономически эффективными и экологически безопасными;
- высокие химические и энергетические затраты на выделение из волокон микромасштаба в волокна наноразмерных частиц.

1.3 Гидрогели на основе МКЦ, полученной из растительных полимеров

Отличительной чертой высокомолекулярных соединений цепочечного строения является их способность образовывать пленки и волокна, т. е. способность проявлять высокую анизотропию свойств. Полимеры, в цепях которых есть полярные функциональные группы $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, характеризуются очень высокой молекулярной когезией и обладают, как правило, высокой механической прочностью [117]. Поэтому в последние годы наблюдается огромный интерес к изучению гидрогелей, полученных из низкомолекулярных гелеобразователей (супрамолекулярных, или просто молекулярных гелей). Гидрогели представляют собой гидрофильные полимерные сетки, которые могут поглощать от 10–20 % (произвольный нижний предел) до тысяч раз превышающих их сухой вес в воде [118, 119]. Уникальные свойства (высокая пористость, биосовместимость, бионические свойства и сходные физические свойства натуральных тканей) делают их привлекательными биоматериалами. В качестве низкомолекулярной дисперсионной среды - наполнителя геля -

выступают вода, спирты и другие жидкости. В зависимости от их природы они бывают на основе биополимеров или синтетического происхождения. Учитывая биосовместимость, биоразлагаемость и консистенцию, гидрогели на основе биополимеров, привлекают все большее внимание. Среди биополимеров целлюлоза является наиболее распространенным природным полимером и может рассматриваться как неисчерпаемый ресурс [120-122], который обладает преимуществами нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости [106]. Гидрогели целлюлозы (желеобразные твердые вещества) получают путем регенерации или сшивания целлюлозы в растворах, в трехмерную форму, которая отличается от гелеобразной суспензии без сшивания нано- или микроволокнистой целлюлозы. Гидрогели и микрогели на основе целлюлозы получают за счет физической (переплетение цепей, силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, ионные взаимодействия) или химической (ковалентная связь) стабилизации водных растворов целлюлозы. Они обладают уникальными свойствами и находят применение в различных областях практического использования, как стабилизирующие средства (химическая и строительная промышленности), суспендирующие агенты (в косметических и фармацевтических препаратах) [123], в контактных линзах [124], при очистке воды [125], в сельском хозяйстве [126], в пищевой промышленности [127]. Аэрогели целлюлозы/SiO₂ способны выступать в качестве превосходных теплоизоляторов [128]. Представляют собой вязкоупругие материалы, состоящие из эластичной сшитой полимерной сетки с растворителем [129, 130]. Могут проявлять свойства, как жидких, так и твердых тел за счет непрерывности их макроструктуры и реологических свойств, сходных с механическими свойствами твердых тел [131]. Гели классифицируют по типу их сшивания, источника их происхождения, среды и размера. В соответствии с порядком сшивания по связям гели подразделяются на химические или биохимические [132, 133] и физические [134]. Химические гели и микрогели сшиты ковалентными связями и являются необратимыми. Физические гели образуются в результате физических взаимодействий, таких, как водородные связи, комплексообразование ионов и агрегация полимерных цепей. В отличие от

химических гелей их структура нестабильна под воздействием термодинамических изменений. Они обратимы и могут быть легко преобразованы в жидкость. В биохимических гидрогелях в процессе гелеобразования участвуют биологические агенты, такие, как ферменты или аминокислоты [135]. В зависимости от источника их происхождения гели делят на:

– натуральные макромолекулярные. К ним относятся неорганические (диоксид кремния, оксид алюминия) и органические вещества и их смеси (поливиниловый спирт, полиакриламид, желатин, крахмал, агар-агар, пектиновые вещества, различные природные полимеры или их соли, такие как альгинат натрия, желатин, гиалуронат, гемицеллюлоза, лигнин, целлюлоза, хитин, и их производные [136, 137].

– синтетические, получаемые из синтетических соединений [138].

Основным достоинством гидрогелей из целлюлозы является то, что они полностью биоразлагаемые и абсолютно нетоксичны. Целлюлоза нерастворима в воде и в обычных органических растворителях из-за сильных меж- и внутримолекулярных водородных связей образованных большим количеством гидроксильных групп и стереорегулярности целлюлозных цепей. В то же время эти связи благодаря гидрофобным взаимодействиям играют ключевую роль в образовании гидрогелей, микрогелей, супрамолекулярных гидрогелей [139], получаемых из модифицированной (нанокристаллической, нанофибриллярной и бактериальной) и регенерированной из растворов целлюлозы [140] за счет химической дериватизации, превращая ее в функциональные материалы. Большинство гидрогелей на основе модифицированной целлюлозы обычно получают с помощью двухэтапного процесса, включающего растворение с последующим сшиванием (т.е. гелеобразованием).

Кристаллическая структура модифицированной целлюлозы, состоящая из молекулярных цепей целлюлозы, упорядоченно расположенных за счет водородных связей, делает ее и менее доступной для функционализации [141]. В связи с этим, в последние годы для повышения реакционной способности особое внимание уделяется ее активации. Известны только несколько специальных

растворителей, которые могут разрушить ее межмолекулярные водородные связи, что важно для возможного получения наноструктурированной целлюлозы.

Так, в 17%-м растворе гидроксида натрия природная целлюлоза набухает. Растворимость целлюлозы в щелочах зависит от величины степени ее полимеризации, чем ниже СП, тем выше растворимость. Максимальная растворимость хлопковой целлюлозы при обычной температуре наблюдается в щелочах 12%-й концентрации, древесной целлюлозы 10%-й концентрации [142].

В зависимости от молекулярной массы целлюлоза растворяется в водных смесях комплексных соединений гидроксидов переходных металлов (Cu, Cd, Ni) с аммиаком и аминами, например в медно-аммиачном реактиве Швейцера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, в некоторых комплексных основаниях, например в растворе гидроксида меди в этилендиаминае - купроэтилендиаминае $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$, обозначаемом сокращенно Cuen, или $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$, а также в цинкоксене (гидроксиде цинкэтилендиамина) $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, кадоксене $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, ниоксене $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, ниоксаме $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, кооксене $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ и щелочном растворе железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК) $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]\text{Na}_6$.

Целлюлоза может постепенно набухать и растворяться в горячих концентрированных растворах: AlCl_3 , SnCl_4 , KI , BaI_2 , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ и ZnCl_2 , в насыщенном при комнатной температуре растворе $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ при 120–130 °С [143, 144]. В холодных кислотах, например в концентрированной серной кислоте, целлюлоза образует вязкий раствор. Аналогичное изменение происходит при помещении целлюлозы в концентрированный раствор ортофосфорной кислоты при температуре выше 60 °С. При длительном воздействии сильные минеральные кислоты гидролизуют целлюлозу до мономерной глюкозы [145].

Для растворения модифицированной целлюлозы и получения гелей из нее все чаще применяют такие растворители, как моногидрат N-метилморфолин-N-оксид (NMMO) [146], N, N-диметиацетамид (DMAc)/LiCl [147], ионные жидкости [148] и системы на основе гидроксида натрия NaOH (или LiOH)/мочевина [149]. Целлюлозные гели, полученные из перечисленных систем растворителей,

стабилизируют путем физического сшивания посредством прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Авторы [150] установили, что эффективность растворения целлюлозы в растворе NMMO уменьшается с повышением температуры (т.к. снижается плотность раствора целлюлозы) и увеличивается с ростом концентрации целлюлозы.

Новоселов Н. П. и Сашина Е. С. [151] измельченную целлюлозу растворяли в моногидрате N-метилморфолин-N-оксида, нагревали до 75–95 °С при постоянном перемешивании до расплавления моногидрата и добавляли органическое протонное соединение – формамид в количестве 10–40 % от массы моногидрата N-метилморфолин-N-оксида при скорости вращения мешалки 200–1200 об/мин в течение 10–60 мин.

Авторами [152] исследовано поведение диссоциированных целлюлозных материалов при растворении в N,N-диметилацетамиде/хлориде лития (DMAc/LiCl). Исследователи [153] утверждают, что растворение фибриллированных целлюлозных материалов затруднено по сравнению с нефибриллированными материалами (фибриллы с большой площадью поверхности склонны удерживать большое количество воды), а также, что поведение при растворении нанокристаллических целлюлозных материалов, зависит от источника сырья.

Растворы целлюлозы имеют важное практическое значение при получении из них различных изделий таких как: гели, искусственные волокна, пленки, клеи, лаки и другие материалы. К основным факторам, влияющим на растворимость целлюлозы относятся:

– молекулярная масса. В своей работе Трюгг и Фадим утверждают, что гидролизованные образцы целлюлозы с низкой молекулярной массой легче растворяются в системе NaOH / мочевины / вода [154]. При этом необходимо учитывать, что снижение молекулярной массы целлюлозы приводит к снижению механической прочности модифицированной целлюлозы и полученных из нее материалов [155]. Т.е. можно применять целлюлозу со сниженной молекулярной

массой в материалах, где высокая механическая прочность не является обязательным требованием для конечных целлюлозных продуктов, например при производстве биотоплива [156]. В работе [157] авторам удалось растворить хлопковую целлюлозу с высокой молекулярной массой и низкой степенью кристалличности в системе NaOH / мочевины / вода;

– степень кристалличности. Гидролизованная целлюлоза с высокой степенью кристалличности лучше растворяется в N,N-диметилацетамиде /хлориде лития (DMAc/LiCl) [158]. Исследователи [159] утверждают, что при идентичных условиях растворения целлюлозы, предварительная обработка шаровым измельчением, не способствует ее растворению в DMAc / LiCl, в то время как предварительная обработка растворителем, не изменяющая кристаллическую структуру полимера, способствует его растворению. Парвиайнен и др. утверждают, что на растворение целлюлозы с одинаковой степенью кристалличности и при одной той же обработке, влияет вид сырья, и молекулярная масса [160];

– размер волокон целлюлозы. Гасеми и его коллеги утверждают, что величина степени кристалличности целлюлозы влияет на скорость ее растворения гораздо меньше, чем размеры волокон [161]. Для получения максимального растворения 98–100 % рекомендуется использование модифицированной целлюлозы со степенью полимеризации 300 ± 30 [162];

– гидрофобные взаимодействия. Предполагается, что такие добавки, как мочевины, тиомочевины, полиэтиленгликоль и поверхностно-активные вещества, а также амфифильные катионы (например, тетрабутиламмоний, TBA⁺), ослабляют гидрофобные взаимодействия целлюлозы, тем самым улучшая ее растворение [163];

– содержание лигнина. Ши и др., изучая влияние содержания лигнина на растворение целлюлозной массы хвойных пород в растворителе NaOH-мочевина [164] выяснили, что нет линейной зависимости между растворением целлюлозы и содержанием лигнина. Они отмечают, что при увеличении содержания лигнина в лигноцеллюлозном веществе 0,3–2,8 % растворение целлюлозы увеличивается с

12 до 26 %, а при содержании лигнина выше 2,8 % растворимость целлюлозы ухудшается [165]. Содержание лигнина в модифицированной целлюлозе не должно превышать 9 масс. % [166]. Увеличение содержания лигнина уменьшает растворимость модифицированной целлюлозы и ухудшает физико-химические свойства гидрогелей;

– температура растворов. Муравьев А. А. и др. в своих работах показали, что с повышением температуры растворов, растворимость МКЦ в ионных жидкостях разного строения повышается, что связано с возрастанием подвижности молекул растворителя и с их диффузией в полимерную матрицу, а также с изменением термодинамического сродства растворителя к полимеру [167].

Температура оказывает влияние и на кинетику гелеобразования растворов целлюлозы. При растворении целлюлозы при температуре выше 85 °С начинается деградация целлюлозы из-за образования катиона кетенимина, реактивного интермедиата, который вызывает разрыв гликозидных связей [168].

Мартакова Ю. В., Котельникова Н. Е. и др. [169] в своих исследованиях установили, что после растворения целлюлозы в системе ДМАА/LiCl, при комнатной температуре в течение 3–7 сут. происходит концентрирование раствора и выделение новой дисперсной фазы, которая представляет собой однородный гель. Удаление дистиллированной водой из образовавшегося геля растворителя, позволяет получить гидрогель с новой системой Н-связей целлюлозных ОН-групп и воды. Таким образом, разрушившиеся в процессе растворения водородные связи в целлюлозной цепи, в виде новой сети водородных связей восстанавливаются в гидрогелях по механизму самоорганизации [170].

Хотя механизм растворения целлюлозы во всех перечисленных растворителях различен, их объединяет то, что растворители разрушают внутри- и межмолекулярные водородные связи в биополимерных цепях при перемешивании, нагревании или низкотемпературной обработке [171]. Растворы МКЦ низких концентраций полностью изотропны, но с увеличением

концентрации полимера происходит переход из раствора в жидкокристаллический гель с последующей желатинизацией в твердый гель, имеющий анизотропную структуру [172].

По мере увеличения концентрации биополимера структура геля становится более организованной и стабильной из-за высокой степени сцепления и большего количества существующих взаимодействий водородных связей. После отверждения (т.е. выдерживания раствора при различных температурах в диапазоне 5–60 °С в течение нескольких минут или недель) или коагуляции (т.е. погружения в антирастворители, такие как вода, этанол, метанол, H_2SO_4/Na_2SO_4) различными способами физико-химические взаимодействия между полимерными цепями усиливаются, и стабильность гидрогеля повышается [173].

Так, Воскобойников И. В. и др. [174] гидрогель получали из нанокристаллической целлюлозы. В качестве исходного сырья использовали техническую беленую и небеленую целлюлозу, полученную сульфатным, сульфитным и органосольвентным способами варки из хвойной и лиственной древесины, а также хлопковый линт. Исходное сырье подвергали радиационной обработке при дозе облучения 3–17 Мрад, обрабатывали раствором серной кислоты с пергидролем (гидромодуль 5:30) с одновременным механическим диспергированием при температуре 80–110 °С в течение 90–225 мин, очищали от остатков кислоты с последующей механической обработкой при высоком усилии сдвига за счет многократного центрифугирования в течение 10 мин, скорость вращения ротора 12000 мин⁻¹, и последующим снижением скорости до 3800 мин⁻¹. Щелочную обработку полуфабриката проводили при температуре 80–85 °С, с использованием 2 %-го раствора NaOH, затем его подвергали ультразвуковой обработке при мощности 1,5–2,5 кВт, частоте 20–50 кГц в течение 5–60 мин до получения целевого продукта. Недостаток данного способа – сложность аппаратурного оформления.

Михаилиди А. М. предлагает для производства гидрогелей смешать в реакторе ДМАА с LiCl (в количестве, составляющем 8 % от массы растворителя) при температуре (70±5) °С, в течение 1 ч. Затем небольшими порциями добавить

льняную порошковую целлюлозу в количестве 1,2 % от массы ДМАА/LiCl. Растворение проводили в течение 6 ч при температуре (50 ± 5) °C [175]. Недостатки – смешивание растворов при повышенной температуре, большая продолжительность процесса растворения целлюлозы.

Sadeghifar H. и др. смесь МКЦ с ДМАА нагревали до температуры 130–160 °C в течение 10–30 мин, добавляли LiCl, равный 8% от ДМАА и перемешивали еще 10 мин. Затем смесь остужали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч на магнитной мешалке с последующей регенерацией в ацетоне и промывкой водой [176].

К показателям, характеризующим функциональность химических гидрогелей, относятся:

– прозрачность, которая зависит от температуры отверждения или коагуляции во время формирования гидрогелей. Авторами [177] установлено, что прозрачность гидрогелей повышается при введении ацетона в воду в виде коагуляционного раствора. Для гидрогелей, приготовленных в водных системах NaOH/мочевина, повышение температуры отверждения приводит к значительному снижению прозрачности (например, при температуре -10 °C коэффициент пропускания 85 %, при 20 °C – 66 %, при 30 °C и выше – непрозрачный). Это вызвано повышенной степенью разделения фаз и, следовательно, повышенной неоднородностью гидрогеля (т.е. количеством и размером образующихся полимерных агрегатов) [178]. В работе [179] для получения бесцветных, прозрачных гелевых шариков, деионизацию раствора целлюлозы/LiCl/DMAc проводили ионообменными смолами. Авторы [180] утверждают, что гидрогели повышенной прозрачности обладают более высокой прочностью;

– прочность, которая зависит от типа биополимера. Чем выше прочность стенок его пор, состоящих из более жестких цепей, тем выше прочность гидрогеля [181];

– величина набухания. В основе механизма набухания гидрогелей лежит принцип сохранения трехмерной структуры в системе растворителей. Факторы, от

которых зависит степень набухания, включают плотность сетки, природу растворителя, параметры взаимодействия полимера с растворителем. Свойства гидрогелей при набухании Кеттинг М. С. [182] объясняют теорией Флори-Ренера и теорией равновесного набухания, с использованием свободной энергии Гиббса, (ΔG_{total} , кДж) по формуле

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} , \quad (1.1)$$

где ΔG_{total} – полная химическая энергия полимерной сетки,

ΔG_{mix} – химическая энергия, обусловленная энтальпией смешивания,

ΔG_{el} – химическая энергия, обусловленная упругими силами втягивания в сетке.

Первоначально G_{total} обладает отрицательной величиной ($\Delta G_{total} \approx 0$), а ΔG_{el} имеет положительное значение меньшей величины, чем ΔG_{total} ($\Delta G_{el} > 0$) их результирующий эффект – отрицательный ($G_{total} + \Delta G_{el} < 0$). После того как начинается набухание, происходит диффузия растворителя в сетку, оба фактора усиливаются до тех пор, пока их величина не становится равной нулю ($\Delta G_{total} = 0$). Набухание прекращается и достигается равновесие набухания [183]. Величина равновесного набухания или коэффициент набухания рассчитывается как массовое отношение дегидратированного геля к сухому образцу.

Авторы [184] утверждают, что с увеличением концентрации полимера степень набухания гидрогеля значительно снижается в результате уменьшения размеров пор. Введение в гель электролитов увеличивает способность к набуханию даже при использовании обычной вакуумной сушки [185]. На величину степени набухания влияют ионная сила водной среды, pH, температура [186];

– удлинение. Данный показатель зависит от нескольких ключевых факторов, которые взаимосвязаны между собой и их комплексное влияние определяет конечный показатель удлинения гидрогеля:

1) степени сшивания полимеров – чем выше степень сшивания, тем ниже процент удлинения. При высокой степени сшивания получаются хрупкие гидрогели с пониженным удлинением;

2) типа сшивающего агента, который влияет на конечные механические свойства гидрогеля;

3) межполимерных взаимодействий – эластичность гидрогеля определяется взаимодействием между полимерными цепями, которые препятствуют поступлению воды внутрь структуры, создавая состояние равновесного набухания;

4) условия получения – параметры процесса химического сшивания (температура, продолжительность реакции, концентрация реагентов) напрямую влияют на механические характеристики конечного продукта;

5) структуры полимера – исходные характеристики микрокристаллической целлюлозы, такие как степень кристалличности и размер частиц, также оказывают существенное влияние на конечные свойства гидрогеля.

Таким образом, свойства гидрогелей можно регулировать путем изменения концентрации МКЦ в растворе, типа соразтворителя, состава антирастворителей в процессе регенерации [187, 188]. При этом процесс производства гидрогелей должен быть эффективным, простым в эксплуатации и энергосберегающим, что выгодно для расширения масштабов производственного процесса.

Гидрогели на основе МКЦ открывают большие перспективы для технологических достижений в различных отраслях промышленности в качестве наноструктурных компонентов и как связующие элементы в качестве:

– реологического модификатора при производстве строительных материалов. Как пластифицирующая и тиксотропная примесь для сухих строительных смесей, бетонов и цементных растворов;

– загустителя и регулятора вязкости в лакокрасочной промышленности воднодисперсионных красок. С целью формирования особо матовых покрытий, в качестве наполнителя для эпоксидных и полиуретановых покрытий;

– сырья в химической промышленности с целью извлечения материалов и веществ последующей обработки целлюлозы: НКЦ, нанокompозитов, эфиров, сополимеров. В полифункциональных композиционных материалах, при изготовлении биоразлагаемых полимерных материалов;

– добавки в бумажную композицию с целью повышения бумагообразующих свойств и физико-механических характеристик готовой продукции, что окажет дополнительное армирующее действие на готовые бумажные изделия. Повысит печатные свойства бумаги и позволит наносить качественный рисунок:

– каркаса для имитации клеточных функций внеклеточных матриц и для создания новых тканей;

– суперабсорбирующих полимеров в сфере личной гигиены и женских изделий, одноразовых подгузников и т.д., так как обладают способностью поглощать жидкость в 1000 раз больше их первоначального сухого веса [189];

– вспомогательных средств в сельскохозяйственной системе для орошения и снабжения питательными веществами сельскохозяйственных культур [190], улучшения свойств почвы (проницаемости, плотности, структуры, текстуры, испарения воды, скорости фильтрации), как средство борьбы с эрозией, стоячей водой и разливами нефти [191];

– адсорбентов для удаления растворенных загрязняющих субстратов из сточных вод, позволяя им проникать глубоко в их структуру и образуя связи с загрязняющими веществами через более реакционноспособные аминные ($-NH_2$) и / или гидроксильные ($-OH$) группы при их оптимальных значениях pH [192]. Образование результирующих связей происходит в основном за счет трех видов взаимодействий, которые включают комплексообразование (или хелатирование) между электронами одиночной пары N и / или O и ионами металлов [193].

Так, добавление гидрогеля из МКЦ в бумажную массу позволяет значительно улучшить физико-механические свойства (сопротивление раздиранию, разрывная длина, сопротивление продавливанию) готовой бумаги, что снижает необходимость в использовании других добавок или более качественного первичного сырья.

Гидрогель МКЦ увеличивает количество свободных гидроксильных групп (ОН-групп) на поверхности волокон. Это способствует образованию дополнительных водородных связей между волокнами, что напрямую усиливает структуру бумаги. В результате повышаются равномерность и плотность листа благодаря высокой диспергируемости гидрогеля в водной среде, который равномерно распределяется по бумажной массе, заполняя поры между волокнами. Это делает бумагу более плотной и однородной, уменьшает её проницаемость без увеличения толщины листа. При этом, поскольку МКЦ получают из природной целлюлозы, её использование не ухудшает экологические характеристики бумаги – материал остаётся полностью биоразлагаемым и безопасным.

Таким образом, гидрогель МКЦ – это эффективный и экологичный усилитель бумажной массы, сочетающий в себе технологические и экономические преимущества.

1.4 Роль процесса размола волокнистых полуфабрикатов в получении МКЦ

МКЦ, получаемая из растительных полимеров и биомассы, в последнее время привлекает к себе внимание благодаря своей биоразлагаемой природе, высоким механическим свойствам, низкой плотности и способности к гелеобразованию, возможности производства из возобновляемого сырья [194-196]. Несмотря на огромное практическое значение результатов проведенных исследований по получению МКЦ, большинство из них не получило промышленного использования в связи с присущими им недостатками:

- многостадийность химической обработки. Не существует оптимальной технологии получения МКЦ и применения ее в производстве нанокompозитов;
- высокие энергозатраты на механическое фибриллирование;
- проблема получения химически чистого продукта.

Это связано с тем, что кристаллическая решетка растительных полимеров состоит из системы Н-связей, которые образуют в дальнейшем микрофибриллы,

фибриллы, ламеллы и клеточную стенку в целом. Высокая энергия когезии, обусловленная Н-связями и превышающая прочность ковалентных связей в макромолекулах препятствует при получении МКЦ, свободному проникновению кислоты в структуру волокна, что влечет за собой использование неорганических кислот высокой концентрации или применение специализированного дорогостоящего оборудования.

Устранить выше перечисленные недостатки при получении МКЦ возможно за счет подбора приемлемых параметров, максимально деформирующих кристаллическую решетку растительных полимеров до гидролиза. Разрушить внутреннюю структуру и поперечные связи между микрофибриллами с образованием зон смещения структурных элементов в волокнах возможно во время размола волокнистой массы. В результате предгидролизного размола в волокнистой массе возникают микротрещины, которые в процессе гидролиза при получении МКЦ, способствуют свободному проникновению кислоты внутрь волокна, облегчают взаимодействие со свободными гидроксильными группами целлюлозного комплекса, что в дальнейшем ускоряет протекание химической реакции и приводит к снижению концентрации неорганической кислоты. Одновременно образуются зоны смещения в волокнах вдоль клеточной стенки, что приводит к расщеплению ее на отдельные фрагменты и благоприятно сказывается в дальнейшем на количественных значениях размеров частиц МКЦ [197-200].

При размоле целлюлоза проходит следующие стадии обработки [201, 202]: окончательное разделение пучков на отдельные волокна; разрушение поверхностей оболочки (первичной стенки) волокон; внешнее и внутреннее фибриллирование, что в дальнейшем способствует ускорению процесса набухания; выравнивание длины волокон.

На ЦБП, при их большой производительности, размол полуфабрикатов осуществляется в основном на дисковых мельницах с использованием размалывающих гарнитур с прямолинейными ножами [203, 204]. Они являются универсальным размалывающим оборудованием, которое успешно используется в

технологических процессах ЦБП, получении древесной массы и древесно-волокнистых плит. Преимуществами данного вида оборудования служат его компактность, удобство в эксплуатации и техническом обслуживании, возможность получения тонкодисперсных порошков при относительно малых энергозатратах, высокой степени механохимической активации в результате помола.

1.4.1 Процесс размола в ножевых размалывающих машинах

В ножевых размалывающих машинах из многих факторов (концентрация массы, вид размалывающей гарнитуры, окружная скорость размалывающих органов, продолжительность процесса размола, температура массы) основным, влияющим на качество разработанности волокнистой массы и удельный расход электроэнергии, является удельное давление при размоле, определяемое посредством расчета зазора между дисками размалывающей гарнитуры [204, 205]. С увеличением зазора увеличивается удельный расход электроэнергии и внешняя фибрилляция волокон, которая заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп на их поверхности [206]. Этот процесс протекает значительно быстрее при наличии гемицеллюлоз, расположенных между микрофибриллами и отдельными пучками макромолекул целлюлозы, которые способствуют быстрому отрыванию части микрофибрилл целлюлозы от поверхности целлюлозных волокон и вызывают их гидратацию. В то же время внешняя фибрилляция частично ослабляет прочность самого волокна. Внутренняя фибрилляция развивается быстрее при меньшем зазоре и приводит к необратимым перегруппировкам структурных элементов внутри набухшей вторичной стенки волокна, не уменьшая его прочности [207].

Авторы [208-210] считают, что с увеличением числа ножей и одновременным уменьшением их толщины и ширины межножевых канавок производительность ножевых размалывающих машин и степень помола массы повышаются, а удельный расход энергии уменьшается.

В работах [211-214] отмечается, что конфигурация рисунка размалывающей поверхности гарнитуры оказывает разрушающее действие на внутреннюю структуру и поперечные связи между микрофибриллами. Алашкевич Ю. Д. и Набиева А. А. отмечают, что наиболее качественный, эффективный и энергосберегающий режим размола волокнистых материалов обеспечивается при значениях угла установки ножей ротора (α_p) и статора (α_c), не превышающих 22,5 °. При этом основной (механический) размол волокнистого полуфабриката происходит на передней кромке ножа небольшой ширины, остальная часть ширины ножа играет второстепенную роль. Исходя из этого, авторы указанных работ считают, что характер разработки волокна в первую очередь зависит от числа режущих кромок, а не от ширины размалывающих ножей.

Существенное влияние на процесс размола оказывает концентрация волокнистой массы [215]. Размол волокнистой массы:

- высокой концентрации способствует развитию внешней фибрилляции, сохранению длины волокон, развитию их гибкости и пластичности. Повышаются гидравлические сопротивления, уменьшается пропускная способность мельницы, повышается возможность забивания массой канавок гарнитуры;

- низкой концентрации приводит преимущественно к внутренней фибрилляции волокон и является более энергоэффективным [216].

Основываясь на ряде работ [217-219], можно утверждать, что процесс размола волокон в ножевых размалывающих машинах происходит за счет:

- сил механического воздействия ножей гарнитуры, т.е. ударов ножей гарнитуры о волокнистую массу. Явления механического характера выражаются в укорачивании волокон, их продольном расщеплении на фибриллы с увеличением наружной поверхности волокон;

- гидродинамических явлений, выраженных в виде эффекта кавитации, который возникает при зазоре между рабочими поверхностями статора и ротора. Процесс измельчения волокон за счет сил, связанных с кавитацией, авторы делят на три этапа.

На первом этапе за счет несимметричного схлопывания полусферического кавитационного пузырька образуется кумулятивная струйка, создающая на поверхности материала микроизъяны. При этом струйка воздействует на материал с давлением порядка $P = 8 \cdot 10^8 - 10^{10}$ Па. В дальнейшем пузырек воздействует на измельчаемый материал посредством расклинивающей силы Бьеркнесса, которая расширяет полученные на предыдущем этапе микроизъяны и природные царапины до полного разрушения частицы.

Следующий этап кавитационного измельчения - это измельчение под воздействием ударных волн, возникающих при схлопывании кавитационного пузырька в жидкости. При этом на расстоянии радиуса захвата образуются импульсы давления порядка $P_{\max} = 3 \cdot 10^7$ Па [194, 216].

Таким образом, вследствие больших окружных скоростей размалывающих органов ножевых машин и избыточного давления в потоках возникают значительно большие напряжения сдвига [214], переменные давления и интенсивные удары о подвижные и неподвижные элементы машины. В результате этого целлюлозные волокна подвергаются сильным рубящим воздействиям и раздавливанию, что благоприятно сказывается в конечном итоге в производстве МКЦ.

1.4.2 Факторы, влияющие на качество МКЦ при безножевом способе размола

В связи с возрастающим вовлечением в производство макулатурного сырья и коротковолокнистой целлюлозы (лиственной и однолетних растений) разработаны безножевые машины, которые в основном используют для окончательного роспуска (дороспуска) волокнистой массы. Такие машины обеспечивают более мягкий, щадящий режим обработки, интенсивную гидратацию и фибриллирование, практически, без укорочения волокна по сравнению с ножевыми размалывающими аппаратами [220-223].

Все безножевые методы и устройства для дороспуска и размола волокнистой массы основаны на явлениях, протекающих в жидкостях и

вызванных действием тех или иных гидродинамических факторов. Обработка волокнистой массы в устройствах данного типа обеспечивается за счет [224-226]:

- кавитационного воздействия, обусловленного явлением возникновения, развития и захлопывания в жидкости кавитационных пузырьков при определенных условиях и их взаимодействия с волокнистым материалом;

- пульсационного (акустического) воздействия за счет чередующегося повышения и понижения гидравлического давления в волокнистой массе. Это воздействие взаимосвязано с явлением прохождения волн давления и разрежения в жидкости;

- ударного воздействия, возникающего при встрече быстро движущихся относительно друг друга волокон и жестких элементов устройств;

- гидродинамического трения, т.е. действия сил трения, обусловленного вязкостью суспензии и градиентом скорости между её слоями.

В работе Вихарева С. Н. приведена классификация машин для дороспуска и безножевого размола в зависимости от принципа работы или превалирования того или иного вида воздействия:

- роторно-пульсационные: энтштиппер, фиберайзер, супратонатор, пульсационные мельницы;

- типа «струя – преграда»: аппарат для размола с неподвижной и движущейся преградой;

- кавитационные: аппарат типа кавитационной гидродинамической трубы;

- акустические: аппарат типа струя-пластина (гидродинамический генератор акустических колебаний – ГАК), аппарат, использующий принцип электрогидравлического эффекта – (ЭГЭ), аппарат для создания гидравлического удара, пьезо- и магнитострикционные излучатели.

Роль отдельных факторов гидродинамической обработки волокон в безножевых машинах исследована в работах Алашкевича Ю. Д., Бывшева А. В., Горбачева Л. А., Добровольского Д. С., Маркова В. Г., Савицкого Е. Е., Шемякина Э. В. Авторами установлено, что волокнистые полуфабрикаты,

обработанные способами, исключая ножевое воздействие на волокна, имеют более высокие показатели качества.

При использовании установок типа «струя-преграда» разработка волокнистой суспензии происходит за счет:

- касательных напряжений сдвига при течении суспензии в удлинителе и насадке;

- удара струи суспензии о преграду при истечении ее из насадки на преграду;

- ультразвукового кавитационного эффекта при течении жидкости по преграде [227, 228]. Явление кавитации заключается в образовании разрывов сплошности в некоторых участках потока движущейся капельной жидкости. Разрывы возникают в тех участках потока, где в результате перераспределения давления, обусловленного движением жидкости, происходит значительное местное понижение давления. Для размола волокнистой суспензии этот эффект является позитивным, так как волокна за счет кавитационного воздействия подвергаются преимущественному расщеплению (фибрилляции) вдоль их оси, в результате чего процесс гидролиза целлюлозы идет более эффективно. Причем для увеличения воздействия этого эффекта на волокно необходимо устанавливать наиболее приемлемые параметры установки (скорость истечения струи суспензии из насадки на преграду, расстояние от насадки до преграды, диаметр насадки, количество лопаток на подвижной преграде) [229, 230]. Варьируя этими параметрами, можно оптимизировать процесс разработки волокнистой суспензии в установках данного типа.

В результате проведения предварительного размола волокнистой массы в безножевых размалывающих машинах перед процессом гидролиза от волокон полностью или частично отделяются фибриллы, что способствует большему увеличению наружной поверхности волокон и числу свободных гидроксильных групп на их поверхности, повышается способность волокон удерживать кислоту во время гидролиза, тем самым значительно ускоряется

процесс [231-233].

При обработке в размалывающем оборудовании волокнистая масса проходит основные стадии обработки, оказывающие в дальнейшем влияние на качество МКЦ:

- окончательное разделение пучков волокнистой суспензии на отдельные волокна;
- разрушение поверхностей оболочки (первичной стенки) волокон;
- набухание целлюлозных волокон во время размола приводит к ослаблению связей между мицеллами и микрофибриллами, что в дальнейшем способствует ускорению гидролизующего эффекта;
- внешнее и внутреннее фибриллирование (увеличение активной поверхности волокон способствует более эффективному проникновению кислоты в процессе гидролиза);
- укорачивание длины целлюлозных волокон – их рубка.

Исходя из теоретических представлений о процессе размола волокнистой массы в рабочих органах размалывающих машин, при необходимости достижения высокого качества получения МКЦ следует создавать приемлемые условия размола, которые будут обеспечивать одновременно механическое измельчение с фибрилляцией волокон при снижении энергоёмкости процесса [234].

Выводы к первой главе

1. В настоящее время отсутствует технологическая методология переработки биоповреждённой древесины в МКЦ, что существенно ограничивает возможности рециклизации древесных отходов и негативно влияет на экологическую ситуацию. Разработка эффективной технологии получения МКЦ из целлюлозы биоповреждённого древесного сырья снизит антропогенную нагрузку на лесные экосистемы, улучшит экологическую обстановку за счёт вовлечения отходов в производственный цикл.

2. В современной промышленной практике производства МКЦ отсутствует применение технологических операций предгидролизного размола волокнистых полуфабрикатов.

3. Существующие технологические параметры проведения кислотного гидролиза для получения МКЦ не всегда предусматривают использование оптимальных режимов, что может негативно сказываться на выходе и качестве целевого продукта.

4. Наблюдается существенный дефицит научных исследований в области создания композиционных материалов с включением МКЦ, что сдерживает развитие перспективных направлений их практического применения.

5. Анализ строения клеточной стенки растительных волокон, как ранее было известно, показал, что лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, связанных между собой в устойчивую структуру, отвечающую за механическую прочность растений. Адсорбционные свойства целлюлозы однолетних и многолетних растений зависят от содержания нецеллюлозных компонентов (лигнина, гемицеллюлозы, смол, жиров, микроэлементов), и различаются в зависимости от вида растительного волокна. В процессе подготовки технической целлюлозы для химической переработки необходимо стремиться к максимально низкому в ней содержанию нецеллюлозных компонентов, контролируя их по содержанию золы, что обеспечит получение из нее высококачественного сырья.

6. Существующие способы получения МКЦ сталкиваются с комплексом серьезных ограничений: экономической неэффективностью (низкая производительность оборудования, высокая себестоимость конечного продукта); технологическими барьерами (сложность контроля процесса, длительные циклы гидролиза, высокие значения гидромодуля кислотных растворов, многоступенчатость химической обработки); проблемами качества готового продукта (недостаточная химическая чистота конечного продукта, низкий индекс кристалличности, высокая степень полимеризации).

7. Среди существующих растворителей целлюлозы при получении гидрогелей из МКЦ наиболее эффективной является система хлорид лития/*N,N*-диметилацетамид (LiCl/DMAc), которая обеспечивает быстрое растворение МКЦ, высокую эффективность благодаря механизму конкурентного взаимодействия (LiCl разрушает водородные связи между молекулами целлюлозы, DMAc обеспечивает хорошее взаимодействие с молекулярными цепями). В то же время другие растворители обладают рядом недостатков: ограниченной растворяющей способностью, не позволяющей достичь необходимой однородности раствора; высокой стоимостью производства, особенно в случае ионных жидкостей, несмотря на их экологичность и возможность регенерации; сложностью технологического процесса, связанного с необходимостью длительной предварительной обработки сырья; нестабильностью некоторых систем при комнатной температуре (например, *N*-метилморфолин-*N*-оксид моногидрат).

8. Для соблюдения требований по химической чистоте целлюлозы при получении МКЦ, перспективным направлением является включение в технологию предгидролизного размола волокнистых материалов. Это позволит увеличить реакционную поверхность волокон целлюлозы путем разрушения внешней поверхности оболочки клеточной стенки волокон, получить высококачественный микрокристаллический целлюлозный продукт не зависимо от вида, условий произрастания и качества исходного целлюлозного сырья.

На основании анализа теоретических и экспериментальных исследований в работе предлагается решение следующих задач:

- изучить целесообразность использования биоповрежденной древесины хвойных и лиственных пород, а также одревесневшей части стебля (костры) технической конопли, как альтернативу деловой древесине при получении МКЦ;
- разработать технологию получения МКЦ с предварительным размолом волокнистых полуфабрикатов в водной среде;
- установить кинетические закономерности протекания реакции гидролиза целлюлозных материалов;

– исследовать влияние способов гидромеханической обработки (предгидролизного размола) волокнистой массы на показатели качества МКЦ, полученной из разных видов сырья;

– разработать технологические режимы процесса гидролиза в зависимости от степени помола, обеспечивающие снижение экономических затрат на химическую обработку; выявить корреляционную зависимость «концентрация кислоты – продолжительность гидролиза – температура процесса – степень помола образца на степени полимеризации и кристалличности»;

– разработать способ получения гидрогеля из МКЦ с разной степенью помола исходного сырья; исследовать влияние степени помола образцов на физико-химические свойства гидрогелей, полученных из МКЦ различного природного происхождения;

– разработать технологические решения по получению композиционных материалов с использованием МКЦ (вулканизируемых резиновых смесей) и гидрогеля МКЦ (бумажных отливок); изучить влияние гидрогеля в виде наполнителя на физико-механические характеристики бумажных отливок;

– провести расчет экономической эффективности технологии получения МКЦ с включением предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде из альтернативных деловой древесине источников сырья (биоповрежденной древесины (ель, осина) и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли).

ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кислотный гидролиз представляет собой сложный химический процесс разложения веществ под действием кислот. Его кинетические особенности определяются скоростью химической реакции, которая зависит от концентрации катализатора (кислоты), температурных условий процесса, природы реагирующих веществ и степени их измельчения. К параметрам кинетики относят константу скорости реакции, порядок реакции по отношению к реагентам, энергию активации процесса и влияние внешних факторов на скорость превращения [236, 237].

Повышение качества МКЦ является актуальной задачей. Одним из способов достижения химической однородности, чистоты и реакционной способности целлюлозы является ее обработка водными растворами минеральных кислот [234-236]. Оствальдом В. [237] на примере гидролиза сахарозы в растворах ряда кислот установлено наличие в них различной каталитической активности, при этом соляная кислота демонстрирует наивысшую активность, поэтому она была принята как базовый эталон для сравнительного анализа. Аналогичные опытные данные применительно к гидролизу целлюлозы при 100 °С и 180 °С были получены Шарковым В. И. [238].

Азотная кислота при низких температурах имеет каталитическую активность близкую к активности соляной кислоты, а при высоких температурах – значительно меньшую. Последнее связано с уменьшением концентрации кислоты в растворе за счет разложения ее до оксидов азота и воды. Каталитическая активность серной кислоты в 2 раза меньше, чем соляной. Это объясняется тем, что серная кислота диссоциирует в две ступени, причем полная диссоциация идет только в первой ступени, а во второй она в 20 раз меньше, чем в первой. Как известно, в трехосновной фосфорной кислоте степень диссоциации ее молекул с образованием ионов водорода еще меньше и поэтому каталитическая

активность ее имеет величину 0,08. Эта величина подтверждается и данными опытов, приведенных в статье [239].

Соляная кислота полностью диссоциирует в воде, обеспечивая высокую концентрацию ионов водорода (H^+) и приводит к очень быстрому разрыву β -1,4-гликозидных связей в целлюлозе. Она является одним из самых дешевых и доступных минеральных кислотных катализаторов. Это значительно снижает себестоимость процесса по сравнению с использованием, например, ферментов или некоторых других кислот. Хлорид-ионы (Cl^-), которые образуются после нейтрализации кислоты, хорошо растворимы в воде, что позволяет эффективно отмывать полученный продукт от следов кислоты путем простого промывания водой.

Использование соляной кислоты (HCl) в качестве катализатора при получении МКЦ методом гидролиза имеет ряд существенных технологических и экономических выгод, хотя и сопряжено с определенными проблемами, которые в основном связаны:

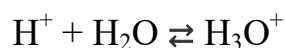
- с ее коррозионной активностью. Устранить данный недостаток возможно за счет использования коррозионно-стойкого оборудования при получении МКЦ (из специальных сплавов, имеющих в составе молибден, никель, титан; стеклянные или с футеровкой из полимерных материалов реакторы);

- необходимостью строгого контроля за технологическим процессом и утилизацией сточных вод. При нейтрализации отходов соляной кислоты щелочными или содовыми растворами или содовыми образуется хлорид натрия, который дает гораздо меньшую нагрузку на экологию по сравнению с сульфатами или нитратами, образующимися в качестве побочных продуктов при использовании серной или азотной кислот. Процесс требует точного соблюдения параметров, а образующиеся сточные воды нуждаются в очистке. Инвестирование в системы автоматического контроля и эффективные системы нейтрализации и очистки стоков, позволят минимизировать данный недостаток.

Несмотря на большое теоретическое и практическое значение этого процесса, данные о кинетике и механизме гидролиза целлюлозы остаются

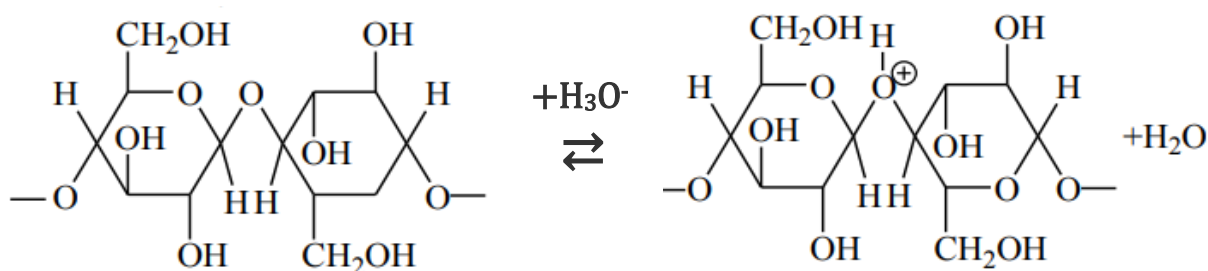
противоречивыми, отчасти весьма отрывочными и не систематизированными [240, 241]. Для установления взаимосвязи степени деструкции от природы гидролизующего агента и исходного целлюлозосодержащего материала в данной работе рассмотрена кинетика процесса деструкции целлюлозы в растворе соляной кислоты, исследован и смоделирован процесс деструкции.

Особенностью химических реакций растительных полимеров от других реакций органической химии заключается в разрыве длинных молекул на более короткие (деструкция) и образование сетки из линейных макромолекул (сшивка). При этом нарушаются водородные связи между гидроксильными группами, происходит частичное разрушение надмолекулярной структуры, гидроксильные группы высвобождаются. При кислотном гидролизе катализатором служит протон, существующий в водных растворах кислот в виде иона гидроксония

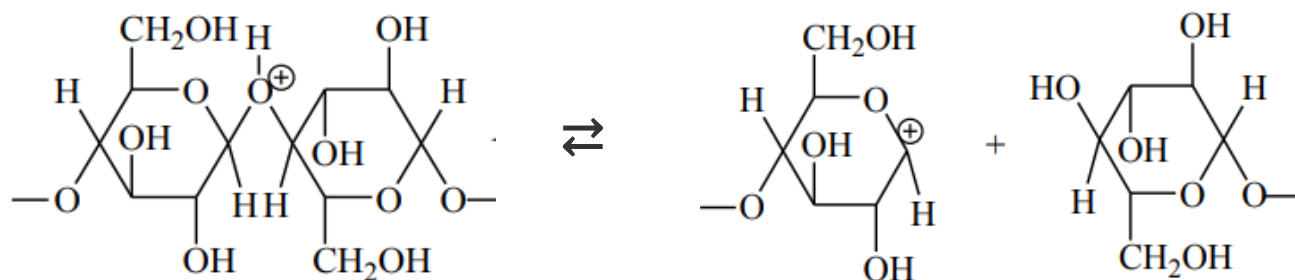


Кислотный гидролиз целлюлозы – это процесс разрыва β -1,4-гликозидных связей между мономерами D-глюкозы под действием кислот. На практике гидролиз идет неравномерно и состоит из быстрой фазы, во время которой происходит деградация аморфных областей и медленной с разрушением кристаллических зон [242]. Это приводит к снижению степени полимеризации (СП) и образованию олигомеров, дисахаридов (целлобиозы) и, в конечном итоге, глюкозы. Механизм кислотного гидролиза целлюлозы включает несколько стадий:

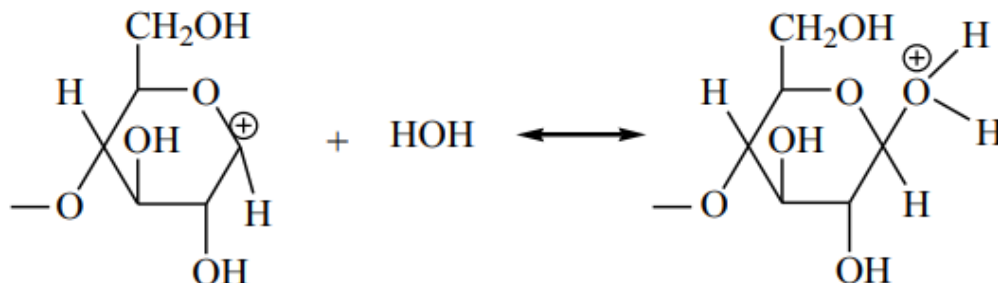
1) протонирование кислорода гликозидной связи (быстрая стадия реакции)



2) разрыв гликозидной связи с образованием карбокатиона. Гетеролитическое расщепление оксониевого иона с образованием промежуточного циклического карбокатиона (самая медленная, или лимитирующая стадия реакции)



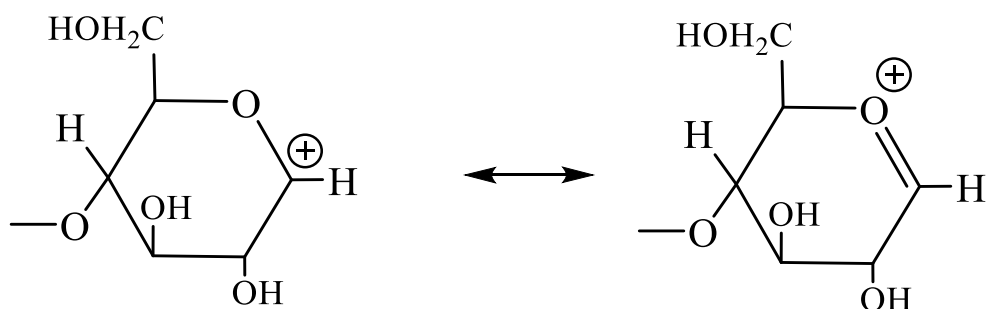
3) гидролиз карбокатиона с образованием восстановленного и окисленного концов цепи. Присоединение воды (нуклеофильного реагента) к карбокатиону (быстрая стадия реакции)



В предполагаемом механизме самой медленной, т.е. самой энергозатратной стадией является стадия образования карбокатиона, в котором атом углерода, несущий на себе положительный заряд, переходит в состояние sp^2 гибридизации, т.е. все его связи расположены в плоскости, и структура становится тригональной. Положительный заряд при этом представляет собой пустую (вакантную) p -орбиталь. Такой карбокатион может образовываться только в тех случаях, когда в его стабилизации участвуют какие-либо электронные эффекты.

В данном случае, это делокализация положительного заряда, который может частично перемещаться на соседний атом кислорода за счет его

неподеленной электронной пары. При этом энергия катиона снижается, что и делает возможным его существование



Указанный механизм дает основания предполагать, что кинетика реакции гидролиза будет удовлетворительно описываться кинетическим уравнением первого порядка. При этом вместо концентрации продуктов гидролиза в расчетах удобно использовать степень полимеризации (СП), которая легко определяется вискозиметрическим методом и меняется симбатно с концентрацией продуктов. Поэтому кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом

$$\frac{d(\text{СП})}{dt} = -k \cdot (\text{СП}), \quad (2.1)$$

или

$$\frac{d(\text{СП})}{(\text{СП})} = -k \cdot d\tau, \quad (2.2)$$

где (СП) – текущая степень полимеризации,

k – эффективная константа скорости, зависящая от температуры и кислотности.

При интегрировании формулы 2.2 от 0 до τ , получаем

$$\ln(\text{СП}_\tau) - \ln(\text{СП}_0) = -k \cdot \tau, \quad (2.3)$$

где $(СП_\tau)$ – степень полимеризации в момент времени τ ,

$(СП_0)$ – степень полимеризации в момент начала гидролиза.

Учитывая связь между натуральными и десятичными логарифмами, т.е.

$$\ln x = 2,303 \cdot \lg x, \quad (2.4)$$

или

$$\lg x = 0,434 \cdot \ln x, \quad (2.5)$$

получаем:

$$\lg (СП_\tau) - \lg (СП_0) = - 0,434k \cdot \tau, \quad (2.6)$$

или

$$\lg (СП_\tau) = \lg (СП_0) - 0,434k \cdot \tau. \quad (2.7)$$

Это означает, что графически зависимость логарифма степени полимеризации от времени гидролиза должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным $0,434k$. Наблюдаемая (эффективная) константа скорости реакции k вычислялась из экспериментальных данных по формуле

$$k = 2,303 \cdot [\lg (СП_\tau) - \lg (СП_0)] / \tau. \quad (2.8)$$

На примере МКЦ из беленой целлюлозы биоповрежденной ели (таблица 2.1, рисунок 2.1 в) и костры технической конопли (таблица 2.2, рисунок 2.1 а, б), полученных при концентрации кислоты $54,69 \text{ г/ дм}^3$ и температуре процесса гидролиза $80\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ видно, что графики имеют вид линейной зависимости. Анализ вычисленных значений эффективных констант скорости гидролиза первого порядка в мин^{-1} , показал, что они значительно

зависят от степени помола волокнистой массы, полученной в результате предгидролизного размола (рисунок 2.1, таблица 2.1).

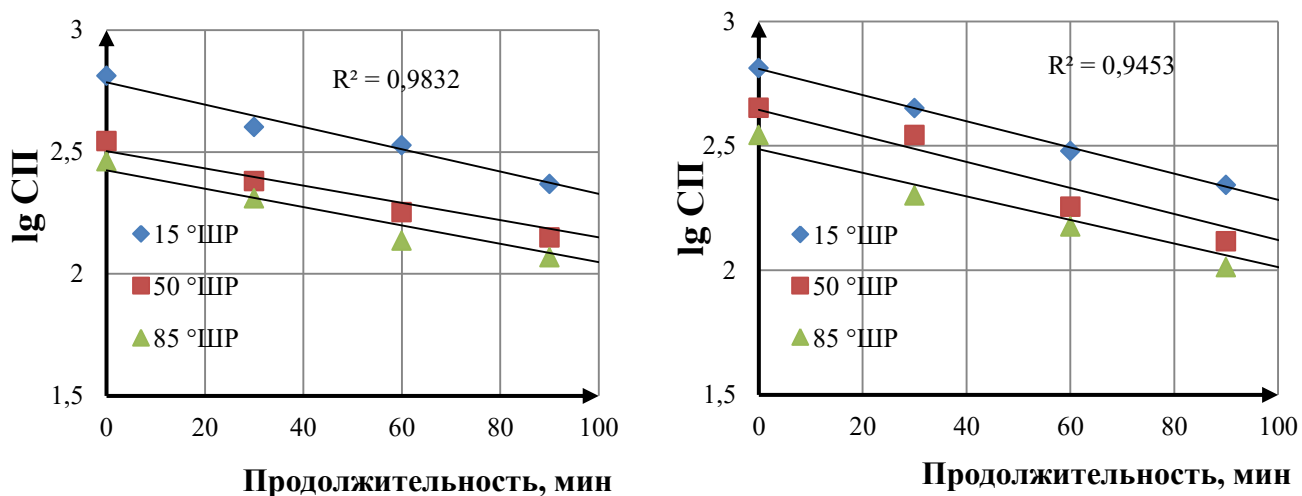
Таблица 2.1 – Константы скорости реакции гидролиза макромолекул целлюлозы биоповрежденной ели

Степень помола по шкале Шоппер-Риглера	Продолжительность гидролиза, мин	lg СП(t)			k, мин ⁻¹		
		80 °C	90 °C	100 °C	80 °C	90 °C	100 °C
15 °ШР	0	3,097	3,097	3,097	0	0	0
	30	2,784	2,755	2,749	0,024	0,026	0,027
	60	2,542	2,473	2,396	0,021	0,024	0,027
	90	2,417	2,260	2,228	0,017	0,021	0,022
	120	2,228	2,161	2,111	0,017	0,018	0,019
50 °ШР	0	3, 000	3, 000	3, 000	0	0	0
	30	2,661	2,609	2,661	0,026	0,030	0,029
	60	2,233	2,173	2,107	0,028	0,032	0,034
	90	2,130	2,090	2,049	0,022	0,023	0,024
	120	2,061	2,017	1,978	0,018	0,019	0,019
85 °ШР	0	2,954	2,954	2,954	0	0	0
	30	2,572	2,597	2,599	0,029	0,028	0,027
	60	2,061	1,954	1,949	0,034	0,038	0,039
	90	2,009	1,940	1,935	0,024	0,026	0,026
	120	1,959	1,924	1,919	0,019	0,019	0,020

В то же время, при попытке использования кинетического уравнения второго порядка (2.9), по аналогии с работами [243, 244], константы скорости гидролиза второго порядка рассчитывались по формуле:

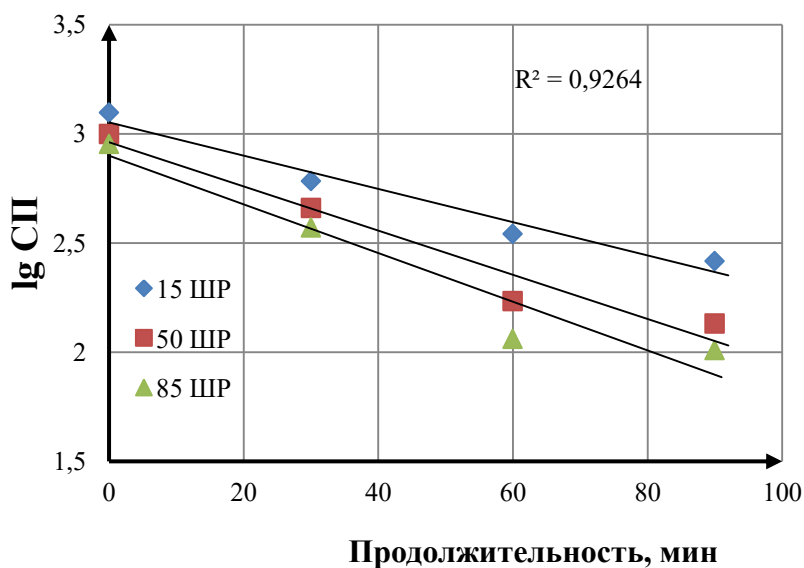
$$k \cdot \tau = \frac{2}{СП_{\tau}} - \frac{2}{СП_0}, \quad (2.9)$$

где $СП_{\tau}$ и $СП_0$ – соответственно, средневязкостная величина степени полимеризации за время τ и $\tau = 0$.



а

б



в

предгидролизный размол на полупромышленной дисковой мельнице:

а – МКЦ костры технической конопли,

предгидролизный размол на безножевой установке «струя-преграда»:

б – МКЦ костры технической конопли, *в* – МКЦ ели

Рисунок 2.1 – Зависимость степени полимеризации от продолжительности гидролиза при концентрации кислоты $54,69 \text{ г/дм}^3$ и температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 2.2 – Константы скорости реакции гидролиза макромолекул целлюлозы костры технической конопли

Степень помола по шкале Шоппер-Риглера	Продолжительность гидролиза, мин	Полупромышленная дисковая мельница						Безножевая установка типа «струя-преграда»					
		lg СП(t)			k, мин ⁻¹			lg СП(t)			k, мин ⁻¹		
		80 °С	90 °С	100 °С	80 °С	90 °С	100 °С	80 °С	90 °С	100 °С	80 °С	90 °С	100 °С
15 °ШР	0	2,813	2,813	2,813	0	0	0	2,813	2,813	2,813	0	0	0
	30	2,602	2,598	2,544	0,016	0,018	0,021	2,602	2,579	2,544	0,016	0,018	0,021
	60	2,528	2,482	2,391	0,011	0,013	0,016	2,480	2,462	2,364	0,011	0,014	0,017
	90	2,369	2,236	2,201	0,011	0,015	0,016	2,342	2,215	2,176	0,011	0,015	0,016
	120	2,243	2,218	2,107	0,011	0,011	0,014	2,179	2,190	2,004	0,011	0,012	0,016
50 °ШР	0	2,544	2,544	2,544	0	0	0	2,778	2,778	2,778	0	0	0
	30	2,380	2,364	2,301	0,013	0,014	0,019	2,398	2,369	2,301	0,013	0,031	0,037
	60	2,253	2,137	2,107	0,011	0,016	0,017	2,137	2,097	2,079	0,011	0,026	0,027
	90	2,149	2,083	2,072	0,010	0,012	0,012	2,117	2,072	2,017	0,010	0,018	0,021
	120	2,130	2,076	2,004	0,008	0,009	0,010	2,083	2,017	1,959	0,008	0,015	0,016
85 °ШР	0	2,462	2,462	2,462	0	0	0	2,301	2,301	2,301	0	0	0
	30	2,310	2,277	2,255	0,012	0,014	0,016	2,301	2,253	2,255	0,141	0,004	0,004
	60	2,137	2,068	2,017	0,013	0,015	0,017	2,176	2,009	1,968	0,008	0,011	0,013
	90	2,068	2,038	1,969	0,010	0,012	0,013	2,013	1,978	1,935	0,007	0,008	0,009
	120	2,017	1,996	1,941	0,009	0,009	0,010	1,978	1,949	1,863	0,006	0,007	0,008

Линейность в зависимостях $2 / (СП)$ от времени была существенно хуже, из чего можно заключить, что наши экспериментальные данные подтверждают классические взгляды о протекании кислотного гидролиза через образование промежуточного карбокатиона в фрагментах целлюлозы, где процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка.

В работах многих исследователей, изучавших кинетику кислотного гидролиза, отмечается, что скорость этого процесса существенно зависит от концентрации применяемой минеральной кислоты (серной, азотной, соляной и других). Учитывая, что кислотность таких растворов весьма высока и не может быть описана в шкале рН, логично, что авторы ряда работ сопоставили логарифмы наблюдаемых констант скорости со значениями функции кислотности Гаммета, H_0 [245, 246]. При этом были получены зависимости $\lg k_{эф.}$ от H_0 , близкие к линейным, с тангенсом угла наклона от 0,4 до 0,8.

Из теории кислотно-катализируемых реакций известно, как должен выглядеть график зависимости $\lg k_{эф.}$ для кислотно-катализируемой реакции от функции кислотности Гаммета (рисунок 2.2) [247, 248].

Видно, что поначалу, когда кислотность низкая, зависимость близка к линейной; скорость увеличивается с ростом количества протонированной формы исходного вещества (участок А – В). Когда доля протонированной формы увеличивается, зависимость все больше отклоняется от линейной и, наконец, при полном протонировании исходного вещества (точка С) становится горизонтальной линией на уровне $\lg k$ лимитирующей стадии.

Подобным закономерностям подчиняется очень большое количество кислотно-катализируемых органических реакций. Это, например, процесс гидролиза крахмала и многие другие реакции, протекающие в кислых средах.

Важно отметить, что на участке А – В тангенс угла наклона должен быть близок к единице, т.к. в реакции участвует 1 протон. Поскольку в большинстве работ наклон ближе к 0,5, это может говорить о том, что функция кислотности Гаммета, H_0 , не подходит для описания процесса гидролиза целлюлозы. И действительно, Гаммет построил функцию H_0 для протонирования замещенных

анилинов по атому азота, а не по атому кислорода, как это происходит в полисахаридах.

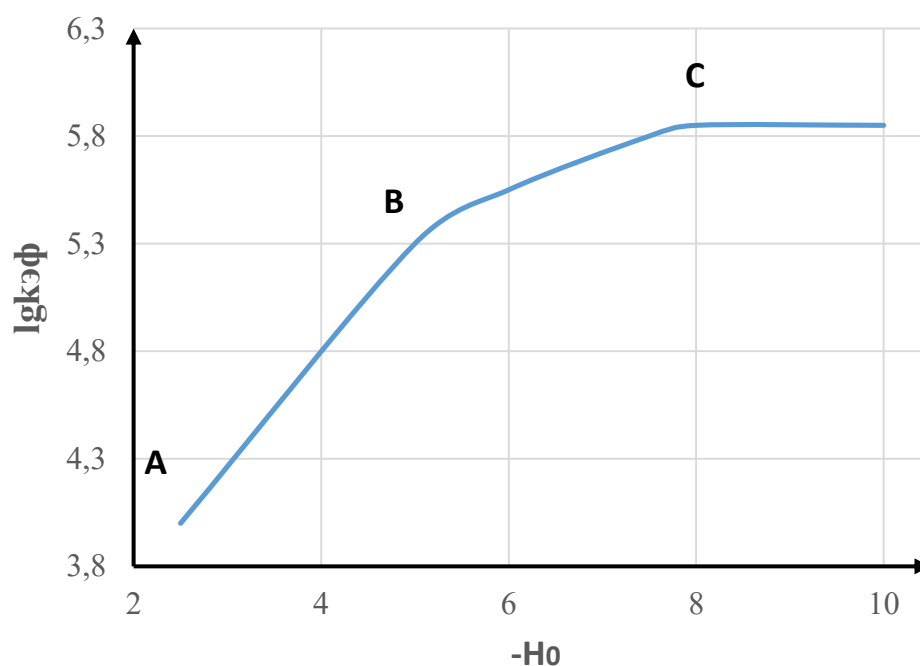


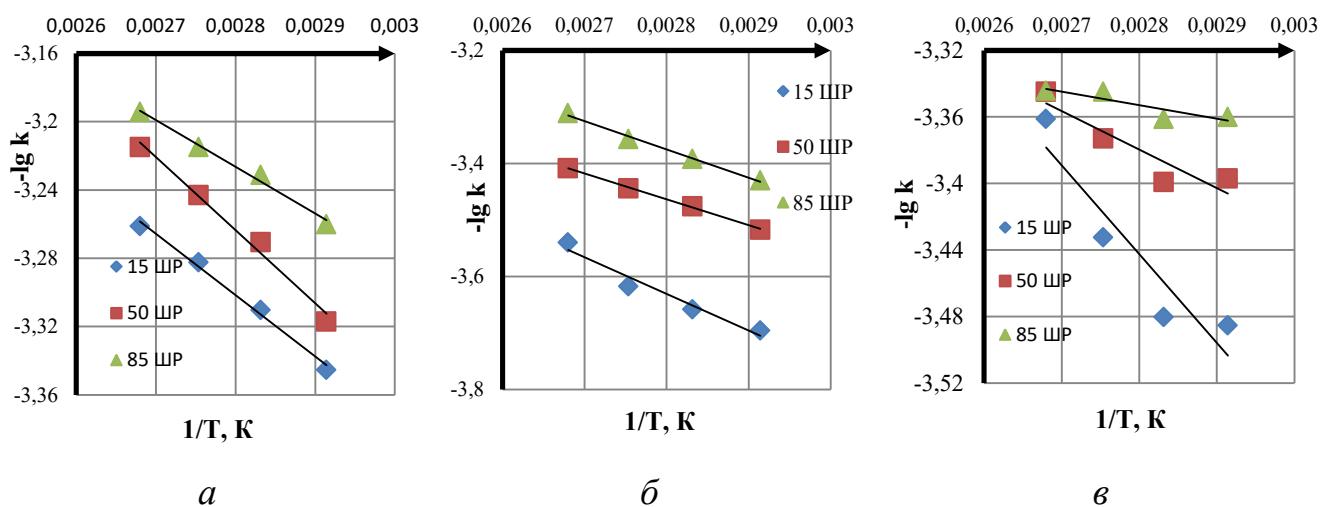
Рисунок 2.2 – Зависимость скорости кислотно-катализируемой реакции от функции кислотности Гаммета

Однако позже для растворов различных минеральных кислот были выведены другие функции кислотности: H_A , H_R , H_I , H''' и другие, которые, возможно, будут описывать процесс гидролиза целлюлозы более адекватно.

К сожалению, множество функций кислотности выведено для растворов серной, хлорной, фосфорной кислот, однако для водных растворов соляной кислоты достоверные данные по множеству функций кислотности в литературе отсутствуют, поэтому наши кинетические данные, полученные в водной HCl , не удастся проверить на описываемость протонирования иными функциями кислотности.

На основе полученных данных об эффективных константах скорости кислотного гидролиза целлюлозы при различных температурах был проведен расчет энергии активации реакции. Для этого были построены зависимости в

аррениусовских координатах (по оси ординат – $\lg k$, по оси абсцисс $1/T$, К). Из рисунка 2.3 видно, что при проведении реакции кислотного гидролиза в условиях, при которых достигались наименьшие значения степени полимеризации и наибольшие значения индекса кристалличности (температура химической обработки 80–100 °С, продолжительность обработки 60–120 мин, концентрация соляной кислоты 54,69 г/дм³), значения $\lg k$ пропорциональны обратной абсолютной температуре.



предгидролизный размол на полупромышленной дисковой мельнице:

a – МКЦ из целлюлозы костры технической конопли,

предгидролизный размол на безножевой установке «струя-преграда»:

б – МКЦ из целлюлозы костры технической конопли,

в – МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели

Рисунок 2.3 – Зависимость логарифма константы скорости гидролиза от обратной температуры при концентрации кислоты 54,69 г/дм³

Величина коэффициента детерминации составила 0,98, уровень значимости $p < 0,05$, что указывает на достоверность полученных зависимостей.

Эффективная энергия активации вычислялась по формуле

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{0,434 \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (2.10)$$

где R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·°К,

k_1, k_2 – константы скорости при температуре T_1, T_2 , мин⁻¹.

Согласно данным таблицы 2.3, значения эффективной энергии активации снижаются с ростом степени помола не зависимо от вида используемого сырья. При размоле происходит механическое разрушение межмолекулярных связей и фибриляция волокон. Это приводит к увеличению удельной поверхности целлюлозы и обнажению аморфных областей, которые более реакционноспособны по сравнению с кристаллическими. Аморфные участки содержат гликозидные связи, доступные для гидролиза, что снижает энергетический барьер реакции и подтверждает эффективность предгидролизного размола при получении МКЦ.

Таблица 2.3 – Значения эффективной энергии активации

Вид размалывающего оборудования	Степень помола по шкале Шоппер-Риглера		
	15 °ШР	50 °ШР	85 °ШР
МКЦ из целлюлозы одревесневшей части стебля (костра) технической конопли			
Полупромышленная дисковая мельница	6410 Дж/моль	4230 Дж/моль	3020 Дж/моль
Безножевая установка типа «струя-преграда»	6240 Дж/моль	4130 Дж/моль	2970 Дж/моль
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели			
Безножевая установка типа «струя-преграда»	9520 Дж/моль	5270 Дж/моль	2400 Дж/моль

Сравнительный анализ целлюлоз различного происхождения при степени помола 15 °ШР показывает, что эффективная энергия активации образца из биоповрежденной ели на 35 % выше, чем у образца из костры технической

конопли. Это объясняется особенностями надмолекулярной структуры: целлюлоза, выделенная из биоповрежденной ели, изначально имеет более высокую степень полимеризации и более высокую степень кристалличности по сравнению с одревесневшей частью стебля (костры) технической конопли. Молекулы в целлюлозе ели упакованы плотнее, межмолекулярные связи (водородные, ван-дер-ваальсовы) прочнее. Поэтому для инициирования химической реакции и деструкции упорядоченной и прочной структуры, волокнам еловой целлюлозы требуется больше энергии на начальном этапе предгидролизного размола волокнистой массы.

Выводы ко второй главе

1. Проведенный анализ величин эффективных констант скорости гидролиза первого порядка (в мин⁻¹), показал, что они значительно зависят от степени помола волокнистой массы, полученной в результате предгидролизного размола.

2. Логарифм константы скорости гидролиза, как показано и в других аналогичных работах, линейно связан с функцией кислотности Гаммета H_0 , которая не вполне адекватно описывает протонирование целлюлозы. Однако данные по другим, более подходящим функциям кислотности для соляной кислоты в литературе отсутствуют.

3. На основе кинетических данных, полученных при разных температурных режимах, было определено значение эффективной энергии активации и установлено, что эффективная энергия активации уменьшается по мере увеличения степени помола по шкале Шоппер-Риглера.

4. Классические представления о механизме кислотного гидролиза, который осуществляется через образование промежуточного карбокатиона в структурных элементах целлюлозы подтверждены нашими экспериментальными данными: уменьшением молекулярной массы целлюлозы (снижением СП), закономерностью кинетики реакции (зависимостью скорости реакции от

концентрации кислоты и температуры), соответствием кинетических кривых модели реакции первого порядка. При этом кинетика процесса подчиняется уравнению первого порядка.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Повышение химической и молекулярной однородности, чистоты и реакционной способности МКЦ обеспечивали за счет направленного регулирования ее вязкостного параметра. На основании анализа литературных источников [70-72, 80, 83, 84, 86, 87, 90] были выявлены основные технологические факторы процесса гидролиза. В данной работе для построения математической модели процесса гидролитической деструкции технической целлюлозы, проверки её адекватности и для оценки влияния каждого учитываемого технологического фактора на процесс получения МКЦ, было изучено влияние степени помола волокнистой массы, концентрации кислоты, температуры и продолжительности гидролиза на величину СП и СК готового продукта.

3.1 Планирование эксперимента

В целях обеспечения достоверности и воспроизводимости результатов исследования было проведено планирование эксперимента, предусматривающее обоснованный выбор количества опытов и установление оптимальных условий их проведения в соответствии с поставленными в работе задачами.

Для четырех варьируемых факторов эксперимент был поставлен по плану Бокса, который обеспечивает оптимальное соотношение между объемом экспериментальных работ и достоверностью получаемых данных. Для получения уравнений математического описания процесса, был применен метод полного факторного планирования эксперимента (design of experiments) из пакета программ STATGRAPHICS® Centurion [249], так как позволяет при переходе к каждому последующему опыту варьировать всеми факторами одновременно. Математические зависимости, полученные этим методом с нормализованными обозначениями факторов, устанавливают количественные соотношения между входными и выходными факторами предмета исследования. Изменение

независимых переменных в нормализованных значениях осуществлялось для унификации планов.

При помощи пакета программы Statgraphics® Centurion построена матрица планирования эксперимента (приложение А). Согласно реализуемому плану эксперимента в таблице 3.1 представлены входные и выходные параметры. Зависимости каждого из выходных параметров Y_1 (степени полимеризации) и Y_2 (степени кристалличности) от переменных факторов аппроксимировали полиномами второй степени общего вида:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 . \quad (3.1)$$

При подборе наиболее эффективных условий гидролиза целлюлозы, задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих получение МКЦ с наименьшими затратами при условии разумного компромисса по выходным параметрам: выход продукта ≥ 93 %; степень полимеризации ≤ 300 г.е.; белизна ≥ 80 %.

В таблице 3.2 показаны шаги и уровни варьирования входных (управляемых) факторов.

Таблица 3.1– Параметры полного факторного эксперимента

Параметр	Обозначение	
	натуральное	нормализованное
Входные параметры (управляемые факторы)		
Концентрация кислоты, г/дм ³	С	X_1
Температура, °С	t	X_2
Продолжительность гидролиза, мин	T	X_3
Степень помола, °ШР	°ШР	X_4
Выходные параметры (контролируемые факторы)		
Степень полимеризации	СП	Y_1
Степень кристалличности	СК	Y_2

Перевод натуральных значений факторов в нормализованные производился по формуле

$$X_i = \frac{X_i + X_i^0}{\lambda}, \quad (3.2)$$

где X_i – i -тая переменная в натуральном масштабе;

X_i^0 – центр эксперимента для i -того фактора, его основной уровень (0).

λ – интервал варьирования i -той переменной.

$$X_i^0 = \frac{X_{i \max} + X_{i \min}}{2}, \quad (3.3)$$

$$\lambda = \frac{X_{i \max} - X_{i \min}}{2}. \quad (3.4)$$

Таблица 3.2 – Уровни и шаги варьирования исследуемых факторов

Фактор	Шаг варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
		-1	0	+1
Концентрация кислоты, г/дм ³	18,23	54,69	72,92	91,15
Температура, °С	10	80	90	100
Продолжительность гидролиза, мин	30	60	90	120
Степень помола, °ШР	35	15	50	85

В работе построены поверхности откликов СП в зависимости от температуры и времени гидролиза, при разных концентрациях волокнистой массы и значениях степени помола. Зависимости выходного параметра Y от независимых переменных X аппроксимированы уравнениями регрессии, определены значимые коэффициенты, после чего исключены статистически незначимые, и пересчитаны с учетом исключенных коэффициентов.

Значимость коэффициентов регрессии была проведена по методике с помощью t-критерия Стьюдента, адекватность полученных математических моделей была определена с помощью критерия Фишера [250].

Разработанные математические модели с нормализованными обозначениями факторов приведены в разделе 4.3. Результаты реализации плана эксперимента представлены в таблице 4.3. В таблице приведены средние значения выходных показателей, полученные в результате двух параллельных экспериментов.

3.2 Методики проведения экспериментов

3.2.1 Характеристика используемого сырья и основные методы исследования

В качестве сырья использовались технические целлюлозы, полученные из:

– древесины: хвойной породы – ели обыкновенной (*Picea abies*); поврежденной в 2015 году сибирским шелкопрядом, уссурийским полиграфом (см. рисунок 3.1 *а*); лиственной породы – осины (*Populus tremula*), поврежденной осиновым трутовиком (*Phellinus tremulae*) (см. рисунок 3.1 *б*). Отбор сырья проводился в 2020 г. и 2022 г. на территории Енисейского района Красноярского края;



a – ель; *б* – осина

Рисунок 3.1 – Образцы сухостойной биоповрежденной древесины

– сельскохозяйственных отходов однолетних растений: внутренняя одревесневшая часть стебля (костра) технической конопли южной (сорт «Мария») рисунок 3.2 а, заготовленной по окончании вегетационного периода в 2019 году. На рисунках 3.2 б, 3.2 в показаны снимки одревесневшего стебля (костры) технической конопли, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 1000.

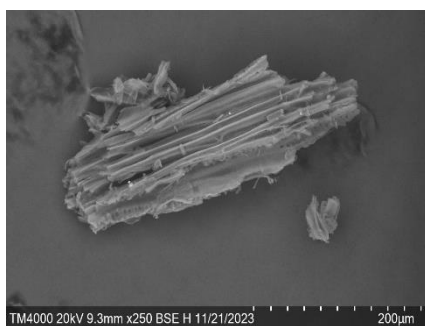
Перед варкой, высушенные на воздухе:

– образцы древесины измельчали ручным способом (размер щепы 20 × 55 мм);

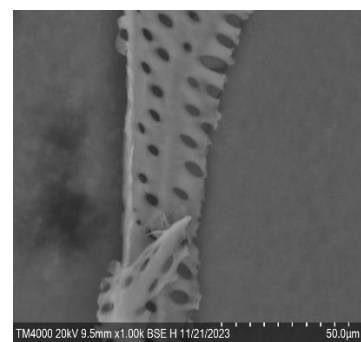
– стебли костры технической конопли, измельчали в лабораторной мельнице марки VLM-2 (Россия) на отрезки длиной до 50 мм.



а



б



в

а – фото стебля костры в разрезе; б, в – снимки стебля костры, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 1000

Рисунок 3.2 – Образец костры технической конопли

Варку проводили в лабораторном автоклаве. При варке использовался варочный раствор, основными компонентами которого являлись гидроксид натрия NaOH, х.ч. («База №1 Химреактивов», Москва) и сульфид натрия $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – натрий сернистый 9-вод. (сульфид натрия), чда («ХимТТ», Екатеринбург).

Кислородно-щелочную делигнификацию и стадию отбелки ЩОП проводили в лабораторном вращающемся автоклаве с электрическим обогревом.

Отбелку проводили диоксидом хлора (ClO_2) (получали в соответствии с ИТС 1–2015), пероксидом водорода (H_2O_2) ГОСТ 177-88.

Таблица 3.1 – Компонентный состав растительных полимеров

Вид сырья	Содержание, % от а.с.с.		
	целлюлозы	лигнина	зола
Биоповрежденная ель обыкновенная (<i>Picea abies</i>)	41	26	1,1
Биоповрежденная осина (<i>Populus tremula</i>)	42	20	1,0
Костра технической конопли	47	22	3
Ель обыкновенная (<i>Picea abies</i>)	48	28	1,2
Осина (<i>Populus tremula</i>)	50	21	0,9

Определение содержания остаточного лигнина в технической целлюлозе, полученной из древесины осуществляли прямым методом с использованием раствора 72 %-й серной кислоты H_2SO_4 , хч («Реахим», Москва); в технической целлюлозе, полученной из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли по ГОСТ 11960-79 с использованием растворов 75 %-й серной кислоты H_2SO_4 , х.ч. («Реахим», Москва) и 85 %-й ортофосфорной кислоты, ч. д. а. («Реахим», Москва).

Для контроля процесса размола волокнистой массы использовали следующие лабораторные методы:

- определение массовой доли лигнина в целлюлозе по ГОСТ 11960-79;
- массовую долю α -целлюлозы определяли по ГОСТ 6840-78;
- измерение степени помола в °ШР проводили в соответствии с ИСО 5267-1 (1999);

- средневзвешенную длину волокна определяли на приборе для измерения показателя средней длины волокон бумажной массы СДВ-Т (Россия);
- определение внешней удельной поверхности целлюлозы осуществляли по методу Винецкой Е. Я. с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2;
- измерение фракционного состава проводили на аппарате ФДМ [251];
- получение отливок в соответствии с ИСО 5269-1 (2005);
- определение физико-механических характеристик готовых отливок, среди которых разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию в соответствии со стандартами ИСО 5270 (2012), ИСО 1924-2 (2008), ИСО 1974 (2012).

В работе для приготовления растворов использовалась 36 %-я соляная кислота, хч, («Каустик», Волгоград). В процессе получения МКЦ использовались растворы соляной кислоты с массовой концентрацией 54,69 г/дм³, 72,92 г/дм³ и 91,15 г/дм³, что соответствует молярной концентрации 1,5; 2,0 и 2,5 моль/л, а также массовой доле 5, 7 и 9 % соответственно.

Растворение МКЦ проводилось в системе LiCl/DMAc, использовались ДМАА - N,N - диметилацетамид, хч («Экос-1», Москва); LiCl - литий хлористый безводный, ч.д.а («Компонент-Реактив», Москва).

Для определения степени полимеризации МКЦ после гидролиза применяли комплексное соединение гексанатрий тристарtrat железа. Расчет СП образцов проводили согласно ГОСТ 9105-74.

Индекс кристалличности МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Гидролизованную целлюлозу подвергали диспергированию на шаровой мельнице МШК-20 до мелкодисперсного состояния.

Размеры полученных образцов МКЦ определяли методом ситового анализа на приборе Рассев У1-ЕРЛ1-1 и замеряли на сканирующем микроскопе высокого разрешения SEM Hitachi SU3500 (ускоряющее напряжение 0,3–30 кВ, детектор вторичных и обратно рассеянных электронов) и Hitachi TM 1000.

3.2.2 Варка и отбелка растительных полимеров

В настоящее время сульфатным способом производится около 90 % всей вырабатываемой в мире целлюлозы. Преимущества сульфатного способа заключаются в возможности использования любых пород древесины, тростника, стеблей однолетних злаков, в наличии отработанной системы регенерации химикатов; в самообеспечении (за счет сжигания щелоков) технологическим паром (на 100 %) и электроэнергией (на 75 %) и в высокой прочности сульфатной целлюлозы, из которой возможно получение любых видов бумаги и картона [252].

Сульфатная варка состоит из двух основных стадий, отличающихся температурой и давлением в варочном котле. На первой стадии проходит пропитка щепы варочным щелоком, т. е. проникновение щелока в глубь древесных клеток. Одновременно с проникновением щелочи и набуханием древесной ткани протекают химические реакции в твердой фазе: разрыв слабых связей в молекулах лигнина и в лигноуглеводном комплексе; разрыв эфирных связей и сульфидирование лигнина; отщепление ацетильных групп и других боковых заместителей от полисахаридов. На второй стадии происходит диффузионное растворение продуктов гидролиза лигнина и полисахаридов.

Варка сырья проводилась в лабораторном автоклаве при жидкостном модуле – 4,5 в две стадии: 1) начальная температура варки 100 °С, продолжительность пропитки варочным раствором биоповрежденной древесины составила 60 мин, костры технической конопли 45 мин; 2) варка с максимальной температурой для биоповрежденной древесины – 165 °С продолжительностью 90 мин, костры технической конопли – 160 °С продолжительностью 75 мин. Степень сульфидности варочного раствора – 18 %. Расход варочных реагентов – гидроксид и сульфид натрия в соотношении $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{S} = 5,5 : 1$. Промывку технической целлюлозы проводили в лабораторной ссече, имеющей сетку с отверстиями 3–5 мм, которая служит для задержания непровара [252].

Выход технической целлюлозы (В, %) рассчитывали по формуле

$$B = \frac{M_c \cdot 100}{M_{a.c}}, \quad (3.5)$$

где B – выход целлюлозы, мас. %;

M_c – масса абсолютно сухой целлюлозы, г;

$M_{a.c.}$ – масса абсолютно сухой щепы, взятой на варку, г.

Выход непровара (H , %), определяли по формуле

$$H = \frac{M_n \cdot 100}{M_{a.c}}, \quad (3.6)$$

где M_n – масса сухого непровара, г;

$M_{a.c.}$ – масса абсолютно сухой щепы, г.

Определение влажности технической целлюлозы проводили путем сушки навески в сушильном шкафу до постоянной массы при (105 ± 2) °С не менее 3 ч в соответствии с ГОСТ 16932-93.

Влажность (W , %) вычисляли по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\%}{m_1 - m}, \quad (3.7)$$

где m – постоянная масса бюкса, г;

m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Техническая целлюлоза, используемая для химической переработки, должна соответствовать определенным характеристикам и содержать 92–98 мас. % α -целлюлозы [9]. Количественное содержание α -целлюлозы и золы в технической целлюлозе позволяет судить о ее химической чистоте, о пригодности, полученной из нее МКЦ для конкретного применения главным образом, в пищевой и медицинской промышленности. При получении порошковой целлюлозы (ПЦ) для строительной отрасли и сельского хозяйства

выбор исходного волокнистого сырья определяется цветом волокнистого сырья от белого до грязно-белого и серого, из которого, в зависимости от направления использования производят порошок с требуемой длиной частиц от 40 мкм до 1400 мкм и соответствующей насыпной плотностью от $> 200 \text{ г/см}^3$ до $> 20 \text{ г/см}^3$. Содержание примесей нецеллюлозного характера в основном составляет менее 10 %, но есть отдельные марки ПЦ, в которых посторонние включения достигают 20–30 %.

Определение α -целлюлозы проводили путем обработки навески технической целлюлозы 17,5 %-м раствором гидроксида натрия при температуре $(20 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ в термостате в течение 45 мин согласно ГОСТ 6840-78. После чего промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. По окончании промывки остаток (α -целлюлозу) высушивали в сушильном шкафу при температуре $(100 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч и охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды.

Массовую долю α -целлюлозы (α , %), рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(m_1 - m) \cdot 100}{m_2 \cdot (100 - W)} \cdot 100, \quad (3.8)$$

где m – масса бюкса для взвешивания, г;

m_1 – масса бюкса с высушенной α -целлюлозой, г;

m_2 – масса воздушно-сухой целлюлозы, г;

W – влажность воздушно-сухой целлюлозы, %.

Определение содержания лигнина в технической целлюлозе, полученной из древесины (хвойных и лиственных пород), проводили прямым методом путем обработки воздушно-сухого сырья 72 %-ой серной кислотой при температуре 20–25 $^\circ\text{C}$ в течение 2,5 ч. К смеси лигнина с кислотой приливали 200 см^3 дистиллированной воды и кипятили в колбе с обратным холодильником продолжительностью 60 мин на электрической плитке согласно методике [253]. Раствор, содержащий осадок лигнина, подвергали фильтрации через два

обеззоленных бумажных фильтра типа «синяя лента» (диаметр – 150 мм), предварительно сложенных вместе и уравновешенных на аналитических весах. Затем осадок лигнина вместе с фильтрами тщательно промывали горячей водой до тех пор, пока полностью не удалялась кислота. Факт удаления подтверждали с помощью индикатора метилоранжа: им проверяли как промывные воды, так и края фильтра. Фильтр с лигнином сушили в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы.

Массовую долю лигнина (Л, %), рассчитывали по формуле

$$Л = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100, \quad (3.9)$$

где m_2 – масса фильтра с лигнином;

m_1 – масса исходного фильтра;

m – масса воздушно-сухого образца.

Содержания лигнина в технической целлюлозе, полученной из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли определяли по ГОСТ 11960-79. Подготовленную навеску массой около 1 г помещали в химический стакан и смачивали 15 мл кислотной смеси (75 %-ой серной кислотой и 85 %-ой ортофосфорной кислотой). Стакан с пробой выдерживали в водном термостате при температуре $(35,0\pm 0,5)$ °С в течение 45 мин с периодическим перемешиванием содержимого. По истечении времени в стакан добавляли 400 мл дистиллированной воды, содержимое нагревали до кипения и кипятили 15 мин. Стакан выдерживали в течение 10 мин для охлаждения и осаждения выделившегося лигнина. Образовавшийся осадок лигнина отфильтровывали через два предварительно уравновешенных бумажных фильтра. Осадок на фильтре промывали раствором хлорида натрия до нейтральной реакции по метиловому оранжевому до полного удаления остатков кислоты. Фильтр с остатком лигнина сушили в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы.

Массовую долю лигнина (X, %), рассчитывали по формуле

$$X = \frac{(L-A)(100-B) \cdot 100}{E \cdot (100-B)}, \quad (3.10)$$

где L – масса лигнина, г;

A – масса золы, содержащейся в лигнине, г;

B – массовая доля экстрагируемых веществ, %;

E – масса экстрагированной воздушной сухой пробы, г;

B – влажность пробы, %.

Зольность целлюлозы определяли как процентное отношение массы остатка после полного сжигания целлюлозы при определенных температурах и условиях (250 °С в течение 30 мин и далее при температуре (575±25) °С до полного обугливания) к массе пробы, высушенной в термостате. Определение содержания золы в целлюлозе проводили согласно ГОСТ Р 56881-2016 в муфельной печи марки СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И5.

Массовую долю золы (Z , %), рассчитывали по формуле

$$Z = \frac{(m_1 - 100)}{m(100 - W)} \cdot 100, \quad (3.11)$$

где m_1 – масса золы, г;

m – масса воздушно-сухой целлюлозы, г;

W – влажность воздушно-сухой целлюлозы, %.

Показатель зольности в целлюлозе соответствует примерному содержанию минеральных солей и других не органических веществ, но не определяет количество каждого из них в отдельности. Играет важную роль в контроле процентного содержания α -целлюлозы в исходной целлюлозе.

Облагораживание целлюлозы перед отбелкой проводили обработкой щелочью, которая переводит в раствор гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы (продукты распада целлюлозы), остаточный лигнин, смолы, зольные элементы древесного недревесного сырья, что и приводит к повышению

содержания в целлюлозе α -целлюлозы и молекулярной однородности целлюлозы [254, 255].

В современных схемах отбеливания целлюлозы наиболее распространена отбелка без использования молекулярного хлора – ЕСФ с применением в схеме диоксида хлора и кислородсодержащих реагентов: озона, пероксида водорода и собственно кислорода. В экспериментальных исследованиях использовали кислородно-щелочную делигнификацию и в качестве отбеливающих реагентов диоксид хлора, пероксид водорода совместно с молекулярным кислородом. Данная схема кислородной делигнификации и отбеливания в соответствии со справочником ИТС 1-2022 является наилучшей доступной технологией и, следовательно, является одной из экономически эффективных и экологически безопасных технологий производства белевой целлюлозы.

Кислородную делигнификацию проводили во вращающемся автоклаве для целлюлозы из биоповрежденной ели в две ступени, для лиственной и костры технической конопли в одну ступень в соответствии с технологическими параметрами, указанными в таблицах 3.3, 3.4.

Таблица 3.3. Технологические параметры кислородно-щелочной делигнификации (КЩД) по схеме О-О для целлюлозы из биоповрежденной еловой древесины

Наименование параметра	1-ая ступень	2-ая ступень
Концентрация целлюлозы, %	10	10
Продолжительность обработки, мин	20	60
Температура, °С	90	100
Давление O ₂ , МПа	1,0	0,5
NaOH, кг/т а.с.ц.	30	-

Отбелку целлюлозы диоксидом хлора проводили в полиэтиленовых банках с крышками емкостью 500 мл, установленными в электрический водный термостат марки УТ-4334, ступень ЩОП осуществляли во вращающемся

автоклаве. Параметры технологических режимов стадий отбелки представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.4 Технологические параметры КЩД для целлюлозы из биоповрежденной осиновой древесины и костры технической конопли

Наименование параметра	Степень О
Концентрация целлюлозы, %	10
Продолжительность обработки, мин	60
Температура, °С	90
Давление O ₂ , МПа	1,0
NaOH, кг/т а.с.ц.	23

Таблица 3.5 Технологические параметры отбелки по схеме Д₀(ЩОП)Д₁ Д₂

Наименование параметра	Д ₀	ЩОП	Д ₁	Д ₂
Концентрация целлюлозы, %	10	10	10	10
Продолжительность процесса, мин	45	60	90	90
Температура, °С	70	80	75	75
Расход реагентов, кг/т а.с.ц. из древесины ели				
Диоксид хлора, ед. ClO ₂	6,5	-	4	2
H ₂ SO ₄ , кг/т а.с.ц.	3	нет	нет	нет
H ₂ O ₂ , кг/т а.с.ц.	нет	3	нет	нет
NaOH, кг/т а.с.ц.	нет	9	нет	нет
Давление O ₂ , МПа	нет	0,2	нет	нет
Расход реагентов, кг/т а.с.ц. из древесины осины				
Диоксид хлора, ед. ClO ₂	5,5	-	1,5	0,5
H ₂ SO ₄ , кг/т а.с.ц.	3	нет	нет	нет
H ₂ O ₂ , кг/т а.с.ц.	нет	5,0	нет	нет
NaOH, кг/т а.с.ц.	нет	9	нет	нет
Давление O ₂ , МПа	нет	0,2	нет	нет

Навеска целлюлозы в одной банке составила 20 г а.с.ц. Концентрация волокнистой суспензии во время процесса отбелки – 10 %. После отбелки для увеличения содержания α -целлюлозы проводилось холодное облагораживание (ХО) в течение 60 мин. Концентрация волокнистой суспензии во время процесса облагораживания – 12 %, концентрация щелочи в реакционной массе 8 %, расход гидроксида натрия – 670 кг/т а.с.ц. Кисловку массы после отбелки проводили 2 % раствором SO_2 для стабилизации белизны полуфабриката. Затем проводили промывку волокнистой массы дистиллированной водой. Режимы отбелки приведены в таблицах 3.3 - 3.5.

После окончания процесса отбелки пробу фильтровали через фильтр Шотта №1, фильтрат отбирали для анализа, а остаток на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу.

Далее целлюлозу подвергали кислотному гидролизу.

3.2.3 Гидролиз беленой целлюлозы, полученной из разного вида сырья

Процесс кислотного гидролиза технической целлюлозы представляет собой сложную реакцию, которая зависит от ряда факторов: концентрации кислоты; типа среды (водная, неводная или смешанная); температуры; химической и физической структуры полимера. Эти данные позволяют прогнозировать такие характеристики конечного продукта, как вязкость, степень полимеризации, содержание золы и белизна, и эффективно управлять процессом химической модификации целлюлозы [256].

Образцы технической целлюлозы сухостью 93–98 % обрабатывали водным раствором минеральной кислоты. Для этого навеску целлюлозы массой 10 г обрабатывали в трехгорлой круглодонной колбе из термостойкого стекла вместимостью 500 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром с различными концентрациями раствора HCl (соотношение твердого и жидкого компонентов 1:15) при постоянном перемешивании 120 об/мин.

Колбу нагревали до заданных температур и продолжительности реакции на глицериновой бане. Из реакционной смеси отбирали пробы при разных

параметрах реакции для каждого вида сырья в соответствии с планом эксперимента (приложение А). Каждый образец из гидролизного раствора промывали дистиллированной водой пока фильтрат не достигал нейтрального значения рН. Затем образец центрифугировали для удаления воды и высушивали на воздухе.

Интервалы варьирования в зависимости от степени помола: температура 80–100 °С, концентрация соляной кислоты 54,69–91,15 г/дм³, продолжительность 60–120 мин. В фильтрате анализировалась остаточная концентрация активного хлора йодометрическим титрованием и концентрация активного кислорода методом перманганатометрии. Гидролизованную техническую целлюлозу высушивали на открытом воздухе до сухости 93–98 % и подвергали механическому размолу на шаровой мельнице марки МШК-20 до мелкодисперсного состояния.

Для проверки подлинности полученной МКЦ проводилась комплексная проверка, которая включала определение массовой доли основного вещества, СП, рентгеноструктурный анализ, физико-химическое тестирование (рН, зольность, потерю массы при сушке, тяжелые металлы, растворимость вещества) визуальную оценку, микроскопию.

Массовую долю основного вещества вычисляли, как разницу между 100 % и массовой долей примесей (воды, золы). Массовую долю воды определяли в соответствии с ГОСТ 595-79 со следующими дополнениями: образец помещали в сушильный шкаф при температуре 130–135 °С и выдерживали, проводя периодические взвешивания, до достижения постоянной массы.

Определение внешнего вида и цвета МКЦ проводили визуально. Часть анализируемой пробы МКЦ массой 80–100 г рассыпали слоем высотой не более 1 см на листе чистой белой бумаги, внимательно рассматривали при достаточном естественном или искусственном освещении, отмечая однородность и сыпучесть массы, а также основной цвет и чистоту цвета.

Запах МКЦ определяли органолептически. Из пробы отбирали часть МКЦ массой (100±5) г, помещали в чистую стеклянную емкость с притертой крышкой,

не имеющей никакого постороннего запаха, заполняли объем не более 2/3 объема ёмкости и закрывали крышкой. Ёмкость с содержимым выдерживали при комнатной температуре (20 ± 2) °С в течение 30 мин. Запах МКЦ определяли на расстоянии 5–10 см от края емкости сразу же после открывания крышки.

Качественную подлинность готового продукта выявляли следующим образом, $(10 \pm 0,1)$ мг МКЦ помещали в фарфоровую чашку и диспергировали в 2 мл раствора йодированного хлорида цинка до равномерного распределения частиц, после чего наблюдали изменение окраски. В течение 1–2 мин появлялось четкое однородное фиолетово-синее окрашивание.

Степень полимеризации целлюлозы после гидролиза определяли по вязкости щелочного раствора железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК) согласно ГОСТ 9105-74. Навеску МКЦ заливали ЖВНК, затем в банку помещали 9–12 стеклянных шариков и помещали в аппарат для встряхивания и перемешивали до полного растворения целлюлозы (120–180 мин). Вязкость полученного раствора измеряли с помощью вискозиметра.

Степень полимеризации СП, рассчитывали по формуле

$$СП = \frac{[\eta]}{K_m}, \quad (3.12)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, мл/г;

K_m – вязко-молекулярная константа, равная для растворов железовиннонатриевого комплекса 0,33.

$$[\eta] = \frac{(t-t_0) \cdot C}{t_0}, \quad (3.13)$$

где t – время истечения раствора, с;

t_0 – время истечения растворителя, с;

C – концентрация раствора 1 г/100 мл.

Индекс кристалличности целлюлозы – это относительное содержание присутствующей кристаллической фазы в одном волокне целлюлозы. Он существенно влияет на физические, механические и химические свойства целлюлозных материалов, их обработку и конечное применение. Кристаллиты меньшего размера имеют большую долю поверхностных молекул и более высокую реакционную способность.

Индекс кристалличности МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Рентгеновский дифрактометр ДРОН предназначен для проведения анализа кристаллического строения материалов при нормальных атмосферных условиях. Принцип работы дифрактометра основан на том, что рентгеновское излучение, сфокусированное на образце, установленном по оси спектрометра (гониометра), дифрагируется образцом. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле подчиняется точному закону: лучи определенной длины волны отражаются от граней кристалла только при определенных углах падения на него. При этом лучи взаимно усиливают или ослабляют друг друга, т. е. интерферируют между собой. Изменения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения регистрировалось и графически отображалось в зависимости от угла вращения образца. Результаты представлены в виде дифрактограмм образцов (раздел 4.3).

Излучение $\text{CuK}\alpha$, сканирование 1 град./мин, шаг сканирования 0,02 град. Дифрактограммы получали с использованием неотражающего держателя. Диапазон сканирования образцов по углу 2θ составлял 10–70 °, скорость сканирования 5 °/мин, шаг 0,02 °. Подготовка к исследованию заключалась в прессовании образца массой 0,30–0,32 г в форму таблетки толщиной 1 мм, усилие 10 тс.

Индекс кристалличности образцов определяли по методу Сегала [257] и рассчитывали по формуле

$$C_{\text{кр}} = \frac{(I - I_a)}{I}, \quad (3.14)$$

где $S_{кр}$ – индекс кристалличности;

I – интенсивность рассеяния при углах $16–18^\circ$, отн.ед.;

I_a – интенсивность рефлекса, отн.ед.

Насыпная плотность показывает массу единицы объема свободно насыпанного порошкообразного образца МКЦ в граммах на кубический сантиметр. Для определения насыпной плотности навеску МКЦ массой 5,0 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г помещали, в установленный на волюмометре, чистый мерный цилиндр. В течение 10 мин навеска МКЦ уплотнялась при заданных амплитудах и частоте колебаний.

Насыпную плотность (Y , кг/м³) рассчитывали по формуле

$$Y = \frac{g_1 - g}{V}, \quad (3.15)$$

где g – масса мерного цилиндра, кг;

g_1 – масса мерного цилиндра с гидролизованной целлюлозой, кг;

V – объем мерного цилиндра, занимаемый гидролизованной целлюлозой, м³.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, округляемое до единицы.

Фракционный состав – ключевой показатель качества МКЦ и отражает распределение частей по размерам, однородность продукта, соответствие стандартам для конкретных областей применения. Оказывает непосредственное влияние на свойства МКЦ, определяет вязкость суспензий и паст на основе МКЦ. Данный параметр позволяет оптимизировать технологические процессы производства: подобрать оптимальные условия диспергирования в различных средах, рассчитать дозировку МКЦ как напоянителя или загустителя, настроить параметры оборудования (фильтры, насосы, дозаторы) под конкретный размер частиц. Фракционный состав готового продукта определяли методом ситового анализа (для крупных фракций > 40 мкм) и электронной микроскопией. Ситовой анализ проводили на приборе Рассев У1-ЕРЛ1-1 с использованием сеток

проволочных тканых по ГОСТ 6613-86 с квадратными ячейками нормальной точности 025 и 0071, кисть КФ 25 по ГОСТ 10597-87. Навеску МКЦ с массой 10 г, брали с погрешностью не более 0,01 г, высыпали на сетку и протирали кистью в течение 5 мин. Оставшиеся на сетке и кисте частицы количественно переносили на предварительно взвешенный лоточек из бумаги и взвешивали.

Остаток на сетке (X , г) рассчитывали по формуле

$$X = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (3.16)$$

где m_1 – масса остатка на сетке, г;

m_2 – масса МКЦ, г.

Определение структурной однородности и размеров фракций ≤ 40 мкм осуществлялось методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения Hitachi SU3500.

В зависимости от области применения МКЦ должна обладать определенной белизной и однородностью. Белизну МКЦ определяли с помощью лейкометра BGD 584 по ГОСТ 30113-94 (ИСО 2470-77). Метод основан на измерении в синей области спектра при эффективной длине волны 457 нм коэффициента диффузного отражения поверхности светонепроницаемой стопы образцов по отношению к коэффициенту отражения абсолютного рассеивателя, принимаемого за 100 %. Измеримое значение белизны умножали на коэффициент K , который рассчитывали по формуле

$$K = \frac{W_{пл}}{n}, \quad (3.17)$$

где $W_{пл}$ – действительное значение белизны рабочего эталона, %;

n – значение белизны, установленное на измерительной шкале прибора при настройке, %.

МКЦ обладает специфической способностью межмолекулярного взаимодействия с другими веществами без их химического изменения, улучшая их потребительские качества. Это позволяет использовать её не только как наполнитель в производстве композитных материалов, но и обеспечивает ей способность к диспергированию в воде и органических растворителях с образованием гелеобразных коллоидных систем.

Для исследования реологического поведения дисперсий МКЦ в растворах и возможности применения ее в виде наполнителя водонепенабухающей эластомерной композиции, в работе выполнены исследования растворимости микрокристаллических целлюлоз в системе ДМАА/LiCl и определены физико-механические свойства бумажных изделий и водонабухающих резин.

3.2.4 Приготовление раствора из МКЦ в системе ДМАА/LiCl

Структура целлюлозы имеет сложный морфологический характер, сочетая в себе как аморфные участки, так и кристаллические области (кристаллиты). При этом условия доступа нитрующего агента к гидроксильным группам существенно различаются: если в аморфной части группы доступны равномерно, то для обеспечения одинаковой доступности групп в кристаллической части требуется предварительное растворение кристаллической структуры.

Для исследования растворимости МКЦ в системе ДМАА/LiCl использовали образцы биоповрежденной осины, ели и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли, полученные при гидролизе исходных образцов в растворе соляной кислоты концентрацией 54,69 г/дм³ и 91,15 г/дм³. Приготовление растворяющей системы ДМАА/LiCl и растворение осуществляли по методике, описанной в работе [258] и адаптированной нами применительно к используемым образцам.

Растворение навески воздушно сухой МКЦ в системе ДМАА/LiCl проводилось в реакционной колбе, снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой при двухкратном нагревании до температуры 55 °С в

течение 2–4 мин (в зависимости от степени помола) с последующим охлаждением до температуры 20 °С.

Весовое соотношение МКЦ (г) : ДМАА (мл)/LiCl (г) = 1 : 15. Полученный раствор целлюлозы в ДМАА/LiCl разливали в чашки Петри и выдерживали в течение 3–5 суток при комнатной температуре до окончания реакции. После чего сформированный гель промывали дистиллированной водой для полного удаления растворителя ДМАА/LiCl. Метод приготовления системы растворителя ДМАА/LiCl включает предварительное растворение соли LiCl в ДМАА при температуре 55 °С при перемешивании в течение 2 мин. Концентрация LiCl, равная 7 масс. %.

Растворимость МКЦ в ДМАА/LiCl составляла $(99,7 \pm 0,2)$ %. Гидрогели получали из растворов методом спонтанного гелирования. Завершение цикла промывки контролировали по реакции промывных вод на присутствие ионов Cl^- с помощью раствора AgNO_3 . Готовые гидрогели хранили под слоем дистиллированной воды в закрытых емкостях при атмосферных условиях. Исследовались как набухшие гидрогели, так и лиофильно высушенные.

Пористость гидрогеля - объем, занимаемый порами (P_t , %), рассчитывали по формуле

$$P_t = 1 - \frac{W}{P \cdot L \cdot \rho} \cdot 100, \quad (3.18)$$

где W – вес сухого гидрогеля, определенный гравиметрически;

P – площадь поверхности гидрогеля, см^2 ,

L – толщина гидрогеля, см;

ρ – плотность целлюлозы ($\rho = 1,561 \text{ г/см}^3$).

Величины равновесного содержания воды в гелях (РСВ) в набухшем состоянии и процент гелирования, который выражается как отношение массы набухшего геля или гидрогеля к массе высушенного геля, определяли

гравиметрически. Навеску гелеобразного образца взвешивали и сушили лиофильно до постоянной массы.

Величины (PCB, масс. %) рассчитывали по формуле

$$PCB = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (3.19)$$

где m_2 – масса набухшего геля (гидрогеля), г;

m_1 – масса МКЦ в исходном растворе, использованном для гелирования, г.

Процент гелирования (G, %) рассчитывали по формуле

$$G = \frac{m_2}{m_3} \cdot 100, \quad (3.20)$$

где m_2 – масса набухшего геля или гидрогеля, г;

m_3 – масса высушенного лиофильно образца.

Изучение реологических свойств в процессе синтеза гидрогелей проводили на ротационном вискозиметре Вискотестер VT 550 с использованием датчиков SV в режиме Controlled Rate при постоянной скорости 300 с^{-1} и температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 25 мин. Измерение вязкости и напряжения сдвига осуществляли с интервалом 20 с.

МКЦ обладают хорошей водоудерживающей способностью. При этом характер изменения водоудержания и предельные значения водоудержания (от 250 до 320 %) близки для разных видов МКЦ и существенно не зависят от их происхождения. С увеличением концентрации МКЦ в растворе уменьшается количество прочно связанной воды, достигая предела при концентрации МКЦ в 20 %.

Величины набухания МКЦ и гидрогелей (S, масс. %) рассчитывали по формуле [259]

$$S = \frac{W_4 - W_5}{W_5} \cdot 100, \quad (3.21)$$

где W_4 – масса образцов гидрогеля или МКЦ, набухших в средах с различными значениями pH, г;

W_5 – вес высушенных после набухания образцов, г.

Синтезированные химическим путем гидрогели различной концентрации (1–5 %) вводили в волокнистую массу в качестве армирующей добавки в образцы бумаги.

Для решения задачи по созданию композитов с использованием МКЦ изготавливались образцы вулканизируемых резиновых смесей и бумажные отливки.

3.2.5 Получение вулканизируемой резиновой смеси

Традиционно вулканизируемые резиновые смеси получают смешением суперабсорбирующего полимера с гидрофобным каучуком и другими ингредиентами с последующей вулканизацией. Общими недостатками существующих способов является повышенное содержание композиционного активатора вулканизации – оксида цинка, использование дорогостоящей натрийкарбоксиметилцеллюлозы, относительно не высокие физико-механические характеристики готовой композиции. Повышение физико-механических характеристик вулканизируемых резиновых смесей при одновременном увеличении их степени набухания в агрессивных водных средах достигалось за счет использования в их составе органического наполнителя - МКЦ.

Вулканизируемую резиновую смесь получали следующим образом. Каучук СКС-30АРК на валковом смесителе Лб 320 160/160 Л вальцевали в течение 7 мин при зазоре между валками ($1,15 \pm 0,05$) мм, делали подрезы на $3/4$ валка с каждой стороны через каждые 30 с, затем по всей длине валка равномерно вводили 10–30 мас. ч. МКЦ, полученной из биоповрежденной древесины лиственных пород, увеличивая зазор между валками до 1,4 мм, делая по одному подрезу на $3/4$ валка с каждой стороны. Далее последовательно в течение 4 мин вводили 1,75 мас. ч. серы и 1,00 мас. ч. стеариновой кислоты, после подреза на $3/4$ валка с каждой стороны, в течение 3 мин вводили 3,00 мас. ч. оксида цинка и

1,00 мас. ч. сульфенамида Т при зазоре между валками примерно 1,4 мм. После выполнения трех подрезов на 3/4 валка с каждой стороны смесь срезали с вальцов, увеличивали зазор между валками до 0,8 мм, пропускали смесь рулоном в течение 2 мин перпендикулярно к поверхности валков шесть раз [7].

Далее резиновую смесь листовали на вальцах до толщины не более 2,5 мм. Охлаждение осуществлялось в развернутом виде в течение 24 ч на гладкой, сухой металлической поверхности.

Резиновая смесь вулканизировалась в течение 50 мин, в вулканизационных пресс-формах при температуре $(145,0 \pm 0,5)$ °С, глубина ячейки $(2,0 \pm 0,2)$ мм. Давление вулканизации на площадь ячейки гнезда формы 3,5 МПа.

Полученные вулканизированные пластины выдерживались при температуре (23 ± 2) °С в течение 24 ч.

Определение упругопрочностных свойств при растяжении проводилось по ГОСТ 270-75. Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва. Образцы для испытания имели форму двусторонней лопатки. Толщину образцов измеряли толщиномером марки ТР 10-60 по ГОСТ 11358-89 с нормированным измерительным усилием. Толщину образцов лопаток измеряли в трех точках на узкой части.

Испытания проводились при температуре (23 ± 2) °С и скорости движения активного захвата (500 ± 50) мм/мин. Образец в форме лопатки закрепляли в захватах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения. В ходе непрерывного растяжения образца фиксировали силу, соответствующую заданным удлинениям. В момент разрыва образца фиксируют силу и расстояние между метками для образцов лопаток или расстояние между центрами роликов для образцов колец.

Условную прочность (f_p , МПа) образцов лопаток рассчитывали по формуле

$$f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0}, \quad (3.23)$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, МН;

d – среднее значение толщины образца до испытания, м;

b_0 – ширина образца до испытания, м.

Относительное удлинение (ε_p) при разрыве образцов лопаток в процентах рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (3.24)$$

где l_p – расстояние между метками в момент разрыва образца, мм;

l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм.

Условное напряжение при заданном удлинении образцов лопаток (f_ε , МПа) рассчитывали по формуле

$$f_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{d \cdot b_0}, \quad (3.25)$$

где P_ε – сила при заданном удлинении, МН;

d – среднее значение толщины образца до испытания, м;

b_0 – ширина образца до испытания, м.

За результат испытаний принимали среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов из одной пластины резиновой смеси.

Результаты испытаний при отклонении от средней величины прочности более чем на $\pm 10\%$, не учитывались, среднее арифметическое рассчитывалось из оставшихся трех образцов.

Определение сорбционных характеристик проводилось по ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Оценивалась стойкость резины к воздействию жидкостей путем определения свойств резины до и после погружения в рабочие жидкости, такие как производные нефти, органические растворители и химические реактивы, а также стандартные жидкости для испытаний.

Степень набухания в жидкостях определяли гравиметрическим методом по ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Перед испытанием образцы резины выдерживали 24 ч при температуре (23 ± 2) °С.

Каждый образец для испытания взвешивали на весах ВЛР-200, погружали в дистиллированную воду, 23 % солевой раствор, толуол, изооктан-толуол (3 : 2) на 2 суток. Избыток жидкости с поверхности образца удаляли путем промокания влаги фильтровальной бумаги и взвешивали.

Набухаемость образцов рассчитывали по изменению массы (Δm , %) по формуле

$$\Delta m = \frac{m_{\text{наб}} - m_0}{m_0}, \quad (3.26)$$

где $m_{\text{наб}}$ – масса образца после погружения, г;

m_0 – масса образца до испытания, г.

Для исследования вторичного набухания, образцы высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы и повторяли испытания в той же последовательности.

Массу вторичного набухания образцов ($\Delta m_{\text{вт}}$, %) рассчитывали по формуле

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_3}{m_3}, \quad (3.27)$$

где m_2 – масса образца после вторичного набухания, г;

m_3 – масса высушенного образца, г.

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение показателя трех испытанных образцов.

Определение динамического модуля и модуля внутреннего трения при ударном растяжении проводилось по ГОСТ 10827-64.

Метод заключается в определении динамического модуля и модуля внутреннего трения и основан на растяжении образца под действием удара

маятника. Образцы имели форму прямоугольных полос шириной $(14 \pm 0,5)$ мм, толщиной $(2 \pm 0,3)$ мм и длиной (155 ± 10) мм. Толщину образца измеряли с точностью до $\pm 0,01$ мм в трёх не перекрывающих друг от друга местах рабочего участка. За результат принимали среднее арифметическое.

Маятник отводили на угол 90° и приводили в действие механизм спуска. Фиксировали значение угла, характеризующего деформацию образца при ударе, и энергию отскока маятника после первого и пятого ударов по образцу.

Динамический модуль резины (E , кгс/см²), рассчитывали по формуле

$$E = \frac{W}{V \cdot \theta}, \quad (3.28)$$

где W – потенциальная энергия возведенного маятника, кгс·см;

θ – функция динамической деформации;

V – рабочий объем образца, см³.

Модуль внутреннего трения (K , кгс/см²), рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\Delta W}{V \cdot \theta}, \quad (3.29)$$

где ΔW – потеря энергии, кгс·см, определяемая по формуле

$$\Delta W = W - W_1, \quad (3.30)$$

где W_1 – энергия отскока маятника, кгс·см.

Определение сопротивления сжатию пористых резин на основе твердого каучука в состав, которых входит МКЦ проводилось по ГОСТ 20014-83.

Образцы резин в форме цилиндра высотой 20 мм, выдержанные в термостате при температуре 40°C до постоянной массы, помещали по центру сжимающей площадки. После предварительного трехразового сжатия образца на

70 %, проводилось сжатие его на 40 %. После выдержки образца в течение (60 ± 6) с в сжатом состоянии записывали силу сжатия.

Сопротивление сжатию (σ , кПа), рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{P}{S_0} \cdot 10^{-2}, \quad (3.31)$$

где P – сила, необходимая для сжатия образца на требуемую величину деформации, Н;

S_0 – первоначальная площадь основания образца, определяемая диаметром ножа, см^2 .

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение показателей всех испытанных образцов одного типа.

Определение упругопрочностных свойств пробок из резиновой смеси при сжатии проводили согласно ГОСТ ИСО 7743-2013. Образец помещали в центре машины для испытания на сжатие и сжимали со скоростью 10 мм/мин до достижения деформации, равной 25 %. Снимали деформацию с той же скоростью 10 мм/мин и повторяли цикл сжатия - снятия деформации еще три раза. Проводили четыре цикла сжатия. Регистрировали кривую зависимости силы от деформации.

Модуль сжатия (σ_c , МПа) вычисляли по формуле

$$\sigma_c = \frac{F}{A \cdot \varepsilon}, \quad (3.32)$$

где F – сила, приложенная к образцу для получения деформации при сжатии, Н;

A – первоначальная площадь поперечного сечения образца для испытания, мм^2 ;

ε – деформация сжатия.

3.2.6 Изготовление бумажных отливок

Изготовление лабораторных образцов проводили на листоотливном аппарате системы «PL6-C» в соответствии со стандартом ГОСТ 14363.4-89. Масса отливок соответствовала массе волокна в готовой бумаге с массой 75 г/м². Прессование отливок осуществлялось с помощью прессового валика аппарата. Сушка велась при температуре (93±5) °С в вакуум-сушилках листоотливного аппарата.

Перед определением механических характеристик отливки подвергали кондиционированию, при температуре (23±1) °С и относительной влажности воздуха (50±2) % согласно ГОСТ 13523-78. Каждая характеристика механических свойств составляла среднее арифметическое 10 измерений с относительной погрешностью (2,5±2) %.

Прочность готовых бумажных изделий оценивали по физико-механическим характеристикам: разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию.

Разрывная длина – это условный показатель, который выражает длину полоски бумаги (в метрах), при которой она подвергается разрыву под влиянием силы собственной тяжести, будучи подвешена за один конец.

Образцы для испытаний (полоски) вырезали в продольном и поперечном направлениях (длина полоски – 180 мм, ширина – (15±0,1) мм) и устанавливали в зажимы машины марки РМБ-30-2М.

Разрывная длина бумаги (L , м), рассчитывалась по формуле

$$L = \frac{l}{g} \cdot G, \quad (3.33)$$

где L – разрывная длина бумаги, м;

l – длина полоски, м;

g – вес испытываемой полоски, г;

G – разрывной груз, г.

Метод сопротивления раздиранию основан на определении усилия, необходимого для раздирания определенной длины предварительно надрезанного образца бумаги. Определение величины показателя сопротивления бумаги раздиранию проводилось согласно ГОСТ 13525.3-97 на аппарате РБ. Для каждого листа пробы подготавливали по четыре образца размером $(63 \pm 0,5) \times (75 \pm 1)$ мм (вырезанных из одного листа пробы), до упора их закрепляли в зажимах, производили надрез длиной 20 мм и освобождали маятник.

Величина сопротивления раздиранию (E , гс), рассчитывалась по формуле

$$E = \frac{a \cdot 16}{n}, \quad (3.34)$$

где a – среднее арифметическое значение 10 отсчетов по шкале прибора;

n – количество образцов одновременно подвергнутых испытанию.

Сопротивление продавливанию является сложной функцией сопротивления разрыву и удлинению бумаги до разрыва. Величина сопротивления продавливанию зависит от длины волокон, из которых изготовлена бумага, а также от силы связи между ними. С увеличением степени помола бумажной массы в бумаге увеличиваются силы связи между волокнами за счет увеличения количества фибрилл на их поверхности, одновременно увеличивается и сопротивление продавливанию. Сущность метода заключается в определении давления, необходимого для разрушения зажатого по кольцу образца бумаги.

Показатель сопротивления бумаги продавливанию определяли на приборе фирмы ТМІ – ПГБ, работающем автоматически в соответствии с ГОСТ 13525.8-86. Точность измерений прибора $\pm 9\%$.

Перед началом проведения испытаний из каждого листа пробы вырезали по два образца размером 70×70 мм. За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов всех испытаний.

Относительная погрешность определения сопротивления продавливанию не превышала $\pm 9\%$ при доверительной вероятности 0,95.

3.2.7 Определение структурно-морфологических свойств целлюлозы

Для исследования влияния исходных свойств волокон целлюлозы на процесс получения МКЦ в зависимости от способа предгидролизного размола и вида сырья, в работе определены морфологические свойства блененой целлюлозы. Структурно-морфологические свойства целлюлозы – это совокупность характеристик волокнистого полуфабриката, определяющие поведение волокнистого материала в технологических процессах и требуемое качество готовой продукции [260]. К ним относят:

- *длину волокна*, которая является одним из важнейших показателей волокнистого материала, определяющих качественные характеристики готовой продукции. В работе средневзвешенную длину волокна определяли при помощи прибора СДВ-Т. Показатель средневзвешенной длины волокон представлял собой массу волокон, осевших на ножах специальной рамки, установленной на пути движения испытываемой бумажной массы. Погрешность измерения $\pm 0,01$ мм;

– *фракционный состав*. Метод основан на мокром сортировании навески целлюлозной массы с последующим количественным определением содержания сухого вещества полученных фракций. Испытания проводились в аппарате ФДМ №102. При фракционировании использовали сита с параметрами: сито № 1 – число ячеек в 1 см^2 - 81 (отверстие 0,610 мм), сито № 2 – число ячеек в 1 см^2 - 300 (0,250 мм), сито № 3 – число ячеек в 1 см^2 - 1020 (0,130 мм).

Для определения содержания длинного, среднего и мелкого волокна отбирали $(325 \pm 25) \text{ см}^3$ волокнистой суспензии из расчета содержания в ней 5 г а.с.в. и доводили объем до 1000 см^3 дисцилированной водой и фракционировали в течение 5 мин. Затем собирали все фракции с сит и высушивали в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. За окончательный результат измерений длинного, среднего и мелкого волокна принималось среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 1 %.

Содержание длинного волокна (X_d , %), рассчитывалось по формуле

$$X_d = \frac{M_c}{M_n} \cdot 100, \quad (3.35)$$

где M_c – масса абсолютно сухого волокна длинной фракции;

M_H – масса абсолютно сухой навески целлюлозной массы, взятой для испытания, г.

Содержание среднего волокна (X_c , %), рассчитывалось по формуле

$$X_c = \frac{M_c}{M_H} \cdot 100, \quad (3.36)$$

где M_c – масса абсолютно сухого волокна средней фракции;

M_H – масса абсолютно сухой навески целлюлозной массы, взятой для испытания, г.

Содержание мелкого волокна (X_m , %), рассчитывалось по формуле

$$X_m = \frac{M_c}{M_H} \cdot 100, \quad (3.37)$$

где M_c – масса абсолютно сухого волокна мелкой фракции;

M_H – масса абсолютно сухой навески целлюлозной массы, взятой для испытания, г.

Относительная погрешность результата испытаний для длинного, среднего и мелкого волокна не превышала 10 %;

- *водоудерживающую способность*, характеризующую степень набухания волокон, определяли по методу, предложенному Джайме. Метод заключается в определении оставшейся в навеске целлюлозы влаги после центрифугирования при определенных условиях. Навеску целлюлозы подвергали набуханию в воде в течение 6 ч, а затем центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин. Пробу взвешивали и сушили в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до постоянной массы, затем взвешивали высушенный образец.

Показатель водоудерживающей способности (W , %), рассчитывался по формуле

$$W = \frac{V_B - V_C}{V_C} \cdot 100, \quad (3.38)$$

где V_B – масса влажного волокна после центрифугирования, г;

V_C – масса сухого волокна, г.

Измерение V_B и V_C осуществлялось с использованием лабораторных аналитических весов ВЛА-200 г-М. Точность измерения $\pm 0,1$ мг;

– *внешняя удельная поверхность волокон целлюлозы* – это суммарная площадь внешней поверхности всех волокон в единице массы материала. Она характеризует степень их фибрилляции, способность к образованию межволоконных связей, а также сорбционные и структурные характеристики, включая степень набухания волокон, наличие микротрещин и повреждений поверхности. Развитая поверхность волокон целлюлозы улучшает удержание воды, что влияет на скорость обезвоживания при производстве бумаги. Является ключевым показателем, связывающим технологию обработки (размол), морфологию волокон и эксплуатационные свойства целлюлозных материалов.

Внешнюю удельную поверхность волокон целлюлозы (S , м²/г) определяли абсорбционным методом, разработанным Винецкой Е. Я. по формуле

$$S = \frac{x \cdot N \cdot S_0}{M} \cdot K, \quad (3.39)$$

где $\frac{x}{m}$ – равновесная адсорбция коллоидного раствора конго одним граммом целлюлозы;

M – молекулярный вес коллоидной частицы конго;

N – число Авогадро;

S_0 – площадь коллоидной частицы, м².

Равновесное количество адсорбированного раствора конго красного определялось с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2 по

величине коэффициента пропускания. При пределах измерения коэффициентов пропускания 100–1 % точность составляет ± 1 %.

3.3 Предгидролизный размол волокнистой массы как технологический этап при получении МКЦ

Характеристики порошковых целлюлозных материалов, определяющие их область применения, обусловлены степенью полимеризации, индексом кристалличности и включают в себя: физическую инертность, особую морфологию, микропористость структуры и развитую активную поверхность. Наиболее распространённым методом получения МКЦ остаётся кислотный гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов с использованием в качестве гидролизующих агентов водных растворов преимущественно минеральных кислот (соляной, серной, азотной), поскольку он обеспечивает не только экономическую целесообразность, но и достижение предельной степени полимеризации и высокой степени кристалличности готового продукта [261-266]. В связи с этим растущие масштабы производства МКЦ создают серьёзные вызовы в области переработки и утилизации концентрированных растворов минеральных кислот, которые образуются после завершения гидролиза [267, 268].

Кроме того, различные лигноцеллюлозные материалы в зависимости от вида сырья, мест и условий произрастания обладают различным анатомическим строением и содержанием не целлюлозных компонентов (лигнина, гемицеллюлозы, смол, жиров, микроэлементов), снижающих адсорбционную способность растительных волокон. В связи с этим во время гидролиза не всегда удается минимизировать концентрацию кислоты.

Изменить концентрацию кислоты при проведении гидролиза можно за счет включения в традиционную технологию производства МКЦ стадию предварительной разработки волокнистой массы в размалывающем (ножевых и безножевых) оборудовании, в присутствии воды.

Процесс размола волокнистой массы в бумажном производстве позволяет существенно изменить характеристики волокон, придавая им необходимую гибкость, эластичность [269, 270]. Помимо получения длиноволокнистых фракций, мы считаем, что этот способ также эффективен для производства мелкодисперсных частиц (порошковых целлюлозных материалов) [271, 272].

Предгидролизный размол волокнистой массы в водной среде способствует:

- окончательному разделению пучков на отдельные волокна;
- разрушению поверхностей оболочки (первичной стенки) волокон;
- увеличению внешней фибрилляции, что выражается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл (образование мелких частиц) и ослабление его прочности;

- увеличению внутренней фибрилляции, которая является результатом разрыва водородных связей между структурными элементами целлюлозных волокон (микро- и макроволокнами) и молекулами воды, что приводит к увеличению набухающей способности волокон и как следствие в дальнейшем лучшему проникновению кислоты во время химической обработки целлюлозы, снижению степени полимеризации ее макромолекул.

В связи со специфическими характеристиками волокнистой массы, полученной из биоповреждённой древесины и костры технической конопли, в работе исследованы режимы проведения предгидролизного размола в воде с использованием ножевого (дисковой мельницы, центробежного размалывающего аппарата) и безножевого размалывающего оборудования (безножевой установки типа «струя-преграда»), которые будут наиболее эффективными для получения в дальнейшем МКЦ. Размол волокнистой суспензии осуществляли от 15 °ШР до 85 °ШР при параметрах, выбранных, на основании ранее проведенных на кафедре МАПТ исследований [194, 208, 270, 271], которые будут обеспечивать оптимальное соотношение фибриллирующего эффекта и локальное нарушение структуры волокон целлюлозы.

Перед проведением размола волокнистой массы в размольных установках, целлюлозу обрабатывали в гидроразбивателе. Роспуску подвергалась волокнистая

масса из биоповрежденной ели, осины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли после варки, отбели и облагораживания с начальным градусом помола 15 °ШР концентрацией 1 кг/м³, в течение 20 мин. Для наиболее эффективного разделения волокнистого полуфабриката на волокна в гидроразбивателе установлены два мешальных устройства, одно из которых вертикальное, второе наклонное. Для размол, подготовленная волокнистая масса через систему трубопроводов, подавалась в размалывающее оборудование (дисковую мельницу, безножевую установку типа «струя-преграда» и центробежный размалывающий аппарат). При проведении эксперимента степень помола волокнистой массы определяли по прибору СР-2 по шкале Шоппер-Риглера согласно ГОСТ 14363.4-89 при температуре воды 20 °С.

Размол в ножевых размалывающих машинах. Технические характеристики экспериментальной установки ножевого размолы представлены в таблице 3.6.

Схема ножевой размалывающей гарнитуры представлена на рисунке 3.3, конструктивные и технологические характеристики в таблице 3.7 [272].

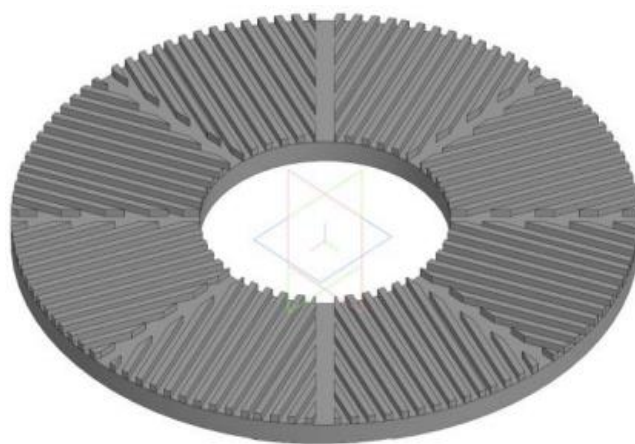


Рисунок 3.3 – Гарнитура традиционная восьмисекторная с прямолинейной формой ножей и углом наклона к радиусу 22,5 °

Таблица 3.6 – Технические характеристики установки ножевого размола

Наименование параметра	Значение
Дисковая мельница	
Габаритные размеры, м	0,95 × 0,6 × 0,8
Межножевой зазор, мм	0 ÷ 6
Число оборотов, об/мин	0 ÷ 2000
Привод мельницы	
Номинальная мощность, кВт	22
Число оборотов, об/мин	2000
Гидроразбиватель	
Ёмкость, л	320
Расход жидкости из гидроразбивателя, л/с	0 ÷ 3
Мешалка гидроразбивателя вертикальная	
Тип мешалки	рамная
Число оборотов, об/мин	60
Мощность привода, кВт	1,7
Мешалка гидроразбивателя наклонная	
Тип мешалки	дисковая
Число оборотов, об/мин	900
Мощность привода, кВт	3

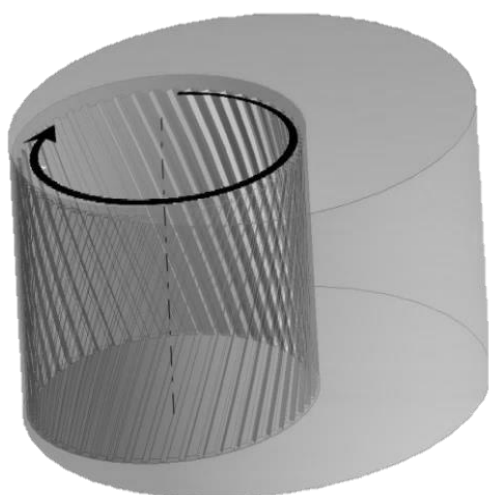
Таблица 3.7 – Конструктивные и технологические характеристики ножевой размалывающей гарнитуры

Наружный / внутренний диаметр, мм	Толщина ножей, мм	Высота ножей, мм	Ширина канавки, мм	Секундная режущая длина, м/с	Площадь контакта ножей ротора и статора, м ²	Отношение площади поверхности ножей к общей площади поверхности гарнитуры, %
300/120	4	4	4	23074	0,0198	45

Размол в центробежном размалывающем аппарате. Государственные регламенты (ГОСТ) ЦБП для механических показателей готовой бумаги разработаны с учетом размола волокнистой массы на центробежном размалывающем аппарате (ЦРА). Поэтому в работе представляется целесообразным провести исследования влияния предгидролизного размола волокнистой массы на процесс получения МКЦ на этом виде оборудования.

Основным компонентом экспериментальной установки с инерционными телами является горизонтальный вращающийся стол с вертикальной осью, вокруг которой вращается шесть размалывающих узлов.

Размол волокнистой массы проводили с углом установки ножей на инерционном теле относительно оси 35° , угол наклона ножей к радиусу в размольном барабане 35° (рисунок 3.4) [273].



Количество ножей на инерционном теле,

$n = 34$ шт.;

Количество ножей на барабане,

$n = 344$ шт.;

Длина ножей на инерционном теле,

$l = 0,073$ м;

Секундная режущая длина, $L_s = 3244$ м/с;

Частота вращения инерционных тел,

228 об/мин

Рисунок 3.4 – Схема движения инерционного тела в барабане

Размол на экспериментальной безножевой установке типа «струя-преграда». В безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда» рабочие органы и размалывающие воздействия на массу отличаются от ножевых машин. Ю.Д. Алашкевичем, Р.А. Марченко установлено, что на разработку волокон наибольшее влияние оказывает скорость истечения струи из насадки на

преграду. Авторами [274] доказано, что она влияет на силу удара струи о преграду и величину касательных напряжений сдвига, возникающих при растекании струи по преграде, а также на волновой характер движения струи, который в свою очередь определяет эффект ультразвуковой кавитации в месте контакта струи с преградой. Даже при сравнительно не высоких скоростях струи волокнистой суспензии, в момент удара ее о преграду, в стенках волокон появляется напряжение, превышающее предел прочности волокна, что обеспечивает нарушение структуры в том или ином месте стенки волокна [275].

Технические характеристики экспериментальной безножевой установки типа «струя-преграда» представлена в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Технические характеристики безножевой установки типа «струя–преграда»

Параметр	Значение
габаритные размеры установки (длина× ширина× высота), м	4,3×1,6×2,0
гидроцилиндр приводной, тип – поршневой, – внутренний диаметр, м – ход штока, м	0,1 1,2
гидроцилиндр рабочий, тип- поршневой, – внутренний диаметр, м – ход штока, м	0,091 1,2
насосная станция гидронасос шестеренчатый НШ-2 – производительность, м ³ /с – рабочее давление, МПа – рабочая среда, масло дизельное – электродвигатель АО - 51 - 4 - 02 – частота вращения ротора, с ⁻¹	2 0,77×10 ⁻³ 0 – 13 ДП-11 2 шт 24,3
узел комбинированного размола (диаметр × высота), м	0,45 × 0,65
турбина типа – Пельтона – диаметр, м – количество лопастей, шт.	0,35 26

Обработка волокнистой массы осуществлялась на безножевой установке типа «струя-преграда» при следующих рабочих параметрах: давление 13 МПа, расстояние от насадки до преграды 0,2 м, угол конусности насадки 45 °. Для определения основных морфологических свойств волокнистой массы и физико-механических характеристик готовых отливок осуществлялся забор массы при степени помола 15–85 °ШР. По окончании проведения размолла производился контрольный замер концентрации волокнистой суспензии. Количество затраченной мощности на размол технической целлюлозы контролировали с использованием переносного измерительного комплекта К-540.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основываясь на методике получения МКЦ при глубокой химической переработке растительного сырья, в разделе диссертации представлены результаты исследования. В результате планирования эксперимента разработана математическая модель проведения процесса гидролиза целлюлозы, позволяющая спрогнозировать значения СП и СК в любой момент деструкции в зависимости от технологических параметров: концентрации соляной кислоты, температуры химической обработки, длительности гидролиза, степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера.

Для оценки воздействия предгидролизного размола волокнистой массы на процесс получения МКЦ из биоповрежденной древесины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли исследовано влияние вида сырья и способа предгидролизного размола на разработку волокнистой массы и на физико-химические свойства МКЦ при разной степени помола по шкале Шоппер-Риглера; определены технологические параметры проведения процесса гидролиза при разной степени помола, изменение которых обеспечит наиболее эффективные условия получения МКЦ из растительных полимеров различного природного происхождения; разработана математическая модель гидролиза технической целлюлозы; получены композиционные материалы с включением МКЦ.

4.1 Микрористаллическая целлюлоза из новых видов сырья

Исходным сырьем для исследований выступали (таблица 4.1) биоповрежденная древесина хвойных (ель) и лиственных (осина) пород, сельскохозяйственные отходы растительного происхождения (одревесневшая часть стебля (костры) технической конопли).

Получение технической целлюлозы из биоповрежденной древесины (хвойных и лиственных пород) и костры технической конопли осуществлялось

варочным раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na_2S). Выход технической целлюлозы после варки (рисунок 4.1) из биоповрежденной древесины составил $(42 \pm 2) \%$, одревесневшей части стебля (костры) технической конопли 37 %.



a

б

в

a – техническая целлюлоза из биоповрежденной ели,

б – техническая целлюлоза из биоповрежденной осины,

в – техническая целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.1 – Вид исходной небеленой технической целлюлозы

Как видно из рисунка техническая целлюлоза в зависимости от вида сырья содержит продукты темного цвета. Считается, что темный цвет обуславливается присутствием в целлюлозе остаточного лигнина, красящих веществ, смол, солей марганца и железа [276]. Согласно требованию ГОСТ 32770-2014 «Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения» МКЦ должна производиться из высокоочищенной технической целлюлозы, с содержанием α -целлюлозы 92 % и 97 %. Кроме того, целлюлоза должна обладать высокой молекулярной однородностью и реакционной способностью. Анализ количественного содержания α -целлюлозы и золы в целлюлозе позволяет судить о ее химической чистоте и определяет возможности использования производимой МКЦ в пищевой и фармацевтической отраслях. При получении порошковой целлюлозы для строительной отрасли и сельского хозяйства выбор исходного волокнистого сырья определяется цветом волокнистого сырья от белого до грязно-белого и

серого, из которого, в зависимости от направления использования производят порошок с требуемой длиной частиц от 40 мкм до 1400 мкм и соответствующей насыпной плотностью от $> 200 \text{ г/см}^3$ до $> 20 \text{ г/см}^3$. Содержание примесей нецеллюлозного характера в основном составляет менее 10 %, но есть отдельные марки ПЩ, в которых посторонние включения достигают 20 – 30 %.

Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. [277] утверждают, что свойства высокомолекулярных соединений (полимеров) зависят от химического состава, строения молекул, средней молекулярной массой, формы макромолекул. Для наиболее эффективного управления технологическим процессом получения МКЦ в работе предварительно был изучен химический состав исследуемого сырья (таблица 4.1, таблица 4.2).

Таблица 4.1 – Показатели исходных образцов небеленой технической целлюлозы без предварительного размола

Показатели небеленой технической целлюлозы	Значения показателей		
	Ель	Осина	Костра
Массовая доля в целлюлозе, % от абс.сух.волокна:			
α-целлюлозы	89,2* / 85,50	88,1* / 85,00	84,50
лигнина	5,1* / 3,90	3,3* / 2,20	2,14
зола	0,27* / 0,21	0,35* / 0,31	0,60
Примечание: *Показатели образцов небеленой технической целлюлозы, полученной из деловой древесины			

Выход беленой целлюлозы в зависимости от вида сырья составил 91–95 % от массы небеленой технической целлюлозы.

Хакимова Ф. Х., Кряжев А. М., Алашкевич Ю. Д., Казаков Я. В. утверждают, что вид исходного сырья, размеры, свойства и химический состав исходных волокнистых материалов оказывают существенное влияние на свойства целлюлозы (флокуляцию, реологические свойства и др.), поэтому эти характеристики должны учитываться как при выборе волокнистой массы для

получения МКЦ, так и организации всего технологического процесса ее производства.

Таблица 4.2 – Показатели исходных образцов бленой целлюлозы без предварительного размола

Показатели бленой целлюлозы	Значения показателей		
	Ель	Осина	Костра
Массовая доля в целлюлозе, % от абс.сух.волокна:			
α-целлюлозы	97,00* / 95,30	93,30* / 92,23	94,50
лигнина	0,40* / 0,39	0,27* / 0,24	0,21
зола	0,02* / 0,02	0,06* / 0,07	0,05
Степень полимеризации	1200* / 1100	850* / 800	650
Примечание: *Показатели образцов бленой целлюлозы, полученной из деловой древесины			

Для удаления аморфной части, играющей роль связки между фибриллами и получения МКЦ, образцы целлюлозы подвергали химической обработке до предельной СП согласно плану эксперимента, представленного в разделе 3.1. Проведённые экспериментальные исследования показали, что чем выше температура гидролиза и концентрация деструктирующего раствора, тем интенсивнее идет процесс деструкции волокнистого сырья, что снижает выход, СП и белизну готового продукта. Для разработки математической модели процесса кислотного гидролиза целлюлозы использованы экспериментальные данные, полученные в контролируемых технологических условиях, соответствующих следующим диапазонам варьирования ключевых параметров: концентрация соляной кислоты от 54,69 г/дм³ до 91,15 г/дм³; температура процесса от 80 °С до 100 °С; продолжительность гидролиза от 60 до 120 минут; степень помола волокнистой массы от 15 до 85 °ШР.

Обоснование выбора указанных параметрических интервалов связано с необходимостью соответствия качественным требованиям, установленными в ТУ 20.16.59-002-19250490-2023 для МКЦ. Экспериментально установлено, что при

концентрации кислоты свыше $91,15 \text{ г/дм}^3$ наблюдается интенсивная деструкция полимерной цепи, сопровождающаяся снижением выхода МКЦ до значений ниже 93 % и ухудшением органолептических характеристик, в частности, падением показателя белизны до уровня менее 80 %, что не соответствует требованиям к товарной продукции. С другой стороны, при концентрациях кислоты ниже $54,69 \text{ г/дм}^3$ недостаточная степень гидролитического расщепления аморфных участков целлюлозы приводит к сохранению высокой СП готового продукта – более 400, что выходит за рамки регламентированных значений для МКЦ, определяемых как критерий достаточной кристалличности и функциональной активности. Выбранные границы варьирования параметров процесса гидролиза обеспечивают формирование целевой фракции МКЦ, соответствующей установленным нормативам по выходу продукта, белизне и СП, что подтверждено серией предварительных экспериментов (Приложение А). Указанные диапазоны параметров положены в основу планирования полного факторного эксперимента и последующей идентификации математической модели, описывающей кинетику гидролиза и качественные показатели МКЦ.

В зависимости от условий гидролиза выход МКЦ, полученной из целлюлозы костры технической конопли составил $(92,0 \pm 2) \%$, целлюлозы биоповрежденной осины $(93,0 \pm 2) \%$, целлюлозы биоповрежденной ели $(95,0 \pm 2) \%$; степень полимеризации снизилась у МКЦ из целлюлозы костры технической конопли с 310 до 110, целлюлозы биоповрежденной осины с 275 до 105, целлюлозы биоповрежденной ели с 330 до 115; белизна соответственно 81,3–77,4 %, 90,3–86,4 %, 85,6–81,4 % (таблица 4.3).

Наблюдаемое снижение степени полимеризации (СП) подтверждает предположение исследователей [278, 279] о том, что повышение температуры и продолжительности процесса способствует более интенсивному проникновению кислоты в макро- и микропоры целлюлозного волокна. Увеличение температуры приводит к ослаблению межмолекулярных водородных связей и частичному разрушению внутримолекулярных гликозидных связей, что повышает доступность полимерной цепи для химического воздействия. Одновременно с

этим возрастает степень набухания волокон и формируется более пористая структура, что расширяет доступ к реакционным центрам в аморфных и частично кристаллических областях целлюлозы. В совокупности указанные факторы инициируют химическую деградацию целлюлозы, основным механизмом которой является гидролиз β -1,4-гликозидных связей, соединяющих мономерные звенья глюкозы. Разрыв этих связей приводит к уменьшению длины полимерной цепи и, как следствие, к закономерному снижению молекулярной массы и степени полимеризации целлюлозы.

Комплексный анализ полученных образцов МКЦ показал, что обработке соляной кислотой концентрацией 54,69 г/дм³ немного сохраняется волокнистая структура, что сказывается на функциональных характеристиках и затрудняет ее применение в пищевой и фармацевтической отрасли. При использовании соляной кислоты повышенной концентрации в процессе получения МКЦ не всегда удается получить продукт однородный по молекулярной массе (из-за неравномерного гидролиза целлюлозных макромолекул), что снижает его технологические свойства [40].

Для улучшения качественных характеристик МКЦ (значений насыпной плотности, доли крупной фракции, снижения СП, увеличения степени кристалличности и белизны) необходимо изменить фибриллярную структуру поверхности волокон, разрушив элементы волокон исходной целлюлозы (аморфных прослоек), которые служат связующим звеном между фибриллами.

Для наиболее эффективного протекания этого процесса следует снизить активность лигнина, который действует как «цементирующий элемент» между волокнами. В данной работе выдвинуто предположение о том, что усилить воздействие на надмолекулярную структуру целлюлозных волокон путем разрушения их внешней поверхности и увеличения активной удельной поверхности, возможно за счет предварительного размола волокнистой массы до ее химической обработки.

Таблица 4.3 - Характеристики образцов МКЦ без предгидролизного размола волокнистой массы

Характеристики МКЦ	Технологические режимы процесса гидролиза					
	концентрация 54,69 г/дм ³ HCl, температура 80 °С, продолжительность 60 мин			концентрация 91,15 г/дм ³ HCl, температура 100 °С, продолжительность 120 мин		
	Костра	Осина	Ель	Костра	Осина	Ель
Выход, %	94	96* / 95	97,5* / 97	90	93* / 91	94* / 93
Насыпная плотность, кг/м ³	294	320* / 302	317* / 303	315	333* / 317	352* / 336
Белизна, %	86,9	91,1* / 90,3	86,5* / 85,6	83,7	87,2* / 86,4	85,1* / 84,4
Водоудерживающая способность, %	315	330* / 318	345* / 320	300	310* / 305	310* / 310
СП	310	253* / 275	315* / 330	110	98* / 105	103* / 115
Индекс кристалличности	0,63	0,65* / 0,64	0,67* / 0,65	0,72	0,79* / 0,77	0,80* / 0,78
Продолжительность растворимости МКЦ в системе ДМАА/LiCl, мин	12	9* / 8	10,5* / 9	10	7* / 7	8* / 7
Примечание: *Показатели образцов МКЦ, полученной из целлюлозы деловой древесины						

Максимальное удаление зольных компонентов растительных полимеров способствует увеличению количества естественных пор в целлюлозе, что облегчает в дальнейшем проникновение кислоты в нее в процессе гидролиза.

4.2 Влияние предгидролизного размола волокнистой массы в процессе получения МКЦ

В ряде работ, связанных с получением МКЦ, основное внимание уделяется действию кислот на волокнистую массу [280-284]. Анализ этих работ показал, что при производстве МКЦ с использованием неорганических кислот не всегда удается минимизировать концентрацию кислоты или выбрать оптимальный технологический режим. К тому же многие растительные материалы, обладая пористой структурой, замедляют тепломассообменный процесс во время химической обработки. В результате затрудняется проникновение кислоты в растительную клетку с последующим равномерным нагревом всего гидролизующего материала. По мнению Сарымсакова А. А., Балтаевой М. М., Набиевой Д. С. внутренние напряжения в структуре целлюлозы и наличие микротрещин значительно влияют на скорость распада и на предельную степень их полимеризации [80]. Снизить вредное воздействие неорганических кислот на окружающую среду и энергоемкость процесса получения МКЦ можно за счет обработки волокнистой массы в присутствии воды перед гидролизом безножевым или ножевым способами размола. Как показала практика, способность размалывающего оборудования разделять и измельчать различные растительные полимеры на волокна с разрушением внешней поверхности оболочки, увеличивать их активную поверхность и развивать у них определенные свойства можно использовать не только с целью получения длиноволокнистых фракций, но и мелкодисперсных.

Исследования проводились в рамках, установленных в результате планирования эксперимента технологических режимов предгидролизного размола волокнистой массы (на размалывающих установках: полупромышленной

дисковой мельнице, установке с инерционными телами и экспериментальной безножевой установке типа «струя-преграда») в водной среде и гидролиза целлюлозы (концентрации волокнистой массы, степени помола по шкале Шоппер-Риглера, концентрации соляной кислоты, температуры и длительности проведения химической обработки).

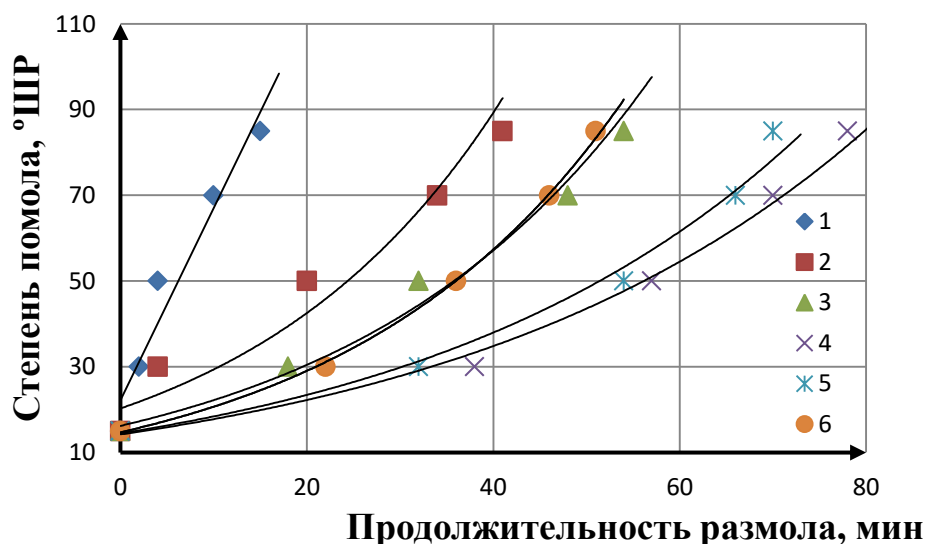
4.2.1 Влияние вида сырья на продолжительность размола волокнистой массы

Продолжительность размола волокнистой массы напрямую влияет на изменение морфологических свойств целлюлозы и зависит от строения волокна, химического состава, начальной степени полимеризации и фракционного состава целлюлозы. Ранее авторами [194] установлено, что в строго одинаковых условия размола сульфитная целлюлоза размалывается быстрее, чем сульфатная из того же вида древесины, а лиственная целлюлоза быстрее, чем хвойная.

Для сравнительной оценки способности беленой целлюлозы из ели, осины и костры технической конопли к предгидролизному размолу, были построены кривые размола (рисунок 4.2).

Величина коэффициента детерминации составила $0,98 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей. Как видно из рисунка с увеличением времени размола степень помола волокнистой массы не зависимо от вида установки увеличивается. При этом:

– во всех случаях наблюдается рост степени помола по шкале Шоппер-Риглера не зависимо от вида сырья и размалывающего оборудования. Причем наиболее интенсивно происходит у костры технической конопли по сравнению с другими видами целлюлозы (хвойной и лиственной), так как она обладает меньшими количественными значениями длины волокна и содержания лигнина, а особенности строения ее волокон способствуют лучшему протеканию процесса фибрилляции, что особенно заметно при использовании полупромышленной дисковой мельницы;



размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры технической конопли; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической конопли, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.2 – Зависимость степени помола от продолжительности размола волокнистой массы

– характер изменения качественных показателей при работе дисковой мельницы имеет линейный характер, тогда как на прочих видах оборудования прослеживается параболическая зависимость;

– для достижения максимальной степени помола волокнистой массы 85 °ШР наибольшее количество времени, затраченного на предгидролизную обработку, потребовалось волокнистой массе из биоповрежденной ели, что объясняется её морфологическими особенностями (высокой структурной плотностью древесины, более прочной связью между волокнами). Как утверждает Азаров В. И. основная часть лигнина у хвойных пород сосредоточена во вторичной стенке, у лиственных пород – в срединной пластинке [285];

– в процессе достижения требуемой степени по шкале Шоппер-Риглера время размола волокнистой массы из костры технической конопли на

полупромышленной дисковой мельнице составило в 3,5 и 4 раза меньше, чем в центробежном размалывающем аппарате и безножевой установке типа «струя-преграда» за счет обеспечения циклического равномерного воздействия ножей ротора и статора мельницы на волокнистую массу и ее интенсивной циркуляции при прохождении через основную зону размола. Данный результат обуславливается конструктивными особенностями используемого рисунка рабочей поверхности гарнитуры.

Учитывая вышеизложенные факторы, в целях повышения энергоэффективности производства МКЦ предлагается проводить предгидролизный размол на полупромышленной дисковой мельнице.

4.2.2 Изучение воздействия технологии размола на формирование качественных показателей целлюлозы

Характеристики товарной облагороженной целлюлозы (количественное содержание α -целлюлозы и содержание золы, образующейся при сжигании компонентов не целлюлозного характера (лигнина, гемицеллюлозы, смол, жиров, микроэлементов)) являются определяющими факторами для получения химически чистой, однородной по физической и химической структуре МКЦ из различного вида целлюлозосодержащего сырья. Область ее применения напрямую зависит от процентного содержания в исходной целлюлозе α -целлюлозы: 97 % медицинская и фармацевтическая промышленность (облагороженная целлюлоза), 92 % пищевая, 89 % химическая, строительная отрасли.

α -целлюлоза – высокочистая форма целлюлозы, химически очищенная от примесей не целлюлозного характера. Считается, что повышение химической чистоты, содержания α -целлюлозы и молекулярной однородности придаёт целлюлозе для химической переработки необходимую реакционную способность [286]. Облагораживание целлюлозы проводится обработкой щелочью, которая переводит в раствор гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы (продукты распада целлюлозы), остаточный лигнин, смолы,

зольные элементы древесного и недревесного сырья, что и приводит к повышению содержания в целлюлозе α -целлюлозы и молекулярной однородности целлюлозы [287].

Максимальное удаление зольных компонентов растительных полимеров способствует увеличению количества естественных пор в целлюлозе [288], что облегчает в дальнейшем проникновение жидкостей и кислоты в нее в процессе предгидролизного размола и химической обработки. В приложении Б приведены экспериментальные данные, отражающие изменение физико-химических свойств необлагороженной целлюлозы с увеличением степени помола волокнистой массы.

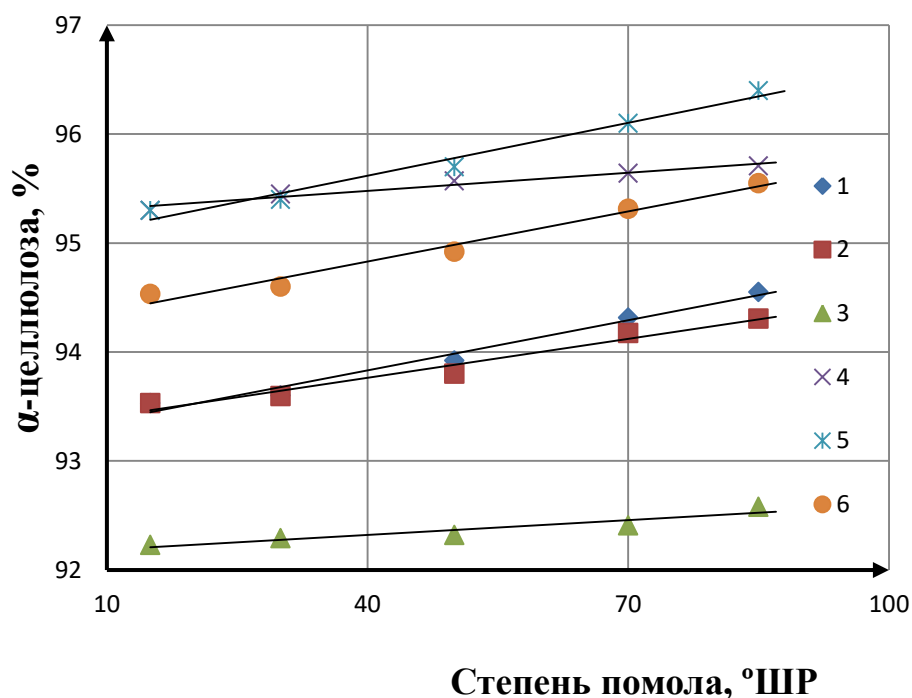
Качественные характеристики изменения содержания α -целлюлозы и зольных компонентов в облагороженной целлюлозе в процессе предгидролизного размола представлены на рисунках 4.3 – 4.5.

Как видно из рисунка 4.3 качественные характеристики изменения содержания α -целлюлозы с ростом степени помола имеют линейную зависимость, при этом наибольшее количественное значение α -целлюлозы содержится в целлюлозе из биоповрежденной ели – $(95,8 \pm 0,5) \%$, наименьшее у целлюлозы из биоповрежденной осины – $(92,4 \pm 0,2) \%$.

Величина коэффициента детерминации составила $0,98 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей.

Лигнин состоит из полифенолов, соединенных сложной сетью мономерных фенилпропановых звеньев с различными межэлементными связями. Благодаря поперечным связям между целлюлозой и гемицеллюлозой, придающим клеточным стенкам жесткость и трехмерность, сложная структура лигнина представляет собой наиболее стойкий компонент и, представляет собой наибольший барьер для превращения лигноцеллюлозной биомассы в экономически выгодное сырье.

Кряжев А. М., Хакимова Ф. Х., Пен Р. З., Базарнова Н. Г. в своих работах отмечают, что для получения качественной МКЦ необходимо стремиться к максимально низкому содержанию остаточного лигнина в сырье.



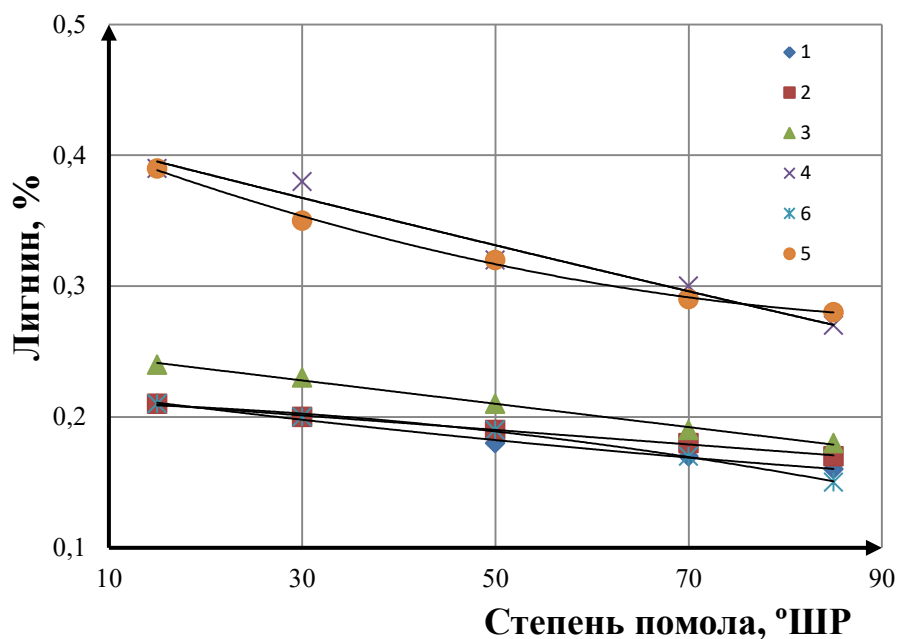
размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры технической конопля; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической конопля, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопля

Рисунок 4.3 – Изменение содержания массовой доли α -целлюлозы в целлюлозных волокнах с ростом помола волокнистой массы

Из рисунка 4.4 видно, что с увеличением степени помола качественные характеристики изменения количества лигнина в волокнистом полуфабрикате на полупромышленной дисковой мельнице и ЦРА носят линейный характер, тогда как при размолу на безножевой установке типа «струя-преграда» криволинейный.

Величина коэффициента детерминации составила $0,98 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей. При этом процентное содержание лигнина в волокнистом полуфабрикате снижается у ели на $(11 \pm 2) \%$, костры технической конопля на $(6 \pm 3) \%$, у осины на 7% .



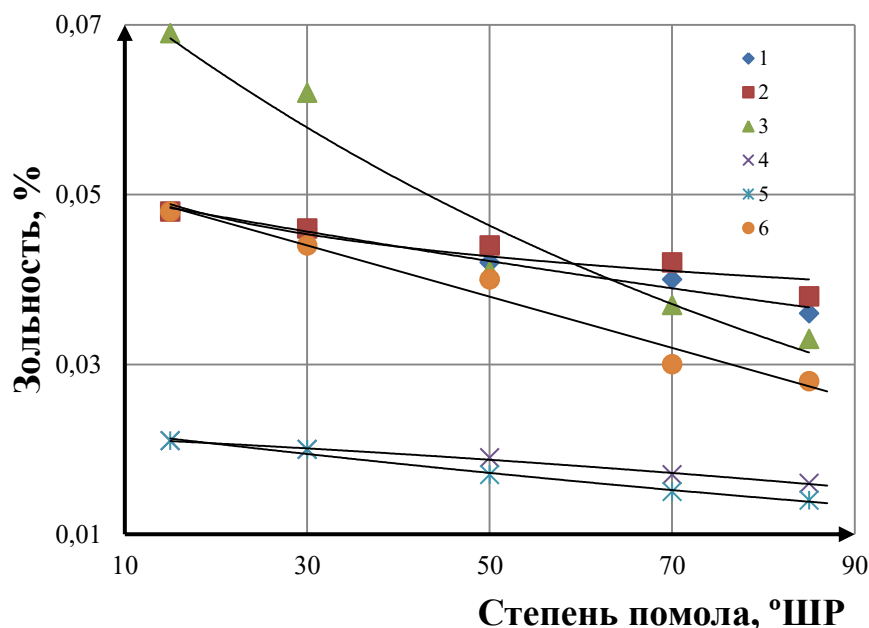
размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры технической конопли; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической конопли, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.4 – Изменение содержания лигнина в целлюлозных волокнах с ростом степени помола волокнистой массы

Зольность целлюлозы обуславливается присутствием минеральных веществ в исходном сырье. По мнению Кряжева А. М., Хакимовой Ф. Х. процентное содержание зольных компонентов существенно влияет на такие характеристики технической целлюлозы как степень полимеризации, белизна, общее качество МКЦ [60, 288]. Высокий процент зольности затрудняет перевод технической целлюлозы в раствор, повышает вязкость формовочных растворов и ухудшает фильтруемость [289]. При проведении исследований выяснилось (см. рисунок 4.5), что с увеличением степени помола качественные характеристики изменения процентного содержания зольных компонентов в

волокнистом полуфабрикате носят нелинейный характер не зависимо от вида размалывающего оборудования.



размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 –целлюлоза из костры технической конопли; размол на ЦРА: 2 –целлюлоза из костры технической конопли, 3 –целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 –целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.5 – Изменение зольности в целлюлозных волокнах с ростом степени помола волокнистой массы

Величина коэффициента детерминации составила $0,97 \pm 0,02$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей. Причем у целлюлозы из биоповрежденной осины с ростом степени помола зольность снизилась на 30 %, у целлюлозы из костры технической конопли после предгидролизного размола на дисковой мельнице и ЦРА примерно на (14 ± 2) %, на безножевой установке типа «струя-преграда» 20 %, у ели после ЦРА – 5 %, безножевой установки типа «струя-преграда» – 7 %.

Как утверждают Алашкевич Ю. Д., Казаков В. Я., Воронин И. А. в процессе размола в водной среде волокна подвергаются режущему, раздавливающему и расчесывающему действию, в результате чего претерпевают значительные изменения, как в структуре, так и в физико-химических свойствах.

Анализ характеристик товарной облагороженной целлюлозы из разных видов сырья показал, что в результате предгидролизного размола с ростом степени помола волокнистой массы с 15–85 °ШР:

- массовая доля α -целлюлозы увеличивается, количество лигнина и зольности снижается, не зависимо от вида сырья;

- наибольшее влияние на разработку волокна и увеличение содержания массовой доли α -целлюлозы (в 1,2 раза) оказал предгидролизный размол волокнистой массы на безножевой установке типа «струя-преграда» (см. рисунок 4.3);

- содержание лигнина снизилось у целлюлозы из костры технической конопли при обработке на безножевой установке типа «струя-преграда» на 9 % и у биоповрежденной ели на 13 %, наименьшее у волокнистой массы из костры технической конопли после размола в ЦРА на 6 % (см. рисунок 4.4);

- после предгидролизного размола в ЦРА содержание зольности снизилось у целлюлозы из биоповрежденной ели на 5%, костры технической конопли – 14 %, осины – 30 %, безножевой установке типа «струя-преграда» соответственно 7 % и 20 % (см. рисунок 4.5).

Результаты исследования подтверждают предположение Иванова Ю. С., Никандрова А. Б., Кузнецова А. Г. [290], о том, что у сульфатной целлюлозы лигнин и гемицеллюлозы распределены равномерно по толщине клеточной стенки волокон и довольно труднодоступны. Различие в поведении волокнистой массы во время предгидролизного размола объясняется отличительными особенностями строения стенки волокон исходного сырья, неоднородности его морфологического строения, способности набухать во время процесса размола и разными разрушающими факторами, оказывающими воздействие на волокна в момент его предгидролизного размола [291].

Преимущественно низкое содержание лигнина и минеральных примесей в волокнистом полуфабрикате после предгидролизного размола, не зависимо от обрабатываемого вида сырья, удалось добиться при использовании безножевой установки типа «струя-преграда».

4.2.3 Влияние способа размола на структурно-морфологические свойства беленой целлюлозы

Структурно-морфологические свойства волокнистых материалов влияют как на бумагообразующие свойства и физико-механические характеристики готовой бумажной продукции, так на и качество МКЦ. Высокая степень полимеризации и сложная надмолекулярная структура нативного растительного волокна препятствуют его прямому использованию в производстве МКЦ. Поэтому для получения продукта с заданными потребительскими свойствами требуется направленная модификация исходного волокна с применением химических и механических воздействий [292, 293].

Изучением структурно-морфологических свойств целлюлозы из костры технической конопли, хвойной и лиственной древесины занимаются уже достаточно давно, и геометрические размеры выделенных химическим и механическим путем волокон костры технической конопли, хвойной и лиственной древесины известны. Установлены факты существенных отличий свойств волокон костры технической конопли, хвойной и лиственной древесины разных видов, и показано, что условия и место произрастания оказывают чрезвычайно большое влияние на поведение целлюлозы во время химической обработки [61, 67, 76, 81]. Так, средняя длина волокна целлюлозы из ели в зависимости от вида и места произрастания может составлять 2,5–4,0 мм, осины 0,8–1,7 мм, конопли 5–55 мм.

Для исследования влияния исходных свойств целлюлозы на процесс получения МКЦ в зависимости от способа предгидролизного размола и вида сырья, в работе определены морфологические свойства беленой целлюлозы (длина волокна, водоудерживающая способность, внешняя удельная поверхность,

фракционный состав волокна) при размоле волокнистой массы до 15 °ШР, 30 °ШР, 50 °ШР, 85 °ШР. На рисунке 4.6 приведены микрофотографии, полученные с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500, иллюстрирующие эффективность разработки волокнистой суспензии во время предгидролизного размола.

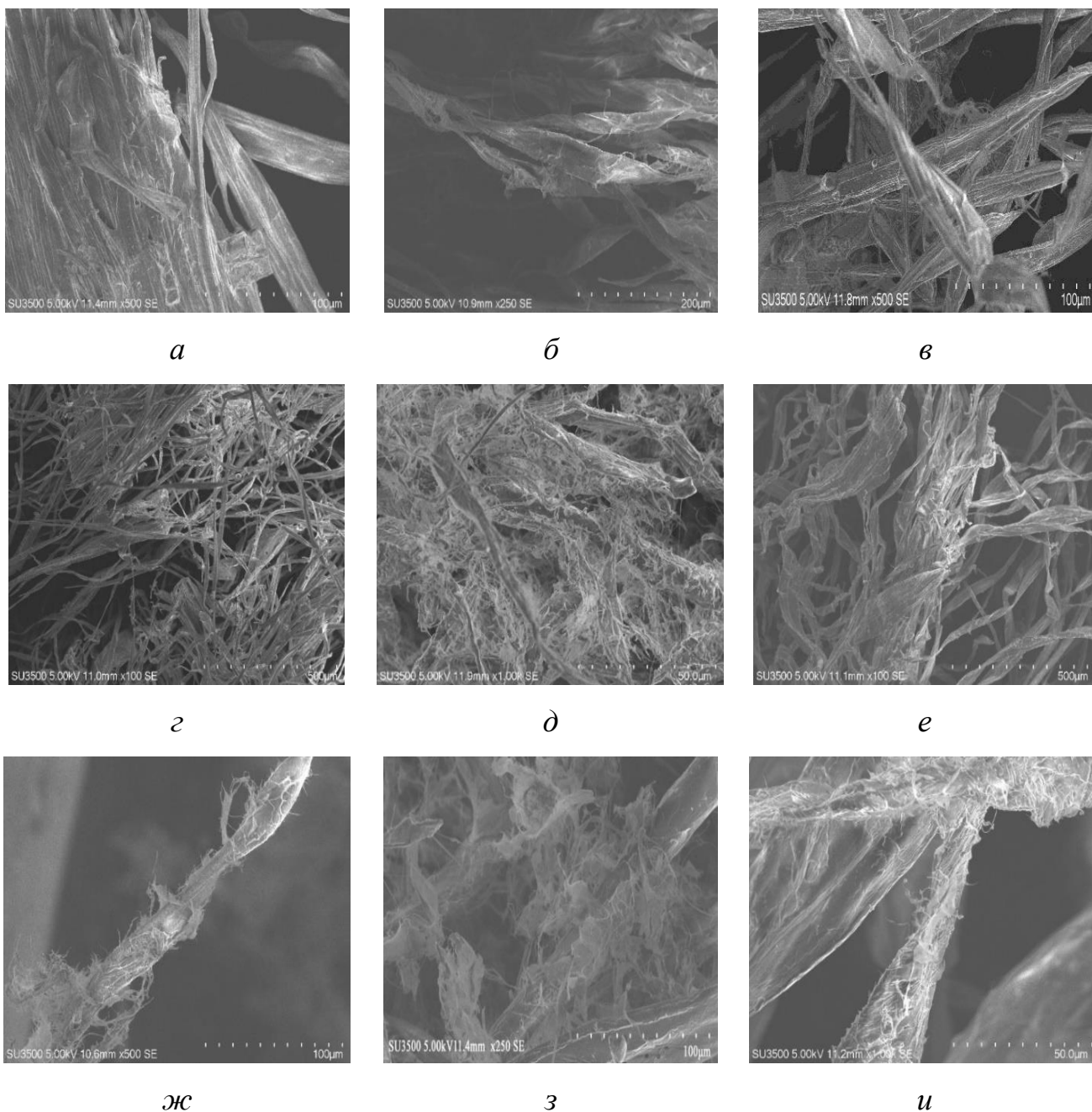
Результаты микроскопического исследования показывают, что:

– волокна образцов неразмолотой целлюлозы (рисунок 4.6 *а, з, е*) практически не повреждены, имеют целостную клеточную стенку, относительно ровную и гладкую поверхность, что указывает на жесткую и высокоупорядоченную структуру их поверхности;

– в результате предгидролизного размола волокна модифицируются, расщепляются в продольном направлении с образованием лент из волосообразных нитей (рисунок 4.6 *б, в, д, ж, з, и*). На поверхности микрофибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных фибрилл. На изображениях можно заметить, что волокна ели имеют более длинные «распушенные» фибриллы, чем волокна осины и костры технической конопли;

– волокна осины более фибриллированы. По мнению Фляте Д. М. лучшая фибрилляция у целлюлозы из осины происходит за счет наличия гораздо большего количества гемицеллюлоз, в частности пентозанов, что способствует лучшему набуханию и пластификации волокон во время предгидролизного размола [270].

Считается, что жесткость и длина волокна оказывает существенное влияние, как на процесс размола, так и на морфологические свойства волокнистой массы. Более жесткие волокна больше склонны к разрыву в продольном направлении, чем более гибкие волокна. Тогда как относительное укорочение волокон может быть больше у более жестких волокон, чем у более мягких [294].

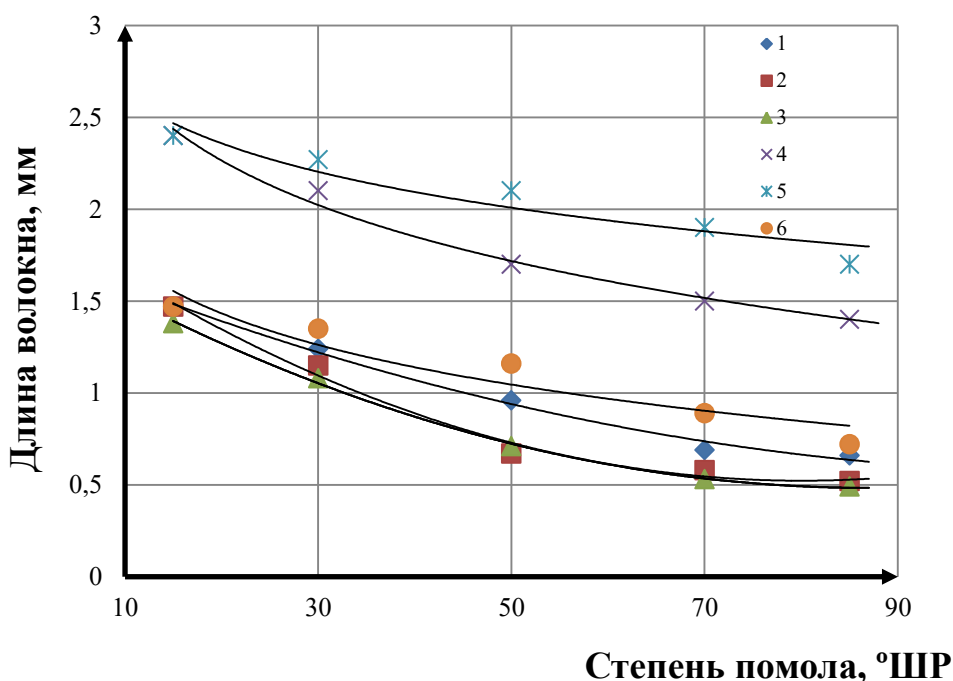


дисковая мельница: костра технической конопли *a* – 15 °ШР, *б* – 85 °ШР;
 ЦРА: костра технической конопли *в* – 85 °ШР;
 биоповрежденная осина *г* – 15 °ШР, *д* – 85 °ШР;
 биоповрежденная ель *е* – 15 °ШР, *ж* – 85 °ШР;
 безножевая установка типа «струя-преграда»: биоповрежденная ель *з* – 85 °ШР;
 костра технической конопли *и* – 85 °ШР

Рисунок 4.6 – Структура образцов волокон белой целлюлозы до и после предгидролизного размола

Одним из фундаментальных морфологических свойств, по мнению Кларка Дж. является длина волокна [295]. При проведении данных исследований выяснилось, что качественные характеристики изменения средней длины волокна (рисунок 4.7) с ростом степени помола по шкале Шоппер-Риглера одинаковы для всех видов сырья, тогда как количественные значения отличаются:

– наибольшее уменьшение средней длины волокна (75 %) произошло у целлюлозы из биоповрежденной осины и костры технической конопли после предгидролизного размола на центробежном размалывающем аппарате;



размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры технической конопли; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической конопли, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.7 – Зависимость средней длины волокна от степени помола для различных видов сырья

– наименьшее снижение средней длины волокна у целлюлозы из биоповрежденной ели на 35 % и костры технической конопли 45 %, обработанных на безножевой установке типа «струя-преграда»;

– после предгидролизного размола в ЦРА средняя длина волокна костры технической конопли снизилась на 12 % больше, чем после размола в дисковой мельнице и на 30 % относительно установки типа «струя-преграда», у ели на 18 % в сравнении с обработкой в безножевой установке типа «струя-преграда».

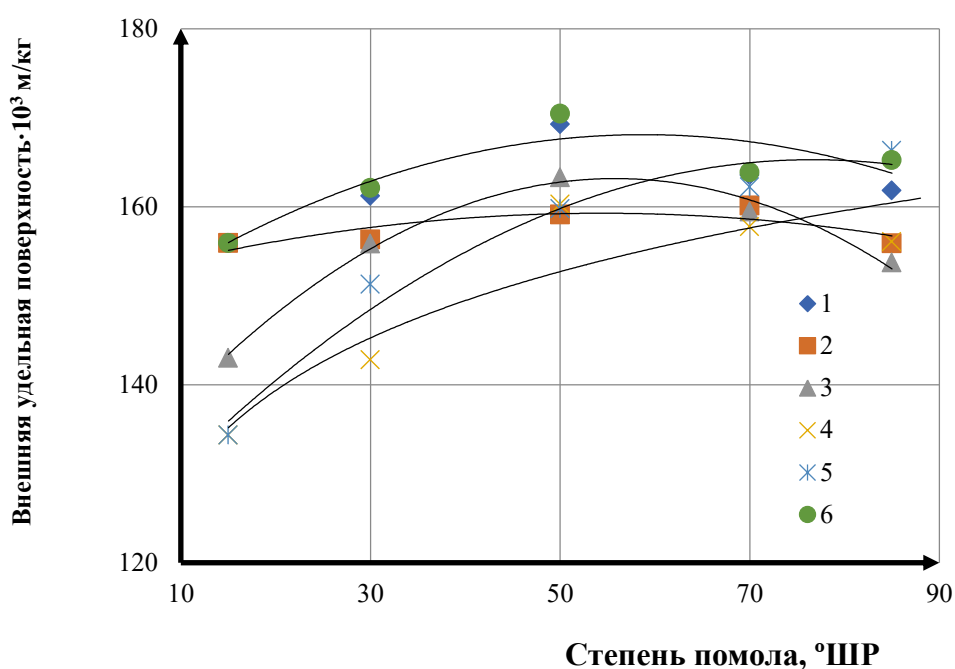
Величина коэффициента детерминации составила $0,97 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей. В результате исследования установлено, что наибольшая рубка волокон происходит в результате предгидролизного размола на центробежном размалывающем аппарате. Для обеспечения наиболее эффективного регулирования технологическими параметрами при производстве МКЦ в работе исследовались структурные особенности поведения целлюлозных волокон в процессе предгидролизного размола, сопровождающиеся разрушением внешнего слоя и увеличением их активной поверхности.

Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей, благодаря наличию гидроксильных групп и редуцирующих звеньев, количество которых увеличивается по мере раскрытия внешней поверхности волокна.

Представленные на рисунке 4.8 зависимости изменения величины внешней удельной поверхности волокон беленой целлюлозы из биоповрежденной ели, биоповрежденной осины и костры технической конопли в процессе размола показывают, что морфология волокна определяет скорость развития удельной поверхности, которая с ростом степени помола увеличивается за счет разрушения наружных слоев клеточной стенки волокон [296].

При анализе экспериментальных данных выявлено, что наибольшие количественные значения внешней удельной поверхности у волокон беленой целлюлозы из биоповрежденной ели размолотой на безножевой установке типа «струя-преграда». Наименьшее значение у волокон целлюлозы из биоповрежденной осины, обработанной на центробежном размалывающем

аппарате. С ростом степени помола 15–60 °ШР количественные значения внешней удельной поверхности изменились следующим образом: после размол на ЦРА у целлюлозы из биоповрежденной осины на 12 %, костры технической конопли на 8 %, биоповрежденной ели – 17 %, безножевой установке типа «струя-преграда» – 31 %, костры технической конопли – 13 %. Величина коэффициента детерминации составила $0,97 \pm 0,02$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей.



размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры технической конопли; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической конопли, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;
размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

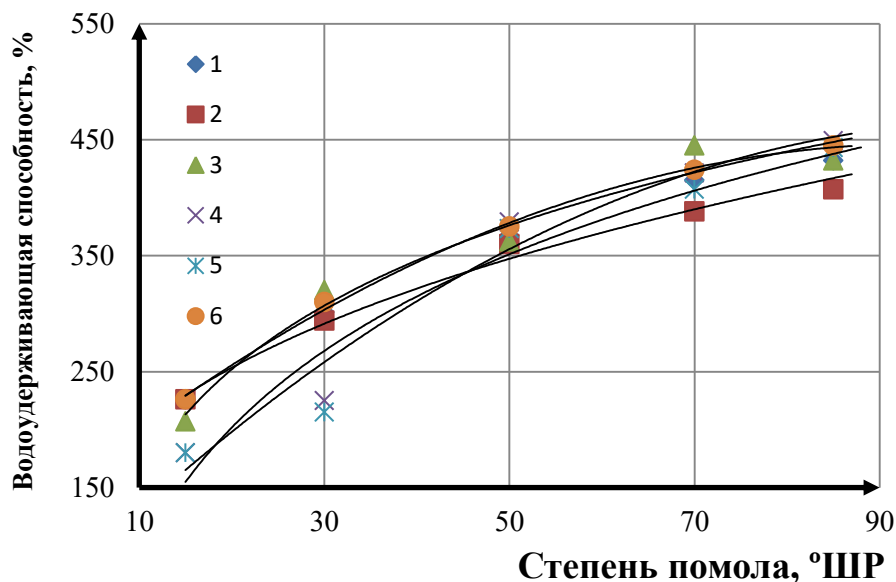
Рисунок 4.8 – Зависимость внешней удельной поверхности волокнистой массы от степени помола

Как следствие, с развитием внешней удельной поверхности волокон и ростом степени помола снижается скорость водоотдачи волокном, повышается адсорбция, водоудерживающая способность.

В работах Казакова Я. В. и Севостьяновой Ю. В. указывается, что в процессах адсорбции важнейшую роль играют аморфные области целлюлозы, в которых и происходят наибольшие изменения. Повышенная адсорбционная способность гемицеллюлоз и других нецеллюлозных полисахаридов обусловлена их аморфным строением, благодаря чему практически все гидроксильные группы доступны молекулам воды [62, 297]. Для исследования влияния гидромеханического воздействия при размоле на скорость протекания химической реакции в процессе получения МКЦ определяли впитывающую способность волокон. Водоудерживающая способность является косвенным показателем развития удельной поверхности волокон целлюлозы и степени фибрилляции волокон [298]. Из полученных результатов (рисунок 4.9) видно, что качественные характеристики изменения водоудерживающей способности в зависимости от степени помола волокнистой массы демонстрируют схожий характер не зависимо от вида сырья.

Количественные значения водоудерживающей способности у целлюлозы из биоповрежденной осины и костры технической конопли, при начальной степени помола, выше, чем у целлюлозы из ели. Сравнительный анализ показал, что по мере увеличения степени помола 15–85 °ШР у беленой целлюлозы из биоповрежденной осины значения водоудерживающей способности увеличились на 53 %, беленой целлюлозы из костры технической конопли 50 %, беленой целлюлозы из биоповрежденной ели после размолы на ЦРА – 60 %, безножевой установке типа «струя-преграда» – 70 %. Величина коэффициента детерминации составила $0,96 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей. Увеличение водоудерживающей способности волокнистой массы в процессе размолы связано со значительными физическими и физико-химическими изменениями в структуре волокна. В результате этих изменений волокна становятся более гидрофильными и лучше

взаимодействуют с водой. Это объясняется тем, что в процессе размола обнажаются глубинные слои клеточной стенки волокон, содержащие большое количество карбоксильных групп (-COOH), особенно в гемицеллюлозах.



размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры технической конопли; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической конопли, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.9 – Зависимость водоудерживающей способности волоконистой массы от степени помола

Увеличение концентрации этих групп повышает отрицательный и поверхностный заряд волокна, что усиливает притяжение диполей воды и способствует росту водоудерживающей способности. Вследствие структурных изменений волокна технической целлюлозы приобретают повышенную восприимчивость к действию гидролизующих агентов, в частности кислот. Это необходимо учитывать при выборе условий гидролиза: при жёстких параметрах

процесса возникает риск избыточной деградации готового продукта. В результате целлюлоза распадается с образованием растворимых моно- и олигосахаридов, которые уходят в раствор, что может негативно сказаться на качестве МКЦ.

Функциональность использования МКЦ в практическом применении определяется совокупностью характеристик: формой и размером частиц, площадью активной поверхности, инертностью к биологическим средам и степенью очистки. Все эти характеристики являются критическим параметром, определяющим технологические свойства МКЦ. Так, например насыпная плотность МКЦ напрямую зависит от гранулометрического состава: мелкие частицы (например, Avicel PH-105 с размером 20 мкм) обеспечивают более высокую плотность, крупные частицы (как в Avicel PH-200 с размером 180 мкм) характеризуются меньшей плотностью [299]. Использование мелкофракционной МКЦ приводит к улучшению текучести порошковой смеси, увеличению вязкости растворов и расширению площади контакта для образования водородных связей, обеспечивая наилучшую прессуемость при таблетировании. Тогда как крупные частицы способствуют лучшему заполнению матрицы.

В связи с этим в данном исследовании был изучен фракционный состав исходной волокнистой массы после предгидролизного размола при различных степенях помола по шкале Шоппер-Риглера. Более точную оценку изменения процентного содержания коротких волокон в процессе размола позволяет сделать фракционный состав волокнистой массы, который оказывает значительное влияние на физические, физико-механические и технические свойства готовой продукции [85]. При размоле волокнистой массы с ростом степени помола не зависимо от вида сырья наблюдается изменение фракционного состава, при этом содержание высокомолекулярных фракций уменьшается, а средне- и низкомолекулярных увеличивается.

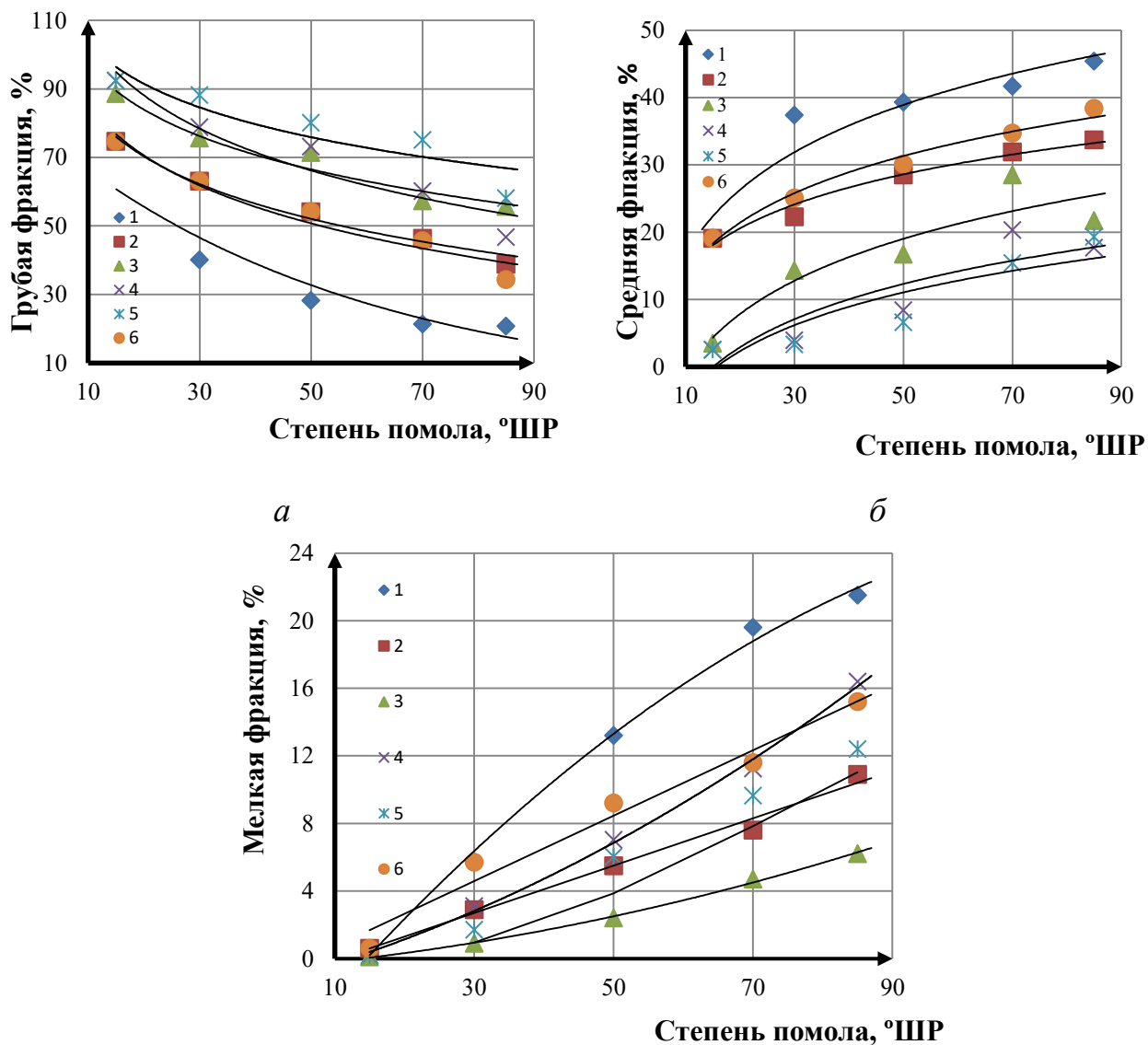
Корда И., Либнар З., Прокоп И. установили, что по мере уменьшения содержания низкомолекулярных фракций и увеличения относительного содержания фракций с высокими молекулярными весами возрастает жесткость волокон, что ведет к затруднению процесса размола – увеличивается время,

необходимое для размола, в большей степени идет рубка волокна, чем фибриллирование. Легоцкий С. С. утверждает, что для успешного ведения размола необходимо наличие определенного минимума низкомолекулярных фракций. Без этого условия размол волокон в воде не протекает нормально даже при наличии достаточно развернутой удельной поверхности [209]. Фракционный состав представлен тремя фракциями (рисунок 4.10).

Как видно из рисунка, качественные характеристики изменения фракционного состава независимо от вида исходного сырья и размалывающего оборудования носят идентичный характер. Тогда как количественные значения различаются. Наибольшее снижение грубой фракции наблюдается у целлюлозы из биоповрежденной осины при размоле на ЦРА и ели при размоле на безножевой установке типа «струя-преграда» в 1,3 раза; средней и мелкой фракций у целлюлозы из костры технической конопли при размоле на полупромышленной дисковой мельнице в 1,5 раза. Наименьшее снижение грубой фракции произошло у целлюлозы из биоповрежденной осины 1,2 раза, средней и мелкой фракции у целлюлозы биоповрежденной ели при размоле на ЦРА.

Потери волокна не зависимо от вида сырья во время предгидролизного размола на полупромышленной дисковой мельнице и ЦРА составили (10 ± 1) %, на безножевой станковке типа «струя-преграда» – 7 %. Величина коэффициента детерминации составила $0,97 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей.

Одной из наиболее важных характеристик целлюлозы является размер макромолекулы, от которой зависят такие свойства целлюлозных материалов, как, например, вязкость растворов целлюлозы и ее производных [39], поэтому с целью усиления разрушения структуры размолотой целлюлозы и получения из нее микрокристаллической, после размола в воде она подвергалась гидролизу с последующим анализом показателей качества готового продукта.



в

а – грубая фракция, *б* – средняя фракция, *в* – мелкая фракция
размол на полупромышленной дисковой мельнице: 1 – целлюлоза из костры
технической конопли; размол на ЦРА: 2 – целлюлоза из костры технической
конопли, 3 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из
биоповрежденной ели;
размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из
биоповрежденной ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок 4.10 – Зависимость фракционного состава
волокнистой массы от степени помола

4.3 Показатели качества микрокристаллической целлюлозы

Целлюлоза относится к группе полужестких полимеров. Основной причиной повышенной жесткости является циклическое строение элементарных звеньев и наличие большого числа полярных гидроксильных групп. Одновременно с этим она является смешанным аморфно-кристаллическим полимером. В ее структуре выделяют два уровня: надмолекулярный и морфологический. Надмолекулярный уровень отражает строение наиболее мелких по размеру структурных элементов (фибрилл), морфологический уровень – взаимное расположение фибрилл.

Целлюлоза неоднородна по молекулярной массе и представляет собой смесь макромолекул с различной степенью полимеризации. Установлено, что средняя степень полимеризации различных видов микрокристаллической целлюлозы:

- находится в пределах от 60 до 350 [86];
- достигается в процессе очень длительной деструкции в мягких условиях или за очень короткие периоды деструкции в жестких условиях [106];
- зависит в первую очередь от размеров микрокристаллитов исходной целлюлозы и в меньшей степени от условий получения [300, 301].

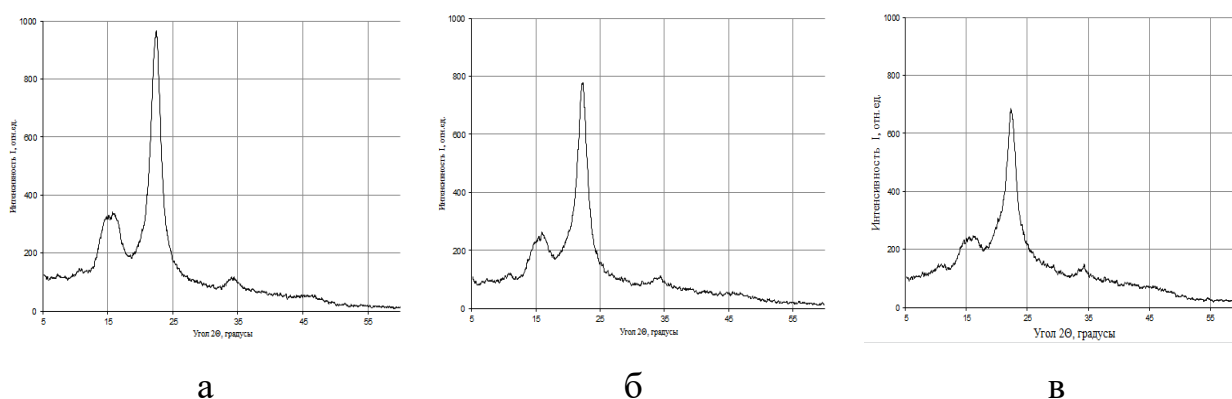
По мнению Мартаковой Ю. В., Хакимовой Ф. Х., Валишиной З. Т. особенностью кислотного гидролиза целлюлозы разного происхождения в гетерогенных условиях является сложная зависимость его скорости от концентрации кислоты, природы кислоты, физической структуры. Функциональность МКЦ определяется совокупностью характеристик: формой и размером частиц, площадью активной поверхности, инертностью к биологическим средам и степенью очистки.

Повышение химической и молекулярной однородности, чистоты и реакционной способности МКЦ обеспечивали за счет направленного регулирования ее вязкостного параметра.

С целью изучения структуры и природы веществ, образующихся в процессе гидролиза целлюлозы соляной кислотой, проведены исследования с

использованием рентгеновского дифрактометра. Рентгеноструктурный анализ позволяет исследовать структуру кристаллов путем определения параметров кристаллической решетки, симметрии и расположения атомов в элементарной ячейке. Данный метод относится к неразрушающим методам контроля и позволяет проводить фазовый анализ материалов.

Качественные характеристики изменения количества сигналов и их разрешений для образцов исследуемых МКЦ носят примерно одинаковый характер, поэтому на рисунке 4.11 показаны спектры образцов МКЦ из биоповрежденной осины, биоповрежденной ели, костры технической конопли при 85 °ШР. В таблице 4.3 представлены результаты расчета индексов кристалличности образцов МКЦ.



- а – образец МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели,
- б – образец МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины;
- в – образец МКЦ из целлюлозы костры технической конопли

Рисунок 4.11 – Дифрактограммы исследуемых образцов

Сравнение количественных значений индексов кристалличности исследуемых образцов показало, что наибольшее значение этого показателя у МКЦ при степени помола 85 °ШР из биоповрежденной ели с использованием предгидролизного размола волокнистой массы на установке типа «струя-преграда» – 0,81; наименьшее значение у МКЦ из костры технической конопли с использованием предгидролизного размола волокнистой массы на ЦРА – 0,69.

При этом с ростом степени помола индексы кристалличности у всех образцов МКЦ повышаются за счет развития удельной поверхности волокон целлюлозы и их фибрилляции во время предгидролизного размола, что наиболее благоприятно сказывается на проникновении соляной кислоты в процессе химической обработки.

Оценку влияния режимов гидролиза: концентрации кислоты X_1 (диапазон варьирования 54,69–91,15 г/дм³), температуры X_2 (диапазон варьирования 80–100 °С), продолжительности гидролиза X_3 (60–120 мин), степени помола по шкале Шоппер-Риглера X_4 (15–85 °ШР) на величину степени полимеризации и степени кристалличности МКЦ проводили по графической интерпретации уравнений регрессии.

Математическую обработку результатов выполнили с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Centurion. Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов аппроксимировали полиномиальными уравнениями регрессии второго порядка. Критерием отбора коэффициентов служила их статистическая значимость на уровне 95 % доверительной вероятности. Уравнения регрессии использовали для графического представления результатов в виде трехмерных поверхностей отклика.

Качественные характеристики изменения поверхностей откликов степени полимеризации и степени кристалличности не зависимо от вида сырья и режимов гидролиза носят примерно одинаковый характер, поэтому в далее рассмотрены случаи изменения степени полимеризации и степени кристалличности от температуры t , продолжительности гидролиза T при минимальном значении концентрации соляной кислоты 54,69 г/дм³ (рисунки 4.11, 4.12). Остальные случаи представлены в приложениях В, Г (рисунки В.1 – В.25, Г.1 – Г.25). Величина коэффициента детерминации составила $0,98 \pm 0,01$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность полученных зависимостей.

Приведенные на рисунках 4.12, 4.13, В.1 – В.25, Г.1 – Г.25 графики показывают наличие прямо пропорциональных зависимостей между степенью помола волокнистой массы, продолжительностью, температурой проведения

гидролиза, степенью полимеризации и кристалличности МКЦ. С увеличением степени помола волокнистого полуфабриката, продолжительности и температуры процесса гидролиза наблюдается снижение степени полимеризации МКЦ и увеличения степени кристалличности, что согласуется с данными Ивановой В. Н., Уваровой Д. Ю., Махотиной Л. Г. [302].

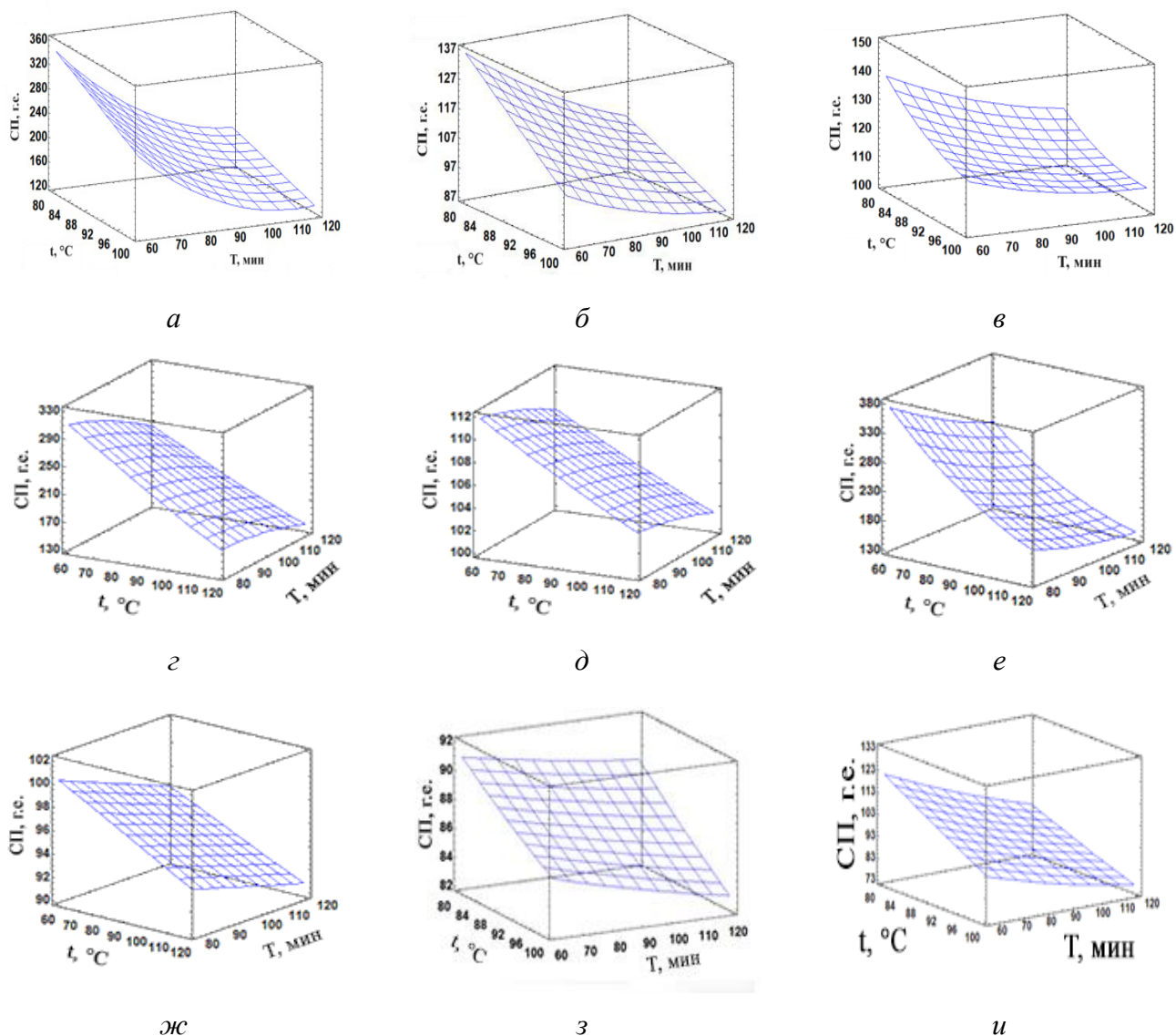
Динамика изменения степени полимеризации анализируемых образцов при получении МКЦ демонстрирует нелинейную зависимость от исходных параметров, что определяется особенностями сырья и спецификой используемого размалывающего оборудования (рисунки 4.12, 4.13). Наиболее значительное снижение СП в зависимости от степени помола 15–85 °ШР наблюдается при гидролизе целлюлозы, полученной из биоповрежденной ели (в 3,6 раза) и прошедшей предгидролизный размол на безножевой установке типа «струя-преграда». Наименьшее снижение значений СП наблюдалось у образцов МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины – в 2,3 раза.

При сравнительном анализе степени полимеризации образцов МКЦ из целлюлозы костры технической конопли выявлено, что вид используемого размалывающего оборудования оказывает влияние на эффективность процесса гидролиза. Так, СП МКЦ после предгидролизного размола на ЦРА с 15–85 °ШР снизилась в 2,5 раза, безножевой установке типа «струя-преграда» в 2,8 раз, полупромышленной дисковой мельнице 3,2 раза.

Как видно из рисунка 4.12 с ростом степени помола с 15–85 °ШР индекс кристалличности не зависимо от вида образца МКЦ, увеличивается.

При этом у образцов МКЦ из целлюлозы костры технической конопли он немного выше после предгидролизного размола на безножевой установке типа «струя-преграда» – 0,73 и полупромышленной дисковой мельнице – 0,72, тогда как после обработки в ЦРА он составил 0,69.

У образцов МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели наибольшее значение данного показателя удалось добиться после предгидролизного размола на безножевой установке типа «струя-преграда» – 0,77.



размол на полупромышленной дисковой мельнице: костра технической конопли

a – 15 °ШР, *б* – 85 °ШР;

размол на ЦРА: костра технической конопли *в* – 85 °ШР;

биоповрежденная осина *г* – 15 °ШР, *д* – 85 °ШР;

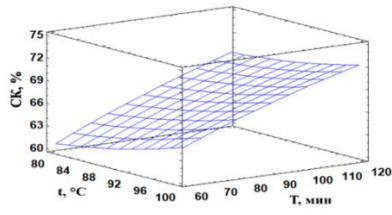
биоповрежденная ель *е* – 15 °ШР, *ж* – 85 °ШР;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: биоповрежденная ель

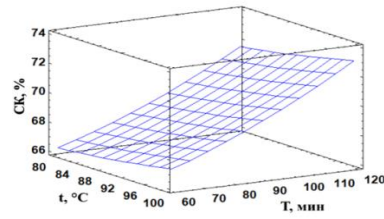
з – 85 °ШР; костра технической конопли *и* – 85 °ШР

Рисунок 4.12 – Зависимость степени полимеризации (СП) МКЦ

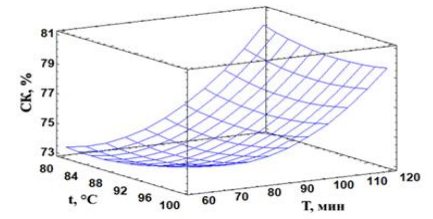
от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)



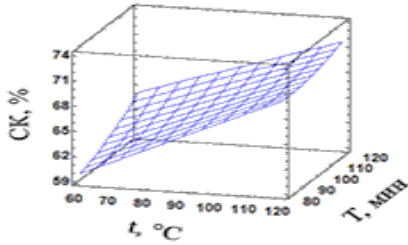
a



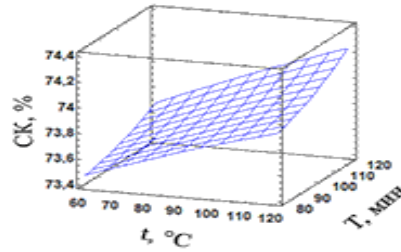
б



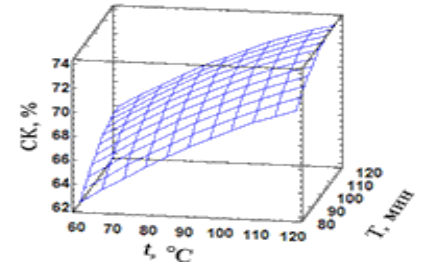
в



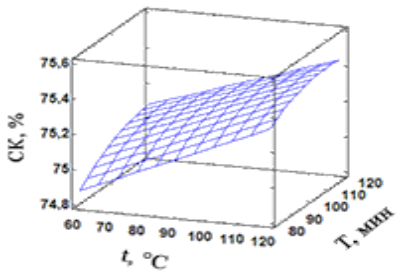
г



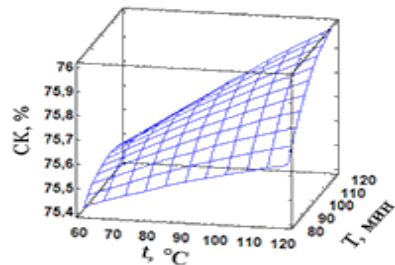
д



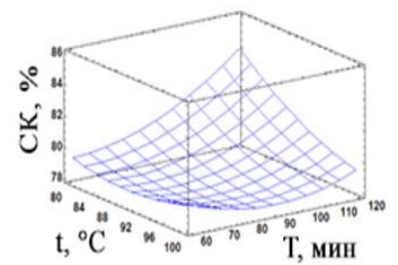
е



ж



з



и

размол на полупромышленной дисковой мельнице:

костра технической конопли *a* – 15 °ШР, *б* – 85 °ШР;

размол на ЦРА: костра технической конопли *в* – 85 °ШР;

биоповрежденная осина *г* – 15 °ШР, *д* – 85 °ШР;

биоповрежденная ель *е* – 15 °ШР, *ж* – 85 °ШР;

размол на безножевой установке типа «струя-преграда»:

биоповрежденная ель *з* – 85 °ШР; костра технической конопли *и* – 85 °ШР

Рисунок 4.13 – Зависимость степени кристалличности (СК) МКЦ от температуры (*t*) и продолжительности гидролиза (*T*)

Уравнения регрессии для прогнозирования степени полимеризации МКЦ в зависимости от режимов гидролиза после проведения предгидролизного размола на дисковой мельнице (4.1), центробежном размалывающем аппарате (4.2, 4.4,

4.5), безножевой установке типа «струя-преграда» (4.3, 4.6) имеют вид для МКЦ из целлюлозы:

– костры технической конопли

$$Y_1 = 1042,18 - 3,02 \cdot X_3 - 6,93 \cdot X_4 - 3,88 \cdot X_2 - 7,86 \cdot X_1 + 0,02 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_3 \cdot X_1 + 0,02 \cdot X_4^2 + 0,03 \cdot X_4 \cdot X_1 + 0,04 \cdot X_2 \cdot X_1 \quad (4.1)$$

$$Y_1 = 1091,56 - 7,67 \cdot X_1 - 3,96 \cdot X_2 - 4,59 \cdot X_3 - 6,22 \cdot X_4 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,03 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_3^2 + 0,02 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_4^2 \quad (4.2)$$

$$Y_1 = 734,89 - 4,01 \cdot X_1 - 0,89 \cdot X_2 - 2,94 \cdot X_3 - 6,68 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,03 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_4^2 \quad (4.3)$$

– биоповрежденной осины

$$Y_1 = 718,85 - 2,64 \cdot X_1 - 1,71 \cdot X_2 - 2,92 \cdot X_3 - 3,64 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,02 \cdot X_4^2, \quad (4.4)$$

– биоповрежденной ели

$$Y_1 = 1163,06 - 7,28 \cdot X_1 - 4,67 \cdot X_2 - 3,41 \cdot X_3 - 9,54 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_4^2, \quad (4.5)$$

$$Y_1 = 1047,03 - 6,51 \cdot X_1 - 4,13 \cdot X_2 - 3,10 \cdot X_3 - 8,65 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,03 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_4^2. \quad (4.6)$$

Уравнения регрессии для прогнозирования степени кристалличности МКЦ в зависимости от режимов гидролиза после проведения предгидролизного размола на дисковой мельнице (4.7), центробежном размалывающем аппарате (4.8, 4.10, 4.11), безножевой установке типа «струя-преграда» (4.9, 4.12) имеют вид для МКЦ из целлюлозы:

– костры технической конопли

$$Y_2 = 29,63 + 0,20 \cdot X_1 + 0,13 \cdot X_2 + 0,21 \cdot X_3 + 0,30 \cdot X_4 - 0,0009 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,001 \cdot X_4^2, \quad (4.7)$$

$$Y_2 = 39,14 + 0,08 \cdot X_1 + 0,12 \cdot X_2 + 0,13 \cdot X_3 + 0,22 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,002 \cdot X_4^2, \quad (4.8)$$

$$Y_2 = 49,84 + 0,02 \cdot X_1 + 0,20 \cdot X_2 + 0,06 \cdot X_3 + 0,12 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,002 \cdot X_4^2, \quad (4.9)$$

– биоповрежденной осины

$$Y_2 = 31,94 + 0,17 \cdot X_1 + 0,12 \cdot X_2 + 0,19 \cdot X_3 + 0,25 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,005 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,001 \cdot X_4^2, \quad (4.10)$$

– биоповрежденной ели

$$Y_2 = 32,39 + 0,23 \cdot X_1 + 0,12 \cdot X_2 + 0,18 \cdot X_3 + 0,47 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,0004 \cdot X_4^2, \quad (4.11)$$

$$Y_2 = 33,47 + 0,23 \cdot X_1 + 0,12 \cdot X_2 + 0,18 \cdot X_3 + 0,48 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_4^2. \quad (4.12)$$

Полученные уравнения с достаточной степенью точности аппроксимируют искомые зависимости. Величина коэффициента детерминации, в зависимости от вида МКЦ и специфики используемого размалывающего оборудования, для регрессионных уравнений составила: у степени полимеризации $0,97 \pm 0,02$; степени кристалличности $0,96 \pm 0,02$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность коэффициентов полученных уравнений. Оценка значимости основных факторов и их парных взаимодействий проводилась по диаграмме Парето, в которой длина каждого столбца соответствует отношению величины фактора к его стандартной ошибке (рисунки В4, В9, В14, В19, В24, В29, Г4, Г9, Г14, Г19, Г24, Г29). Вертикальная линия обозначает порог статистической значимости ($p = 0,05$). Факторы, превышающие этот порог, признаны

статистически значимыми. Согласно рисункам, степень помола волокнистой массы является ключевым фактором, влияющим на величину степени полимеризации, а совместные парные взаимодействия позволяют прогнозировать наилучшие параметры для проведения гидролиза.

Полученные уравнения регрессии (4.1-4.12) позволяют прогнозировать:

- количественные значения степени полимеризации и степени кристалличности для различных типов исходного сырья;
- эффективность работы оборудования для предгидролизного размола волокнистой массы;
- наиболее эффективные технологические параметры проведения процесса гидролиза.

Изменение количественных показателей степени полимеризации и степени кристалличности с повышением степени помола по шкале Шоппер-Риглера подтверждает сделанное в п. 4.2 предположение о влиянии морфологических свойств целлюлозы (длины волокна, водоудерживающей способности, внешней удельной поверхности, фракционного состава волокна) на процесс получения МКЦ. Объясняется это тем, что при размоле волокнистой суспензии, происходит увеличение наружной поверхности волокон, количества свободных гидроксильных групп на их поверхности и разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки волокна с образованием микротрещин. Все эти факторы способствуют увеличению скорости протекания реакции кислоты с волокнистой суспензией, значительному снижению СП, повышению СК, что положительно сказывается на показателях качества МКЦ.

Наименьшие значения СП (у МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели 85, МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины 65, МКЦ из целлюлозы костры технической конопли) достигнуты при температуре гидролиза 120 °С, в течении 120 мин, концентрации соляной кислоты 109,5 г/дм³, выход готового продукта составил (76,0±2) %.

Наблюдения в оптическом микроскопе показывают, что образцы МКЦ состоят исключительно из удлинённых анизодиаметрических частиц, которые

светятся в поляризованном свете, что свидетельствует об их высокой кристалличности и ориентации макромолекул (см. рисунок 4.14). Для всех типов частиц характерны микронные размеры и высокая степень полидисперсности.

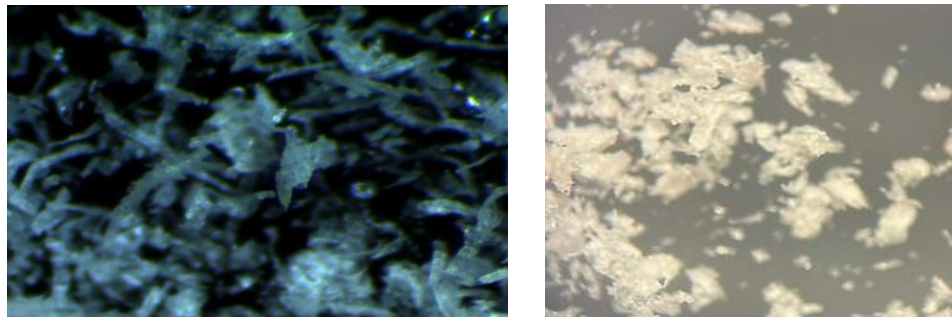


Рисунок 4.14 – Оптический снимок МКЦ
в поляризованном свете

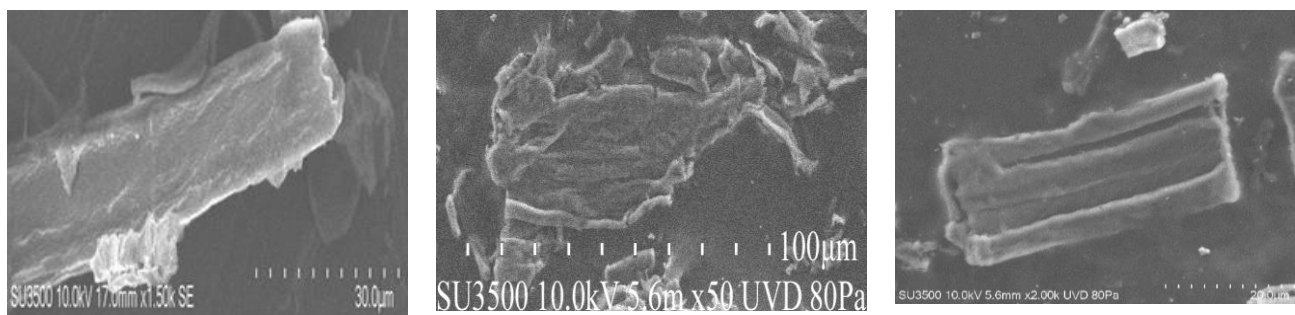
На рисунках 4.15, 4.16 приведены снимки электронной микроскопии, полученные с помощью микроскопа SEM Hitachi SU3500, иллюстрирующие эффективность предгидролизного размола волокнистой массы на проведение химической обработки на примере целлюлозы, полученной из костры технической конопли и биоповрежденной ели.

Установлены морфологические отличия между микрокристаллическими формами целлюлозы различного происхождения и разной степени помола по шкале Шоппер-Риглера:

- длина частиц зависит от природного происхождения целлюлозы, размера ее кристаллитов и способа обработки бленой целлюлозы во время предгидролизного размола;

- при 15 °ШР образцы МКЦ из бленой целлюлозы костры технической конопли сохраняют трубчатую форму в отличие от образцов МКЦ, полученных из бленой целлюлозы биоповрежденной древесины;

- при 85 °ШР образцы МКЦ не зависимо от вида сырья имеют плоскую форму и большую удельную поверхность.



a

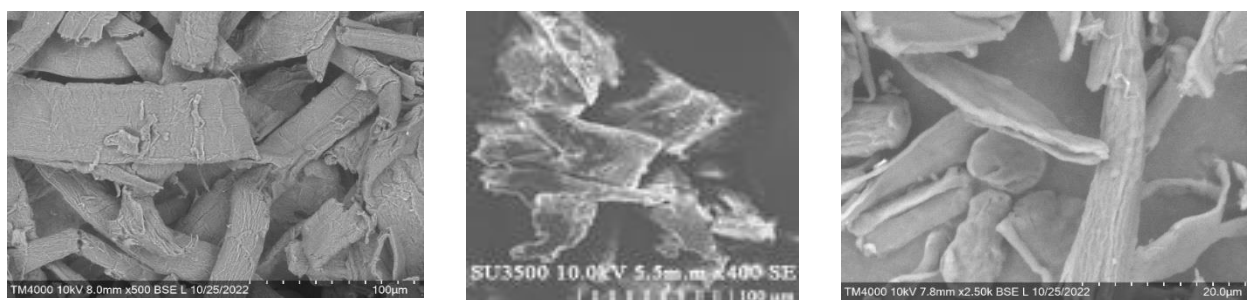
б

в

a – образец МКЦ при 15 °ШР,

б, в – образцы МКЦ при 85 °ШР после предгидролизного
размола на дисковой мельнице и ЦРА

Рисунок 4.15 – Снимки электронной микроскопии образцов МКЦ
из белой целлюлозы костры технической конопли



a

б

в

a – образец МКЦ при 15 °ШР,

б, в – образцы МКЦ при 85 °ШР после предгидролизного размола на безножевой
установке «струя-преграда» и ЦРА

Рисунок 4.16 – Снимки электронной микроскопии образцов МКЦ из
белой целлюлозы биоповрежденной ели

Результаты электронной микроскопии подтверждают влияние предгидролизного размола (степени помола волокнистой массы) на распределение частиц по размерам в образцах МКЦ. При степени помола волокнистой массы 85 °ШР у частиц МКЦ наблюдается уменьшение размеров.

Не зависимо от отрасли, в которой используется микрокристаллическая целлюлоза, она характеризуется комплексом параметров (насыпная плотность,

степень полимеризации, индекс кристалличности, белизна, фракционный состав), которые характеризуют вид порошкового целлюлозного материала и в дальнейшем определяют реакцию готовой продукции на различные воздействия.

Насыпная плотность является важной технической характеристикой МКЦ. Зависит от формы и размеров отдельных частиц (гранулометрического состава), плотности, влажности, шероховатости [104, 296], при этом, чем выше значение насыпной плотности, тем больше степень измельчения и тем больше поверхность материала [303]. Из таблицы 4.3 видно, что наиболее высокими значениями насыпной плотности обладают образцы МКЦ при степени помола 85 °ШР. Наиболее низкая величина насыпной плотности у МКЦ из костры технической конопли, размолотой на центробежном размалывающем аппарате.

У образцов целлюлоз значения насыпной плотности не зависимо от вида размалывающего оборудования изменились: из костры технической конопли на (5 ± 2) %; из биоповрежденной ели (17 ± 2) %; из биоповрежденной осины 11 %. Существенное изменение величины насыпной плотности у образцов МКЦ из ели и осины с ростом степени помола объясняется за счет присутствия большего количества мелкой фракции и согласуется с экспериментальными данными по водоудерживающей способности и фракционному составу. Хакимовой Ф. К. установлено, что при делигнификации древесины влияние на скорость удаления лигнина оказывает ее возраст и диаметр ствола [304]. В то же время вид сырья и его морфологический состав, в частности степень развития капиллярно-пористой структуры, количество химических компонентов, оказывают влияние на протекание, как предгидролизного размола, так и процесса гидролиза.

При получении МКЦ кислотным гидролизом целлюлозы, происходит снижение белизны исходного сырья. Потемнение обусловлено деструкцией образующихся при гидролизе сахаров с последующим образованием окрашенных продуктов. Сизов А. И., Пименов С. Д. утверждают, что состав и свойства МКЦ зависят от способа гидролиза, температуры, концентрации кислоты и времени проведения процесса [254].

Степень непрозрачности и белизны определяли по ГОСТ 30113 и ГОСТ 8877 соответственно. Результаты измерений проиллюстрированы в таблице 4.3. После гидролиза снижение белизны при получении МКЦ по сравнению с исходной белой целлюлозой происходит у МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины на 2 %, биоповрежденной ели – 3 %, костры технической конопли – 1,5 %.

Заключительной стадией производства МКЦ является процесс сушки, в ходе которого формируются эксплуатационные характеристики микрокристаллической целлюлозы; фракционный состав, насыпная плотность, сыпучесть, пористость, влагоудерживание.

Фракционный (гранулометрический) состав – распределение частиц МКЦ по размерам. Фракционный состав оказывает определенное влияние на степень сыпучести и реакционную способность МКЦ [61, 69], которая служит характеристикой химической активности молекул и функциональных (гидроксильных) групп. При этом, чем меньше размер частиц, тем выше способность МКЦ вступать в различные химические реакции.

Для сравнительного определения размеров частиц МКЦ было проведено фракционирование исследуемых образцов по размерам частиц, полученных при наиболее эффективных параметрах процесса гидролиза (концентрация соляной кислоты 54,69 г/дм³, температура гидролиза 80 °С, продолжительность обработки 60 мин).

Изменение процентного содержания размеров частиц МКЦ по классам фракций при степени помола 15 °ШР и 85 °ШР представлено на рисунке 4.17.

Исследование гранулометрического состава выявило неоднородное распределение частиц МКЦ по размерам, так:

– доля фракции с размерами частиц 50–100 мкм в сравнении с другими фракциями превалирует в среднем на (40±10) %;

Таблица 4.3 – Характеристики образцов МКЦ из беленой целлюлозы

Технологические параметры гидролиза	15 °ШР				50 °ШР				85 °ШР			
	Белизна %	Насыпная плотность кг/м ³	СП	Индекс кристалличности	Белизна %	Насыпная плотность кг/м ³	СП	Индекс кристалличности	Белизна %	Насыпная плотность кг/м ³	СП	Индекс кристалличности
Костра технической конопли*												
54,69 г/дм ³ , 80 °С, 60 мин	86,9	294	310	0,63	85,3	344	179	0,65	82,7	364	115	0,72
91,15 г/дм ³ , 100 °С, 120 мин	83,7	315	110	0,72	82,9	358	95	0,75	80,1	371	84	0,78
Костра технической конопли**												
54,69 г/дм ³ , 80 °С, 60 мин	86,9	294	310	0,63	84,5	309	216	0,64	82,3	340	137	0,69
91,15 г/дм ³ , 100 °С, 120 мин	83,7	315	110	0,72	82,1	327	99	0,75	80,0	353	90	0,74
Костра технической конопли***												
54,69 г/дм ³ , 80 °С, 60 мин	86,9	294	310	0,63	84,3	349	171	0,69	82,9	370	105	0,75
91,15 г/дм ³ , 100 °С, 120 мин	83,7	315	110	0,72	82,8	360	90	0,76	80,2	379	76	0,78
Биоповрежденная осина**												
54,69 г/дм ³ , 80 °С, 60 мин	90,3	302	275	0,64	88,2	341	185	0,67	87,1	362	120	0,77
91,15 г/дм ³ , 100 °С, 120 мин	86,4	317	105	0,78	85,2	352	85	0,81	83,9	373	81	0,82
Биоповрежденная ель**												
54,69 г/дм ³ , 80 °С, 60 мин	85,6	303	330	0,65	84,3	347	187	0,69	83,1	369	125	0,75
91,15 г/дм ³ , 100 °С, 120 мин	84,4	336	115	0,77	81,7	365	105	0,78	80,1	378	101	0,79
Биоповрежденная ель***												
54,69 г/дм ³ , 80 °С, 60 мин	85,6	303	330	0,65	84,7	341	160	0,74	83,3	385	91	0,77
91,15 г/дм ³ , 100 °С, 120 мин	84,4	336	115	0,77	82,1	352	85	0,80	80,7	397	74	0,81
Коммерческий образец												
-	почти белый	280 – 360	265	0,63 – 0,82	–	–	–	–	–	–	–	–
Примечание: предгидролизный размол волокнистой массы проводился на: * - дисковой мельнице; ** - центробежном размалывающем аппарате; *** - безножевой установке типа «струя-преграда». Коммерческий образец - образец коммерческой МКЦ «Avicel», соответствующей стандарту FAO UN MCC 460 i.												

– в значительно меньшей степени представлены фракции с самыми мелкими (менее 2 мкм от 4–12 %) и самыми крупными (более 100 мкм от 7–11 %) частицами;

– наибольшее процентное содержание фракции 50–100 мкм содержат образцы из целлюлозы биоповрежденной осины 65 %;

– в образцах, полученных из целлюлозы биоповрежденной ели, изменение доли фракций в зависимости от условий предгидролизного размола, варьируется в пределах 7 %;

– наименьшее процентное содержание фракции с размерами частиц менее 2 мкм получено у образцов из целлюлозы биоповрежденной осины 4 %, прошедших предгидролизный размол на центробежном размалывающем аппарате;

– у образцов МКЦ не прошедшей предгидролизный размол практически отсутствуют частицы размером менее 2 мкм и превалирует доля фракций свыше 100 мкм от 64–77 %. При этом средняя фракция (50–100 мкм) составила около (21 ± 4) %, тогда как при степени помола 85 °ШР (56 ± 9) %. Предгидролизный размол в три раза обеспечивает увеличение процентного содержания коротковолокнистых фракций от 2–100 мкм.

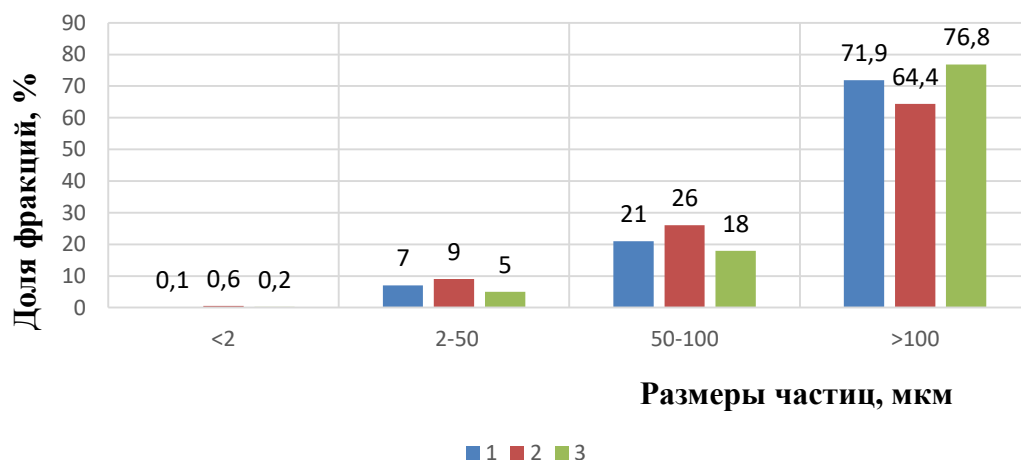
Анализ рисунков 4.3 и 4.17 показал, что снижение длины волокна в процессе предгидролизного размола в водной среде и размер частиц образцов МКЦ, полученных из этой волокнистой массы, носят не линейный характер.

Например, после предгидролизного размола волокнистой массы со степенью помола 85 °ШР наибольшее снижение значений длины волокна наблюдалось у образцов, обработанных на центробежном размалывающем аппарате, тогда как после химической обработки доля фракций с размерами частиц от 2–50 мкм в наибольшей степени преобладает у образцов, обработанных на безножевой установке типа «струя-преграда» и дисковой мельнице (36 ± 3) %.

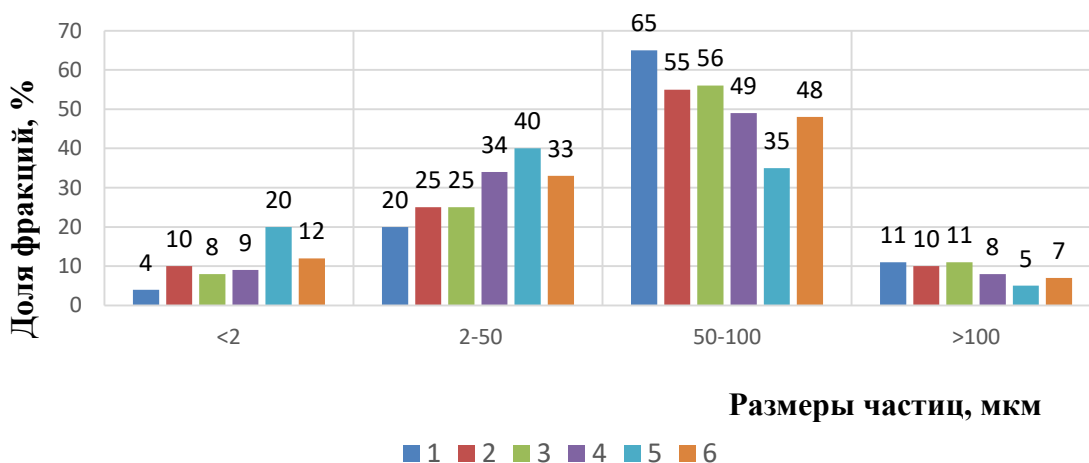
Т.е. разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки волокна в процессе гидролиза эффективнее происходит у целлюлозы из костры

технической конопли и целлюлозы биоповрежденной ели после предгидролизного размол на безножевой установке типа «струя-преграда».

степень помола 15 °ШР



степень помола 85 °ШР



предгидролизный размол на ЦРА: 1 – образец МКЦ из биоповрежденной осины,

2 – образец МКЦ из костры технической конопли,

3 – образец МКЦ из биоповрежденной ели;

предгидролизный размол на безножевой установке типа «струя-преграда»:

4 – образец МКЦ из биоповрежденной ели,

5 – образец МКЦ из костры технической конопли

предгидролизный размол на полупромышленной дисковой мельнице:

6 – образец МКЦ из костры технической конопли

Рисунок 4.17 – Гистограмма результатов фракционирования МКЦ по размерам частиц

В отличие от традиционного ножевого размол, размол в безножевой установке типа «струя-преграда» осуществляется прежде всего за счет кавитации, возникающей при контакте пульсирующей струи с преградой. В результате обеспечивается преимущественная фибрилляция волокон целлюлозы вдоль продольной оси с увеличением их удельной поверхности, что в дальнейшем создает благоприятные условия для ускорения гидролиза и повышения его эффективности. В свою очередь снижение средних размеров частиц МКЦ приводит к увеличению их активной поверхности, степени набухания, водоудержания [85, 202, 228].

Сорбционная способность МКЦ - показатель высокоразвитой активной поверхности ее частиц. По мнению Аутлова С. А., Базарновой Н. Г., Котельниковой Н. Е. [40, 71] характеризуется дисперсностью частиц и микропористостью и не связан со степенью кристалличности и степенью полимеризации. Прусов А. Н., Радугин М. В., Базанов А. В. утверждают, что взаимодействие МКЦ с водой практически не зависит от природы образца и механического воздействия на него и находятся в пределах - $16-17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что свидетельствует о том, что их величина определяется только природой связи, а именно - водородной связью [305]. Хакимовой Ф. Х., Носковой О. А. экспериментально доказано, что понижение степени полимеризации приводит к снижению сорбционной способности и после достижения предельной СП практически не изменяется [288].

Сравнительный анализ взаимодействия исследуемых образцов МКЦ с водной средой и йодом показал:

– предгидролизный размол оказывает значительное влияние на набухание образцов. При этом количественные значения степени набухания у образцов из биоповрежденной осины и ели со степенью помола $15 \text{ }^\circ\text{ШР}$ примерно в 1,5 раза ниже, чем у образцов со степенью помола $85 \text{ }^\circ\text{ШР}$, у образцов из костры технической конопли соответственно в 1,3 раза;

– вид исходного сырья (целлюлоза из биоповрежденной ели, осины, костры технической конопли) не оказывает существенного влияния на показатели

водоудерживания МКЦ. Так, при степени помола 15 °ШР предельные значения данного показателя по всем видам сырья составили (290 ± 2) %, при 85 °ШР (325 ± 6) %. Возможно, разница между начальной и конечной степенью помола по шкале Шоппер-Риглера и незначительные различия данного показателя у разных видов сырья связаны со структурными особенностями целлюлозы, размерами частиц, а именно её удельной поверхностью;

– сорбционная способность по йоду с ростом степени помола по шкале Шоппер-Риглера и концентрацией соляной кислоты у образцов МКЦ не зависимо от вида исходного сырья и размалывающего оборудования, используемого перед химической обработкой целлюлозы, снижается. В ходе гидролиза по мере разрушения аморфной фракции и уменьшения объема пор сорбционная способность уменьшается до (24 ± 7) мг I_2 /г целлюлозы для МКЦ из биоповрежденной ели, (33 ± 3) мг I_2 /г целлюлозы для МКЦ из биоповрежденной осины, (34 ± 5) мг I_2 /г целлюлозы для МКЦ из костры технической конопля. Снижение показателя сорбционной способности с повышением степени помола по шале Шоппер-Риглера подтверждает предположение о влиянии предгидролизного размол волокнистой массы на эффективность протекания химической реакции и более полного растворения аморфной фракции целлюлозы. В результате уменьшается объем субмикроскопических капилляров, что приводит к снижению возможности для проникновения йода внутрь частиц МКЦ и снижению сорбционной способности.

Наибольшее снижение показателя сорбционной способности в зависимости от степени помола наблюдается у образца МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели, прошедшего предгидролизный размол на безножевой установке типа «струя-преграда»: при концентрации соляной кислоты $54,69$ г/дм³ и 15 °ШР он составил 31 мг I_2 /г целлюлозы, 85 °ШР – 22 мг I_2 /г целлюлозы; концентрации $91,15$ г/дм³ соответственно 26 и 17 мг I_2 /г целлюлозы.

4.4 Определение оптимального режима процесса гидролиза беленой целлюлозы при использовании предгидролизного размола волокнистой массы

В ходе исследования для установления оптимальных режимов процесса гидролиза беленой целлюлозы после размола волокнистой массы в водной среде использовался метод обобщённого параметра, позволяющий оптимизировать выходные параметры процесса. В основе решения задачи оптимизации лежит метод свёртки информации. Он предполагает построение глобального скалярного критерия (обобщённого параметра оптимизации), позволяющего идентифицировать оптимальные параметры процесса размола.

В качестве параметров оптимизации были выбраны факторы: концентрация соляной кислоты, кг/м³ (X_1), температура, °С (X_2), продолжительность гидролиза, мин (X_3), степень помола, °ШР (X_4). Задача оптимизации в данном исследовании сформулирована следующим образом: в пределах изученной области факторного пространства $54,69 \leq X_1 \leq 91,15$; $80 \leq X_2 \leq 100$; $60 \leq X_3 \leq 120$; $15 \leq X_4 \leq 85$ определить фактор, который окажет наибольшее влияние на количественные значения параметров степени полимеризации Y_1 и степени кристалличности Y_2 .

Трудностью задачи оптимизации является то, что выходные параметры различаются по физической природе и измерены в разных масштабах. Эта трудность преодолевается путем перехода от натуральных значений выходных параметров к нормированным значениям, при которых все значения будут меняться от нуля до единицы для всех наблюдений [250]. Формула для вычисления частных функций полезности имеет вид

$$d_n = \frac{Y_{\text{тек}} - Y_{\text{min}}}{Y_{\text{max}} - Y_{\text{min}}}, \quad (4.13)$$

где $Y_{\text{тек}}$ – текущее значение для каждого наблюдаемого выходного параметра;

Y_{max} – максимальное значение выходного параметра;

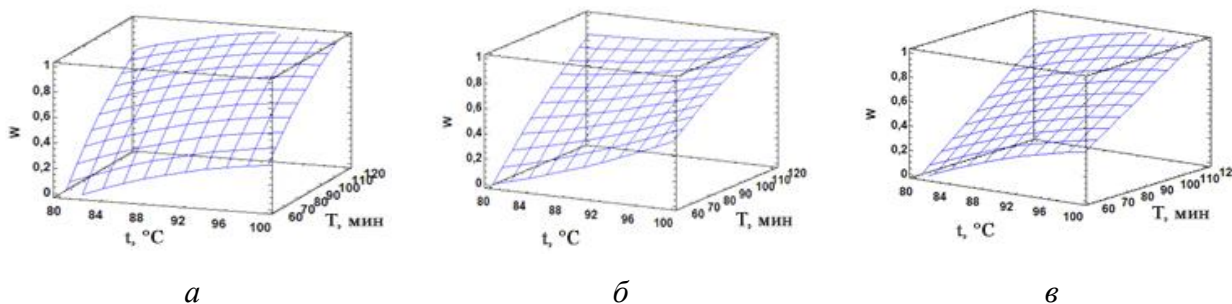
Y_{\min} – минимальное значение выходного параметра.

После преобразования выходных параметров в частные функции полезности обобщённый параметр оптимизации ($W_{об}$) рассчитывался как среднее арифметическое этих функций – их сумма, делённая на количество наблюдаемых выходных параметров

$$W_{об} = \frac{\sum_{u=1}^n d_u}{n}, \quad (4.14)$$

где n – число наблюдаемых параметров.

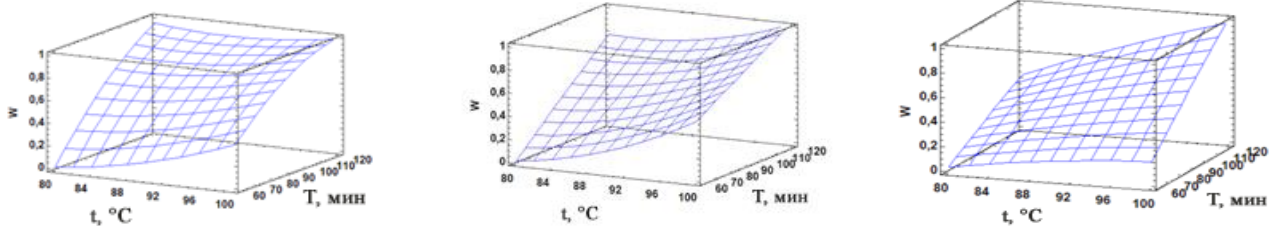
На рисунках 4.18 – 4.26 представлены аксонометрические поверхности откликов (для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели рисунки (4.18 – 4.20), для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины рисунки (4.21 – 4.23), для МКЦ костры технической конопли рисунки (4.24 – 4.26) обобщенных параметров оптимизации для выходных параметров (Y_1) и (Y_2).



a – 15 °ШР; b – 50 °ШР; c – 85 °ШР

Рисунок 4.18 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 г/дм³)

Полученные данные обобщенных параметров подтверждают, что оптимальные факторы процесса гидролиза целлюлозы соответствуют самым низким (Y_1) и высоким (Y_2) значениям выходных параметров, обеспечивающих



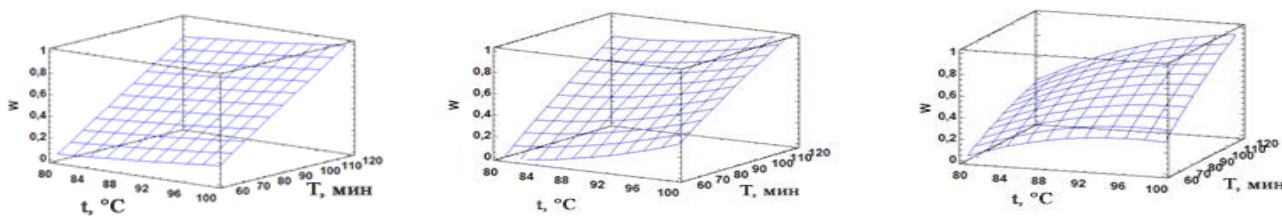
a

б

в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

Рисунок 4.19 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 г/дм³)



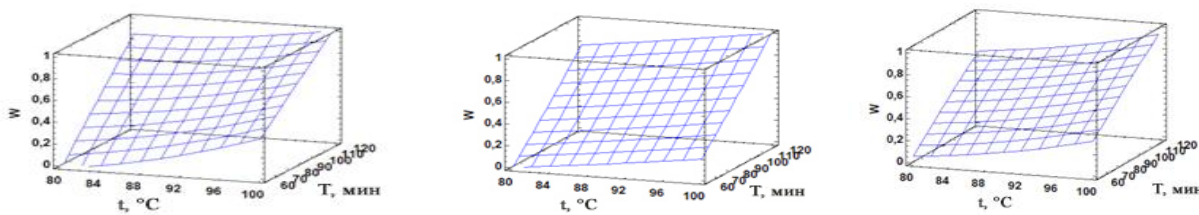
a

б

в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

Рисунок 4.20 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 г/дм³)



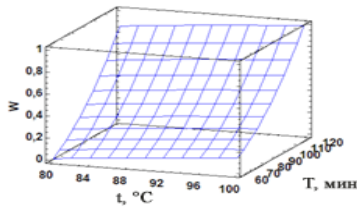
a

б

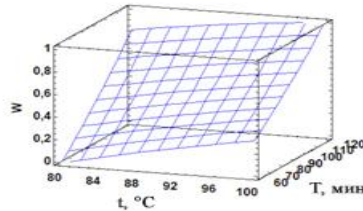
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

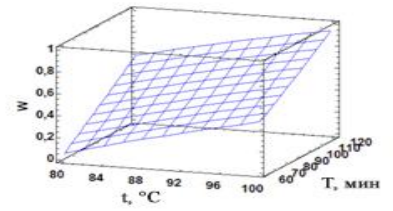
Рисунок 4.21 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 г/дм³)



a



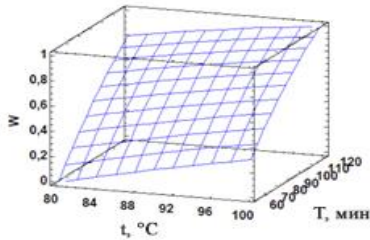
б



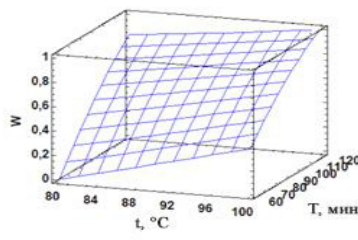
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

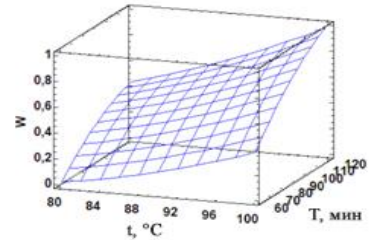
Рисунок 4.22 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 г/дм³)



a



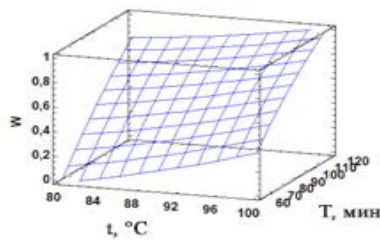
б



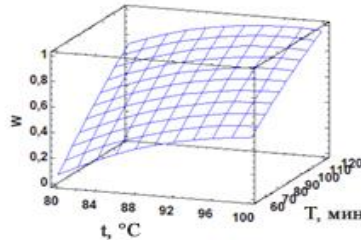
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

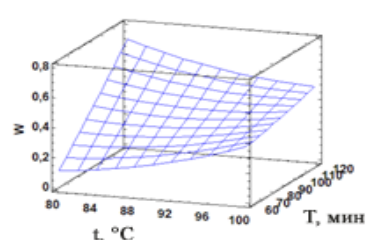
Рисунок 4.23 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 г/дм³)



a



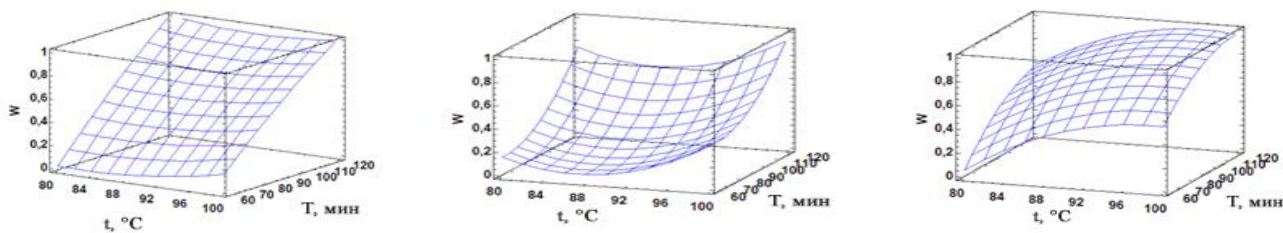
б



в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

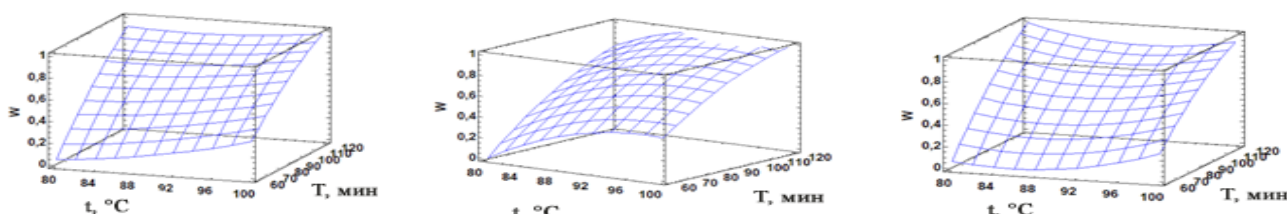
Рисунок 4.24 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 г/дм³)



a *б* *в*

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

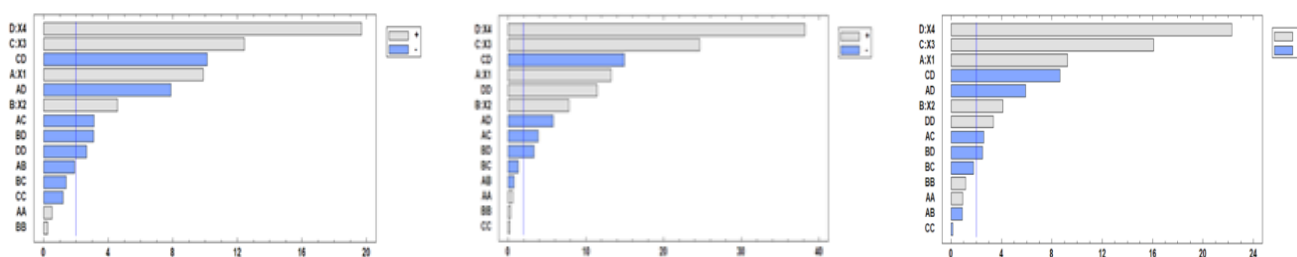
Рисунок 4.25 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 г/дм³)



a *б* *в*

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

Рисунок 4.26 – Зависимость обобщенного параметра оптимизации ($W_{об}$) от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 г/дм³)



a *б* *в*

a – биоповрежденной ели, *б* – биоповрежденной осины,

в – костры технической конопли

X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;

X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин;

X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок 4.27 – Диаграммы Парето для обобщенного параметра оптимизации $W_{об}$

получение МКЦ с наименьшими затратами при соблюдении разумного компромисса с параметрами: степень полимеризации ≤ 300 , выход продукта $\geq 93\%$, белизна $\geq 80\%$, что подтверждается обобщенными значениями параметра оптимизации близкими к единице.

С помощью регрессионного анализа на основе функции обобщенного параметра оптимизации от выходных факторов процесса размола $W = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ получены уравнения регрессии для:

– МКЦ из беленой целлюлозы биоповрежденной ели

$$\begin{aligned}
 W = & -3,06511 + 0,0230247 \cdot X_1 + 0,0140898 \cdot X_2 + 0,0207909 \cdot X_3 + 0,0348266 \cdot X_4 + \\
 & + 0,0000230763 \cdot X_1^2 - 0,000110422 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0000596799 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,000129177 \cdot X_1 \cdot X_4 + \\
 & + 0,000037877 \cdot X_2^2 - 0,0000481806 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,0000926115 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,0000196118 \cdot X_3^2 - \\
 & - 0,000100799 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,0000320534 \cdot X_4^2,
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

– МКЦ из беленой целлюлозы биоповрежденной осины

$$\begin{aligned}
 W = & -1,88141 + 0,0113327 \cdot X_1 + 0,00682049 \cdot X_2 + 0,0148364 \cdot X_3 + 0,0157589 \cdot X_4 + \\
 & + 0,0000163993 \cdot X_1^2 - 0,0000282392 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0000471543 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,0000601257 \cdot X_1 \cdot X_4 + \\
 & + 0,000029238 \cdot X_2^2 - 0,0000289547 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,0000636417 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,00000215107 \cdot X_3^2 - \\
 & - 0,0000944697 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,000087675 \cdot X_4^2,
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

– МКЦ из беленой целлюлозы одревесневшей части стебля (костры) технической конопли

$$\begin{aligned}
 W = & -1,09902 + 0,0115285 \cdot X_1 - 0,0136197 \cdot X_2 + 0,0175403 \cdot X_3 + 0,0217705 \cdot X_4 + \\
 & + 0,0000395114 \cdot X_1^2 - 0,0000480379 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0000473181 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,0000920188 \cdot X_1 \cdot X_4 + \\
 & + 0,000162787 \cdot X_2^2 - 0,0000588771 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,0000710167 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,00000198852 \cdot X_3^2 - \\
 & - 0,000081759 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,0000385013 \cdot X_4^2.
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

В результате определения оптимальных технологических параметров процесса гидролиза при получении МКЦ из различных видов сырья установлено, что, несмотря на различия в химическом составе и морфологической структуре исходного сырья, существует единый оптимальный технологический режим, обеспечивающий максимальную степень удаления аморфных компонентов (гемицеллюлозы и аморфной целлюлозы) при минимальном разрушении кристаллической решётки целлюлозы. Максимальные значения обобщенного параметра оптимизации, найденные по уравнению регрессии, соответствуют следующему технологическому режиму процесса гидролиза:

- концентрация соляной кислоты 54,69 г/дм³;
- температура процесса 80 °С;
- продолжительность гидролиза 60 мин;
- степень помола 50 °ШР.

В результате анализа поверхностей откликов установлено, что оптимальные параметры гидролиза, вычисленные по регрессионному уравнению, соответствуют реальным экспериментальным данным. В таблице 4.3 представлены показатели качества МКЦ, полученной при соблюдении установленных технологических параметров, в зависимости от вида сырья и типа используемого размалывающего оборудования. Качественная реакция готового продукта на хлорид цинка характеризуется фиолетово-синим окрашиванием, рН раствора составляет 6,0–7,0, содержание зольных компонентов не превышает 0,03%, потеря массы при высушивании – не более 7,0 %.

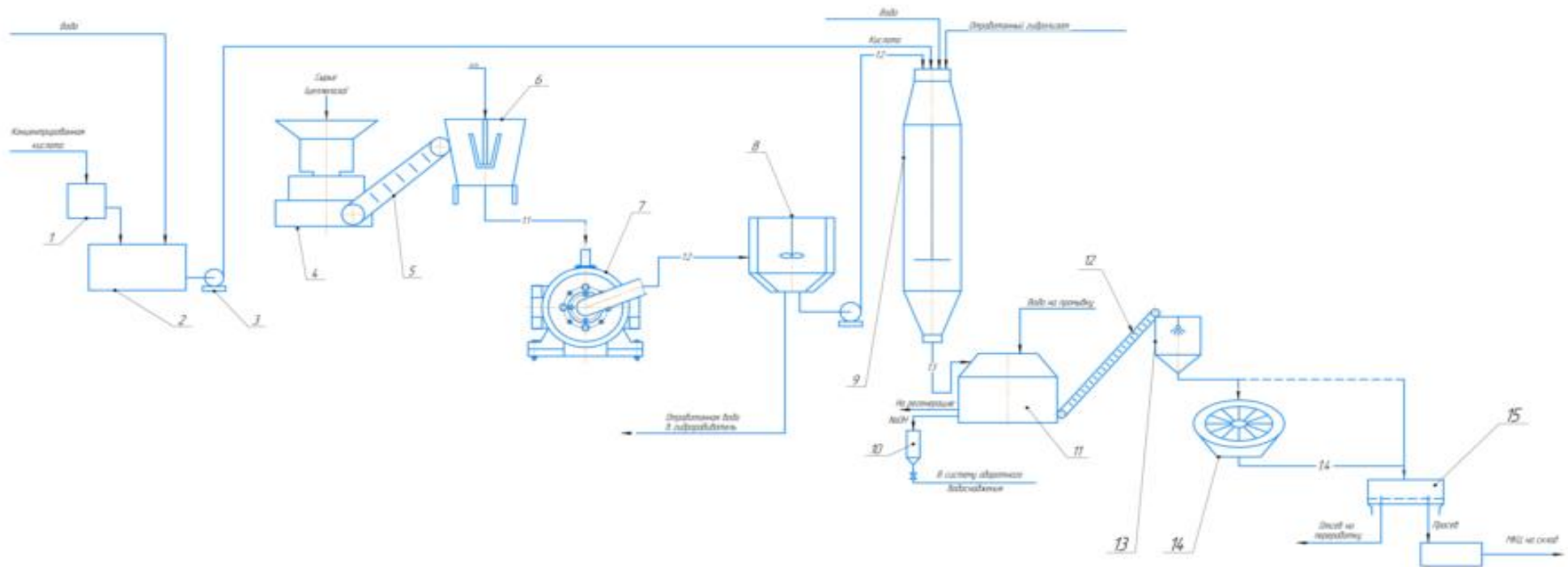
Таким образом, установлен единый оптимальный технологический режим гидролиза, применимый ко всем исследованным в работе видам сырья, что позволяет унифицировать производственный процесс получения МКЦ и повысить его энерго- и ресурсоэффективность.

Полученные результаты гидролиза целлюлозы могут служить основой для организации, как самостоятельного предприятия, так и в составе интегрированной технологической схемы получения МКЦ.

4.5 Разработка технологии получения МКЦ

Технология получения МКЦ с предгидролизным размолем волокнистой массы (из целлюлозы биоповрежденной древесины и костры технической конопли) включает следующие этапы: выделение целлюлозы из растительных полимеров, ее отбелку, размол волокнистой массы на полупромышленной дисковой мельнице в водной среде, отжим, химическую обработку соляной кислотой, отделение гидролизата, промывку, сушку, измельчение МКЦ, рассев на фракционаторе, фасовку и упаковку. Принципиальная технологическая схема производства приведена на рисунке 4.28.

Концентрированную соляную кислоту из дозатора 1 и воду подают в емкость 2 для приготовления кислотного раствора концентрации 54,69 г/дм³. Беленая целлюлоза из бункера 4 скребковым транспортером 5 подается в гидроразбиватель 6. Процесс роспуска осуществляется якорной мешалкой до получения однородной суспензии в течение 15 мин, затем волокнистая масса подается в полупромышленную дисковую мельницу 7. Размол волокнистой массы осуществляется до степени помола 50 °ШР. После стадии предгидролизного размола волокнистая масса подвергается обезвоживанию на центрифуге (8), до концентрации 20 %. Полученная масса транспортируется насосом по трубопроводу в реактор 9, в который подается раствор соляной кислоты для химической обработки с целью деструкции волокнистых форм целлюлозы. Корпус реактора выполнен из кислотостойкой нержавеющей стали, оснащён водяной рубашкой обогрева и лопастной мешалкой. Скорость вращения лопастной мешалки варьируется от 75 об/мин. Волокнистая масса выдерживается в растворе соляной кислоты при постоянно работающей мешалке в течение 60 мин при температуре 80 °С. После гидролиза отработанный гидролизат подвергается нейтрализации NaOH в солеотделителе 10 или возвращается в реактор.



- 1.1 – волокнистая масса, 1.2 – беленая целлюлоза, 1.3 – суспензия МКЦ, 1.4 – МКЦ (порошок)
- 1 – дозатор концентрированной кислоты, 2 – емкость для раствора кислоты, 3 – центробежный насос, 4 – шредер, 5, 12 – скребковый транспортер, 6 – гидроразбиватель, 7 – полупромышленная дисковая мельница, 8 – сгуститель, 9 – реактор, 10 – солеотделитель, 11 – центрифуга, 13 – распылительная сушилка, 14 – шаровая мельница, 15 – вибросито

Рисунок 4.28 – Принципиальная технологическая схема получения МКЦ

Для отделения гидролизата от МКЦ в центрифуге 11 установлены фильтрующие устройства. Удаление из МКЦ оставшейся кислоты проводится путем разбавления ее водой с последующей очисткой промывных вод. Промывка ведется до слабокислой реакции среды (рН 5 – 7). Далее промытую массу по скребковому транспортеру 12 отправляют в распылительную сушилку 13, а полученный порошок на доизмельчение в шаровую мельницу 14, где его измельчают до размера частиц 1 – 350 мкм с влажностью 3 – 7 %. Фракционный состав продукта регулируется путем подбора сменных протирачных решеток с отверстиями размером от 2 × 2 до 5 × 5 мм, что позволяет получать гранулы заданной крупности и, как следствие, управлять насыпной плотностью материала. Затем на вибросите 15 (размер ячеек сит 150–355 мкм), проводится калибровка готового продукта по маркам. МКЦ рекомендуется хранить в крытых, сухих, чистых, хорошо вентилируемых складских помещениях без посторонних запахов и вдали от прямых солнечных лучей при температуре от минус 40 °С до 40 °С и относительной влажности не более 65 %.

4.6 Использование МКЦ в производстве композитов

4.6.1 Физико-механические характеристики вулканизируемых резиновых смесей

В настоящее время из-за роста проблем, связанных с загрязнением окружающей среды, синтетические наполнители для полимеров постепенно заменяют на альтернативные, возобновляемые материалы. Одним из таких экологически безопасным, недорогим, доступным и возобновляемым бионаполнителем является производная целлюлозы - микрокристаллическая целлюлоза. Применение МКЦ в различных отраслях промышленности способствует снижению экономических затрат при производстве продуктов на биологической основе в сравнении с продуктами, полученными на основе нефти [306], кроме того, МКЦ можно извлекать из различного вида сырья, тогда как залежи легко добываемых нефтяных ресурсов практически истощены [307].

Благодаря высокому соотношению удельной поверхности к объему МКЦ обладает свойствами, определяющими реакцию готовой продукции на различные воздействия, позволяет получать материалы с улучшенными или заданными свойствами, что зависит от направления трансформации [308].

Впервые в виде наполнителя МКЦ была использована для армирования пластика в 1995 году [309], затем добавлена в композицию натурального каучука для получения вулканизируемой резиновой смеси [310]. Использование МКЦ в качестве наполнителя довольно сложно и недостаточно изучено. Например, трудность использования в составе натурального каучука в качестве органического наполнителя МКЦ обусловлено ее гидрофильной природой (МКЦ содержит большое количество гидроксильных групп), тогда как резиновая смесь, куда он вводится, является гидрофобной. Поэтому они считаются не совместимыми из-за разницы в полярности [311]. В настоящее время водонефтенабухающие резины получают смешением суперсорбирующего полимера с гидрофобным каучуком и другими ингредиентами с последующей вулканизацией. Применяются для герметизации соединений труб или блоков в строительных работах, в канализационных соединениях, в сборных железобетонных конструкциях, в нефтехимической промышленности, для сохранения воздухонепроницаемости в оборудовании, для изоляции открытых и закрытых скважин в подземных сооружениях. Основными недостатками известных способов получения водонефтенабухающих резин являются:

- сложность технологии изготовления наполнителей и резиновых смесей;
- повышенное содержание композиционного активатора вулканизации – оксида цинка;
- использование дорогостоящей натрийкарбоксиметилцеллюлозы;
- необходимость наличия специального оборудования;
- относительно не высокие физико-механические характеристики готовой композиции.

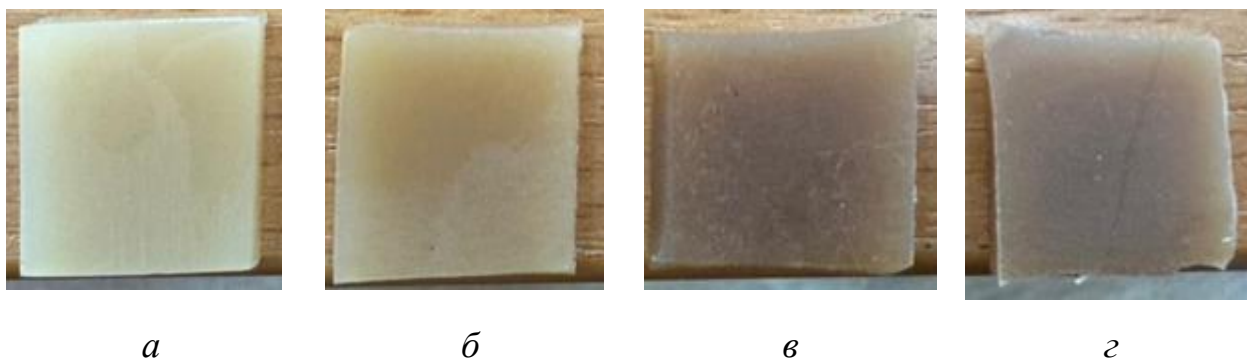
В работе при получении вулканизируемой резиновой смеси было изучено влияние замены технического углерода на новый органический наполнитель –

МКЦ и изменение массовой доли (мас. %) наполнителя на свойства вулканизируемых резиновых композитов при одновременном увеличении их степени набухания в агрессивных водных средах и надежности эксплуатации [7]. В таблице 4.4 представлена сравнительная характеристика физико-механических показателей вулканизатов и их степень набухания, на рисунке 4.29 фотографии образцов, полученных при введении МКЦ в разном количестве по отношению к СКС-30 АРК (каучук синтетический бутадиен-стирольный).

Анализ полученных результатов показал, что при введении МКЦ со степенью помола 50 °ШР, полученной из целлюлозы биоповрежденной осины, в состав резиновой смеси, например, в количестве до 30 мас. ч. в сравнении с контрольным образцом повышает ее:

– физико-механические характеристики: условную прочность при растяжении на 100 %; относительное удлинение при разрыве на 50 %; удельную работу разрушения на 230 %;

– равновесную степень набухания: в 23 % растворе NaCl на 49,2 %; в воде на 39,6 %.



a – контрольный образец (без добавки МКЦ);

б – 10 мас. ч. МКЦ; *в* – 20 мас. ч. МКЦ; *г* – 30 мас. ч. МКЦ

Рисунок 4.29 – Изображение поверхностей вулканизируемой резиновой смеси с разной массовой долей наполнителя

Как видно из таблицы 4.4 условия предгидролизного размола оказывают значительное влияние на свойства готового изделия. При введении МКЦ,

полученной из волокнистой массы со степенью помола 50 °ШР количественные показатели вулканизируемой резиновой смеси в среднем на 25 % выше, чем у образцов, полученных смешением с МКЦ из волокнистой массы со степенью помола 15 °ШР. Полученные результаты согласуются с мнением Сарымсакова А. А., Балтаевой М. М., Набиева Д. С., что снижение средних размеров частиц МКЦ приводит к увеличению их степени набухания и водоудержания [312].

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают:

- целесообразность включения предгидролизного размола волокнистой массы в технологический процесс получения МКЦ;
- введение МКЦ в виде наполнителя, в композицию резинового каучука увеличивает длительность эксплуатации вулканизируемой резиновой смеси, повышает способность первичного и повторного ее набухания в различных средах с сохранением физико-механических характеристик на требуемом уровне.

4.6.2 Получение гидрогелей из МКЦ

Гидрогели – супернабухшие системы с трехмерным полимерным каркасом, способные удерживать большое количество воды. В гидрогелях, синтезированных химическим путем, осуществляются ковалентные взаимодействия между функциональными группами полимерных цепей за счет сшивающих агентов. Целлюлоза практически не растворяется в воде и органических растворителях, мало растворима в 20 % растворе щелочи, что затрудняет ее переработку. Получение растворов целлюлозы необходимо для получения на ее основе пленок, волокон, мембран и т.д. Исследователи в своих работах [104, 139, 312] утверждают, что:

- воспроизводимость при растворении целлюлозы в реакционноспособных растворителях (то есть химически взаимодействующих с целлюлозой) невысока из-за побочных реакций и неопознанных структур;

Таблица 4.4 – Физико-механические характеристики вулканизируемых резиновых смесей

Образец	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная работа разрушения, кДж/м ³	Равновесная степень набухания	
				в 23% растворе NaCl, %	в воде, %
Контрольный*	13,06	752,5	51,1	12,3	26,2
15 °ШР					
10 мас. ч. МКЦ	15,03	792,5	68,03	21,2	31,8
20 мас. ч. МКЦ	16,81	907,4	87,02	29,2	40,7
30 мас. ч. МКЦ	20,17	987,2	103,17	43,5	50,7
50 °ШР					
10 мас. ч. МКЦ	19,01	901,1	97,01	33,7	45,3
20 мас. ч. МКЦ	21,9	1029,9	141,02	40,6	51,5
30 мас. ч. МКЦ	26,12	1130	172,06	60,4	64,7
По прототипу (25 масс. ч. натрий-карбоксилметилцеллюлозы)	14,7	698	-	-	21,6
По прототипу (50 масс. ч. натрий-карбоксилметилцеллюлозы)	10,7	660	-	-	48,4
По прототипу (75 масс. ч. натрий-карбоксилметилцеллюлозы)	5,8	651	-	-	75
Примечание: *Контрольный - образец без введения МКЦ.					
15 °ШР - образцы с добавлением МКЦ из белой целлюлозы биоповрежденной осины без предгидролизного размола волокнистой массы					
50 °ШР - образцы с добавлением МКЦ из белой целлюлозы биоповрежденной осины с предгидролизным размолом волокнистой массы					
По прототипу - образцы из патента № 2685350 С1					

– немногие системы нереакционноспособных растворителей (системы, растворяющие целлюлозу без ее химической модификации) пригодны для получения однородных сред.

При этом из-за высокой реакционной способности растворителя и его токсичности, могут привести к побочным реакциям, таким как потеря однородности в ходе реакции из-за частично прореагировавших агрегатов целлюлозы, выпадающих в осадок из раствора или геля.

Целлюлозные гели были получены с помощью образования химических связей путем реакции образцов МКЦ, полученных при гидролизе исходных образцов в растворе соляной кислоты с растворяющей системой N,N- диметилацетамид/лития хлорид (DMAA/LiCl).

Весовое соотношение МКЦ (г) : DMAA (мл)/LiCl (г) в зависимости от степени помола приведено в таблице 4.5. Результаты сравнительного исследования растворимости исследуемых образцов представлены на рисунке 4.30.

Таблица 4.5 – Весовое соотношение МКЦ (г) : DMAA (мл)/LiCl (г)

Образец МКЦ	Степень помола по шкале Шоппер-Риглера				
	15	30	50	70	85
Биоповрежденной ели, биоповрежденной осины, костры технической конопли	1:15	1:12	1:10	1:9	1:8

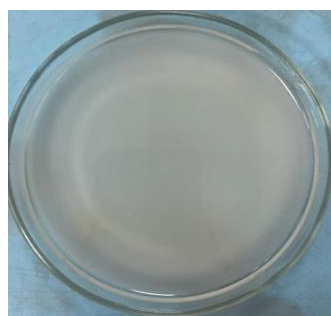
Как видно из рисунка 4.30, исходные образцы беленых целлюлоз, не прошедшие химическую обработку в растворе соляной кислоты, в системе DMAA/LiCl при степени помола 15 °ШР набухают, но не растворяются. Тогда как при степени помола 85 °ШР растворяются на 75 % не зависимо от вида сырья.

Это связано с тем, что исходные волокна биоповрежденной ели, биоповрежденной осины и костры технической конопли при степени помола 15 °ШР содержат большее количество лигнина и обладают более высокими

значениями степени полимеризации (СП = 1130, СП = 750, СП = 660; соответственно содержание лигнина 0,39 мас. %, 0,24 мас. %, 0,21 мас. %), чем волокна биоповрежденной ели, биоповрежденной осины и костры технической конопли при степени помола 85 °ШР (СП = 620, СП = 456, СП = 380; соответственно содержание лигнина 0,28 мас. %, 0,18 мас. %, 0,16 мас. %).



a



b

a – степень помола 15 °ШР, *b* – степень помола 85°ШР

Рисунок 4.30 – Растворимость исходного образца белой целлюлозы из биоповрежденной осины

Т.е., чем ниже величина СП и содержание лигнина в образцах, тем выше их растворимость. Экспериментальные результаты согласуются с выводами Мартаковой Ю. В., что высокотемпературная обработка с помощью ДМАА или предварительная обработка сменой растворителей не оказывают существенного влияния на растворимость образцов.

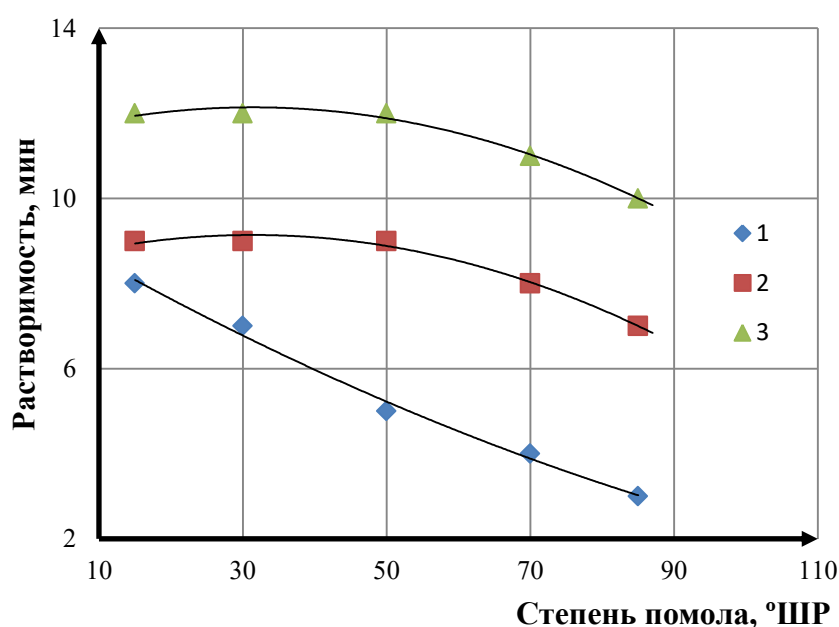
Анализ продолжительности растворения исследуемых образцов МКЦ, полученных из ели, осины, костры технической конопли в зависимости от способа предгидролизного размола показал, что условия воздействия практически не влияют на продолжительность растворения, тогда как степень помола оказывает существенное влияние.

На наш взгляд это объясняется тем, что с ростом степени помола СП и размер частиц снижаются, удельная поверхность увеличивается и как результат увеличивается способность образцов МКЦ к растворению.

На рисунке 4.31 показана зависимость продолжительности растворения полученных образцов МКЦ от степени помола по шкале Шоппер-Риглера.

Образцам из МКЦ времени на растворение потребовалось: при степени помола 15 °ШР из целлюлозы биоповрежденной осины – 8 мин, при 85 °ШР – 3 мин, из целлюлозы биоповрежденной ели соответственно 9 мин и 7 мин, целлюлозы костры технической конопли 12 мин и 10 мин.

Как видно наибольшее количественное значение времени растворения у образца МКЦ из целлюлозы костры технической конопли, меньше всего потребовалось времени для растворения МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины.

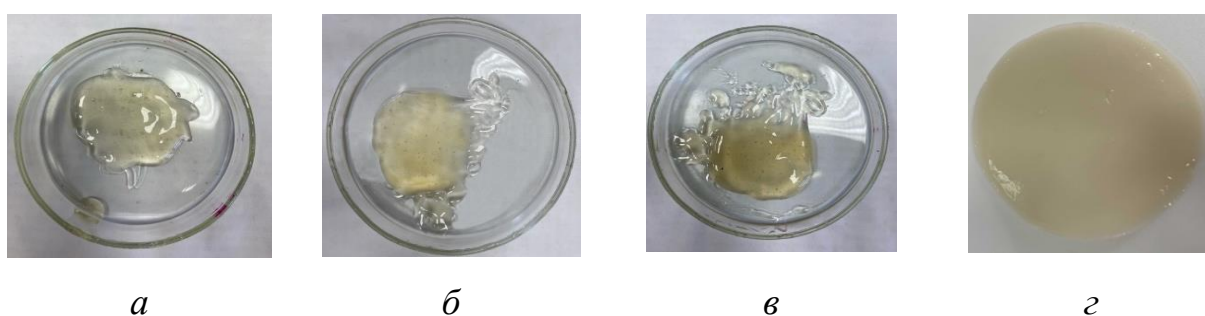


- 1 – образец из целлюлозы биоповрежденной осины,
 - 2 – образец из целлюлозы биоповрежденной ели,
 - 3 – образец из целлюлозы костры технической конопли
- Рисунок 4.31 – Продолжительность растворения МКЦ

На рисунке 4.32 приведены фотографии образцов, полученных из беленой целлюлозы степени помола 85 °ШР и предварительно гидролизованных в растворе соляной кислотой концентрацией 54,69 г/дм³. Как видно полученные

образцы МКЦ практически полностью (99,8–99,9 мас. %) растворяются в системе ДМАА/LiCl.

При этом гель, полученный из МКЦ целлюлозы костры технической конопля более темного цвета в отличие от образцов из целлюлозы биоповрежденной осины и биоповрежденной ели, что объясняется разным химическим составом исходного волокна целлюлозы. Набухшие образцы оставались стабильными без изменения формы и размеров в течение неограниченного времени.

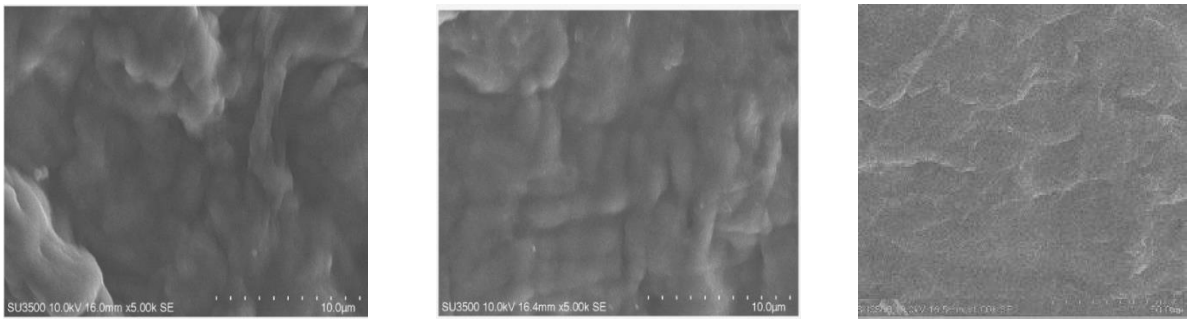


a – гель МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели,
б – гель МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины,
в – гель МКЦ из целлюлозы костры технической конопля,
г – образец гидрогеля

Рисунок 4.32 – Растворение МКЦ в системе ДМАА/LiCl

Морфологию поверхности образцов гидрогелей изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 4.33 представлены изображения поверхности образцов гидрогелей при степени помола 85 °ШР, лиофильно высушенных. Видно, что структурные элементы являются объемными (имеют выпуклости и впадины), формируют на поверхности непрерывную аморфную массу, с фрагментами, обладающими системой развитых пор.

На всей поверхности полностью отсутствуют фибриллярные фрагменты. Размеры выпуклых частей находятся в диапазоне 2,4–12,1 мкм, расстояния между которыми (условно называемые впадинами) 58–142 Å.



a

б

в

a – гидрогель МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели,

б – гидрогель МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины,

в – гидрогель МКЦ из целлюлозы костры технической конопли

Рисунок 4.33 – Микрофотографии поверхности образцов гидрогелей

Размеры пор составляют 50–980 нм для образца МКЦ из биоповрежденной ели, 20–1100 нм для образца МКЦ из биоповрежденной осины, 20–450 нм для образца МКЦ из костры технической конопли. Гидрогели обладают высокой и обратимой способностью к поглощению и высвобождению воды и других жидкостей, а также способностью к биологическому разложению, нетоксичностью.

В таблице 4.6 приведены основные характеристики образцов гидрогелей, полученных из исследуемых образцов МКЦ. В результате проведенного исследования можно заключить, что:

- вид размалывающего оборудования (полупромышленная дисковая мельница, ЦРА, безножевая установка типа «струя-преграда»), используемый перед химической обработкой белой целлюлозы, не оказывает существенного влияния на растворимость МКЦ, полученных из целлюлозы биоповрежденной ели, биоповрежденной осины и костры технической конопли;

- гелеобразование из системы ДМАА/LiCl является необратимым;

- эффективным для исследуемых образцов МКЦ из ели, осины и костры технической конопли является низкотемпературный метод растворения с концентрацией хлорида лития в системе ДМАА/LiCl 8.0 мас. % при степени

Таблица 4.6 – Основные характеристики образцов гидрогелей

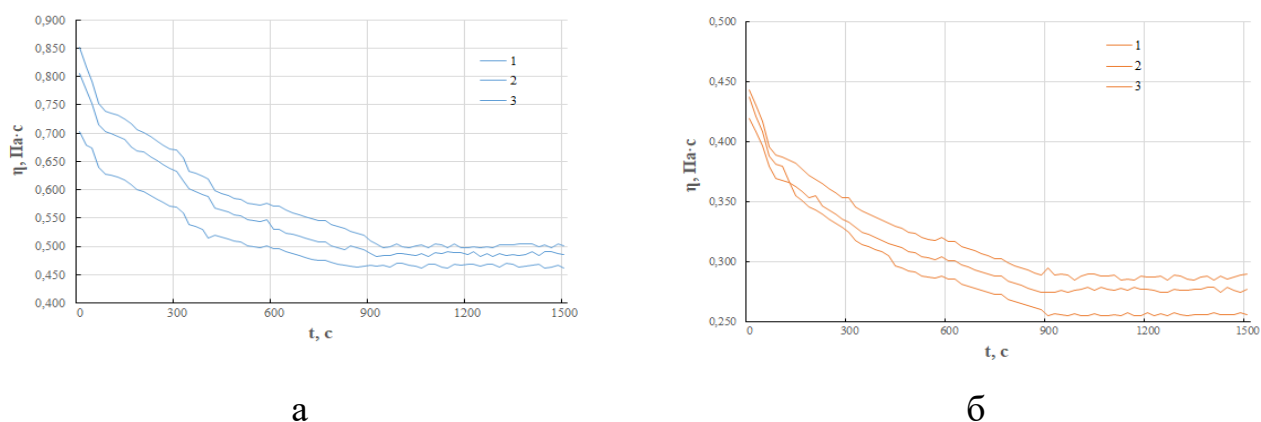
Степень помола, °ШР	Разрывная длина, км	Пористость, %	Процент гелирования, %	Растворимость образцов, %	Вязкость, Па·с	Водоудерживающая способность, %
Гидрогель из МКЦ биоповрежденной ели						
15	4,54	91,19	74,4	99,73	0,443* / 0,289	650
85	21,28	93,8	94,3	99,95	0,851* / 0,502	871
Гидрогель из МКЦ биоповрежденной осины						
15	4,15	90,01	70,6	99,70	0,419* / 0,275	627
85	20,02	93,2	94,1	99,93	0,805* / 0,487	823
Гидрогель из МКЦ одревесневшей части стебля (костры) технической конопли						
15	3,93	87,84	59,21	99,64	0,437* / 0,255	404
85	17,39	92,56	93,5	99,92	0,702* / 0,466	710
Примечание: * – начальная динамическая вязкость образцов гидрогелей МКЦ при температуре 20 °С						

помола 85 °ШР, без использования предварительной активации МКЦ в системе ДМАА/LiCl;

– разница в растворимости образцов МКЦ определяется структурной, морфологической организацией волокон исходной белой целлюлозы, их размером и степенью помола по шкале Шоппер-Риглера;

– степень помола белой целлюлозы прошедшей предгидролизный размол оказывает влияние на весовое соотношение МКЦ : ДМАА;

– результаты реологических исследований показали, что предварительная механическая активация волокнистой массы посредством предгидролизного размола волокнистой массы до 85 °ШР, повышает вязкость гидрогеля на 50% у образцов МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели и осины, у образцов из МКЦ костры технической конопли на 35 %. Как видно из рисунка 4.34 в течение приблизительно 900 с наблюдается экспоненциальное снижение вязкости, после чего темп изменения замедляется, и система выходит на постоянные значения.



динамическая вязкость образцов гидрогеля: а – степень помола исходного сырья 15 °ШР, б – степень помола исходного сырья 85 °ШР

гидрогель из раствора МКЦ: 1 – белой целлюлозы биоповрежденной ели,
2 – белой целлюлозы биоповрежденной осины,
3 – белой целлюлозы костры технической конопли

Рисунок 4.34 – Изменение динамической вязкости

гидрогеля во времени при постоянной скорости сдвига 300 с^{-1} (температура 50 °С)

Снижение вязкости в процессе синтеза гидрогеля обусловлено разрушением ассоциатов макромолекул под действием сдвиговых напряжений, что сопровождается гомогенизацией реакционной смеси;

– наиболее высокими физико-химическими показателями обладают образцы гидрогелей, полученные из МКЦ биоповрежденной ели и имеющие перед гидролизом степень помола 85 °ШР;

– для достижения полной растворимости беленой целлюлозы в системе ДМАА/LiCl необходимо снижение ее СП и содержания лигнина по сравнению с исходными техническими целлюлозами. Этим условиям соответствовали образцы целлюлозы, которые прошли кислотный гидролиз под действием соляной кислоты;

– гидрогель, полученный из МКЦ биоповрежденной ели, биоповрежденной осины и костры технической конопли может применяться в различных областях промышленности (целлюлозно-бумажной, химической, нефтедобывающей, сельскохозяйственной).

4.6.3 Физико-механические характеристики бумажных изделий

Одним из важнейших свойств бумаги является механическая прочность. Стандарт предусматривает конкретные требования к различным видам бумаги, определяемые потребительскими условиями использования продукции. Особенно повышенные требования механической прочности предъявляются к крафтовой бумаге. Для ее производства к основному составу может добавляться другое сырье, благодаря которому она приобретает различные свойства плотности, эластичности, прочности (мешочная, шпагатная, обёрточная бумага и упаковочным материалам (картон для потребительской тары; индивидуальная и групповая тара из гофрированного картона). Механические свойства бумаги определяют ее внешний вид, качество, предназначение и подразделяются на прочностные и деформационные. По мнению Ковернинского И. Н., Комарова В. И. и Третьякова С. И. деформационные свойства проявляются при воздействии на материал внешних сил и характеризуются временным или

постоянным изменением формы, или объема [313]. В ходе основных технологических операций полиграфии бумага подвергается существенному деформированию, например: растяжению, сжатию, изгибу. От того как ведет себя бумага при этих воздействиях, зависит нормальное (бесперебойное) течение технологических процессов печатания, последующая обработка печатной продукции и длительность ее эксплуатации. Воскобойников И. В., Кондратюк В. А., Никольский С. Н. установили, что качество бумажного полотна в процессе формования зависит не только от состава по волокну, но и спектра применяемых основных и вспомогательных химикатов, добавляемых в композицию бумаги [314].

По мнению Левшиной А. В., Бывшева А. В., прочность единичного волокна формируется за счет морфологических особенностей древесины, претерпевает значительные изменения в процессах делигнификации, отбелики, размола и влияет на его молекулярную и надмолекулярную структуру. В своей работе [315] они пишут, что прочность единичного волокна не изменяется в процессе размола до появления дефектов в слое S_2 , что происходит при достижении степени помола 60–70 °ШР подтверждая тем самым известную трактовку изменения значений разрывной длины в зависимости от степени помола, которая гласит «Разрывная длина быстро растет в первой стадии размола, достигает максимума при степени помола 60–70 °ШР, а затем начинает снижаться в результате появления дефектов в армирующих волокнах и снижения их прочности. Установлено, что в интервале до 60–70 °ШР разрывная длина увеличивается не только вследствие возрастания числа межволоконных связей, но и за счет увеличения прочности и числа армирующих волокон. На величину прочности связи волокна в листе оказывает влияние взаимодействия, возникающие в системе «армирующий компонент – наполнитель (короткие волокна с хорошо развитой внешней поверхностью)».

Для совершенствования технологии получения массовых видов бумаги и картона в работе были апробированы различные сочетания сырья и гидрогелей для отработки технологии получения бумажных отливок с применением гидрогелей МКЦ [316]. Результаты испытаний гидрогелей МКЦ при формовании

бумажных отливок, полученных из небеленой технической целлюлозы (биоповрежденной осины, биоповрежденной ели, костры технической конопли) после предгидролизного размола на ЦРА в сравнении с показателями ГОСТ 2228-81, ГОСТ 8273-75, ГОСТ 8828-89 приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Физико-механические характеристики бумажных отливок с добавлением гидрогелей МКЦ

Степень помола по шкале Шоппер-Риглера	Разрывная длина, км	Сопротивление	
		продавливанию, кПа	раздиранию, гс
Биоповрежденная ель			
15	2,9	155	25
50	9,6	334	68
50 ГГ*	11,2	407	89
Биоповрежденная осина			
15	1,6	121	10
50	7,2	287	52
50 ГГ*	8,1	329	70
костра технической конопли			
15	1,3	83	8
50	5,1	261	42
50 ГГ*	6,9	306	67
показатели ГОСТ			
М-70А	8,0	-	80
М-78В	7,5	-	70
А	5,0	-	-
Б	-	270	-
Б*	-	390	-
Г	-	200	-

Примечание: *ГГ - добавка гидрогеля МКЦ.

М-70А, М-78В - показатели ГОСТ 2228-81 Бумага мешочная.

А, Б - показатели ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная.

Б*, Г - показатели ГОСТ 8828-89 Бумага-основа для двухслойной водонепроницаемой упаковочной бумаги.

Внесение подготовленного гидрогеля в бумажную массу осуществляли непосредственно в неё перед отливом на листоотливном аппарате системы «PL6-C». Гидрогель дозировали с расчётом 5,0 мас. % от массы композиции по волокну. На рисунке 4.35 представлены снимки поперечного среза бумажных отливок без добавки гидрогеля и с добавлением гидрогеля МКЦ на примере бумажных отливок из костры технической конопли.

Графики зависимости влияния гидрогелей МКЦ на механические свойства бумажных отливок, полученные после размола на полупромышленной дисковой мельнице, ЦРА, безножевой установке типа «струя-преграда» представлены в приложении Д. Как видно добавление гидрогеля МКЦ в состав бумажной композиции способствует не только повышению физико-механических характеристик готовых отливок, но и оказывает дополнительное армирующее действие на готовые бумажные материалы.

Анализ экспериментальных данных показал, что:

1. Механические свойства бумажных отливок, полученные из целлюлозы биоповрежденной древесины ели и осины соответствуют показателям ГОСТ 11208-82 для изготовления мешочной бумаги, светонепроницаемой бумаги, бумаги для текстильных патронов и конусов, основы для клеевой ленты, для гладких слоев картона, картона коробочного, водостойкого, обивочного.



а



б

а – контрольный образец (без добавки гидрогеля);

б – образец формования бумажной отливки с гидрогелем МКЦ

Рисунок 4.35 – Поперечный срез бумажных отливок

2. Добавление гидрогеля МКЦ в волокнистую суспензию способствует увеличению содержания ОН-групп, способных к образованию дополнительных водородных связей целлюлозы, что приводит к улучшению формования бумажного полотна и повышению качества конечной продукции. В результате количественные значения механических свойств отливок при степени помола 50 °ШР у всех видов сырья увеличились в среднем на 10 % и соответствуют показателям:

– ГОСТ 8828-89 Двухслойная водонепроницаемая упаковочная бумага для упаковывания металлоизделий, инструментов, изделий электротехнической промышленности, кордной ткани, мебели, продукции ЦБП;

– ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная, изготовленная из сульфатной небеленой целлюлозы и сульфатной оберточной целлюлозы;

– ГОСТ 2228-81 Бумага мешочная для изготовления мешков разных марок.

3. Увеличение количественных значений физико-механических показателей подтверждает предположение о положительном влиянии гидрогелей МКЦ на удержание мелкого волокна при формовании бумажных отливок, распределения их внутри армирующей структуры из более крупных волокон, удержания частиц минерального наполнителя и за счет этого повышения поверхностной плотности отливок бумаги на 4 %.

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с результатами исследований Воскобойниковым И. В., Кондратюком В. А., Никольским С. Н., которыми доказано, что увеличение содержания гидрогелей более 10 мас. % не обеспечивает дальнейшего осветления оборотной воды, так как содержание взвешенных веществ сохраняется на прежнем уровне [314].

Полученные в диссертационной работе научные и практические результаты прошли промышленную апробацию, что подтверждено соответствующими актами внедрения (приложения Е, Ж), и могут быть рекомендованы к использованию в промышленности.

Выводы к четвертой главе

По результатам экспериментальных исследований процесса получения МКЦ из биоповрежденной древесины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли можно сделать следующие выводы:

1. Установлены условия процесса получения технической целлюлозы из биоповрежденной древесины (ели, осины): степень сульфидности варочного раствора 18 %, температура 170 °С, продолжительность варки при максимальной температуре 2 ч, выход (42±1) %; однолетних растений (костры технической конопли): степень сульфидности варочного раствора 18 %, температура 160 °С, продолжительность варки при максимальной температуре 2 ч, выход 37 %.

2. Выявлено, что не зависимо от концентрации соляной кислоты и степени помола по шкале Шоппер-Риглера МКЦ, полученная из целлюлозы биоповрежденной древесины (ели, осины) и костры технической конопли может применяться в химической и целлюлозно-бумажной отраслях. Количественные значения качественных показателей образцов МКЦ, полученной из:

– облагороженной целлюлозы из биоповрежденной ели при гидролизе соляной кислотой концентрацией 54,69 г/дм³, степени помола 30–85 °ШР (прошедшей предгидролизный размол на безножевой установке типа «струя-преграда») и с концентрацией соляной кислоты 91,15 г/дм³ характеризуют ее пригодность для пищевой и фармацевтической промышленности;

– облагороженной целлюлозы из биоповрежденной осины при гидролизе соляной кислотой концентрацией 91,15 г/дм³, степени помола 50–85 °ШР в пищевой и фармацевтической отрасли;

– облагороженной целлюлозы, выделенной из костры технической конопли при гидролизе соляной кислотой концентрацией 91,15 г/дм³, степени помола 30–85 °ШР, прошедшей предгидролизный размол на дисковой мельнице, в пищевой отрасли.

3. Сравнительный анализ предгидролизного размола волокнистой массы показал:

– рост степени помола по шкале Шоппер-Риглера наиболее интенсивно проходил у целлюлозы костры технической конопли при использовании дисковой мельницы. Продолжительность размолы волокнистой суспензии концентрации 1 % до степени помола 85 °ШР составила 15 мин. Тогда как время, затраченное на размол этого же вида сырья на ЦРА – 41 мин. Данный результат обуславливается конструктивными особенностями дисковой мельницы и ножевой размалывающей гарнитуры;

– при размолы волокнистой массы из биоповрежденной ели на ЦРА времени потребовалось в 1,5 раза больше, чем для размолы волокнистой массы осины и в 2 раза в сравнении с размолы волокнистой массы костры технической конопли. Различия в продолжительности размолы напрямую связаны с анатомическими и физико-механическими свойствами исходного сырья, определяющими сопротивляемость волокон деформации и разрушению в размалывающих аппаратах.

4. После размолы волокнистой массы в центробежном размалывающем аппарате до 85 °ШР количественные изменения морфологических параметров происходят наиболее интенсивнее у образцов из биоповрежденной осины: длина волокна снижается на 55 %, доля мелочи увеличивается на 4,8 %, и как следствие в 1,6 раза увеличивается внешняя удельная поверхность.

5. Методом математического планирования эксперимента дана оценка влияния способов предварительной подготовки и химической обработки исследуемых видов сырья, условий щелочной варки на выход, содержание в ней α-целлюлозы, лигнина, СП и индекс кристалличности.

6. В результате факторного анализа, проведенного для выявления корреляционных связей между исследуемыми выходными параметрами установлено, что образцы целлюлозы после предгидролизного размолы гидролизуются различным способом. Получены уравнения, описывающие влияние технологических параметров процесса гидролиза на качественные и количественные показатели МКЦ (степень полимеризации, степень кристалличности) с учетом степени помола. Выявлено, что с ростом степени

помола волокнистой массы по шкале Шоппер-Риглера расходы на проведение в дальнейшем кислотного гидролиза (концентрация кислоты, температура и продолжительность обработки) для получения МКЦ снижаются.

7. На основе анализа построенных математических моделей процесса гидролиза бленной целлюлозы спрогнозированы значения предельной СП и СК в любой момент времени процесса деструкции в зависимости от технологических условий его проведения. Получено наиболее эффективное условие проведения процесса гидролиза: концентрация HCl 54,69 г/дм³, продолжительность гидролитической деструкции 60 мин, температура 80 °С, степень помола 50 °ШР. Наибольшее снижение СП по сравнению с исходными образцами отмечается у образцов из биоповрежденной ели (в 14 раз), изначально, имеющих более высокую СП. При этом образцы исходных целлюлоз биоповрежденной ели содержали лигнин в большем количестве, чем однолетние. При химической обработке исследуемых образцов бленной целлюлозы от 15–85 °ШР наименьшее снижение СП наблюдалось у образцов из биоповрежденной осины 1,4–2,3 раза. Наибольшее снижение СП МКЦ происходит после предгидролизного размола волокнистой массы в безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда».

8. Исследование образцов МКЦ разного природного происхождения, полученных в одинаковых условиях гидролиза, показало, что основные физико-химические свойства у них находятся в большом диапазоне параметров:

– содержание компонентов МКЦ α-целлюлозы (72,20–99,80 мас. %), лигнина (0,05–8,80 мас. %), гемицеллюлозы в основном, уменьшается в зависимости от степени помола, вида размалывающего оборудования, природного происхождения;

– размеры частиц МКЦ находятся в пределах 1–310 мкм и зависят от длины волокон исходных целлюлоз при разной степени помола по шкале Шоппер-Риглера;

– величины СП исследованных образцов при одинаковых условиях проведения химической обработки близки и находятся в пределах 74–337;

– наибольшие предельные количественные значения водоудержания наблюдались у образцов МКЦ при степени помола 85 °ШР от 319–330 %;

– преимущественное снижение показателя сорбционной способности в зависимости от степени помола по шкале Шоппер-Риглера наблюдается у образца МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели, прошедшего предгидролизный размол на безножевой установке типа «струя-преграда»;

– величина насыпной плотности образцов после предгидролизного размола на ЦРА, независимо от вида МКЦ и степени её помола по шкале Шоппер-Риглера, в среднем на 15 % ниже по сравнению с показателями, полученными для тех же образцов после обработки на установке типа «струя-преграда» и полупромышленной дисковой мельнице;

– для всех изученных образцов МКЦ характерно значительное варьирование диапазона размеров частиц. Фракция с размерами частиц 100–310 мкм превалирует в образцах МКЦ, полученных из целлюлозы биоповрежденной ели и осины, а фракция с размерами частиц 100–500 мкм в образцах, полученных из костры технической конопли.

9. Показана возможность получения гидрогеля МКЦ из целлюлозы биоповрежденной древесины и костры технической конопли в системе ДМАА/LiCl:

– исходные образцы блененой целлюлозы после предгидролизного размола со степенью помола 15 °ШР в системе ДМАА/LiCl только набухают, со степенью помола 85 °ШР растворяются на 75 %;

– использование волокнистой суспензии, предварительно прошедшей предварительный гидроразмол перед процессом гидролиза, позволяет сократить расходы на проведение дальнейшей химической обработки при получении гидрогеля МКЦ (продолжительность растворения, температура процесса, весовое соотношение МКЦ : ДМАА). Например, весовое соотношение МКЦ : ДМАА для растворения образцов МКЦ при степени помола 15 °ШР составило 1 : 15, тогда как при 85 °ШР – 1 : 8. Время на растворение образцов МКЦ с 15–85 °ШР из целлюлозы биоповрежденной осины снизилось в 2,7 раза, биоповрежденной ели и

костры технической конопли в 1,2 раза. На наш взгляд, разница в растворимости МКЦ, определяется структурной, морфологической организацией волокон исходной целлюлозы, их размером и степенью помола по шкале Шоппер-Риглера;

– гидрогели МКЦ, полученные из целлюлозы биоповрежденной древесины и костры технической конопли обладают высокой и обратимой способностью к поглощению и высвобождению воды и других жидкостей, а также способностью к биологическому разложению, нетоксичностью;

10. Введение МКЦ в состав материалов оказывает положительное влияние на их прочностные характеристики:

– выявлено, что количественные значения механических прочностных свойств бумажных отливок при степени помола 50 °ШР с добавлением гидрогеля МКЦ у всех видов сырья увеличились в среднем на 10 % по сравнению с механическими характеристиками бумажных отливок без добавления гидрогеля МКЦ. Повышение механических показателей происходит за счет удержания гидрогелем МКЦ мелкого волокна при формовании бумажных отливок, распределения их внутри армирующей структуры из более крупных волокон, что в дальнейшем при отливе бумаги на сетке бумагоделательной машины будет способствовать более эффективному удержанию частиц минерального наполнителя (т.к. удельная поверхность мелочи намного превышает удельную поверхность самого волокна);

– в составе резиновой смеси, например, в количестве 30 мас. ч. повышает ее условную прочность при растяжении в 2 раза; относительное удлинение при разрыве в 1,5 раза; удельную работу разрушения на 230 %; равновесную степень набухания в 23 % растворе NaCl 5 раз; в воде на 2,5 раза.

11. Для развития промышленного способа получения МКЦ необходимо использовать более дешевые виды сырья, применять наиболее эффективные режимы предгидролизной подготовки волокнистой массы, обеспечить подбор гидролизующих реагентов и технологических условий проведения кислотного гидролиза целлюлозы.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАЗРАБОТОК

В настоящее время технологическое развитие целлюлозно-бумажной промышленности России и достижение ее технологического суверенитета основано на использовании в производстве наилучших доступных технологий, изложенных в книге «Справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 1-2022 «Целлюлозно-бумажное производство»» [317]. Приказом Росстандарта №3282 от 27 декабря 2022 г. Справочник ИТС 1-2022 введен в действие с 1 сентября 2023 г. В связи с этим в данной работе процессы варки и отбелики целлюлозы из древесного сырья осуществлялись по НДТ варки с кислородно-щелочной делигнификацией и отбелики ЕСФ.

Практика получения МКЦ из растительных полимеров показывает, что в промышленных масштабах процесс получения целевого продукта высокого качества заключается в использовании дорогих видов сырья (целлюлоза, полученная из деловой древесины или хлопка) и характеризуется высоким удельным расходом химических реагентов, что существенно повышает себестоимость продукции.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований подтвердили эффективность применения предгидролизного размола волокнистых материалов в водной среде при производстве МКЦ [318].

При оценке эффективности технологического процесса получения МКЦ из биоповрежденной древесины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли с предгидролизным размолотом волокнистой массы учитывались взаимосвязанные экологические и экономические аспекты. В связи с этим при расчете эколого-экономической эффективности получения МКЦ решались следующие задачи:

- а) оценка экологической эффективности включения предгидролизного размола в процесс получения микрокристаллической целлюлозы;
- б) экономическая оценка внедрения готового продукта в виде МКЦ.

Оценка с точки зрения экологической целесообразности применения новой технологии изготовления МКЦ осуществлялась путём сравнения показателей при переработке трёх видов сырья: деловой древесины ели и осины, биоповрежденной ели и осины, и отходов технической конопли (одревесневшей части стебля (костры)).

Общий экономический ущерб (ЭУ, руб./г.), наносимый окружающей среде от реализуемых производственных процессов определялся по формуле [279]

$$\text{ЭУ} = Y_{\text{атм}} + Y_{\text{в}} + Y_{\text{зем}} + Y_{\text{пп}}, \quad (5.1)$$

где $Y_{\text{выб}}$ – экономический ущерб по массе от всех видов выбросов, поступающих в природную среду от отдельного источника или предприятия в целом, руб./г.;

$Y_{\text{атм}}$ – экономический ущерб, причиняемый выбросом загрязнений в атмосферный воздух, руб./г.;

$Y_{\text{в}}$ – экономический ущерб, причиняемый сбросом загрязняющих примесей в водные источники, руб./г.;

$Y_{\text{зем}}$ – экономический ущерб от нарушения и загрязнения земельных ресурсов, руб./г.;

$Y_{\text{пп}}$ – экономический ущерб от побочных продуктов производства, руб./г.

Расчет платы за негативное воздействие на окружающую среду [319-322] по выбросам в воздух и сбросу загрязняющих веществ в атмосферу ($Y_{\text{атм}}$, руб./г.) определялся по формуле

$$Y_{\text{атм}} = C_{\text{п}} \cdot 1,32 \cdot V_{\text{выб}} \cdot K_{\text{тер}}, \quad (5.2)$$

где $C_{\text{п}}$ – ставка за вещество, руб./т;

$V_{\text{выб}}$ – масса выбросов вещества в пределах нормативов, руб./г.;

$K_{\text{тер}}$ – коэффициент территорий (если предприятие находится на особой территории).

Расчет платежей за сбросы вредных веществ [323] в водные объекты ($Y_{в}$, руб./г.) определялся по формуле:

$$Y_{в} = C_{п} \cdot 1,32 \cdot V_{выб} \cdot K_{тер}, \quad (5.3)$$

В таблице 5.1 приведены результаты расчетов экономического ущерба, причиняемого выбросами загрязнений в атмосферный воздух при проведении сульфатной варки исходного сырья [324].

Таблица 5.1 – Технологические показатели загрязняющих веществ в сбросах в водные объекты, соответствующие НДТ, при производстве 1000 т сульфатной блененной целлюлозы (повышающий коэффициент 1,32)

Технологический показатель	Среднегодовое значение	Ставка платы на 2025 г., руб./т	Сумма платежей, руб./год
1	2	3	4
Варка древесного сырья (деловая древесина) 300 мин			
Химическое потребление кислорода, кг/т	30,00	30000,00	900000,00
Биохимическое потребление кислорода, кг/т	1,20	366,93	440,32
Взвешенные вещества, кг/т	1,90	1475,57	2803,58
Общий азот, кг/т	0,40	1749,59	699,84
Общий фосфор, кг/т	0,04	165,35	6,61
Абсорбируемые галогенорганические соединения, кг/т	0,40	3100,0	1240,00
Итого:			905190,35
Варка древесного сырья (биоповрежденной древесины) 180 мин			
Химическое потребление кислорода, кг/т	21,00	30000,00	630000,00
Биохимическое потребление кислорода, кг/т	0,90	366,93	330,24

1	2	3	4
Взвешенные вещества, кг/т	1,56	1475,57	2301,89
Общий азот, кг/т	0,32	1749,59	559,87
Общий фосфор, кг/т	0,03	165,35	4,96
Абсорбируемые галогенорганические соединения, кг/т	0,32	3100,0	992,00
<i>Итого:</i>			634188,96
Варка одревесневшей части стебля (костры) технической конопли 135 мин			
Химическое потребление кислорода, кг/т	17,00	30000,00	510000,0
Биохимическое потребление кислорода, кг/т	0,72	366,93	264,19
Взвешенные вещества, кг/т	1,31	1475,57	1932,99
Общий азот, кг/т	0,22	1749,59	384,91
Общий фосфор, кг/т	0,02	165,35	3,31
Абсорбируемые галогенорганические соединения, кг/т	0,22	3100,0	682
<i>Итого:</i>			513267,4

Экологический ущерб, наносимый сбросом загрязняющих веществ от производства МКЦ в водные объекты, снизились при получении целлюлозы из биоповрежденной древесины в 1,3 раза меньше и в 1,8 раза из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли (в сравнении с деловой древесиной).

Величина сокращения расходов за выбросы вредных веществ в атмосферу (ΔA), тыс. руб., при получении МКЦ из биоповрежденной древесины / одревесневшей части стебля (костры) технической конопли рассчитывалась по формуле

$$\Delta A = A_d - A_b, \quad (5.4)$$

где A_d – платежи за выбросы вредных веществ в атмосферу при получении МКЦ из деловой древесины, тыс. руб.;

A_6 – платежи за выбросы вредных веществ в атмосферу при получении МКЦ из биоповрежденной древесины/костры технической конопли, тыс. руб.

$$\Delta A = 905190,35 - 634188,96 = 271,00 \text{ тыс. руб.}$$

$$\Delta A = 905190,35 - 513267,4 = 391,92 \text{ тыс. руб.}$$

и составила для биоповрежденной древесины 271,00 тыс.руб., одревесневшей части стебля (костры) технической конопли 391,92 тыс.руб.

Стоимость готовой продукции формируется из основных производственных затрат [325]. В таблицах 5.2, 5.3 приведен расчет материальных затрат на объем производства одной тонны МКЦ из древесины деловой древесины, биоповрежденной и отходов технической конопли (костры).

Таблица 5.2 – Расчет материальных затрат на производство 1 т МКЦ из еловой древесины

Наименование сырья	Расход	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	2	3	4
Затраты на производство 1 т МКЦ из деловой древесины ели			
Деловая древесина, пл.м ³ /т в.с.ц.	6,79	2 000,0	13580,0
Сульфатная варка			
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	332,00	4 530,00	1 503,96
Пар 1 пл. м ³ балансов, Гкал/пл. м ³	0,002	935,00	12,69
Электроэнергия на 1 пл. м ³ баланса, кВт·ч/пл. м ³	7,30	6,50	1 610,93
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,49	935,00	458,15
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	100,00	6,50	3 250,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00 руб./м ³	475,00

1	2	3	4
Кислородно-щелочная делигнификация			
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	21 000,00	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	12 000,00	228,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	30,00	36 464,00	1 093,92
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	935,00	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	12,00	6,50	66,00
Отбелка			
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	14,00	120 280,00	1 683,92
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	3,00	55 660,00	166,98
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	9,00	36 464,00	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	12 000,00	60,00
Серная кислота на регулирование pH на D ₀ , кг/т а.с.ц.	3,00	30 000,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	935,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	62,00	6,50	403,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00	475,00
Холодное облагораживание			
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670,00	36 464,00	24 430,88
Гидролиз целлюлозы			
Соляная кислота (HCl), кг	825,00	22 000,	18 150,00
Вода, м ³	25,00	19,00 руб./м ³	475,00
Электроэнергия, кВт	30,00	6,50	390,00
<i>Итого:</i>			69911,66
Затраты на производство 1 т МКЦ из биоповрежденной древесины ели			
<i>Биоповрежденная древесина, пл. м³/т в.с.ц.</i>	9,08	200,00	1 816,00
Сульфатная варка			
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	332,00	4 530,00	1 503,96
Пар 1 пл. м ³ балансов, Гкал/пл. м ³	0,002	935,00	16,98
Электроэнергия на 1 пл. м ³ баланса, кВт·ч/пл. м ³	7,30	6,50	1 077,12
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,49	935,00	458,15

1	2	3	4
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	50,00	6,50	1 625,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00 руб./м ³	475,00
Кислородно-щелочная делигнификация			
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	21 000,00	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	12 000,00	228,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	30,00	36 464,00	1 093,92
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	935,00	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	12,00	6,50	66,00
Отбелка			
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	14,00	120 280,00	1 683,92
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	3,00	55 660,00	166,98
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	9,00	36 464,00	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	12 000,00	60,00
Серная кислота на регулирование pH на D ₀ , кг/т а.с.ц.	3,00	30 000,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	935,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	62,00	6,50	403,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00	475,00
Холодное облагораживание			
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670,00	36 464,00	24 430,88
Размол волокнистых полуфабрикатов			
Свежая вода, м ³ /т	50,00	19,00	950,00
Электрическая энергия на размол, кВт·ч/т	5,00	6,50	320,50
Гидролиз целлюлозы			
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	630,00	22 000,	13 860,00
Свежая вода, м ³ /т	15,00	19,00	285,00
Электрическая энергия на гидролиз, кВт·ч/т	15,00	6,50	97,50
<i>Итого:</i>			52491,14

Таблица 5.3 – Расчет материальных затрат на производство 1 т МКЦ из осинової древесины

Наименование сырья	Расход	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	2	3	4
Затраты на производство 1 т МКЦ из деловой древесины осины			
<i>Деловая древесина</i> , пл.м ³ /т в.с.ц.	5,35	1 500,0	8 025,00
Сульфатная варка			
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	311,00	4 530,00	1 408,83
Пар 1 пл. м ³ балансов, Гкал/пл. м ³	0,002	935,00	10,01
Электроэнергия на 1 пл. м ³ баланса, кВт·ч/пл. м ³	5,30	6,50	921,54
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,49	935,00	458,15
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	100,00	6,50 руб./кВт·ч	3 250,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00	475,00
Кислородно-щелочная делигнификация			
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	21 000,00	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	12 000,00	228,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	23,00	36 464,00 руб./т	838,67
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	935,00	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	12,00	6,50	66,00
Отбелка			
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	8,50	120 280,00	1 022,38
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	5,00	55 660,00	278,30
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	9,00	36 464,00	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	12 000,00	60,00
Серная кислота на регулирование рН на Д ₀ , кг/т а.с.ц.	3,00	30 000,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	935,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	62,00	6,50	403,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00	475,00
Холодное облагораживание			
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670,00	36 464,00	24 430,88

Гидролиз целлюлозы			
Соляная кислота (HCl), кг	825,00	22 000,	18 150,00
Вода, м ³	25,00	19,00	475,00
Электроэнергия, кВт	30,00	6,50	390,00
<i>Итого:</i>			62763,99
Затраты на производство 1 т МКЦ из биоповрежденной древесины осины			
<i>Биоповрежденная древесина</i> , пл. м ³ /т в.с.ц.	7,09	180,00	1 276,20
Сульфатная варка			
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	311,00	4 530,00	1 408,83
Пар 1 пл. м ³ балансов, Гкал/пл. м ³	0,002	935,00	16,98
Электроэнергия на 1 пл. м ³ баланса, кВт·ч/пл. м ³	5,30	6,50	610,63
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,49	935,00	458,15
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	50,00	6,50	1 625,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00	475,00
Кислородно-щелочная делигнификация			
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	21 000,00	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	12 000,00	228,00
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	23,00	36 464,00	838,67
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	935,00	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	12,00	6,50	66,00
Отбелка			
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	8,50	120 280,00	1 022,38
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	5,00	55 660,00	278,30
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	9,00	36 464,00	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	12 000,00	60,00
Серная кислота на регулирование рН на Д ₀ , кг/т а.с.ц.	3,00	30 000,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	935,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	62,00	6,50	403,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	19,00	475,00
Холодное облагораживание			
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670,00	36 464,00	24 430,88
Размол волокнистых полуфабрикатов			

1	2	3	4
Свежая вода, м ³ /т	50,00	19,00	950,00
Электрическая энергия на размол, кВт·ч/т	50,00	6,50	320,50
Гидролиз целлюлозы			
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	630,00	22 000,	13 860,00
Свежая вода, м ³ /т	15,00	19,00	285,00
Электрическая энергия на гидролиз, кВт·ч/т	15,00	6,50	97,50
<i>Итого:</i>			50584,25

Таблица 5.4 – Расчет материальных затрат на производство МКЦ из одревесневшей части стебля (костры) технической конопли

Наименование сырья	15 °ШР, 100 °С, 120 мин, 91,15 г/дм ³	85 °ШР, 80 °С, 60 мин, 54,69 г/дм ³	Цена, руб.	Стоимость, руб. при 15 °ШР	Стоимость, руб. при 85 °ШР
1	2	3	4	5	6
Костра технической конопли, кг	2700	2850	1,5	4050	4275
Сульфатная варка					
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	311,00	311,00	4 530,00	1 408,83	1 408,83
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	0,49	0,49	935,00	458,15	458,15
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	100,00	50,00	6,50 ч	3 250,00	1 625,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	25,00	19,00	475,00	475,00
Кислородно-щелочная делигнификация					
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	1,70	1,70	21 000,00	35,70	35,70
Кислород, кг/т а.с.ц.	19,00	19,00	12 000,00	228,00	228,00

Продолжение таблицы 5.4

Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	23,00	23,00	36 464,00	838,67	838,67
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	0,81	0,81	935,00	757,35	757,35
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	12,00	12,00	6,50	66,00	66,00
Отбелка					
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	8,50	8,50	120280,00	1 022,38	1 022,38
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	5,00	5,00	55 660,00	278,30	278,30
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	9,00	9,00	36 464,00	328,18	328,18
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	5,00	5,00	12 000,00	60,00	60,00
Серная кислота на регулирование pH на Д ₀ , кг/т а.с.ц.	3,00	3,00	30 000,00	90,00	90,00
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	0,20	0,20	935,00	187,00	187,00
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	62,00	62,00	6,50 ч	403,00	403,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	25,00	19,00	475,00	475,00
Холодное облагораживание					
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	670,00	670,00	36 464,00	24 430,88	24 430,88
Размол волокнистых полуфабрикатов					
Свежая вода, м ³ /т	-	50,00	19,00	-	950,00
Электрическая энергия на размол, кВт·ч/т	-	30,00	6,50	-	195,00

1	2	3	4	5	6
Гидролиз целлюлозы					
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	825,00	630,00	22 000,	18 150,00	13 860,00
Свежая вода, м ³ /т	25,00	15,00	19,00	475,00	285,00
Электрическая энергия на гидролиз, кВт·ч/т	30,00	15,00	6,50	390,00	97,50
<i>Итого:</i>				57857,44	52829,94

В таблице 5.5 приведены результаты сравнительного анализа экономии затрат на производство 1000 т МКЦ при использовании альтернативных деловой древесине видов сырья (без учета издержек на стадии технологического производства предыдущие варочному процессу). Результаты сопоставлены для различных видов исходного сырья:

- 1) деловая древесина ели - повреждённая еловая древесина (85 °ШР);
- 2) деловая древесина осины - повреждённая осиновая древесина (85 °ШР);
- 3) деловая древесина осины - костра технической конопли (без предгидролизного размола);
- 4) деловая древесина осины - костра технической конопли (85 °ШР).

Величина экономии расходов на электроэнергию ($\Delta Э$, тыс. руб.) рассчитывалась по формуле

$$\Delta Э = Э_d - Э_б, \quad (5.5)$$

где $Э_d$ – стоимость электроэнергии, затрачиваемой на получение МКЦ из деловой древесины, тыс. руб.;

$Э_б$ – стоимость электроэнергии, затрачиваемой на получение МКЦ из биоповрежденной древесины/костры технической конопли, тыс. руб.

Величина экономии материальных затрат (ΔM , тыс. руб.) рассчитывалась по формуле

$$\Delta M = M_d - M_6, \quad (5.6)$$

где M_d – материальные затраты на получение МКЦ из деловой древесины, тыс. руб.;

M_6 – материальные затраты на получение МКЦ из биоповрежденной древесины/отходов технической конопли (костры), тыс. руб.

Величина экономии затрат на воду (ΔB , тыс. руб.) рассчитывалась по формуле

$$\Delta B = B_d - B_6, \quad (5.7)$$

где B_d – затраты на воду при получении МКЦ из деловой древесины, тыс. руб.;

B_6 – затраты на воду при получении МКЦ из биоповрежденной древесины/отходов технической конопли (костры), тыс. руб.

Общая экономия затрат на производство МКЦ (ΔZ , тыс. руб.) из биоповрежденной древесины/отходов технической конопли (костры) рассчитывалась по формуле

$$\Delta Z = \Delta \mathcal{E} + \Delta M + \Delta B. \quad (5.8)$$

Как видно из таблиц 5.2–5.5, себестоимость конечного продукта МКЦ (из древесины, имеющей биологические повреждения и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли), полученного с предгидролизным размолом ниже в среднем 1,2 раза товарной МКЦ, полученной из сульфатной целлюлозы продукции ОАО «Группа «Илим» г. Братск.

Таблица 5.5 – Результаты сравнительного анализа экономии затрат на производство 1000 т МКЦ

Наименование сырья	ΔЭ, тыс.руб.	ΔМ, тыс.руб.	ΔВ, тыс.руб.	ΔЗ, тыс.руб.
Биоповрежденная еловая древесина, 85 °ШР	2126,52	15 654,00	- 760,0	17020,52
Биоповрежденная осиновая древесина, 85 °ШР	1434,45	11 210,55	- 760,0	11885,00
Одревесневшая часть стебля (костра) технической конопли, 15 °ШР	931,55	3735,00	0	4666,55
Одревесневшая часть стебля (костра) технической конопли, 85 °ШР	2654,05	7800,00	- 760	9694,05

Высокая эффективность процесса подтверждается увеличением рентабельности с одновременным снижением оптовой цены продукта, что позволяет достичь экономического эффекта при получении МКЦ с предгидролизным размолотом из еловой биоповрежденной древесины 17020,52 тыс. руб., осиновой биоповрежденной древесины 11885,00 тыс. руб., одревесневшей части стебля (костры) технической конопли 9694,05 тыс. руб. на 1000 т готовой продукции. Экономический эффект обусловлен снижением материальных затрат, температуры и продолжительности процесса гидролиза.

Выводы к пятой главе

По результатам расчета эколого-экономической эффективности производства МКЦ из биоповрежденной древесины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли можно сделать следующие выводы:

1. Использование предгидролизного размолота в технологическом процессе производства МКЦ обеспечивает снижение вредного воздействия на экологию, на 20 %, за счет уменьшения концентрации сульфидов в варочном растворе на 30 %.

2. Производство МКЦ с предгидролизным размолом снижает себестоимость конечного продукта при использовании в качестве сырья биоповрежденной древесины и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли в среднем на (20 ± 3) %.

3. Внедрение предгидролизного размола открывает новые возможности для расширения сырьевой базы, снижения производственных затрат, повышения конкурентоспособности продукции, развития инновационных технологий в ЦБП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках поставленной цели и сформулированных задач по результатам исследований в диссертационной работе получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Доказана целесообразность использования в качестве сырья для производства МКЦ древесины, имеющей биологические повреждения и одревесневшей части стебля (костры) технической конопли.

2. В работе теоретически и экспериментально обоснована эффективность применения предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде (с применением ножевых и безножевых размалывающих машин) при получении МКЦ, позволяющего сократить себестоимость конечного продукта в 1,2 раза.

3. Анализ кинетических характеристик процесса гидролиза показал взаимосвязь между константами скорости реакции первого порядка и степенью помола волокнистой массы исходного материала. Выявлено, что с ростом степени помола повышается реакционная способность целлюлозы, благодаря увеличению количества реакционных центров, и снижается эффективная энергия активации, необходимая для инициирования гидролиза. Классические представления о механизме кислотного гидролиза, который осуществляется через образование промежуточного карбокатиона в структурных элементах целлюлозы, подтверждены нашими экспериментальными данными.

4. Разработаны математические модели процесса получения МКЦ для ЦБП, позволившие количественно оценить влияние технологических параметров размалывающего оборудования и процесса гидролиза на качество готовой продукции. Установлено, что степень помола волокнистой массы оказывает наиболее существенное влияние на степень полимеризации и индекс кристалличности по сравнению с такими параметрами, как концентрация соляной кислоты, температура и продолжительность гидролиза. Варьирование степенью помола в диапазоне 30–85 °ШР и концентрацией соляной кислоты

54,69–91,15 г/дм³ обеспечило получение МКЦ из целлюлозы биоповреждённой ели и осины, отвечающей требованиям пищевой и фармацевтической промышленности, костры технической конопли – косметической и химической отраслей.

5. Определен оптимальный технологический режим получения МКЦ с предгидролизным размолем целлюлозы в водной среде на дисковой мельнице: концентрация соляной кислоты 54,69 г/дм³; температура процесса 80 °С; продолжительность гидролиза 60 мин; степень помола беленой целлюлозы 50 °ШР, применение которого позволяет получать МКЦ с заданными физико-химическими характеристиками (СП 160–216, СК 64–74) и снизить себестоимость конечного продукта на 20 %.

6. Предложена технология производства гидрогелей природного происхождения, в которой растворение МКЦ в системе ДМАА/LiCl осуществляется без предварительной активации МКЦ.

7. Получены композитные материалы на основе: вулканизируемых резиновых смесей с разной массовой долей МКЦ в качестве наполнителя и бумажных отливок с добавлением гидрогеля МКЦ. При введении МКЦ со степенью помола 50 °ШР количественные значения механических свойств отливок увеличились в среднем на 10 %; физико-механические характеристики вулканизируемой резиновой смеси в среднем на 25 % выше, чем у образцов, полученных смешением с МКЦ из волокнистой массы без предгидролизного размола со степенью помола 15 °ШР.

8. Применение технологии получения МКЦ с включением предгидролизного размола волокнистой массы в водной среде в ЦБП позволит получить экономический эффект при использовании альтернативных деловой древесине источников сырья: еловой биоповрежденной древесины 17021,0 тыс. руб., осиновой биоповрежденной древесины 11885,0 тыс. руб., одревесневшей части стебля (костры) технической конопли 9694,0 тыс. руб. на 1000 т готовой продукции. Экономический эффект обусловлен снижением материальных затрат, температуры и продолжительности процесса гидролиза.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- а.с.с. – абсолютно сухое состояние;
- а.с.ц. - абсолютно сухая целлюлоза;
- ГАК – гидродинамический генератор акустических колебаний,
- ГГ – гидрогель;
- ДМАА/ LiCl – диметилацетамид литий хлористый;
- КЩД – кислородно-щелочная делигнификация;
- ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал;
- ЛЦП – лигноцеллюлозный порошок;
- МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза;
- МФЦ – микрофибриллярная целлюлоза;
- НКЦ – нанокристаллическая целлюлоза;
- НП – насыпная плотность;
- НУК – надуксусная кислота;
- НФЦ – нанофибриллярная целлюлоза;
- ПСП – предельная степень полимеризации;
- ПЦМ – порошковые целлюлозные материалы;
- РСВ – равновесное содержания воды;
- СК – степень кристалличности;
- СП – степень полимеризации;
- СРК – содорегенерационный котёл;
- ТУ – нормативно-технический документ;
- УРЭ – удельная электроэнергия;
- х.ч. – химически чистый;
- ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность;
- ЦРА – центробежный размалывающий аппарат;
- ч.д.а. – чистый для анализа (реактив);
- ЩОП – окислительное щелочение в присутствии пероксида водорода и кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Агентство маркетинговых исследований DISCOVERY RESEARCH GROUP.
https://drgroup.ru/components/com_jshopping/files/demo_products/Otchet_DEMO_Analiz_rynka_mikrokristallicheskoj_tsellyulozy_v_Rossii-22.pdf.
2. Global microcrystalline cellulose market. Category: chemicals & materials published date : may 2022 ID: CVC-00111-CH. Format: PDFPages: 316
<https://www.chemviewconsulting.com/reports/microcrystalline-cellulose-market/>
3. Анализ мирового рынка целлюлозы в 2020-2024 гг, прогноз на 2025-2029 гг. <https://businessstat.ru/catalog/id9113>.
4. ГОСТ 32770-14. Добавки пищевые. Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения. ГНУ ВНИИПАКК Россельхозакадемии, 2015. <https://b2b-postavki.ru/proizvoditel/cellyuloza-mikrokristallicheskayarussia.html?ysclid=lqxqtenect830366970>.
5. Безбородов, В. С. Нанокристаллическая целлюлоза в современном материаловедении / В.С. Безбородов. – Текст : непосредственный // Труды БГТУ, 2020 серия 2, № 2, С.119 – 125.
6. Патент № 2855483 С1 Российская Федерация, МПК А21D 8/02, А21D 2/36. Способ приготовления теста для кексов : № 2025110823 : заявл. 25.04.2025 : опубл. 02.02.2026 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.
7. Патент № 2828592 С1 Российская Федерация, МПК С08L 1/00, С08К 3/06, С08К 3/10. Вулканизируемая резиновая смесь : № 2024114780 : заявл. 30.05.2024 : опубл. 14.10.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.
8. Болтовский, В.С. Способы получение микрокристаллической целлюлозы (Обзор). / В.С. Болтовский. – Текст : непосредственный // Труды

БГТУ, серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241), С.40 – 50.

9. Кряжев, А. М. Проблемы производства микрокристаллической целлюлозы, продуктов химической переработки биомассы дерева в РФ и пути их решения / А. М. Кряжев. – Текст : непосредственный // III Международный форум «Арктика – Регионы». – Архангельск, 2025.

10. Каримов, Э. Х. Модифицирование наполнителей для полимерных материалов / Э. Х. Каримов, О. Х. Каримов, Р. Р. Даминов [и др.]. – Текст : непосредственный // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. 2016. – № 5. – С. 140 – 151.

11. Иванов, В. М. Практикум по растениеводству / В. М. Иванов, Г. А. Медведев, Е. В. Мищенко, Д. Е. Михальков. – Текст : непосредственный // Волгоград : Волгоградский ГАУ, 2022. – 388 с.

12. Дорофеев, В. Ф. Анатомическое строение стебля некоторых видов пшеницы и его связь с полеганием / В. Ф. Дорофеев. – Текст : непосредственный // Ботанический журнал. 1962. – № 3. – С. 374 – 380.

13. Тюрин, Е. Т. Проведение испытаний экспериментальных образцов нанофибрилярной целлюлозы в производстве легкомелованной бумаги / Е. Т. Тюрин, А. А. Зуйков, А. И. Бондарев [и др.]. – Текст : непосредственный // Лесной вестник / Forestry Bulletin. 2021. – Т. 25, № 2. – С. 90 – 98.

14. Ten, E. Functionalized Polymers from Lignocellulosic Biomass: State of the Art / E. Ten, W. Vermerris. – Text : direct // Polymers. 2013. – Vol. 5, No. 2. – P. 600 – 642.

15. Xue, L. G. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review / L. G. Xue, L. Tabil, S. Panigrahi. – Electronic text. // Journal of Polymers and the Environment. – 2007. – Vol. 15. – P. 25 – 33. – DOI: 10.1007/s10924-006-0042-3.

16. Cherubini, F. The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals / F. Cherubini. – Electronic text. // Energy

Conversion and Management. 2010. – Vol. 51. – P. 1412 – 1421. – DOI: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.

17. Tang, C. Pickering Emulsions Stabilized by Hydrophobically Modified Nanocellulose Containing Various Structural Characteristics / C. Tang, Y. Chen, J. Luo [et al.]. – Electronic text. // Cellulose. 2019. – Vol. 26. – P. 7753 – 7767. – DOI: 10.1007/s10570-019-02648-x.

18. Zugenmaier, P. Contribution to the Historical Development of Macromolecular Chemistry – Exemplified on Cellulose / P. Zugenmaier. – Text : direct. // Cellulose Chemistry and Technology. 2009. – Vol. 43, No. 9–10. – P. 351 – 378.

19. Dolmetsch, H. Fractionation of Esterified Cellulose / H. Dolmetsch. – Electronic text. // Kolloid-Zeitschrift (Koll. Z.). 1961. – Vol. 176. – P. 138 – 139.

20. Tonnesen, B. Chain Folding – a Possibility to Be Considered in Connection with the Cellulose Molecule / B. Tonnesen, O. Ellefsen. – Text : direct. // Norsk Skogindustri (Norsk Skogind.). 1960. – Vol. 14, No. 7. – P. 266–269.

21. Manley, R. The Molecular Morphology of Native Cellulose / R. Manley. – Text : direct. // Trends in Polymer Science (Trend). 1965. – Vol. 5. – P. 4 – 7.

22. Mühlethaler, R. Fine Structure of Natural Polysaccharide Systems / R. Mühlethaler. – Text : direct. // Journal of Polymer Science (J. Polym. Sci.). – 1969. – Vol. 28. – P. 305 – 316.

23. Каргин, В. А. Структура целлюлозы и её место среди других полимеров / В. А. Каргин. – Текст непосредственный. // Высокомолекулярные соединения (ВМС). 1960. – Т. 2, № 3. – С. 466–468.

24. Hearle, I. Fine Structure of Fibers and Crystalline Polymers; Fringed Fibril Structure / I. Hearle. – Text : direct. // Journal of Applied Polymer Science (J. Appl. Polym. Sci.). – 1963. – Vol. 7. – P. 1175 – 1192.

25. Habibi, Y. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications / Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas. – Text : direct. // Chemical Reviews (Chem. Rev.). 2010. – Vol. 110. – P. 3479 – 3500.

26. Ioelovich, M. Formation of Nanostructure of Microcrystalline Cellulose / M. Ioelovich, A. Leykin. – Text : direct. // Cellulose Chemistry and Technology (Cellulose Chem. Technol.). 2006. – Vol. 40. – P. 313 – 317.
27. Pokalwar, S. U. Production of Cellulose by Gluconacetobacter Sp. / S. U. Pokalwar, M. K. Mishra, A. V. Manwar. – Text : direct. // Recent Research in Science and Technology. 2010. – Vol. 2, No. 7. – P. 14 – 19.
28. Болотова, К. С. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы / К. С. Болотова, Д. Г. Чухчин, Л. В. Майер, А. А. Гурьянова. – Текст непосредственный. // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал (Лесн. журн.). 2016. – № 6. – С. 153 – 165. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.153.
29. Прусский, А. И. Структурные особенности целлюлоз различного происхождения: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния / А. И. Прусский. – Текст непосредственный. – Петрозаводск, 2019. – 136 с.
30. Ioelovich, M. Models of Supramolecular Structure and Properties of Cellulose / M. Ioelovich. – Electronic text. // Polymer Science Series A. 2016. – Vol. 58, No. 6. – P. 925–943. – DOI: 10.1134/S0965545X16060109.
31. Ilyas, R. A. Characterization of Sugar Palm Nanocellulose and Its Potential for Reinforcement with a Starch-Based Composite / R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak, E. S. Zainudin, M. S. N. Atikah. – electronic text. // Sugar Palm Biofibers, Biopolymers, and Biocomposites. – 1st ed. – Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2018. – P. 189 – 220. – DOI: 10.1201/9780429443923-10.
32. Aravamudhan, A. Natural Polymers: Polysaccharides and Their Derivatives for Biomedical Applications / A. Aravamudhan, D. M. Ramos, A. Nada, S. Kumbar. – Electronic text. // Natural polymers: Polysaccharides and their derivatives for biomedical applications 2014. – P. 67 – 89. – DOI: 10.1016/B978-0-12-396983-5.00004-1.
33. Ilyas, R. A. Effect of Delignification on the Physical, Thermal, Chemical, and Structural Properties of Sugar Palm Fibre / R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak,

E. S. Zainudin. – Electronic text. // BioResources. 2017. – Vol. 12. – P. 8734 – 8754. – DOI: 10.15376/biores.12.4.8734-8754.

34. Ilyas, R. A. Isolation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Sugar Palm Fibres (*Arenga pinnata*) / R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak // Carbohydrate Polymers. 2018. – Vol. 181. – P. 1038 – 1051. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.045.

35. Barud, H. A Multipurpose Natural and Renewable Polymer in Medical Applications: Bacterial Cellulose / H. Barud, R. Silva, H. Barud [et al.]. – Electronic text. // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 153. – P. 406 – 420. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.07.059.

36. Courtenay, J. Surface Modified Cellulose Scaffolds for Tissue Engineering / J. Courtenay, M. Johns, F. Galembeck [et al.]. – Text : direct. // Cellulose. – 2016. – Vol. 24, No. 1. – P. 253 – 267.

37. Trache, D. Cellulose Fibers and Nanocrystals: Preparation, Characterization and Surface Modification / D. Trache, A. F. Tarchoun, M. Derradji [et al.]. – Text : direct. // Functionalized Nanomaterials I: Fabrication / eds. V. Kumar, P. Guleria, N. Dasgupta, S. Ranjan. – Taylor & Francis, 2020.

38. Hermawan, D. Development of Seaweed-Based Bamboo Microcrystalline Cellulose Films Intended for Sustainable Food Packaging Applications / D. Hermawan, T. K. Lai, S. J. Jafarzadeh [et al.]. – Electronic text. // BioResources. 2019. – Vol. 14, Iss. 2. – P. 3389 – 3410. – DOI: 10.15376/biores.14.2.3389-3410.

39. Топтунов, Е. А. Поверхностная обработка картона суспензиями наноцеллюлозы растительного и бактериального происхождения / Е. А. Топтунов, Ю. В. Севастьянова, К. С. Вашукова. – Текст электронный. // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал (Лесн. журн.). 2023. – № 3. – С. 162 – 172. – DOI: 10.37482/0536-1036-2023-3-162-172.

40. Аутлов, С. А. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (Обзор) / С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова, Е. Ю. Кушнир. – Текст электронный. // Химия растительного сырья. 2013. – № 3. – С. 33 – 41. – DOI: 10.14258/jcprm.1303033.

41. Боровкова, В. С. Методы выделения древесных гемицеллюлоз (обзор) / В. С. Боровкова, Ю. Н. Маляр. – Текст электронный. // Химия растительного сырья. 2024. – № 4. – С. 46 – 63. – DOI: 10.14258/jcprm.20240415090.
42. Kaczmar, J. W. The Chemically Treated Hemp Fibres to Reinforce Polymers / J. W. Kaczmar, J. Pach, C. Burgstaller. Text : direct. // Polimery. 2011. – Vol. 56. – P. 11 – 12.
43. Патент № 2740098 С1 Российская Федерация, МПК С08В 37/14 С13К 1/02. Способ гидролиза гемицеллюлоз растительного сырья для получения ксилозных растворов: №2020122361 заявл. 30.06.2020 : опубл.11.01.2021 / А.И. Сизов, А.В. Бахтиярова ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» – Текст : непосредственный.
44. Zhang, Y. Influence of Hemicellulose Extraction on Water Uptake Behavior of Wood Strands / Y. Zhang, O. Hosseinaei, S. Wang, Z. Zhou. – Text : direct // Wood and Fiber Science (Wood Fiber Sci.). 2011. – Vol. 43. – P. 244 – 250.
45. Hosseinaei, O. Effect of Hemicellulose Extraction on Physical and Mechanical Properties and Mold Susceptibility of Flakeboard / O. Hosseinaei, S. Wang, T. G. Rials [et al.] – Text : direct // Forest Products Journal (For. Prod. J.). 2011. – Vol. 61. – P. 31 – 37.
46. Reddy, K. O. Structural Characterization and Tensile Properties of Borassus Fruit Fibers / K. O. Reddy, B. R. Guduri, A. V. Rajulu. – Text : direct // Journal of Applied Polymer Science (J. Appl. Polym. Sci.). 2009. – Vol. 114. – P. 603 – 611.
47. Li, M. Xylitol Production by *Candida tropicalis* from Corn Cob Hemicellulose Hydrolysate in a Two-Stage Fed-Batch Fermentation Process / M. Li, X. Meng, E. Diao, F. Du. – Text : direct // Journal of Chemical Technology and Biotechnology (J. Chem. Technol. Biotechnol.). 2012. – Vol. 87. – P. 387 – 392.
48. Stepan, A. M. Arabinose Content of Arabinoxylans Contributes to Flexibility of Acetylated Arabinoxylan Films / A. M. Stepan, A. Höije, H. A. Schols [et

al.]. – Text : direct // Journal of Applied Polymer Science (J. Appl. Polym. Sci.). 2012. – Vol. 125. – P. 2348 – 2355.

49. Peng, X.-W. Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Macroporous Xylan-Rich Hemicelluloses-Based Hydrogel / X.-W. Peng, L.-X. Zhong, J.-L. Ren, R.-C. Sun. – Text : direct // Journal of Agricultural and Food Chemistry (J. Agric. Food Chem.). 2012. – Vol. 60. – P. 3909 – 3916.

50. Каримов, О. Х. Развитие химии и технологии биополимера лигнина / О. Х. Каримов, Г. А. Тептерева, И. А. Четвертнева, Э. М. Мовсумзаде. – Текст : электронный // Промышленное производство и использование эластомеров. 2020. – № 1. – С. 25 – 39. – DOI: 10.24411/2071-8268-2020-10105.

51. Szczesniak, L. Glass Transition Temperature and Thermal Decomposition of Cellulose Powder / L. Szczesniak, A. Rachocki, J. Tritt-Goc. – Text : direct // Cellulose. 2008. – Vol. 15. – P. 445 – 451.

52. Пожаркова, С.А. Влияние условий варки на свойства целлюлозы / С.А. Пожаркова, Л.В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения: сб. XXVIII Междунар. науч. практ. конф., посвященной 100-летию со Дня рождения генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2024. – С. 904 – 906.

53. Kang, S. Solid Fuel Production by Hydrothermal Carbonization of Black Liquor / S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang. – Text : direct // Bioresource Technology (Bioresour. Technol.). 2012. – Vol. 110. – P. 715 – 718.

54. Yu, G. Preparation of Concrete Superplasticizer by Oxidation Sulfomethylation of Sodium Lignosulfonate / G. Yu, B. Li, H. Wang [et al.]. – Text : direct // BioResources. 2013. – Vol. 8. – P. 1055 – 1063.

55. Исследование физико-механических характеристик готовых отливок из биоповрежденной древесины хвойных пород / Ю.Д. Алашкевич, Л.В. Юртаева, Е.В. Каплёв [и др.]. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения: сб. XXX Всерос. науч. практ. конф. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2024. С. 164 – 167.

56. Колосова, Е. Р. Факторы, влияющие на механическую прочность бумаги / Е. Р. Колосова, Д. Ю. Васильева, Л. В. Юртаева – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXVI Международной научно-практической конференции, посвящённой памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2022. – С. 823 – 825.
57. Mittal, M. Studies on Lignin-Based Adhesives for Plywood Panels / M. Mittal, S. Sharma – Text : direct // Polymer International (Polym. Int.). 2007. – Vol. 29. – P. 7 – 8.
58. Nadji, H. Value-Added Derivatives of Soda Lignin Alfa Grass (*Stipa tenacissima*). II. Uses as Lubricants in Plastic Processing / H. Nadji, D. Rodrigue, A. Benaboura [et al.]. – Text : direct // Journal of Applied Polymer Science (J. Appl. Polym. Sci.). 2009. – Vol. 114. – P. 3003 – 3007.
59. Иоелович, М. Я. Оптимизация процесса получения нанокристаллической целлюлозы и композитов на её основе / М. Я. Иоелович. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. 2021. – № 1. – С. 55–61.
60. Кряжев, А. М. Механохимическое воздействие на техническую целлюлозу для интенсификации технологических процессов / А. М. Кряжев. – Текст : непосредственный // Лесной журнал. 2004. – № 1. – С. 91 – 99.
61. Юртаева, Л.В. Получение микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений с предгидролизным размолом волокнистой массы / Л. В. Юртаева. – Текст электронный // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2025. Т. 29. № 2. С. 120 – 134. – DOI: 10.18698/2542-1468-2025-2-120-134.
62. Ивлева, А. Р. Влияние лигнина и гемицеллюлозы на адсорбционные свойства растительных волокон / А. Р. Ивлева, А. В. Канарский, Я. В. Казаков, Ю. В. Севастьянова. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. 2015. – Т. 18, № 17. – С. 123 – 125.
63. Bio-damaged wood for MCC / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov [et al.]. – Electronic text // BioResources, 2023, Vol.18(4), p.8284 – 8295. – electronic text. – DOI: 10.15376/biores.18.4.8284-8295.

64. Болтовский, В. С. Применение метода автогидролиза-взрыва при переработке растительной биомассы / В. С. Болтовский. – Текст : непосредственный // Труды БГТУ. Серия 2. 2021. – № 1. – С. 40 – 50.

65. Ахметшин, И. Р. Получение микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук / И. Р. Ахметшин; Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ). – Казань, 2018. – 16 с. – Текст : непосредственный.

66. Александров, А. А. Сравнительный анализ способов получения целлюлозы из конопляного волокна и оценка её качества / А. А. Александров, З. Т. Валишина, К. С. Момзякова [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник Технологического университета. 2021. – Т. 24, № 8. – С. 42 – 45.

67. Васильева, Д. Ю. Влияние ножевого способа размола волокнистой массы на процесс получения готовой продукции / Д. Ю. Васильева, Д. Е. Зырянов, Н. С. Решетова, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП. – Санкт-Петербург, 2020. – С. 16–20.

68. Васильева, Д. Ю. Влияние способа размола на фибрилляцию волокнистой массы / Д. Ю. Васильева, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые учёные в решении актуальных проблем науки : материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2019. – С. 137 – 139.

69. Атаханов, А. А. Получение, структура, свойства и технология производства хлопковой микрокристаллической и наноцеллюлозы: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. А. Атаханов. – Ташкент, 2016. – 32 с. – Текст : непосредственный.

70. Александров, А. А. Получение микрокристаллической целлюлозы из тресты технической конопли / А. А. Александров, К. С. Момзякова, Т. Р.

Дебердеев [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. – Вып. 249. – С. 297 – 309. – DOI: 10.21266/2079-4304.2024.249.297-309.

71. Щербакова, Т. П. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики / Т. П. Щербакова, Н. Е. Котельникова, Ю. В. Быховцева. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. 2011. – № 3. – С. 33 – 42.

72. Кузнецов, Б. Н. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины : пат. RU 2395636, МПК D21B 1/36, D21C 1/04, C08B 1/00, C08B 15/02 / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, О. В. Яценкова, Е. Ф. Ибрагимов ; № 2009126875 ; заявл. 13.07.2009 ; опубл. 27.07.2010.

73. Момзякова, К. С. Получение, структура, свойства микрокристаллической и наноцеллюлозы из хлопка / К. С. Момзякова, Т. Р. Дебердеев, З. Т. Валишина [и др.]. – Текст : непосредственный // Химическая промышленность. 2019. – № 6. – С. 22 – 26.

74. Патент № 2155192 С1 Российская Федерация, МПК C08B 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / А. В. Тихомиров, Р. А. Буланов ; заявитель ОАО Нижегородский завод «Октябрь». – № 99116394 ; заявл. 04.08.1999 ; опубл. 27.08.2000. – Текст : непосредственный.

75. Li, Y. Z. Method for Preparing Microcrystalline Cellulose : pat. CN 103726378, IPC C08B 15/02 / Y. Z. Li, L. Y. Cheng ; № CN201310729640 ; publ. date 29.04.2015. - Text : direct.

76. Патент № 2853961 С1 Российская Федерация, МПК D21C 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: № 2025129132 : заявл. 23.10.2025 : опубл. 26.12.2025 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

77. Chauhan H., Foresti M. L., Vázquez A. Nanocellulose patents trends: A comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose // *Recent. Pat. Nanotechnol.* 2013. № 7. P. 56–80.

78. Васильева, Д. Ю. Влияние вида сырья на физико-механические характеристики готовых отливок / Д. Ю. Васильева, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // *Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : сборник материалов по итогам Всероссийской научно-практической конференции.* – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2021. – С. 321–325.

79. Васильева, Д. Ю. Влияние длины волокна на физико-механические показатели волокнистой массы / Д. Ю. Васильева, Е. В. Зверькова, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием.* – Барнаул : Алтайский государственный университет, 2020. – С. 276 – 278.

80. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе / А. А. Сарымсаков, М.М. Балтаева, Д.С. Набиев, С.Ш. Рашидова, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Химия растительного сырья.* 2014. – № 2. С. 11–16.

81. Юртаева, Л.В. Способы получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений / Л.В. Юртаева, Е.А. Слизикова, С.А. Пожаркова, [и др.]. – Текст : непосредственный // *Лесной и химический комплексы - проблемы и решения: сб. XXX Всерос. науч. практ. конф.* Красноярск: ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 2024. – С. 232 – 236.

82. Юртаева Л.В. Способы получения мелкодисперсной целлюлозы (обзор) / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Р.В. Бандура, В.С. Овчинников – Текст : непосредственный // *Лесной и химический комплексы - проблемы и решения: сб. XXIX Всерос. науч. практ. конф.* Красноярск: ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 2023. С. 324-327.

83. Пинчукова, К. В. Анализ химических аспектов модификации волокон целлюлозы / К. В. Пинчукова, Я. В. Глазкова, З. Кужугалдинова. – Текст

электронный // Молодой учёный. 2016. – № 28 (132). – С. 161 – 163. — URL: <https://moluch.ru/archive/132/36989>.

84. Патент № 2068419 С1 Российская Федерация. Способ получения порошковой целлюлозы / В. А. Куничан ; заявл. 07.12.1992 ; опубл. 27.10.1996. – 4 с. – Текст : непосредственный.

85. Технология получения микрокристаллической целлюлозы с предгидролизным размолотом на примере образцов биоповрежденной древесины хвойных пород / Е.В. Каплев, Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич [и др.]. – Текст электронный // СибГУ им. М. Ф. Решетнева – Красноярск, Хвойные бореальные зоны, 2024. Т.XLII, №5. С.66 –73. – DOI:10.53374/1993-0135-2024-5-66-73.

86. Battista, O. A. Hydrolysis and Crystallization of Cellulose / O. A. Battista. – Electronic text // Industrial & Engineering Chemistry. 1950. – Vol. 42, № 3. – P. 502 – 507. – DOI: 10.1021/ie50483a029.

87. Battista, O. A. Microcrystalline Cellulose / O. A. Battista, P. A. Smith. – Electronic text // Industrial & Engineering Chemistry. 1962. – Vol. 54. – P. 20 – 29. – DOI: 10.1021/ie50633a003.

88. Патент № 2669845 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/02. Способ непрерывного гидролиза для получения микрокристаллической целлюлозы : № 2018102867 ; заявл. 25.01.2018 ; опубл. 16.10.2018./ А. Ю. Лаптев, Ю. А. Лаптев, А. И. Сизов, С. Д. Пименов ; заявитель и патентообладатель ООО «Целлюлоза» – Текст : непосредственный.

89. Laka, M. Obtaining Microcrystalline Cellulose from Softwood and Hardwood Pulp / M. Laka, S. Chernyavskaya. – Electronic text. // BioResources. 2007. – Vol. 2, № 3. – P. 583 – 589. – DOI: 10.15376/biores.2.3.583-589.

90. Patent №7005514 B2 United States. Process for preparing microcrystalline cellulose : appl. № 10/271,645; filed: 10. 16. 2002 / X. T. Nguyen. assignee: International paper company, Stamford. – electronic text. <https://patentimages.storage.googleapis.com/1d/fa/02/a9e4de1236861a/US7005514.pdf>.

91. Патент № 1792942 А1 SU, МПК С08В 1/00, D21В 1/36. Способ получения микрокристаллической и порошковой целлюлозы : № 4863956/05 ;

заявл. 09.07.1990 ; опубл. 07.02.1993 / Ю. К. Якобсонс, П. П. Эриньш, А. Я. Кулькевиц, А. Г. Полманис ; заявитель Латвийский научно-исследовательский институт целлюлозы и бумаги. – Текст : непосредственный.

92. Merci, A. Properties of Microcrystalline Cellulose Extracted from Soybean Hulls by Reactive Extrusion / A. Merci, A. Urbano, M. V. E. Grossmann, C. A. Tischer, S. Mali. – Text : direct // Food Research International. 2015. – Vol. 73. – P. 38 – 43.

93. Patent № 9096692 B2 United States. Method to Produce Microcellulose : appl. № 13/697,713 ; filed: 06.07.2011. – electronic text. / O. Dahl Tervakoski, K. Vanhatalo, K. Parviainen, M. Svedman. – URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/63/d4/49/3afcd63ef2b52c/US9096692.pdf>

94. Патент № 2203995 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04, С08В 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2001132407/12 ; заявл. 11.12.2001 ; опубл. 10.05.2003. / В. Г. Данилов ; заявитель и патентообладатель ОАО «Центральный научно-исследовательский институт бумаги». – Текст : непосредственный.

95. Патент № 2528261 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 9/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2013122480/05 ; заявл. 17.05.2013 ; опубл. 10.09.2014. / М. А. Торлопов ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет». – URL: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002528261_20140910_C1_RU.

96. Patent № 5769934 A1 United States. Method for producing microcrystalline cellulose : appl. № 783,776 ; filed 15.01.1997. / E. Y. W. Ha, C. D. Landi ; assignee : FMC Corporation, Philadelphia, Pa URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0c/a1/ed/5491bb8bda1eee/US5769934.pdf>

97. Patent № 6392034 B1 United States. Microcrystalline cellulose : appl. № 09/728,419 ; filed 28.11.2000. / S. Trusovs; assignee : JH Biotech, Inc., Ventura – URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/b1/98/bf780c6e52f7d1/US6392034.pdf>.

98. Patent № 1551879 A4 United States. Production of microcrystalline cellulose : filed 24.07.2003. / R. Kopesky, A. G. Tsai, T. A. Ruzskay ; assignee : FMC Corp – URL: <https://patents.google.com/patent/EP1551879A4>.

99. Alcaide, L. J. Evaluation of Agricultural Residues for Paper Manufacture / L. J. Alcaide, F. L. Baldovin, J. L. F. Herranz. – Text : direct // Tappi Journal. 1993. – Vol. 76, № 3. – P. 169 – 174.

100. Нго, Хонг Нгиа. Комплексная переработка отходов рисового производства с получением материалов для очистки газовых и жидких сред : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Нго Хонг Нгиа ; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2019. – 123 с. – Текст : непосредственный.

101. Юртаева, Л. В. Влияние ножевого способа размола на процесс получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. А. Слизикова, Е. Р. Колосова [и др.]. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В. И. Комарова. – Архангельск : САФУ им. М. В. Ломоносова, 2023. – С. 385 – 390.

102. Патент 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : №2023103933 : заявл. 20.02.2023 : опубл. 18.09.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

103. Ilyas, R. A. Sugar Palm (Arenga pinnata (Wurmb.) Merr) Cellulosic Fibre Hierarchy: A Comprehensive Approach from Macro to Nano Scale / R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, R. Ibrahim, H. Abral, M. R. Ishak, E. S. Zainudin [et al.] – electronic text. // Journal of Materials Research and Technology. 2019. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.04.011.

104. Мартакова, Ю. В. Гидрогели на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Ю. В.

Мартакова ; ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук. – Санкт-Петербург, 2018. – 200 с. – Текст : непосредственный

105. Юртаева, Л. В. Виды сырья для получения микрокристаллической целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизикова, Е. Р. Колосова, С. А. Пожаркова [и др.]. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXVII Международной научно-практической конференции, посвящённой памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева : в 2 ч. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2023. – С. 868 – 870.

106. Industrial hemp hurd processing for microcrystalline cellulose production and its usage as a filler in paper/ L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov E. A. Slizikova and R. A. Marchenko. // BioResources. – 2024. 19(2), 2811 – 2825. – electronic text. – DOI: 10.15376/biores.19.2.2811-2825.

107. Olugbenga, O. Microcrystalline Cellulose from Plant Wastes through Sodium Hydroxide-Anthraquinone-Ethanol Pulping / O. Olugbenga, L. Labunmi, O. Bodunde – electronic text. // BioResources. 2014. – Vol. 9, № 4. – P. 6166 – 6192. – URL: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/microcrystalline-cellulose-from-plant-wastes-through-sodium-hydroxide-anthraquinone-ethanol-pulping>.

108. Александров, А. А. Получение микрокристаллической целлюлозы из тресты технической конопли / А. А. Александров, К. С. Момзякова, Т. Р. Дебердеев [и др.] – Текст : электронный // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2024. – № 249. – С. 297–309. – DOI: 10.21266/2079-4304.2024.249.297-309.

109. Patent № 4645541 C21B 1/36; C13K 1/00 United States. Method of producing level off dp microcrystalline cellulose and glucose from lignocellulosic material: appl. № 804547 ; filed 04.12.1985 ; assignee : Sherwood park: / E. A. DeLong. – URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/82/92/58/3095c3a5d6763b/US4645541.pdf>

110. Патент № 2147057 C1 Российская Федерация, МПК C08B 15/02, D21C 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 98118911/04 ;

заявл. 13.10.1998 ; опубл. 27.03.2000. / А. П. Карманов, Л. С. Кочева, А. А. Киселёва ; заявитель и патентообладатель Институт химии Коми научного центра УрО РАН. – Текст : непосредственный

111. Патент № 2620797 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, С08В 1/00, D21С 9/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2016125864 ; заявл. 28.06.2016 ; опубл. 29.05.2017. / М. А. Ахмедов, Ш. Ш. Хидиров, М. Х. Рабаданов, М. Ю. Капарова ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет». – Текст : электронный URL:

<https://patentimages.storage.googleapis.com/4f/77/5b/d7abced976d266/RU2620797C1.pdf>

112. Arabinoxylan and nanocellulose from a kilogram-scale extraction of barley husk / M. Börjesson, L. Härdelin, F. Nylander, K. Karlsson [и др.] – Текст : непосредственный. // BioResources. 2018. – Vol. 13, № 3. – P. 6201 – 6220.

113. Barbash, V. Development the technology of obtaining microcrystalline cellulose from the hemp fibers / V. Barbash, M. Karakutsa, I. Trembus, O. V. Yashchenko. – electronic text. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. – Vol. 3, № 6(81). – P. 51. – DOI: 10.15587/1729-4061.2016.71275.

114. Vanhatalo, K. M. Techno-Economic Analysis of Simplified Microcrystalline Cellulose Process / K. M. Vanhatalo, K. E. Parviainen, O. P. Dahl. – electronic text. // BioResources. – 2014. – Vol. 9, № 3. – P. 4741 – 4755. – URL: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/techno-economic-analysis-of-simplified-microcrystalline-cellulose-process>.

115. Mishra, S. Biomass and waste materials as potential sources of nanocrystalline cellulose: comparative review of preparation methods / S. Mishra, P. S. Kharkar, A. M. Pethe. – electronic text. // Carbohydrate Polymers. 2019. – Vol. 207. – P. 418 – 427. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.004.

116. Vanhatalo, K. M. Techno-economic analysis of simplified microcrystalline cellulose process / K. M. Vanhatalo, K. E. Parviainen, O. P. Dahl. – electronic text. //

BioResources. 2014. – Vol. 9, № 3. – P. 4741 – 4755. – DOI: 10.15376/biores.9.3.4741-4755.

117. Хвиюзов, С. С. Влияние функциональной природы на диэлектрические свойства малоизменённых лигнинов / С. С. Хвиюзов, К. Г. Боголицын, М. А. Гусакова. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2024. – № 2. – С. 89 – 98. – DOI: 10.14258/jcprm.20240212818.

118. Hoffman, A. S. Hydrogels for Biomedical Applications / A. S. Hoffman. – electronic text. // Advanced Drug Delivery Reviews. 2012. – Vol. 64. – P. 18 – 23. – DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.010.

119. Chai, Q. Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them / Q. Chai, Y. Jiao, X. Yu – electronic text. // Gels. 2017. – Vol. 3. – Art. 6. – DOI: 10.3390/gels3010006.

120. Qiao, X. A Novel Method to Prepare Chemical Fibers by Plasticizing Cotton with 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride / X. Qiao, S. Ni, H. Lu, X. Wang, X. Zhou. – electronic text. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 166. – P. 1508 – 1512. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.030.

121. Cellulose-Based Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering and Localized Drug Delivery / M. Janmohammadi, Z. Nazemi, A. O. M. Salehi, A. Seyfoori, J. V. John [and etl.]. – Electronic text. // Bioactive Materials. – 2023. – Vol. 20. – P. 137–163. – DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.05.018.

122. Каплёв, Е. В. Гидрогели на основе микрокристаллической целлюлозы / Е. В. Каплёв, Д. Ю. Васильева, Р. А. Марченко, Л. В. Юртаева – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : сборник материалов по итогам Всероссийской научно-практической конференции. – Красноярск : СибГУ им. академика М. Ф. Решетнева, 2022. – С. 370 – 373.

123. Zhao, G. H. Characterisation of the interactive properties of microcrystalline cellulose-carboxymethyl cellulose hydrogels / G. H. Zhao, N. Kapur, B. Carlin, E. Selinger [and etl.]. – Text is direct. // International Journal of Pharmaceutics. 2011. – Vol. 415. – P. 95 – 101.

124. Kuriaki, M. Application of transparent poly (vinyl alcohol) (pva) gel to contact lens / M. Kuriaki, K. Nakamura, J. Mizutani. – Text is direct. // Kobunshi Ronbunshu. 1989. – Vol. 46. – P. 739 – 743.

125. Zhou, D. Cellulose/Chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution / D. Zhou, L. N. Zhang, J. P. Zhou, S. L. Guo. – Text is direct. // Water Research. 2004. – Vol. 38. – P. 2643 – 2650.

126. Chauhan, G. S. Novel grafted cellulose-based hydrogels for water technologies / G. S. Chauhan, H. Lal. – Text is direct. // Desalination. 2003. – Vol. 159. – P. 131 –138.

127. Shi, Z. J. Utilization of bacterial cellulose in food / Z. J. Shi, Y. Zhang, G. O. Phillips, G. Yang. – Text is direct. // Food Hydrocolloids. 2014. – Vol. 35. – P. 539 – 545.

128. Cai, J. Cellulose–silica nanocomposite aerogels by in situ formation of silica in cellulose gel / J. Cai, S. L. Liu, J. Feng, S. Kimura [and etl.]. – Electronic text. // Angewandte chemie international edition. 2012. – Vol. 51. – P. 2076 – 2079. – DOI: 10.1002/anie.201105730.

129. Preparation of hydrogels with self-reinforced mechanical properties using ball-milled microcrystalline cellulose and regenerated cellulose from deep eutectic solvent / Yi Zhang, Yingming Zhu, Kejing Wu, Yingying Liu, [and etl.]. – Electronic text. // New j. chem. 2024, №48. p. 7405-7412. DOI.org/10.1039/D4NJ00622D.

130. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials / J. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess [and etl.]. – Electronic text. // IUPAC Recommendations. 2007. Pure Appl Chem Vol.79, №10 P.1801– 1827. DOI:10.1351/pac200779101801.

131. Yang, X. Injectable Polysaccharide Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals: Morphology, Rheology, Degradation, and Cytotoxicity / X. Yang, E. Bakaic, T. Hoare, E. D. Cranston – Text is direct. // Biomacromolecules. 2013. – Vol. 14. – P. 4447 – 4455.

132. Quasi-Solid State Dye-Sensitized Solar Cells Based on Pyridine or Imidazole Containing Copolymer Chemically Crosslinked Gel Electrolytes / M. Li, S. Feng, S. Fang, X. Xiao, X. Li [and etl.]. – Text is direct. // Chinese Science Bulletin. 2007. – Vol. 52. – P. 2320 – 2325.

133. Otsuka, E. Effects of microcrystallites on swelling behavior in chemically crosslinked poly (vinyl alcohol) gels / E. Otsuka, S. Kudo, M. Sugiyama, A. Suzuki – Text is direct. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2011. – Vol. 49. – P. 96 – 102.

134. Sakasegawa, D. Adhesion properties of physically crosslinked elastic gels of poly (sodium acrylate)-poly (acrylic acid) mixtures evaluated by a point contact method / D. Sakasegawa, M. Goto, A. Suzuki – Text is direct. // Colloid and Polymer Science. 2009. – Vol. 287. – P. 1281 – 1293.

135. Bahram, M. An introduction to hydrogels and some recent applications / M. Bahram, N. Mohseni, M. Moghtader. – Electronic text. // Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels, 2016. – DOI: 10.5772/64301.

136. Guo, J. A novel enzyme cross-linked gelation method for preparing food globular protein-based transparent hydrogel / J. Guo, Y. Zhang and X. Q. Yang. – Electronic text. // Food Hydrocolloids, 2012. – Vol.26. – P. 277 – 285. – DOI.org/10.1016/j.foodhyd.2011.06.005.

137. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel / X. W. Peng, L. X. Zhong, J. L. Ren, R. C. Sun [and etl.]. – Electronic text. // Food Chem., 2012. – Vol. 60, P. 3909 – 3916. – DOI.org/10.1021/jf300387q.

138. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications / X. Shen, J. L. Shamshina, P. Berton, G. Guraud [and etl.]. – Electronic text. // Critical Review 2016. – Vol. 18, P. 53-75 DOI:10.1039/C5GC02396C.

139. Патент №2676473 МПК А61К 9/00, А61К 33/38, А61К 31/198, А61Р 31/00. Способ получения тиксотропных супрамолекулярных гидрогелей заданной прочности / В. С. Лагусева, М. М. Овчинников, П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования "Тверской государственный университет" – Текст : непосредственный.

140. Li, P. Cellulose gels and microgels synthesis service and supramolecular interactions / P. Li, R. G. Liu. – Electronic text. // *Advances in Polymer Science*. 2015. – Vol. 268. – P. 209 – 251. – DOI: 10.1007/978-3-319-15404-6_6.

141. Ammonia-salt solvent promotes cellulosic biomass deconstruction under ambient pretreatment conditions to enable rapid soluble sugar production at ultra-low enzyme loadings / S. P. S. Chundawat, L. D. Sousa, S. Roy, Z. Yang, [and etl.]. – Text is direct. // *Green Chemistry*. 2020. – Vol. 22. – P. 204 – 218.

142. Зарубина, А. Н. Целлюлоза и наноцеллюлоза : обзор / А. Н. Зарубина, А. Н. Иванкин, А. С. Кулезнев, В. А. Кочетков. – Текст : непосредственный // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*. 2019. – Т. 23, № 5. – С. 116 – 125. – DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125.

143. Арчаков, А. И. Эволюция концепции белковой короны наночастиц / А. И. Арчаков. – Текст : непосредственный // *Биомедицинская химия*. 2019. – Т. 65. – № 1. – С. 5 – 8.

144. Bemiller, J. N. Cellulose and cellulose-based hydrocolloids / J. N. Bemiller. – Text is direct. // *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists* (3rd ed.). – Amsterdam : AACCI, Elsevier Inc., 2019. – P. 223 – 240.

145. Fink, H. P. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions / H. P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz, J. Ganster. – Text is direct. // *Progress in Polymer Science*. 2001. – Vol. 26. – P. 1473 – 1522.

146. Zhang, C. Dissolution mechanism of cellulose in N,N-Dimethylacetamide/Lithium chloride: revisiting through molecular interactions / C. Zhang, R. G. Liu, J. F. Xiang, H. L. Kang, Z. J. Liu, Y. Huang. – Text is direct // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014. – Vol. 118. – P. 9507 – 9514.

147. Taokaew, S. Recent advances in cellulose-based hydrogels prepared by ionic liquid-based processes / S. Taokaew – Electronic text // *Gels*. 2023. – Vol. 9. – № 7. – Art. 546. – DOI: 10.3390/gels9070546.

148. Intermolecular interactions and 3D structure in cellulose-NaOH-urea aqueous system / Z. W. Jiang, Y. Fang, J. F. Xiang, Y. P. Ma, A. Lu [and etl.]. – Text is direct // The Journal of Physical Chemistry B. 2014. – Vol. 118. – P. 10250 – 10257.

149. An analysis of lyocell fiber formation as a melt-spinning process / R. G. Liu, Y. Y. Shen, H. L. Shao, C. X. Wu [and etl.]. – Text is direct // Cellulose. 2001. – Vol. 8. – P. 13 – 21.

150. Патент №2156265 С1 Российская Федерация, С08J 5/18, С08L 1/00, С08L 1/02, D01D 1/02. Способ получения растворов целлюлозы : № 2000117307/04 : заявл. 28.06.2000 : опубл. 20.09.2000 / Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина ; заявитель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. – Текст : непосредственный.

151. Acharya, S. Utilization of cellulose to its full potential: a review on cellulose dissolution, regeneration, and applications / S. Acharya, S. Liyanage, P. Parajuli, S.Rumi – Electronic text // Polimers 2021. – № 13(24). – DOI:10.3390/polym13244344.

152. Nano-cellulosic materials: the impact of water on their dissolution in DMAc/LiCl / M. Hasani, U. Henniges, A. Idström, L. Nordstierna, G. Westman, T.Rosenau, A. Potthast. – Electronic text // Carbohydr Polym, 2013 – Nov 6;98(2) – P.1565-72 – DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.07.001.

153. Терентьева, Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров : учебное пособие / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. – Текст : непосредственный // СПбГТУРП : Санкт-Петербург, 2014. – Ч. 1 – 53 с.

154. Trygg, J. Enhancement of cellulose dissolution in water-based solvent via ethanol-hydrochloric acid pretreatment / J. Trygg, P. Fardim. – Electronic text // Cellulose. 2011. – Vol. 18. – P. 987 – 994. – DOI: 10.1007/s10570-011-9550-y.

155. Satari, B. Cellulose solvent-based pretreatment for enhanced second-generation biofuel production: a review / B. Satari, K. Karimi, R. Kumar. – Electronic text // Sustainable Energy & Fuels. 2019. – Vol. 3. – P. 11 – 62. – DOI: 10.1039/c8se00287h.

156. Acharya, S. Cellulose dissolution in ionic liquid under mild conditions: effect of hydrolysis and temperature / S. Acharya, Y. Hu, N. Abidi. – Electronic text // *Fibers*. 2021. – Vol. 9. – Art. 5. – DOI: 10.3390/fib9010005.
157. Qi, H. Effects of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in naoh/urea aqueous solution / H. Qi, C. Chang, L. Zhang. – Electronic text // *Cellulose*. 2008. – Vol. 15. – P. 779 – 787. – DOI: 10.1007/s10570-008-9230-8.
158. Lindemann, M. Enhanced cellulose degradation of wheat straw during aqueous ethanol organosolv treatment / M. Lindemann, A. Friedl, E. Srebotnik. – Electronic text // *BioResources*. 2017. – Vol. 12, – № 4. – P. 9407 –9419. – DOI: 10.15376/biores.12.4.9407-9419.
159. Ishii, D. Effect of Solvent Exchange on the Solid Structure and Dissolution Behavior of Cellulose / D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto. – Electronic text // *Biomacromolecules*. 2003. – Vol. 4. – P. 1238 – 1243. – DOI: 10.1021/bm034065g.
160. Dissolution enthalpies of cellulose in ionic liquids / H. Parviainen, A. Parviainen, T. Virtanen, I. Kilpeläinen [and etl.]. – Electronic text // *Carbohydrate Polymers*. 2014. – Vol. 113. – P. 67 – 76. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.07.001.
161. Ghasemi, M. Dissolution of cellulosic fibers: impact of crystallinity and fiber diameter / M. Ghasemi, P. Alexandridis, M. Tsianou. – Electronic text // *Biomacromolecules*. 2018. – Vol. 19. – P. 640 – 651. – DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01745.
162. Kotelnikova, N. E. Comparative study of powder cellulose dissolution methods in DMAc/LiCl and chemical properties of the regenerated samples / N. E. Kotelnikova, Y. V. Bykhovtsova, A. M. Mikhailidi, N. N. Saprykina. – Electronic text // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2015. – Vol. 41, № 7. – P. 700 – 707. – DOI: 10.14258/jcprm.1401027.
163. Medronho, B. On the role of hydrophobic interactions in cellulose dissolution and regeneration: colloidal aggregates and molecular solutions / B. Medronho, A. Topgaard, B. Lindman. – Electronic text // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. – Vol. 483. – P. 257 – 263. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.011.

164. Cai, J. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea aqueous solutions / J. Cai, L. Zhang. – Electronic text // *Macromolecular Bioscience*. 2005. – Vol. 5. – № 6. – P. 539 – 548. – DOI: 10.1002/mabi.200400222.

165. Costa, C. Lignin enhances cellulose dissolution in cold alkali / C. Costa, B. Medronho, A. Eivazi, I. Svanedal [and etl.]. – Electronic text // *Carbohydrate Polymers*. 2021. – Т. 274. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118661.

166. Котельникова, Н. Е. Сравнительное исследование методов растворения порошковой целлюлозы в DMAA-LiCl и химических свойств регенерированных образцов / Н. Е. Котельникова, Ю. В. Быховцова, А. М. Михайлиди, Н. Н. Сапрыкина. – Текст : электронный // *Российский журнал по биоорганической химии*. 2015. – Т. 41, № 7. – С. 700 –707. – DOI: 10.14258/jcprm.1401027.

167. Yao, L. Towards a Molecular Understanding of Cellulose Dissolution in Ionic Liquids: Anion/Cation Effect, Synergistic Mechanism and Physicochemical Aspects / L. Yao, J. Jianji, X. Xiaomin, S. Suojiang. – Electronic text // *Chemical Science*. 2018. – Vol. 9, № 17. – DOI: 10.1039/C7SC05392D.

168. Potthast, A. Degradation of Cellulosic Materials by Heating in DMAc/LiCl / A. Potthast, Th. Rosenau, H. Sixta, P. Kosma. – Electronic text // *Tetrahedron Letters*. 2002. – Vol. 43. – P. 7757 – 7759. – DOI: 10.1016/S0040-4039(02)01767-7.

169. Kotelnikova, N. E. Preparation of Cellulose Hydrogels via Self-Assembly in DMAc/LiCl Solutions and Study of Their Properties / N. E. Kotelnikova, A. M. Mikhailidi, Yu. V. Martakova. – Electronic text // *Polymer Science, Series A*. 2017. – Vol. 59, № 1. – P. 76 – 87. – DOI: 10.1134/S0965545X17010084.

170. Михайлиди, А. М. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. II. Целлюлозные гидрогели с высокой водоудерживающей способностью, полученные из растворов бумажной макулатуры в DMAA/LiCl / А. М. Михайлиди, Н. Е. Котельникова – Текст : непосредственный // *Химия растительного сырья*. 2021. – № 3. – С. 83 – 98.

171. Dilute Solution Properties of Four Natural Chitin in NaOH/Urea Aqueous System / G. X. Li, Y. M. Du, Y. Z. Tao, Y. T. Liu [and etl.]. – Electronic text //

Carbohydrate Polymers. 2010. – Vol. 80. – P. 970 – 976. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.01.014.

172. Song, H. Z. Liquid crystalline phase and gel-sol transitions for concentrated microcrystalline cellulose (MCC)/1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAc) solutions / H. Z. Song, Y. H. Niu, Z. G. Wang, J. Zhang. – Electronic text // Biomacromolecules. 2011. – Vol. 12. – P. 1087 – 1096. – DOI: 10.1021/bm101426p.

173. Kim, M. H. Entrapment of Enzymes into Cellulose–Biopolymer Composite Hydrogel Beads Using Biocompatible Ionic Liquid / M. H. Kim, S. An, K. Won, H. J. Kim [and etl.]. – Electronic text // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 2012. – Vol. 75. – P. 68 – 72. – DOI: 10.1016/j.molcatb.2011.11.011.

174. Патент № 2010138539 А Российская Федерация, МПК C08В 15/00. Способ получения гидрогеля нанокристаллической целлюлозы : № 2010138539/05 : заявл.20.09.2010 : опубл. 27.09.2013. / И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк, С. А. Константинова, В. М. Щелоков, А. Н. Коротков [и др.]; заявитель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – Текст : непосредственный.

175. Mikhailidi, A. M. Production line of cellulose hydrogels: scale-up, design, and development / A. M. Mikhailidi, M. Ivanova, N. Ivanov, K. Kirish – Electronic text // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. 2023. – Vol. 59, № 1. – P. 110 – 115. – DOI: 10.46418/0021-3489_2023_59_01_21.

176. Sadeghifar, H. Cellulose transparent and flexible films prepared from DMAc/LiCl solutions / H. Sadeghifar, R. A. Venditti, J. J. Pawlak, J. Jur. – Electronic text // BioResources. 2017. – Vol. 14, № 4. – P. 9021 – 9032. – DOI: 10.1002/app.44871.

177. Saito, H. Preparation and properties of transparent cellulose hydrogels / H. Saito, A. Sakurai, M. Sakakibara, H. Saga. – Electronic text // Journal of Applied Polymer Science. 2003. – Vol. 90. – P. 3020 – 3025. – DOI: 10.1002/app.13015.

178. Facile preparation of robust and biocompatible chitin aerogels / B. B. Ding, J. Cai, J. C. Huang, L. N. Zhang [and etl.]. – Electronic text // Journal of Materials Chemistry. 2012. – Vol. 22. – P. 5801 – 5809. – DOI: 10.1039/c2jm16032c.

179. Investigation of the structure of cellulose in LiCl/DMAc solution and its gelation behavior by small-angle x-ray scattering measurements / D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata [and etl.]. – Electronic text // *Macromolecular Biosciences*. 2006. – Vol. 6. – P. 293–300. – DOI: 10.1002/mabi.200500231.

180. Mao, Y. Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/Urea aqueous solution / Y. Mao, J. P. Zhou, J. Cai, L. N. Zhang – Electronic text // *Journal of Membrane Science*. 2006. – Vol. 279. – P. 246 – 255. – DOI: 10.1016/j.memsci.2005.07.048.

181. Максимова, Ю. Г. Полимерные гидрогели в сельском хозяйстве : обзор / Ю. Г. Максимова, В. А. Щетко, А. Ю. Максимов. – Текст : электронный // *Сельскохозяйственная биология*. 2023. – Т. 58, № 1. – С. 23 – 42. – DOI: 10.15389/agrobiology.2023.1.23rus.

182. Koetting, M. C. Stimulus-responsive hydrogels: theory, modern advances, and applications / M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen, N. A. Peppas. – Electronic text // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015. – Vol. 93. – P. 1–49. – DOI: 10.1016/j.mser.2015.04.001.

183. Yang, T. Mechanical and Swelling Properties of Hydrogels / T. Yang. – Text : direct // Stockholm : KTH Royal Institute of Technology, 2018 – Т.19 –P.2030 – 2038.

184. Chang, C. Y. Novel hydrogels prepared via direct dissolution of chitin at low temperature: structure and biocompatibility / C. Y. Chang, S. Chen, L. N. Zhang. – Electronic text // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. – Vol. 21. – P. 3865 –3871. – DOI: 10.1039/C0JM03075A.

185. Kono, H. Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic dianhydride / H. Kono, S. Fujita. – Electronic text // *Carbohydrate Polymers*. 2012. – Vol. 87. – P. 2582 – 2588. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.11.045.

186. Kono, H. Preparation, water absorbency, and enzyme degradability of novel chitin- and cellulose/chitin-based superabsorbent hydrogels / H. Kono, M.

Zakimi. – Electronic text // Journal of Applied Polymer Science. 2013. – Vol. 128. – P. 572 – 581. – DOI: 10.1002/app.38217.

187. Переработка и повышение ценности целлюлозы, лигнина и лигноцеллюлозы с использованием ионных жидкостей / З. Ся, Дж. Ли, Дж. Чжан, Х. Чжан [и др.]. – Текст : непосредственный // Journal of Bioresources and Bioproducts. 2020. – Т. 5. – С. 79 – 95.

188. Nanocellulose as a natural source for innovative applications in materials science: current status / D. Klemm, E. D. Cranston, D. Fischer, M. Gama, [and etl.]. – Text : direct // Materials Today. 2018. – Т. 21. – С. 720 – 748.

189. Zohuriaan-Mehr, M. J. Superabsorbent polymer materials: a review / M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri. – Text : direct// Iranian Polymer Journal. 2008. – Vol. 17, № 6. – P. 451 – 477.

190. Ismail, H. Starch-based hydrogels: present status and applications / H. Ismail, M. Irani, Z. Ahmad – Electronic text // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2013. – Vol. 62, № 7. – P. 411 – 420. – DOI: 10.1080/00914037.2012.719141.

191. Zohuriaan-Mehr, M. J. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials / M. J. Zohuriaan-Mehr [and etl.]. – Electronic text // Journal of Materials Science. 2010. – Vol. 45. – P. 5711 – 5735.

192. Shen, X. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications / X. Shen, J. L. Shamshina, P. Berton, G. Gurau, [and etl.]. – Electronic text // Green Chemistry. 2015. – Vol. 18, № 1. – DOI: 10.1039/C5GC02396C.

193. Tang, H. Efficient adsorption of Hg²⁺ ions on chitin/cellulose composite membranes prepared via environmentally friendly pathway / H. Tang, C. Chang, L. Zhang. – Electronic text // Chemical Engineering Journal. 2011. – Vol. 173, № 3. – P. 689 – 697. – DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.045.

194. Алашкевич, Ю. Д. Роль гидродинамических воздействий при размоле волокнистых растительных полимеров / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Р.А. Марченко [и др.]. – Текст электронный // СибГУ им. М. Ф. Решетнева –

Красноярск, Хвойные бореальной зоны. 2025. Т. XLIII, № 5. С. 94 – 74. – DOI: 10.53374/1993-0135-2025-5-94-74.

195. Юртаева, Л.В. Способ получения микрокристаллической целлюлозы на основе биоповрежденной древесины / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич. – Текст непосредственный // СибГУ им. М. Ф. Решетнева – Красноярск, Хвойные бореальные. – С.158 –164.

196. Investigation of the possibility of obtaining powdered cellulose using a non-knife method of grinding fibrous semi-finished products/ E. V. Kaplyov, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko [et al.]. // Journal of Physics: Conference Series / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Vol. Volume 2094. – Krasnoyarsk, Russia: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 42069. – electronic text. – DOI: 10.1088/1742-6596/2094/4/042069.

197. Алашкевич Ю.Д. Влияние ножевого способа размола волокнистой массы на процесс получения порошковой целлюлозы / Ю.Д. Алашкевич, Л.В. Юртаева, Н.С. Решетова, Р.А. Марченко. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 493 – 499. – DOI: 10.14258/jcprm.2020048121.

198. Пожаркова, С.А., Влияние рисунка размалывающей гарнитуры на процесс получения микрокристаллической целлюлозы / С.А. Пожаркова, Л.В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. Всерос. науч. практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. уч.). – Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2024. – С. 180 – 182.

199. Слизикова, Е.А. Роль процесса размола при получении микрокристаллической целлюлозы / Е.А. Слизикова, Л.В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. Всерос. науч. практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. уч.). – Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2024. – С. 188 – 190.

200. Юртаева, Л. В. Влияние размола на процесс получения микрокристаллической целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. В. Каплёв, Д. Ю. Васильева – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы - проблемы и

решения : сб. Всерос. науч. практ. конф. Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2023. – С. 328 – 332.

201. Казаков Я.В. Влияние размола на корреляцию фундаментальных свойств (по Кларку) сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности / Я.В. Казаков. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы рационального использования природных и энергетических ресурсов Европейского Севера: сб. науч. тр. Архангельск: АЛТИ, 1994. С. 105–111.

202. Юртаева, Л.В. Анализ движения потока волокнистой суспензии в размалывающей установке при получении мелкодисперсной целлюлозы / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.В. Каплев [и др.]. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2023. №3. С. 317 – 327. – DOI: 10.14258/jcprm.20230312008.

203. Гораздова, В. В. Влияние фибриллирования и укорочения волокон при размоле на характеристики прочности, деформативности и трещиностойкости целлюлозных материалов / В. В. Гораздова, Е. В. Дернова, Д. А. Дулькин, Е. О. Окулова. – Текст : электронный // Лесной журнал. 2018. – № 2. – С. 109 – 118. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.109.

204. Parameters affecting the mechanical refining process of plant raw materials a jet-impingement method / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, R. A. Marchenko [et al.]. // BioResources – 2021. Vol. 16, No. 2. – P. 4212-4220. – electronic text. – DOI: 10.15376/biores.16.2.4212-4220.

205. Васильева, Д. Ю. Влияние вида сырья на бумагообразующие свойства волокнистой массы / Д. Ю. Васильева, Р. А. Марченко, Л. В. Юртаева, В. И. Шуркина, Е. В. Каплёв. [и др.]. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VI Международной научно-технической конференции, посвящённой памяти профессора В. И. Комарова. – Архангельск : САФУ им. М. В. Ломоносова, 2021. – С. 303 – 307.

206. Колосова, Е. Р. Способы получения волокнистой массы из древесного сырья / Е. Р. Колосова, В. А. Патраков, Л. В. Юртаева – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : сборник материалов

по итогам Всероссийской научно-практической конференции. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2022. – С. 377–380.

207. Каплёв, Е. В. Влияние режима размола на физико-механические свойства сульфатной белёной целлюлозы / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : сборник материалов по итогам Всероссийской научно-практической конференции. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2021. – С. 339 – 343.

208. Шуркина В. И. Совершенствование ножевого размола волокнистых растительных полимеров в целлюлозно-бумажном производстве : монография / В. И. Шуркина, Р. А. Марченко, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // СибГУ им. М. Ф. Решетнева. Красноярск, 2020. – 178 с.

209. Алашкевич, Ю.Д. Теория и конструкция машин и оборудования отрасли : учеб. пособие / Ю.Д. Алашкевич, Н.С. Решетова. – Текст : непосредственный // Сиб. гос. технологич. ун-т. Красноярск, 2015. – 317 с.

210. Ушаков А. В. Размол волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации в целлюлозно-бумажном производстве : диссертация ... кандидата технических наук : 05.21.03. Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. - Красноярск, 2022. - 173 с. – Текст : непосредственный.

211. Юртаева, Л. В. Исследование влияния рисунка ножевой гарнитуры на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. А. Слизикова, Ю. Д. Алашкевич, В. И. Яровая [и др.]. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки : материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Казань, 2023. – С. 387 – 391.

212. Семикопенко, И. А. Теоретическое исследование процесса измельчения материала в рабочей камере дисковой мельницы / И. А. Семикопенко, В. П. Воронов, Д. А. Беляев, Е. А. Бороздин. – Electronic text // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2020. – № 11. – С. 125 – 131. – DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-11-125-131.

213. Легоцкий, С. С. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы / С. С. Легоцкий, В. Н. Гончаров. – Текст : непосредственный // Москва : Лесная промышленность, 1990. – 222 с.

214. Ушаков, А.В. Современное состояние и перспективы совершенствования процесса размола волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации (обзор) / А.В. Ушаков, Ю.Д. Алашкевич, В.А. Кожухов, В.И. Ковалев. – Electronic text // Химия растительного сырья. 2020. – №4. С. 315–329. – DOI: 10.14258/jcprm.2020048251.

215. Алашкевич, Ю. Д. Влияние характера размола волокнистой массы на качественные характеристики готовых бумажных изделий / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплёв [и др.]. – Текст электронный // СибГУ им. М. Ф. Решетнева – Красноярск, Хвойные бореальной зоны. 2025. Т. XLIII, № 1. С. 107 – 114. – DOI: 10.53374/1993-0135-2025-1-107-114.

216. Карелина, А. А. Размол волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации в размалывающих машинах / А. А. Карелина, Ю. Д. Алашкевич, А. В. Ушаков. – Текст электронный // Хвойные бореальной зоны. 2022. – Т. 40, № 6. – С. 544–551. – DOI: 10.53374/1993-0135-2022-6-544-551.

217. Веретнов, А. К. Исследование влияния силовых воздействий на процесс размола целлюлозы в ножевых машинах и разработка конструкции гарнитуры для её гидродинамической обработки : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / А. К. Веретнов. – Красноярск, 1973. – 159 с. – Текст : непосредственный.

218. Kaplyov E. V., Yurtaeva L. V., Marchenko R. A., Alashkevich Yu. D. Obtaining microcrystalline cellulose based on biodamaged wood as a way to improve the sanitary and forest pathological state of forests. AGRITECH-VII-2022-7010. DOI 10.1088/1755-1315/1231/1/012031.

219. Васильева, Д. Ю. Отдельные бумагообразующие свойства волокна при безножевом способе размола / Д. Ю. Васильева, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы V Международной

научно-технической конференции, посвящённой памяти профессора В. И. Комарова. – 2019. – С. 81 – 86.

220. Юртаева Л. В., Решетова Н. С., Алашкевич Ю. Д., Марченко Р.А., Васильева Д.Ю., Каплёв Е.В. Получение аналитической зависимости прочностных свойств бумаги от бумагообразующих показателей волокнистой массы // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 501–509. DOI: 10.14258/jscrpm.2020048121.

221. Каплёв, Е. В. Роль безножевого способа размола волокнистых полуфабрикатов в получении порошковой целлюлозы / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VI Международной научно-технической конференции, посвящённой памяти профессора В. И. Комарова. – Архангельск : САФУ им. М. В. Ломоносова, 2021. – С. 308 – 312.

222. Каплёв, Е. В. Исследование механических прочностных свойств целлюлозы, полученной из биоповреждённой древесины / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Д. С. Таразеев – Текст : непосредственный // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых учёных. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 25 – 28.

223. Каплёв, Е. В. Получение порошковой целлюлозы с использованием безножевого способа размола волокнистых полуфабрикатов / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXV Международной научно-практической конференции, посвящённой памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева : в 2 т. Т. 2. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2021. – С. 102 – 104.

224. Юртаева, Л. В. Исследование влияния безножевого способа размола растительных полимеров на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. В. Каплёв, Ю. Д. Алашкевич – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки : материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 177–181.

225. Лай, Шу-Цэнь. Современные процессы кинетического моделирования гетерогенной полимеризации и их применение / Шу-Цэнь Лай, Цзе Цзинь, Чжэн-Хун Ло – Текст : электронный // Reaction Chemistry & Engineering. 2025. – Т. 10. – С. 942 – 952. – DOI: 10.1039/D5RE00005J.

226. Каплёв, Е. В. Влияние конструктивных параметров турбины на физико-механические показатели готовых отливок / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП : в 2 т. Т. 1. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2020. – С. 21 – 25.

227. Каплёв Е. В., Юртаева Л. В., Фролов А.С. Параметры турбулентности потока волокнистой суспензии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VIII Всероссийской конференции. 5–9 октября 2020 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2020 – С. 223-226 – URL: <http://konf.asu.ru/cprm/?page=tezis>.

228. Каплев Е.В., Юртаева Л. В. Исследование роли эффекта кавитации при безножевом способе размола волокнистой суспензии / Решетневские чтения : материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. – СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2020. – Ч. 2. – С.111-113 – URL: <https://reshetnev.sibsau.ru/page/materialykonferentsii>.

229. Каплёв, Е. В. Исследование влияния конструктивных параметров безножевой размалывающей установки на процесс размола / Е. В. Каплёв, Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXVII Международной научно-практической конференции, посвящённой памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева : в 2 ч. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2023. – С. 814 – 816.

230. Каплёв, Е. В. Способ получения порошковой целлюлозы с использованием размалывающего оборудования / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Д. Ю. Васильева, Ю. Д. Алашкевич // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы IV Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2023. – С. 25 – 30.

231. Юртаева, Л. В., Алашкевич, Ю. Д., Каплёв, Е. В. Безножевой размол растительных полимеров при получении мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : сб. VII Междунар. науч. техн. конф. им. проф. В.И. Комарова. Архангельск Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2023. – С. 380-384.

232. Патент 2797202 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04, С08В 15/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: №2022132617 : заявл. 13.12.2022 : опубл.31.05.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

233. Obtaining fine-dispersed cellulose from annual plants / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, R. A. Marchenko [et al.]. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2023. Т. 1231. № 1. С. 012030. – electronic text. – DOI 10.1088/1755-1315/1231/1/012030.

234. Роль предгидролизного размола при получении микрокристаллической целлюлозы: на примере образцов биоповрежденной древесины *Picea abies*, *Larix sibirica* и *Populus tremula* / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.В. Каплев [и др.]. – Текст электронный // ФГБОУ ВО «ВГЛТУ» – Воронеж, 2024. – Лесотехнический журнал Т.14, №1(53). – С.203 – 219. – DOI: [org/10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12](https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12).

235. Пожаркова, С.А. Получение микрокристаллической целлюлозы с предгидролизным размолотом волокнистой массы / С.А. Пожаркова, Л.В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. Всерос. науч. практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. уч.). – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2024. – С. 177 – 179.

236. Болтовский, В. С. Новые способы кислотного гидролиза целлюлозы и растительного сырья / В. С. Болтовский. – Текст электронный // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2021. – Т. 57, № 1. – С. 119 – 128. – DOI: [10.29235/1561-8331-2021-57-1-119-128](https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-119-128).

237. Ostwald, W. Studien zur chemischen dynamik / W. Ostwald. – Text : direct // Journal für praktische Chemie. 1883. – Bd. 28. – S. 449 – 495.

238. Корольков, И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья : 3-е изд., перераб. / И. И. Корольков. – Москва : Лесная промышленность, 1990. – 272 с. – Текст непосредственный.

239. Шарков, В. И. Технология гидролизных производств / В. И. Шарков, С. А. Сапотницкий, О. А. Дмитриева и др. – Москва : Лесная промышленность, 1973. – 408 с. – Текст непосредственный.

240. Августовская, О. А. Каталитическая активность ортофосфорной кислоты в процессе гидролиза / О. А. Августовская, Л. Н. Краев. – Текст непосредственный // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1979. – № 4. – С. 6 – 7.

241. Бахтиярова, А. В. Гидролиз гемицеллюлоз древесины при ультранизких концентрациях серной кислоты / А. В. Бахтиярова, С. Д. Пименов,

А. И. Сизов – Текст электронный // Известия вузов. Лесной журнал. 2023. – № 1. – С. 201 – 212. – DOI: 10.37482/0536-1036-2023-1-201-212.

242. Иванкин, А. Н. Гидролиз компонентов растительной биомассы как универсальный механизм экобезопасности природных и синтетических материалов / А. Н. Иванкин, А. Н. Зарубина, А. Н. Веревкин, М. И. Бабурина. – Текст : электронный // Лесной вестник / Forestry Bulletin. 2022. – Т. 26, № 5. – С. 120 – 127. – DOI: 10.18698/2542-1468-2022-5-120-127.

243. Zhang, Y. Isolation and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Bamboo Pulp Through Extremely Low Acid Hydrolysis / Y. Zhang, Y. Xu, X. Yue, L. Dai, Y. Ni. – Electronic text // Journal of Wood Chemistry and Technology. 2019. – Vol. 39, Iss. 4. – P. 242–254. – DOI: 10.1080/02773813.2019.1566365.

244. Голубков, В. А. Структурные изменения целлюлозы в процессе гидролиза с твёрдыми кислотными катализаторами / В. А. Голубков, Ю. Н. Зайцева, Ю. Н. Маляр, О. П. Таран – Текст : непосредственный // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция : сборник тезисов докладов (16–18 мая 2023 г., Омск). – Омск : ИК СО РАН, 2023. – С. 133 – 134.

245. Григорьева, О. Н. Кинетика реакций кислотного гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз / О. Н. Григорьева, М. В. Харина – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. 2016. – Т. 19, № 11. – С. 182 – 184.

246. Валишина, З. Т. Моделирование процесса кислотного гидролиза целлюлозы / З. Т. Валишина, О. Т. Шипина, А. В. Косточко. – Казань, 2011. – С. 100 – 101. – Текст : непосредственный.

247. Гребенкина, Т. Изучение влияния кислотных катализаторов на динамику содержания глюкозы в процессе гидролиза древесной массы хвойных пород / Т. Гребенкина – Текст : непосредственный // BIOAsia-Altai. 2024. – Т. 4, № 1. – С. 59–62.

248. Селиверстова, Т. С. Кинетика и механизм реакций гидролиза бензилэфирных связей в водно-органических средах / Т. С. Селиверстова,

М. А. Кушнер, Л. Г. Матусевич – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. 2020. – Т. 94, № 2. – С. 230 – 237.

249. Товбис, М. С. Теория химико-технологических процессов органического синтеза : курс лекций для студентов специальности 240401 / М. С. Товбис. – Красноярск : СибГТУ, 2009. – 166 с. – Текст : непосредственный.

250. Пен, Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics / Р. З. Пен. — Красноярск : Кларетианум, 2003. – 246 с. – Текст : непосредственный.

251. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск : Изд-во КГУ, 1982. – 192 с. – Текст : непосредственный.

252. Примаков, С. Ф. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков. – Москва : Лесная промышленность, 1980. – 168 с. – Текст : непосредственный.

253. Каретникова, Н. В. Технология целлюлозы : методические указания к лабораторным работам для студентов бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», направленность «Химическая технология целлюлозно-бумажного производства», всех форм обучения / Н. В. Каретникова, Л. В. Чендылова. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2021. – 54 с. – Текст : непосредственный.

254. Амбросович, Ю. А. Химия древесины : лабораторный практикум для студентов направления 240100.62, профиль подготовки «Химическая технология переработки древесины», очной и заочной форм обучения / Ю. А. Амбросович. – Красноярск : СибГТУ, 2014. – 48 с. – Текст : непосредственный.

255. Сизов, А. И. Отбелка микрокристаллической целлюлозы, полученной методом газофазного гидролиза / А. И. Сизов, С. Д. Пименов, А. Д. Строителява, Е. Д. Строителява. – Текст : электронный // Известия вузов. Лесной журнал. 2021. – № 6. – С. 173 – 183. – DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-173-183.

256. Investigation of the influence of the pattern of a disc mill set on the process of obtaining powdered pulp / D. Yu. Vasilyeva, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko [et al.]. // Journal of Physics: Conference Series, Krasnoyarsk, Russia, Krasnoyarsk

Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Vol. Volume 2094. – Krasnoyarsk, Russia: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 42069. – electronic text. – DOI: 10.1088/1742-6596/2094/4/042069.

257. Юртаева Л.В., Роль предгидролизного размола при получении микрокристаллической целлюлозы: на примере образцов биоповрежденной древесины *Picea abies*, *Larix sibirica* и *Populus tremula* / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.В. Каплев, [и др.]. – Текст : электронный // ФГБОУ ВО «ВГЛТУ» – Воронеж, 2024. – Лесотехнический журнал Т.14, №1(53). – С.203 – 219. DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12>.

258. Иелович, М.Я. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами / М.Я. Иелович, Г.П. Веверис – Текст : непосредственный // Химия древесины.1987. – №5. – С.72 – 80.

259. Михаилиди, А. М. Разработка технологической линии производства гидрогелей из целлюлозы / А. М. Михаилиди, М. В. Иванова, К. С. Кириш [и др.]. – Текст : электронный // Известия высших учебных заведений. 2023. – Т. 59, № 1. – С. 110 – 115. – DOI: 10.46418/0021-3489_2023_59_01_21.

260. Kundakci, S. Investigation of swelling/sorption characteristics of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi IPNs with PEG as biopotential sorbent / S. Kundakci, E. Karadağ, Ö.B. Üzüm. – Text : direct // J. Encapsul. Ads. Sci. – 2011. – N 1. – P. 7 – 22.

261. Мясоедова, В. В. Современные технологии создания композитов порошковой и наноцеллюлозы / В. В. Мясоедова, Д. А. Голобоков, Е. А. Чуев – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2024. – Том 66, № 2, с. 99 – 113. – DOI: 10.31857/S2308112024020024.

262. Патент 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : №2023103933 : заявл. 20.02.2023 : опубл. 18.09.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

263. Васильева, Д. Ю. Роль процесса размола волокнистых полуфабрикатов в получении микрокристаллической целлюлозы / Д. Ю. Васильева, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности : материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых учёных. – Санкт-Петербург : Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2020. – С. 22–24.

264. Алашкевич, Ю. Д. Процесс размола волокнистых полуфабрикатов в получении порошковой целлюлозы / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Д. Ю. Васильева, Н. С. Решетова [и др.]. – Текст : непосредственный // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием. – Барнаул : Алтайский государственный университет, 2020. – С. 278 – 280.

265. Каплёв, Е. В. Способы получения порошковых целлюлозных материалов / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева – Текст : непосредственный // Состояние окружающей среды, проблемы экологии и пути их решения : материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Усть-Илимск – Иркутск : Байкальский государственный университет, 2022. – С. 79 – 85.

266. Зырянов, Д. Е. Влияние процесса размола волокнистой массы на получение порошковой целлюлозы / Д. Е. Зырянов, Д. Ю. Васильева, Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева [и др.]. – Текст : непосредственный // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности : материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых учёных. – Санкт-Петербург : Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2021. – С. 236 – 240.

267. Васильева, Д. Ю. Исследование влияния способа размола волокнистой массы на процесс получения порошковой целлюлозы / Д. Ю. Васильева, Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Р. А. Марченко [и др.]. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов :

материалы VI Международной научно-технической конференции, посвящённой памяти профессора В. И. Комарова. – Архангельск : САФУ им. М. В. Ломоносова, 2021. – С. 266 – 272.

268. Влияние вида ножевой размалывающей гарнитуры на процесс получения микрокристаллической целлюлозы / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.А. Слизикова [и др.]. – Текст электронный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2024. № 2 (398). С. 152-165. – DOI: 10.37482/0536-1036-2024-2-152-165. [URL:doi.org/10.37482/0536-1036-2024-2-152-165](https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-2-152-165).

269. Пожаркова, С. А. Использование ножевого способа размола при получении микрокристаллической целлюлозы / С. А. Пожаркова, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, В. А. Патраков [и др.]. – Текст : непосредственный // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы V Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП. – Санкт-Петербург, 2023. – С. 11 – 16.

270. Конюхова, В. В. Механизм обработки вторичного волокнистого материала хвойных пород древесины при комбинированном способе размола / В. В. Конюхова, Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич // СибГУ им. М. Ф. Решетнева – Красноярск, Хвойные бореальные зоны, 2018, №4. – С.371 – 374.

271. Кутовая, Л. В. Комплексный параметр как показатель качества обработки волокнистых материалов / Л. В. Кутовая, В. В. Еременко, Ю. Д. Алашкевич [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2005. – № 4. – С. 135 – 140.

272. Васильева, Д. Ю. Основные бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов в процессе размола волокнистых материалов / Д. Ю. Васильева, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые учёные в решении актуальных проблем науки : материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. — Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2018. – С. 55 – 57.

273. Патент №2307883 С1 Российская Федерация, МПК D 21 D 1/30, В 02 С 7/12. Размалывающая гарнитура : № 2006110647/12; заявл. 03.04.06 ; опубл. 10.10.07 / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.Ф. Харин, А.П. Мухачев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Сибирский гос. техн. ун-т». – Текст : непосредственный.

274. Воронин, И. А. Механизм размола на ножевом центробежно-размалывающем аппарате / И. А. Воронин, Ю. Д. Алашкевич, В. А. Кожухов. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2020. – № 4. – С. 485 – 492. – DOI: 10.14258/jcprm.202004.8164.

275. Алашкевич, Ю. Д. Особенности конструктивных элементов рабочих органов при безножевой обработке волокнистых растительных полуфабрикатов / Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко. – Текст : непосредственный // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия : материалы научно-технической конференции (4–6 апреля, Минск) / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 16 – 21.

276. Каплёв, Е. В. Влияние кавитации на разработку волокнистой суспензии при безножевом размоле / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые учёные в решении актуальных проблем науки : сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2020. – С. 145 – 147.

277. Кряжев, А. М. Отбелка сульфитной вискозной целлюлозы ЕСФ и ТСФ без ступени кислородно-щелочной обработки / А. М. Кряжев, Ф. В. Шпаков, А. И. Глазунов [и др.]. – Текст : непосредственный // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1996. – № 5 – 6. – С. 12 – 15.

278. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щёголев. – Москва : [б. и.], 1978. – 368 с. – Текст : непосредственный.

279. Патент № 23738 Республика Беларусь, МПК D21C 1/06, D21C 3/22. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / В. С. Болтовский, А. М. Залуцкая, Л. А. Сергеенко и [др.] ; № а 20200360 : заявл. 16.12.2020 : опубл. 30.06.2022 ; заявитель и патентообладатель: Белорусский государственный технологический университет. – Текст : непосредственный.

280. Queiroz, L. P. Investigating Microcrystalline Cellulose Crystallinity Using Raman Spectroscopy / L. P. Queiroz, B. M. Kerins, J. Yadav and [etl.]. – Electronic text // Cellulose. 2021. – Vol. 28. – P. 8971 – 8985. – DOI: 10.1007/s10570-021-04093-1.

281. Патент № 2815209 С1 Российская Федерация, МПК C08B 15/00, D21C 3/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: № 2023110090 : заявл. 20.04.2023 : опубл. 12.03.2024 / Е. А. Узденов, С. В. Савилов, А. В. Секменев и [др.] ; заявитель ООО «БИО-СЕЛЛ ТЕК». – Текст : непосредственный.

282. Патент № 2178033 Российская Федерация, МПК D21C 1/04, C08B 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2006126226 : заявл. 19.07.2006 : опубл. 10.12.2007 / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, О. В. Яценкова, Е. Ф. Ибрагимова ; заявитель: Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН – Текст : непосредственный.

283. Голдобина, Д. О. Изменения свойств хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы в процессе гидролиза соляной кислотой / Д. О. Голдобина, С. И. Иванова, В. А. Маркевич, О. А. Носкова – Текст : непосредственный // Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) : в 4 т. – Пермь : Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2023. – Т. 1. – С. 39 – 43.

284. Kale, R. D. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose / R. D. Kale, P. S. Bansal, V. G. Gorade. – Electronic text // Journal of Polymers and the Environment. 2018. – Vol. 26. – P. 355 – 364. – DOI: 10.1007/s10924-017-0936-2.

285. Патент № 2804999 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/02, D21С 1/06, D21С 3/04, D21С 9/16. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2022131155 ; заявл. 30.11.2022 ; опубл. 10.10.2023 / А. А. Александров, Т. Р. Дебердеев, К. С. Момзякова, А. В. Канарский и [др.] ; заявитель: ООО «МЕДАЛ». – Текст : непосредственный.

286. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с. – Текст : непосредственный.

287. Мартакова, Ю. В. In situ синтез и исследование двухфазных гибридных гидрогелей β -циклодекстрин/целлюлоза методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии / Ю. В. Мартакова, Н. Е. Котельникова, Е. Н. Власова [и др.]. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2023. – № 4. – С. 53–67. – DOI: 10.14258/jcprm.202304.12820.

288. Юртаева, Л.В. Влияние предгидролизного размола волокнистой массы на качественные характеристики микрокристаллической целлюлозы / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, М.С. Товбис. – Текст электронный // Химия растительного сырья. 2025. №4. – С.407 – 415. – DOI: org/10.14258/jcprm.20250417354.

289. Хакимова, Ф. Х. Получение модифицированной порошковой целлюлозы : учебное пособие / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова. – Пермь : Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2021. – 70 с. – Текст : непосредственный.

290. Определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы в растительных материалах с помощью ИК-Фурье спектроскопии / С. Г. Кострюкова, Х. Б. Матьякубов, Ю. Ю. Мастерова, А. [и др.]. – Текст : электронный // Журнал аналитической химии. 2023. – Т. 78, № 6. – С. 496 – 506. – DOI: 10.31857/S0044450223040102.

291. Иванов, Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы : учебное пособие. Ч. 1 / Ю. С. Иванов, А. Б. Никандров, А. Г. Кузнецов. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 77 с. – Текст : непосредственный.

292. Каплёв, Е.В. Исследование роли эффекта кавитации при безножевом способе размола волокнистой суспензии / Е.В. Каплёв, Л.В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения. Материалы XXIV Международной научно-практической конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева: в 2 частях. 2020. – С. 111 – 112.

293. Хоанг Минь Кхоа, Особенности изменения структурно-морфологических свойств целлюлозы из бамбука при размоле / Минь Кхоа Хоанг, Я.В. Казаков, Е.О. Окулова – Текст : электронный // «Известия вузов. Лесной журнал». 2023. – № 2. – С.146 – 159. – DOI: 10.37482/0536-1036-2023-2-146-159.

294. Гурьев, А. В. Оценка свойств волокон в структурированном и неструктурированном состояниях. Часть I. Полуфабрикаты для тарного картона / А. В. Гурьев, А. И. Дернов, Е. В. Дьякова // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. – № 1. – С. 67 – 70. – Текст : непосредственный.

295. Казаков, Я. В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов / Я. В. Казаков – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. 2014. – № 1. – С. 269 – 275.

296. Кларк, Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её на бумагу, методы испытаний) / Дж. Кларк. – Москва : Лесная промышленность, 1983. – 456 с. – Текст : непосредственный.

297. Роль поверхности волокон в развитии бумагообразующих свойств технической целлюлозы в процессе размола / И. В. Лебедев, Я. В. Казаков, Д. Г. Чухчин [и др.]. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2018. – № 2. – С. 207 – 216. – DOI: 10.14258/jcprtm.201802.2248.

298. Взаимосвязь морфологических и адсорбционных свойств целлюлозы однолетних растений / А. Р. Ивлева, А. В. Канарский, Я. В. Казаков [и др.]. – Текст : электронный // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 6. – С. 151 – 153.

299. Исследование зависимости водопоглощения от композиции по волокну целлюлозного материала / И. В. Лаврентьев, Е. И. Симонова, Е. Ю. Демьянцева [и др.]. – Текст : электронный // Химия растительного сырья. 2024. – № 2. – С. 401 – 409. – DOI: 10.14258/jcprm.202402.14980.

300. Микрористаллическая целлюлоза. Avicel PH 105®: физико-химические свойства. – Текст : электронный // Спецификация МКЦ. МегахимТрейд. – URL: https://megahimtrade.ru/f/megahimtrade_specifikaciya_mkc.pdf.

301. Масютин, Я. А. Исследование влияния методов предобработки микрористаллической целлюлозы и условий её ферментативного гидролиза на выход редуцирующих веществ / Я. А. Масютин, Е. Ю. Ван, М. А. Смага, [и др.]. – Текст : электронный // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. – № 1 (149). – С. 44 – 55. – DOI: 10.26730/1999-4125-2022-1-44-55.

302. Филипп, Б. Влияние различных параметров реакции на гетерогенный гидролитический распад целлюлозы при получении микрористаллического целлюлозного порошка / Б. Филипп, Х.-Х. Штеге. – Текст : непосредственный // Химия древесины. 1976. – № 2. – С. 3 – 9.

303. Иванова, В. Н. Исследование возможности получения наноцеллюлозы из волокнистых полуфабрикатов высокого выхода / В. Н. Иванова, Т. Н. Мамчур, Д. Ю. Уварова, Л. Г. Махотина. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы III Международной научно-технической конференции имени профессора В. И. Комарова. – Архангельск : Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, 2015. – С. 212 – 217.

304. Локшина, И. М. Физико-химическая характеристика микрористаллических целлюлоз из растительного сырья Кыргызстана /

И. М. Локшина, С. О. Карабаев, А. В. Харченко [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник КРСУ. 2023. – Т. 23, № 8. – DOI: 10.36979/1694-500X-2023-23-8-52-57.

305. Хакимова, Ф. К. Технология получения и бесхлорной отбелики целлюлозы из молодой тонкомерной древесины : дис. ... д-ра техн. наук : 05.21.03 / Ф. К. Хакимова. – Санкт-Петербург, 2007. – 284 с. – Текст : непосредственный.

306. Получение и свойства графитовых нанокompозитов методом низкотемпературной каталитической графитизации целлюлозы / А. Н. Прусов, С. М. Прусова, М. В. Радугин [и др.]. – Текст : электронный // Журнал неорганической химии. 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1858 – 1865. – DOI: 10.31857/S0044457X22700118.

307. Perspectives on the lindman hypothesis and cellulose interactions / M. Norgren, C. Costa, L. Alves, [and etl.]. – Electronic text // Molecules. 2023. – Vol. 28, № 10. – P. 4216. – DOI: 10.3390/molecules28104216.

308. Characterization of sugar palm nanocellulose and its potential for reinforcement with a starch-based composite / R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak, E. S. Zainudin, [and etl.]. – Electronic text // Sugar Palm Biofibers, Biopolymers, and Biocomposites. – 1st ed. – Boca Raton : CRC Press, 2018. – Chapter 10. – 32 p. – DOI: 10.1201/9780429443923-10.

309. Hou, W. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics by using phosphotungstic acid / W. Hou, C. Ling, S. Shi, Z. Yan // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol. 123. – P. 363 – 368. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.112.

310. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material / T. Li, C. Chen, A. H. Brozena, [and etl.]. – Electronic text // Nature. 2021. – Vol. 590. – P. 47 – 56. – DOI: 10.1038/s41586-020-03167-7.

311. Хо, Х. Н. Эластомерные водонефтенабухающие композиции, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой и наноцеллюлозой : дис. ... канд. техн. наук / Х. Н. Хо. – Казань, 2023. – 148 с. – Текст : непосредственный.

312. Лопатина, С. С. Разработка и исследование свойств водонефтенабухающих эластомеров для за колонных пакеров : дис. ... канд. техн. наук / С. С. Лопатина. – Волгоград, 2021. – 131 с.

313. Таганбекова, З. К. Получение и исследование гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы / З. К. Таганбекова, В. А. Савкин, В. И. Маркин. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. 2025. – № 4. – С. 162 – 176.

314. Ковернинский, И. Н. Комплексная химическая переработка древесины : учебник для вузов / И. Н. Ковернинский, В. И. Комаров, С. И. Третьяков, и [др.]. – Архангельск : Издательство Архангельского государственного технического университета, 2002. – 347 с. – Текст : непосредственный.

315. Левшина, В.В. Структура и прочность бумажного листа / В.В. Левшина, А.В. Бывшев. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья, 1999 – № 2. – С.135 – 141.

316. Применение гидрогелей наноцеллюлозы при формовании бумаги и картона из различных видов волокнистого сырья / И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк, С. Н. Никольский [и др.]. – Текст : непосредственный // Лесной вестник. 2012. – № 8. – С. 110 – 116.

317. Патент 2813723 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 1/04, D21С 3/00, D21С 9/00, С08L 101/16. Способ получения гидрогеля микрокристаллической целлюлозы : №2023113733 : заявл. 24.05.2023: опубл. 15.02.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

318. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 1-2022 Целлюлозно-бумажное производство. Москва 2022. – 418 с. – Текст : непосредственный.

319. Юртаева, Л.В. Влияние размола однолетних растительных полимеров на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л.В. Юртаева, Ю.Д. Алашкевич, Е.В. Каплев [и др.]. – Текст электронный // СибГУ им.

М. Ф. Решетнева – Красноярск, Хвойные бореальные зоны, 2023. – Т. 41, № 4. – С. 361 – 368. – DOI: 10.53374/1993-0135-2023-4-361-368.

320. Садов, А.В. Эколого-экономическая оценка природных ресурсов, как фактор устойчивого развития территорий / А. В. Садов, О. Б. Наполов. – Текст : электронный // Геоэкологические проблемы регионального мониторинга окружающей среды. Вестник Российской академии естественных наук, 2014. – URL: <https://raen.info/upload/000/vestnik/2014/2/23-28.pdf>.

321. Постановление Правительства РФ от 17.04.2024 № 492 (ред. от 24.09.2024) «О применении в 2024 и 2025 годах ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду». – Текст : электронный – URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_474953/

322. Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 г. № 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» (с дополнениями). – Текст : электронный – URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102409476>.

323. Федеральный закон от 10 января 2002 года №7-ФЗ «Об охране окружающей среды». – Текст : электронный – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901808297>.

324. Наполов, О. Б. Московская область: природные ресурсы, их потенциал / О. Б. Наполов, А. В. Садов, Н. В. Гаранькин. – Москва : НИИ-Природа, 2004. – 300 с. – Текст : непосредственный.

325. Распоряжение Правительства РФ от 10.07.2025 N 1852-р. – Текст : электронный – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=501575>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Результаты предварительного эксперимента гидролиза целлюлозы из костры технической конопли

Режим гидролиза			Показатели МКЦ		
Температура, °С	Продолжительность, мин	Концентрация HCl, г/дм ³	Выход после гидролиза, %	СП	Белизна, %
80	60	45,63 / 109,5	97,6 / 84,1	550 / 190	86,6 / 80,4
80	90	45,63 / 109,5	96,8 / 82,6	520 / 170	86,0 / 79,1
80	120	45,63 / 109,5	96,0 / 82,1	465 / 165	85,2 / 77,2
90	60	45,63 / 109,5	95,8 / 81,8	450 / 200	84,9 / 80,0
90	90	45,63 / 109,5	95,0 / 81,2	400 / 120	84,6 / 79,0
90	120	45,63 / 109,5	94,7 / 80,6	390 / 105	83,3 / 76,8
100	60	45,63 / 109,5	93,4 / 79,8	435 / 175	82,5 / 80,1
100	90	45,63 / 109,5	92,9 / 79,2	400 / 125	82,0 / 79,8
100	120	45,63 / 109,5	90,8 / 77,1	375 / 110	81,0 / 75,7
120	60	45,63 / 109,5	91,7 / 76,3	395 / 85	81,0 / 72,3
120	90	45,63 / 109,5	90,7 / 75,4	350 / 80	77,0 / 59,7
120	120	45,63 / 109,5	90,0 / 74,2	310 / 65	76,7 / 48,0

Таблица А.2 – Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	Число факторов			
	X ₁ , г/дм ³	X ₂ , °С	X ₃ , мин	X ₄ , °ШР
1	2	3	4	5
1	54,69	80	60	15
2	54,69	80	90	15
3	54,69	80	120	15
4	54,69	80	60	50
5	54,69	80	90	50
6	54,69	80	120	50
7	54,69	80	60	85
8	54,69	80	90	85
9	54,69	80	120	85
10	54,69	90	60	15
11	54,69	90	90	15
12	54,69	90	120	15
13	54,69	90	60	50
14	54,69	90	90	50

Продолжение таблицы А.2

1	2	3	4	5
15	54,69	90	120	50
16	54,69	90	60	85
17	54,69	90	90	85
18	54,69	90	120	85
19	54,69	100	60	15
20	54,69	100	90	15
21	54,69	100	120	15
22	54,69	100	60	50
23	54,69	100	90	50
24	54,69	100	120	50
25	54,69	100	60	85
26	54,69	100	90	85
27	54,69	100	120	85
28	72,92	80	60	15
29	72,92	80	90	15
30	72,92	80	120	15
31	72,92	80	60	50

Продолжение таблицы А.2

1	2	3	4	5
32	72,92	80	90	50
33	72,92	80	120	50
34	72,92	80	60	85
35	72,92	80	90	85
36	72,92	80	120	85
37	72,92	90	60	15
38	72,92	90	90	15
39	72,92	90	120	15
40	72,92	90	60	50
41	72,92	90	90	50
42	72,92	90	120	50
43	72,92	90	60	85
44	72,92	90	90	85
45	72,92	90	120	85
46	72,92	100	60	15
47	72,92	100	90	15
48	72,92	100	120	15

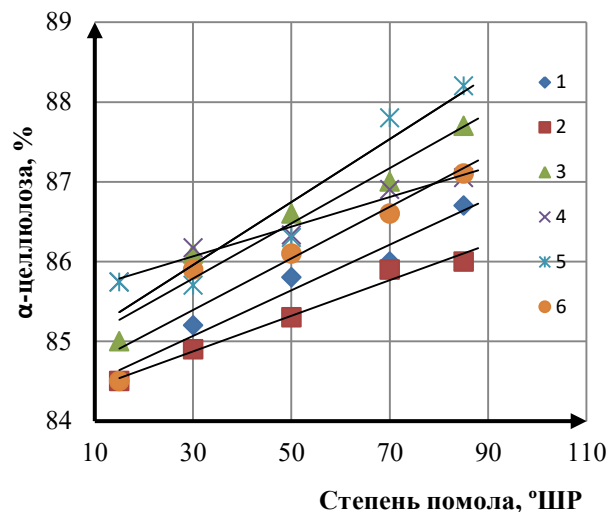
Продолжение таблицы А.2

1	2	3	4	5
49	72,92	100	60	50
50	72,92	100	90	50
51	72,92	100	120	50
52	72,92	100	60	85
53	72,92	100	90	85
54	72,92	100	120	85
55	91,15	80	60	15
56	91,15	80	90	15
57	91,15	80	120	15
58	91,15	80	60	50
59	91,15	80	90	50
60	91,15	80	120	50
61	91,15	80	60	85
62	91,15	80	90	85
63	91,15	80	120	85
64	91,15	90	60	15

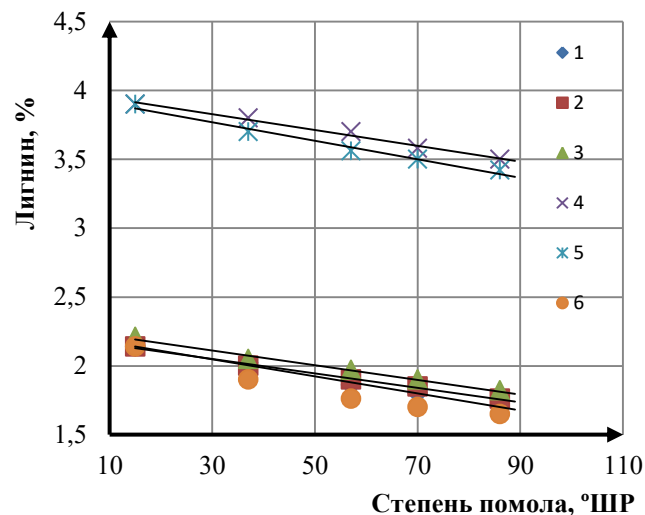
Окончание таблицы А.2

1	2	3	4	5
65	91,15	90	90	15
66	91,15	90	120	15
67	91,15	90	60	50
68	91,15	90	90	50
69	91,15	90	120	50
70	91,15	90	60	85
71	91,15	90	90	85
72	91,15	90	120	85
73	91,15	100	60	15
74	91,15	100	90	15
75	91,15	100	120	15
76	91,15	100	60	50
77	91,15	100	90	50
78	91,15	100	120	50
79	91,15	100	60	85
80	91,15	100	90	85
81	91,15	100	120	85

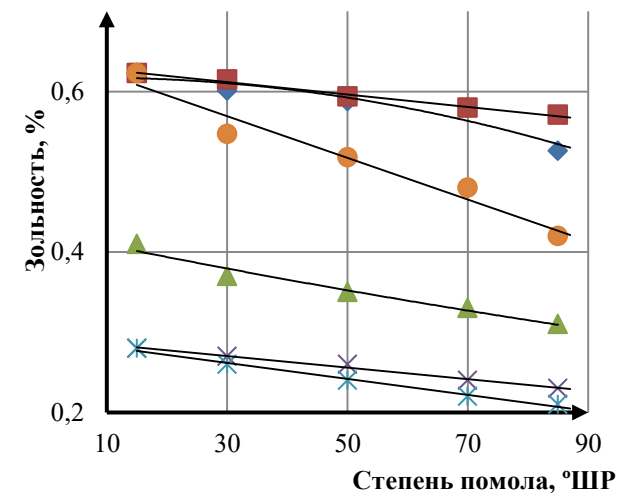
ПРИЛОЖЕНИЕ Б



а



б



в

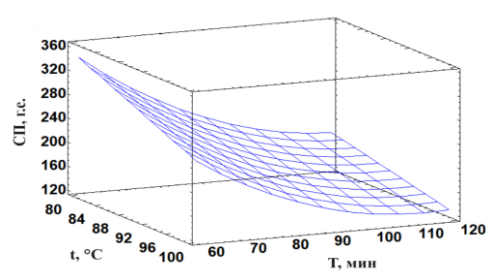
а – α-целлюлозы, *б* – лигнин, *в* – зольность;

полупромышленная дисковая мельница: 1 – целлюлоза из костры технической конопли;
 центробежный размалывающий аппарат: 2 – целлюлоза из костры технической конопли, 3 – целлюлоза из
 биоповрежденной осины, 4 – целлюлоза из биоповрежденной ели;
 безножевая установка типа «струя-преграда»: 5 – целлюлоза из биоповрежденной
 ели, 6 – целлюлоза из костры технической конопли

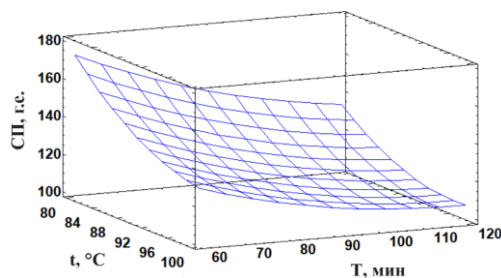
Рисунок Б.1 - Изменение содержания компонентного состава необлагороженной технической
 целлюлозы с ростом степени помола волокнистой массы

ПРИЛОЖЕНИЕ В

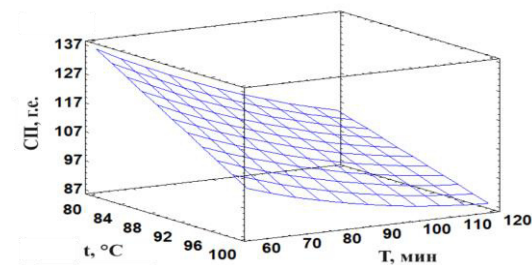
1. Дисконвая мельница: костра технической коноплы



a



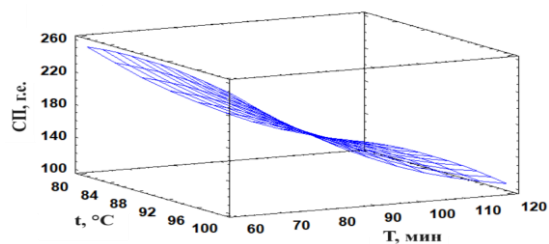
б



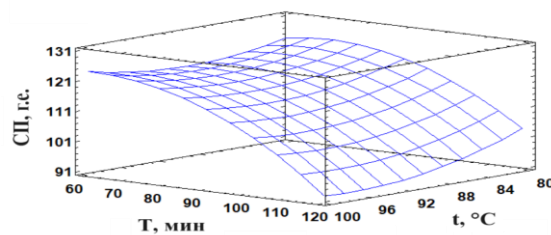
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

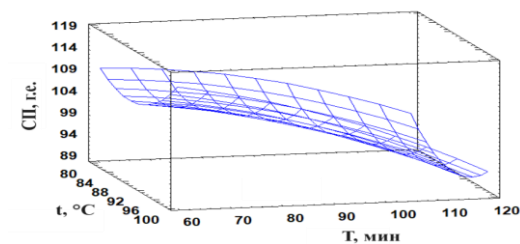
Рисунок В.1 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



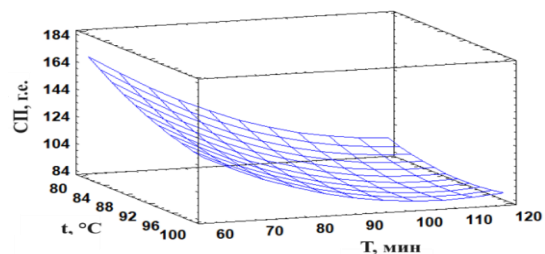
б



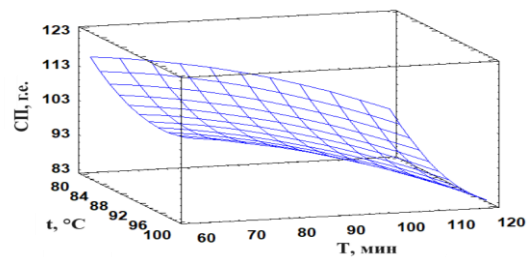
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

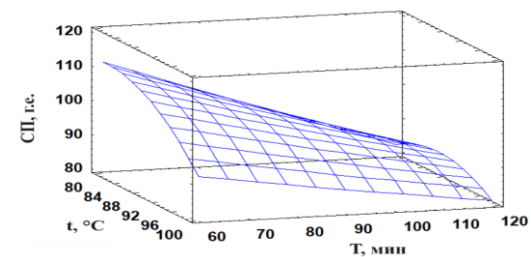
Рисунок В.2 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



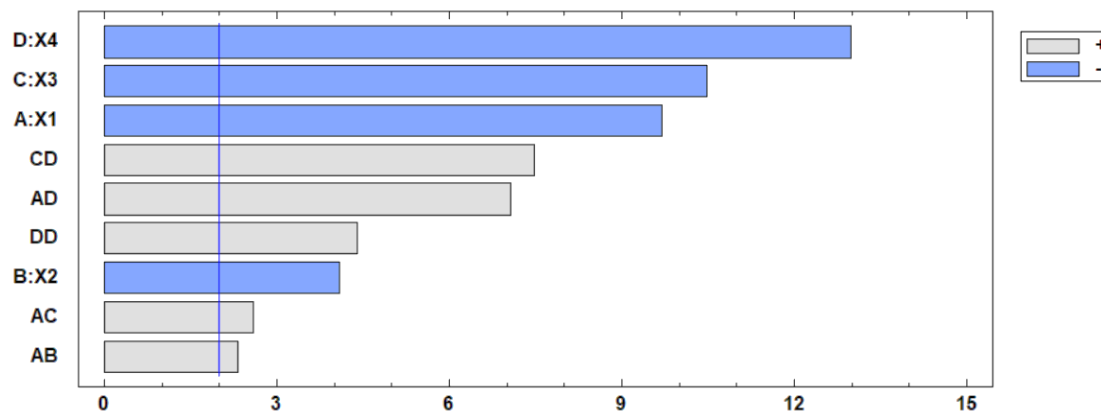
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.3 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;
 X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР
 Рисунок В.4 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_1
 (степень полимеризации МКЦ из костры технической конопли)

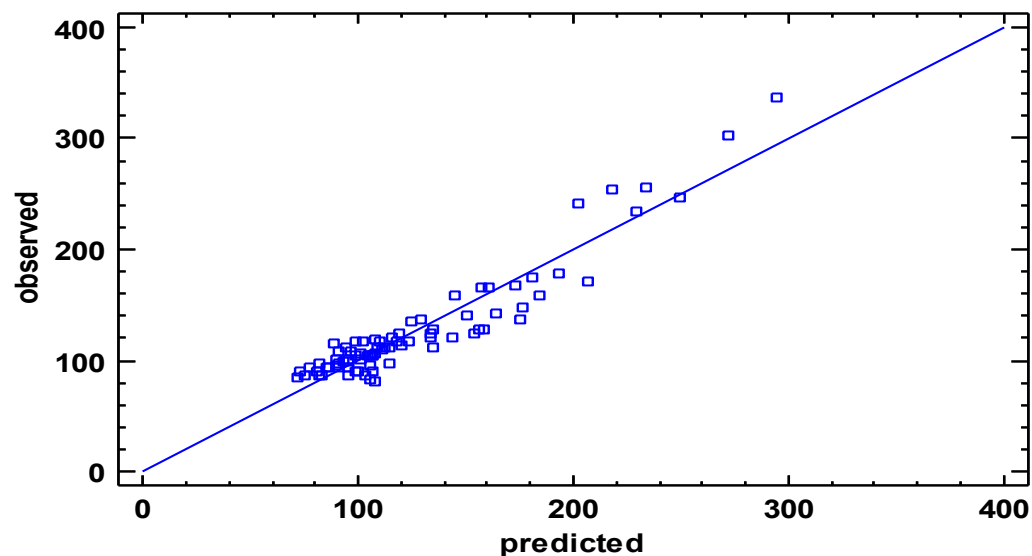


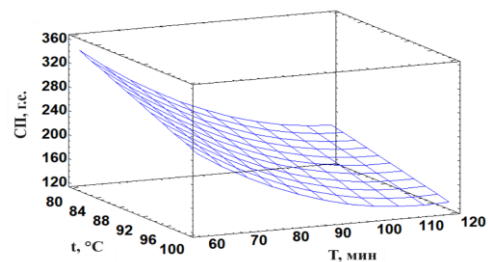
Рисунок В.5 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из костры технической конопли)

Таблица В.1 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_1

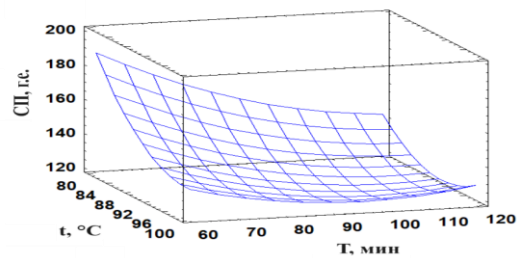
Коэффициент детерминации R^2 , %	89,1949
Стандартная ошибка выходного параметра	17,8013
Средняя абсолютная ошибка	12,6837
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,62

2. Центробежный размалывающий аппарат

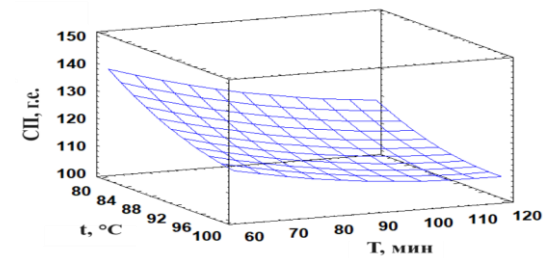
МКЦ из целлюлозы костры технической конопли



a



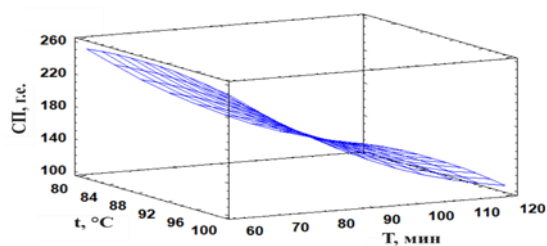
б



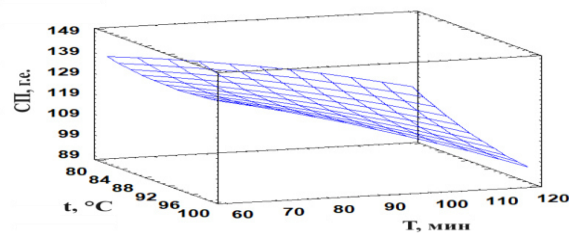
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

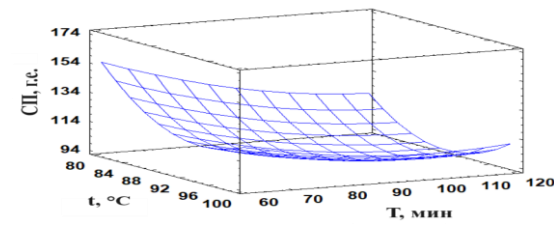
Рисунок В.6 – Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



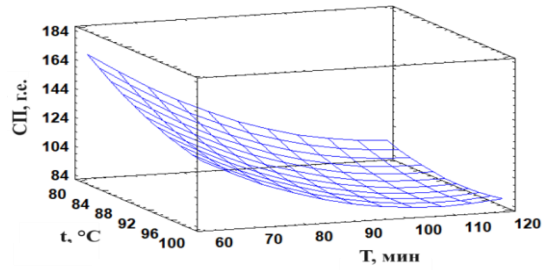
б



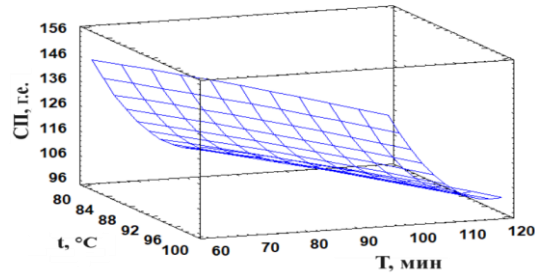
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

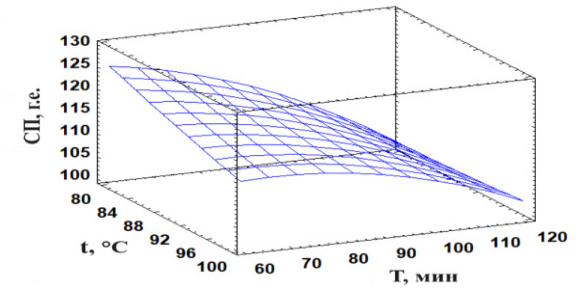
Рисунок В.7 – Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



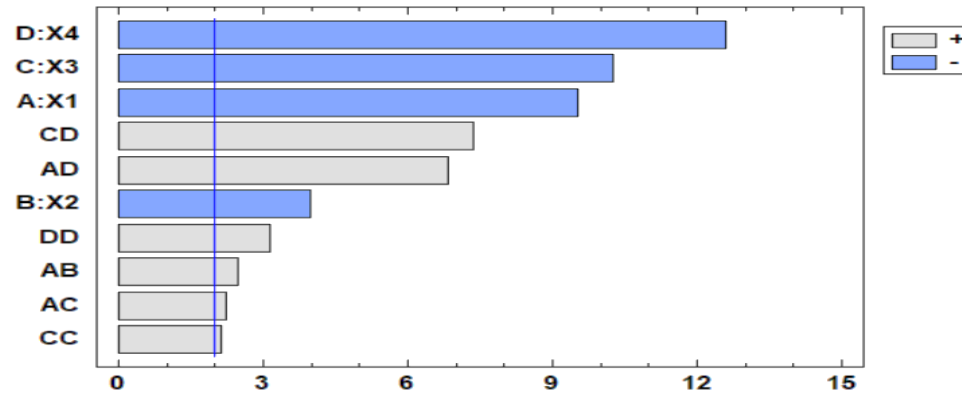
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.8 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;
 X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок В.9 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_1
(степень полимеризации МКЦ из костры технической конопли)

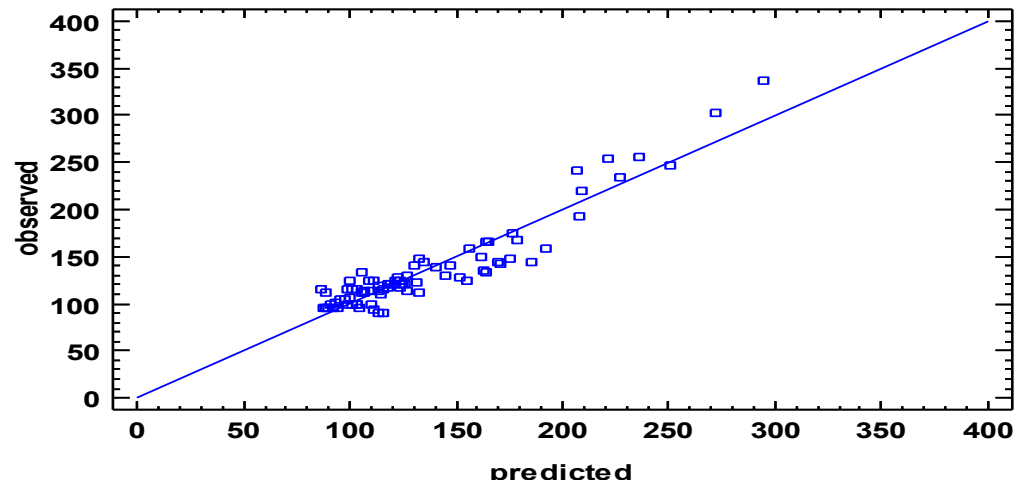
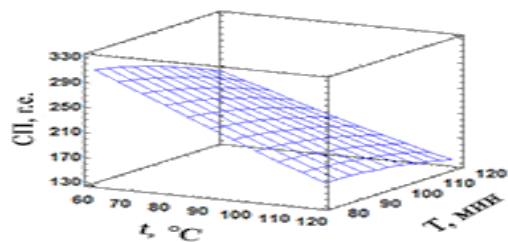


Рисунок В.10 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из костры технической конопли)

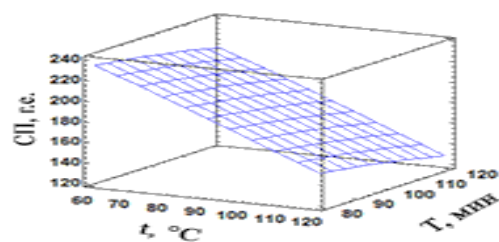
Таблица В.2 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_1

Коэффициент детерминации R^2 , %	91,215
Стандартная ошибка выходного параметра	10,739
Средняя абсолютная ошибка	9,718
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,54

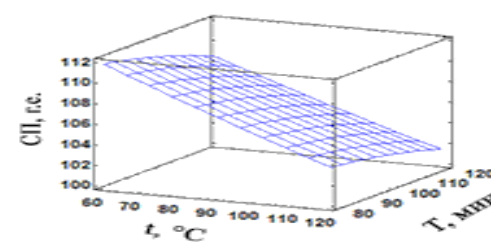
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины:



a



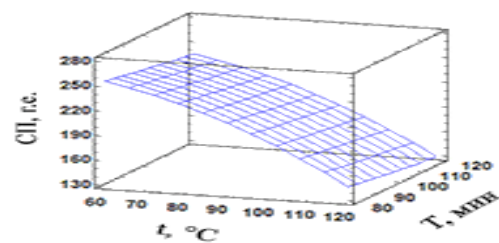
б



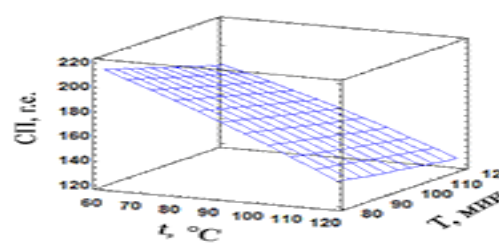
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

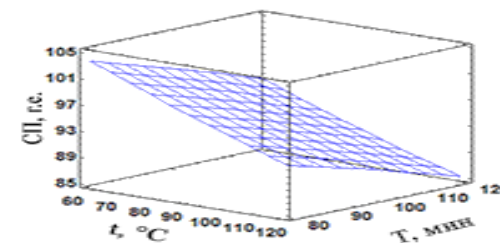
Рисунок В.11 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



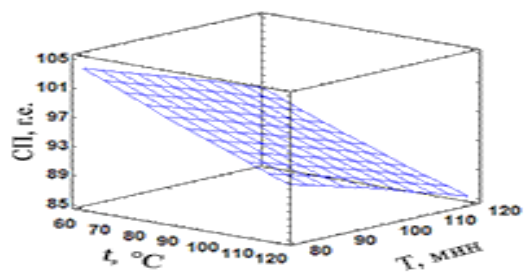
б



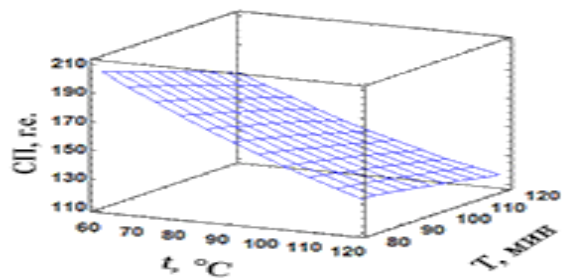
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

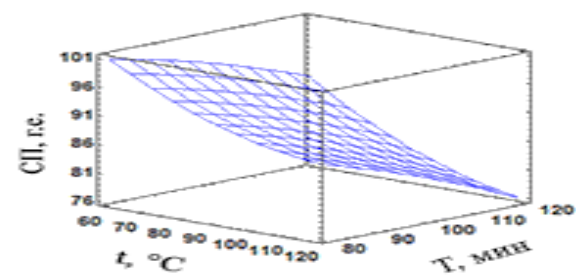
Рисунок В.12- Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



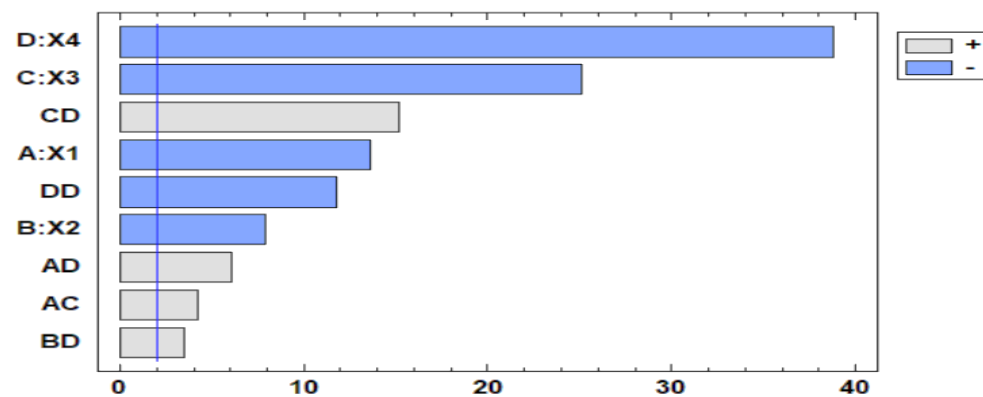
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.13 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;

X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок В.14 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_1

(степень полимеризации МКЦ из биоповрежденной осины)

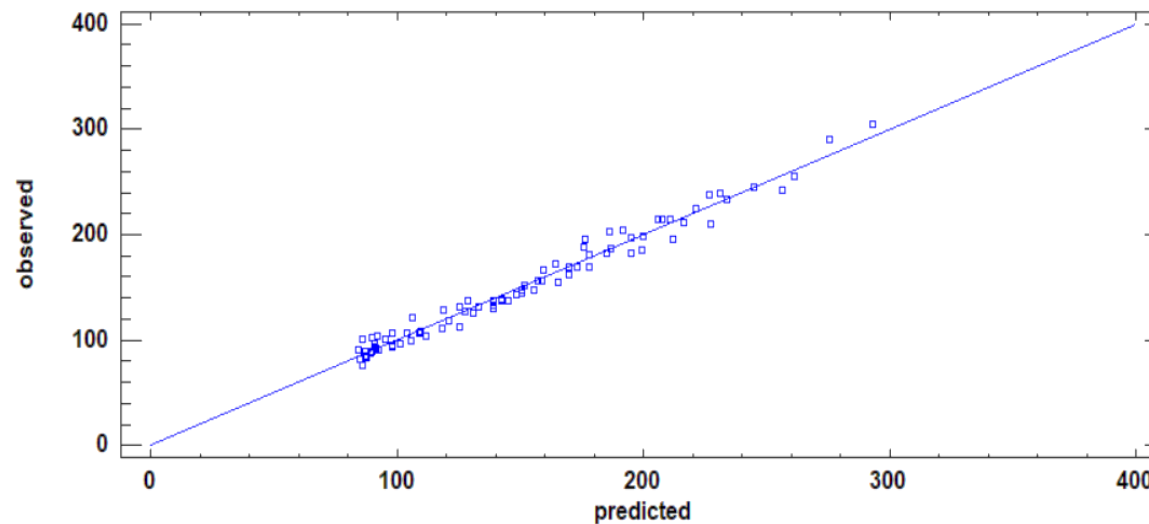
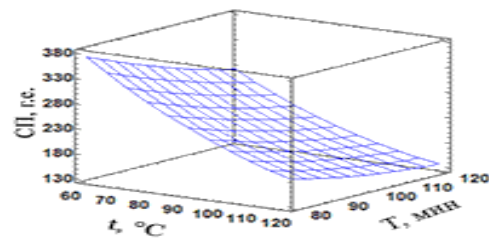


Рисунок В.15 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из биоповрежденной осины)

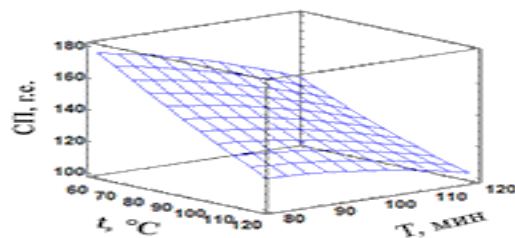
Таблица В.3 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_1

Коэффициент детерминации R^2 , %	97,67
Стандартная ошибка выходного параметра	8,99
Средняя абсолютная ошибка	6,49
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,46

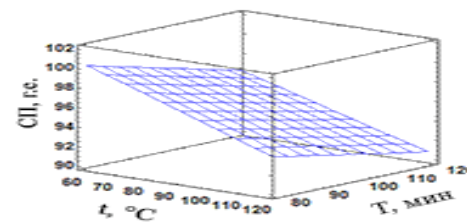
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели:



a



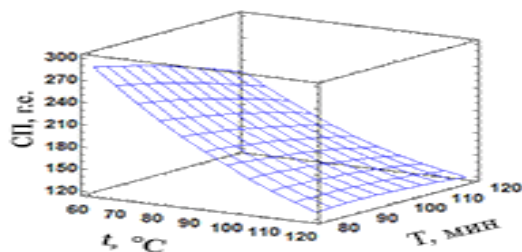
б



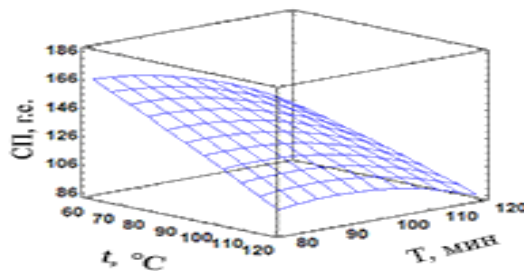
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

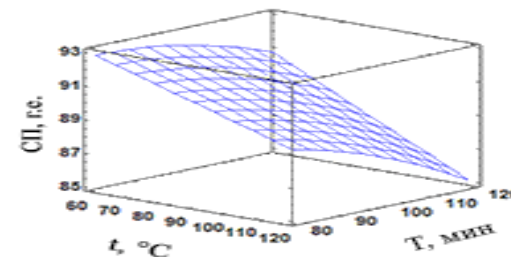
Рисунок В.16 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



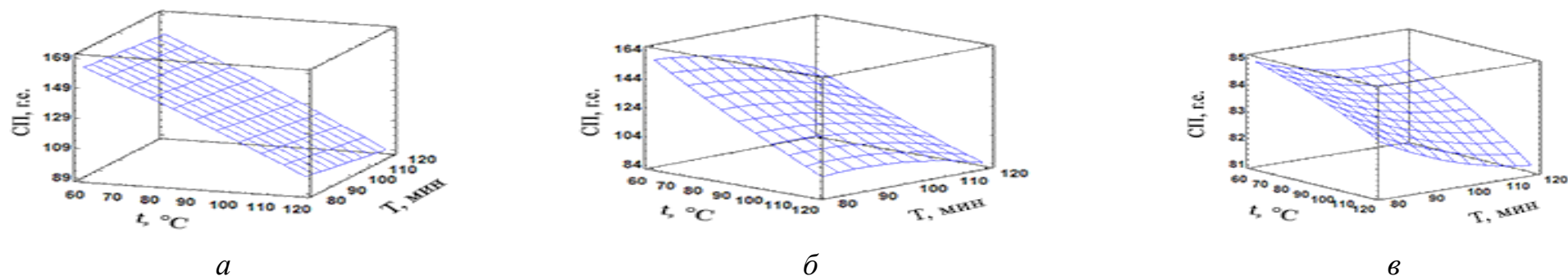
б



в

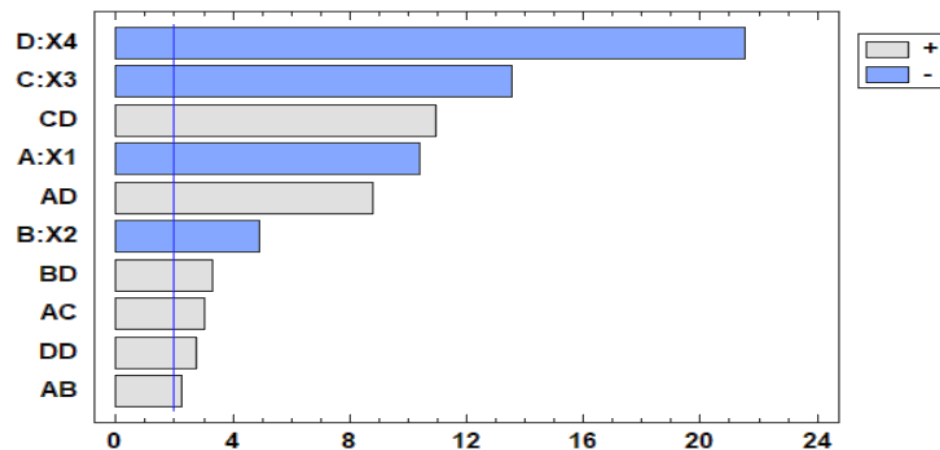
a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.17- Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.18 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X₁ (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X₂ (B) – температура, °C;

X₃ (C) – продолжительность гидролиза, мин; X₄ (D) – степень помола, °ШР

Рисунок В.19 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y₁ (степень полимеризации МКЦ из биоповрежденной ели)

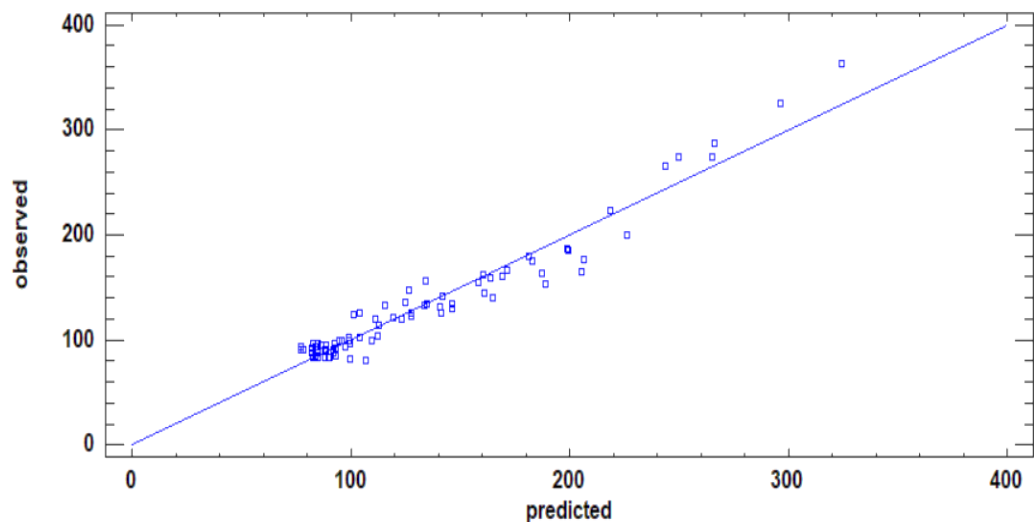


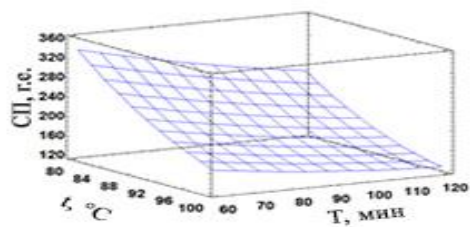
Рисунок В.20 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из биоповрежденной ели)

Таблица В.4 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_1

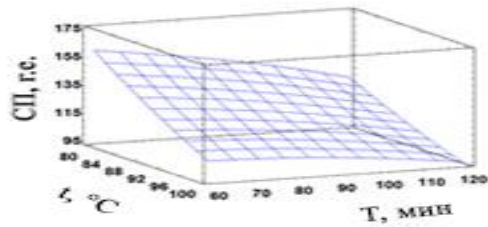
Коэффициент детерминации R^2 , %	93,93
Стандартная ошибка выходного параметра	15,81
Средняя абсолютная ошибка	10,58
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,14

3. Безножевая установка типа «струя-преграда»

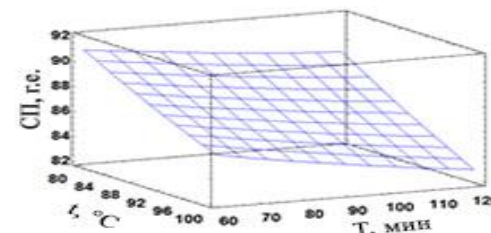
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели:



a



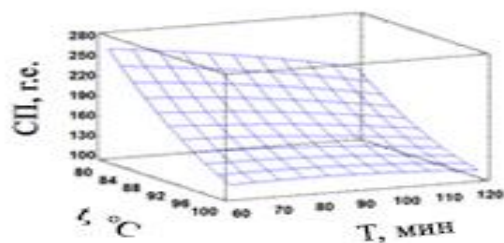
б



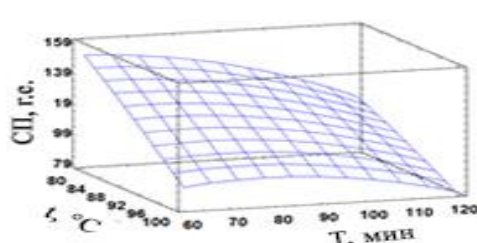
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

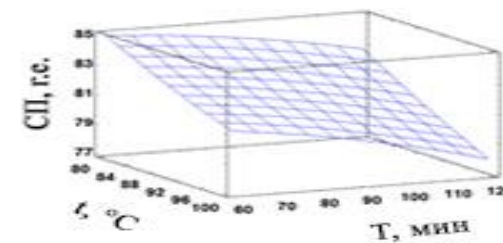
Рисунок В.21 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



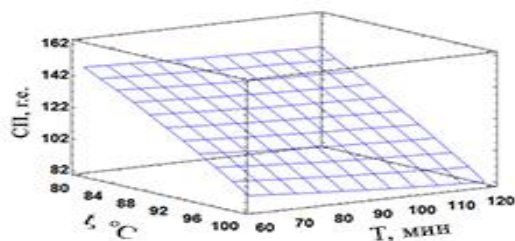
б



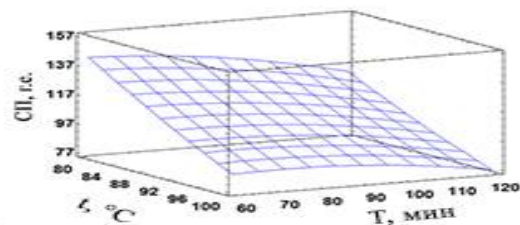
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

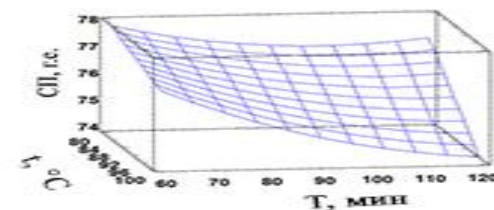
Рисунок В.22- Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



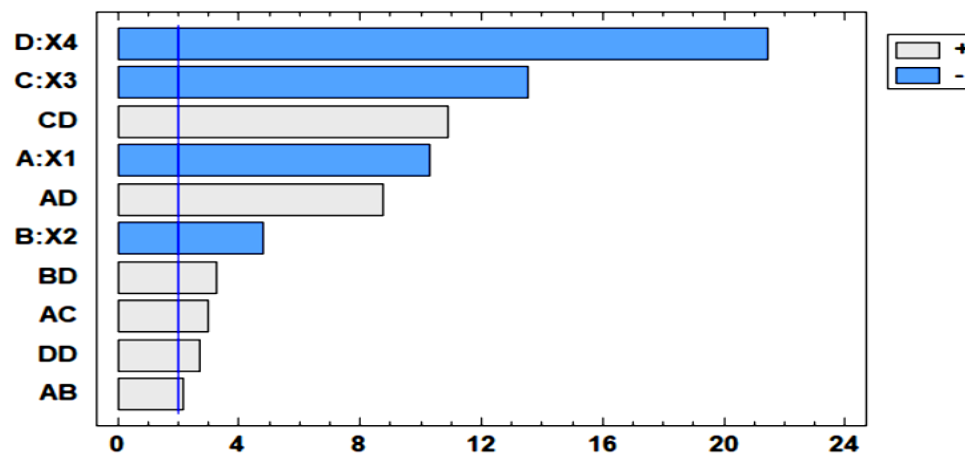
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.23 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;

X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок В.24 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из биоповрежденной ели)

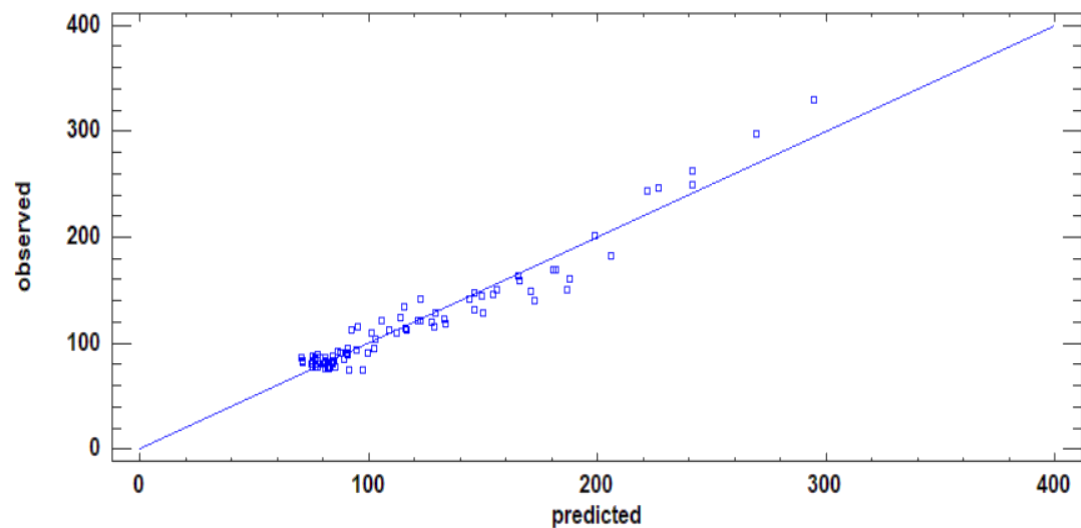
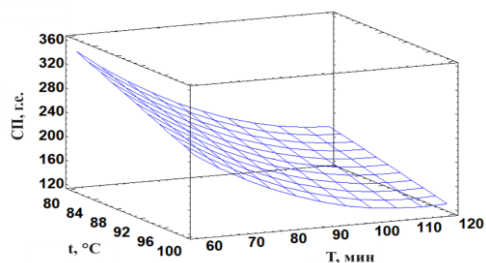


Рисунок В.25 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из биоповрежденной ели)

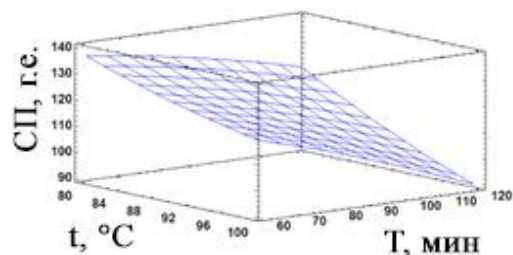
Таблица В.5 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_1

Коэффициент детерминации R^2 , %	93,87
Стандартная ошибка выходного параметра	14,41
Средняя абсолютная ошибка	9,59
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,16

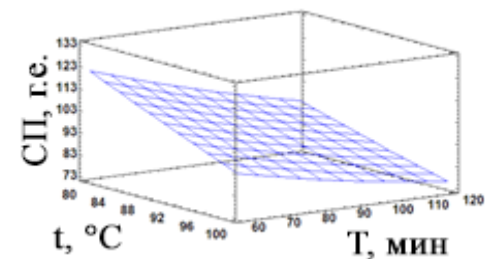
МКЦ из целлюлозы костры технической конопля:



a



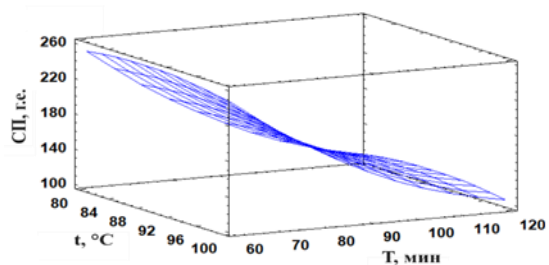
б



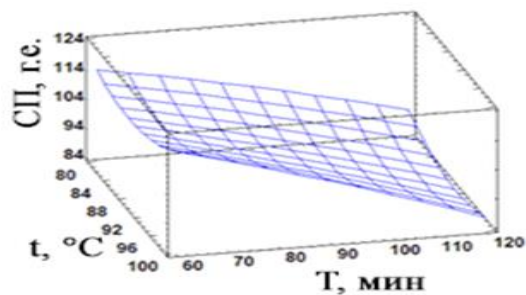
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

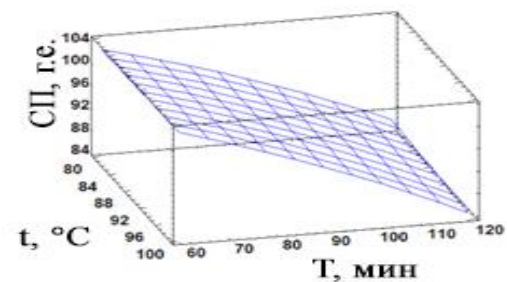
Рисунок В.26 – Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



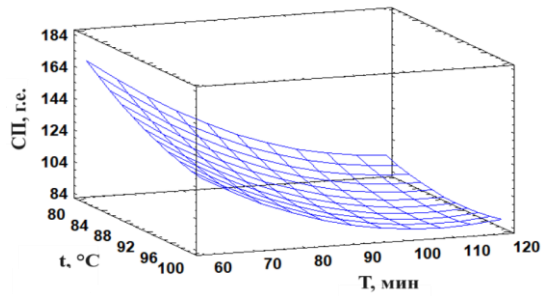
б



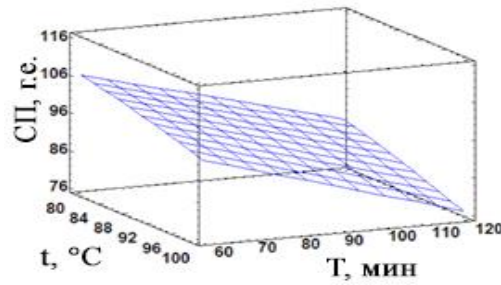
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

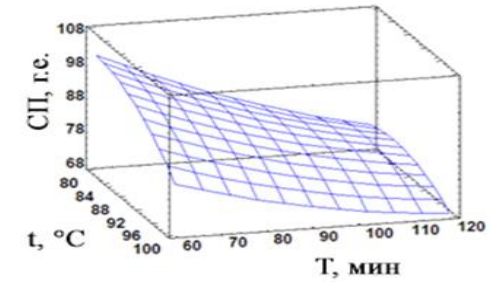
Рисунок В.27 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



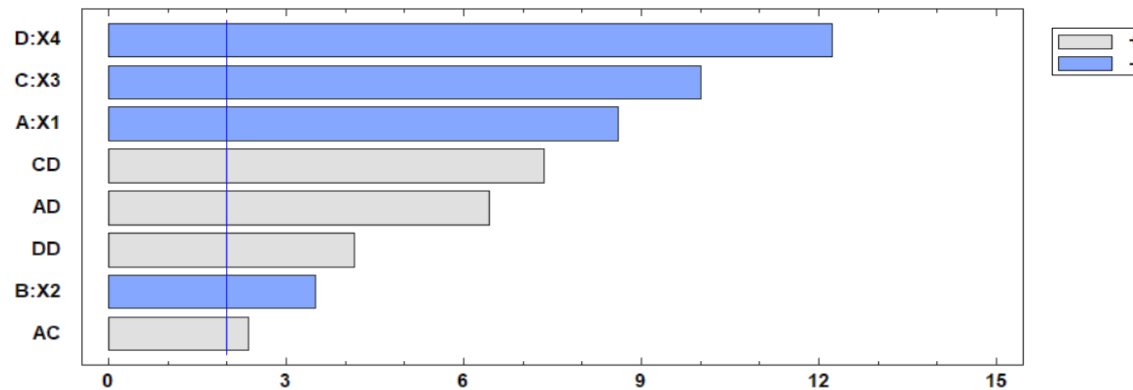
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок В.28 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;

X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок В.29 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_1

(степень полимеризации МКЦ из костры технической конопли)

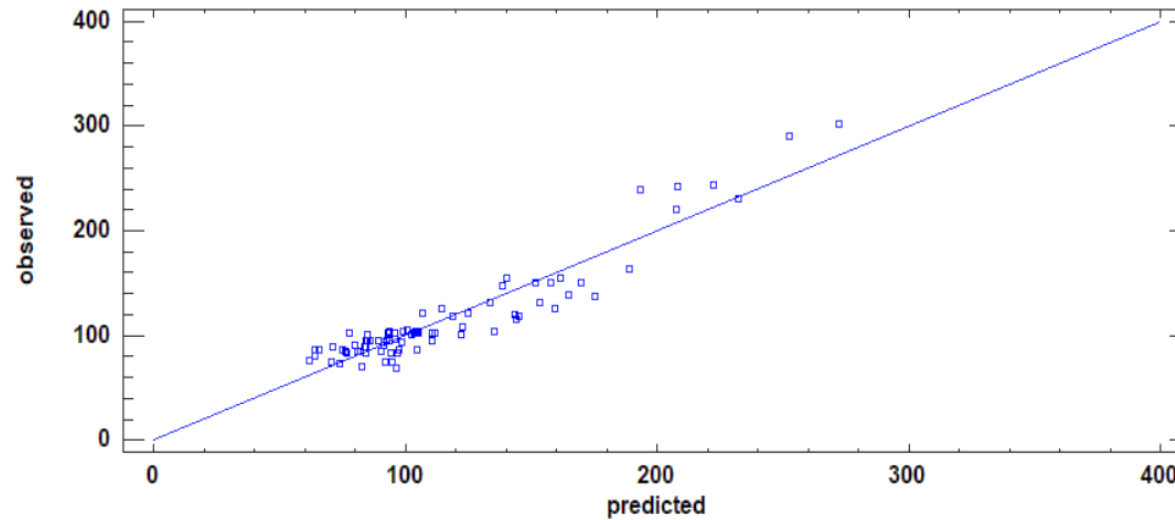


Рисунок В.30 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_1 (степень полимеризации МКЦ из костры технической конопли)

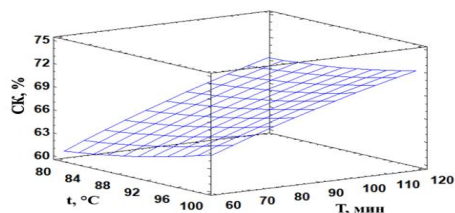
Таблица В.6 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_1

Коэффициент детерминации R^2 , %	88,1347
Стандартная ошибка выходного параметра	18,3156
Средняя абсолютная ошибка	12,7766
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,55808

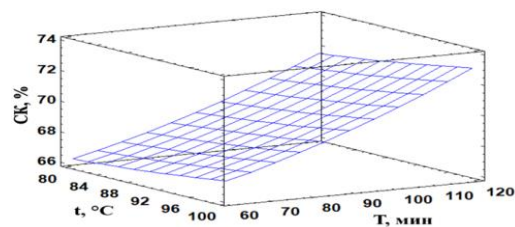
ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Результаты регрессионного анализа степени кристалличности МКЦ из разных видов сырья:

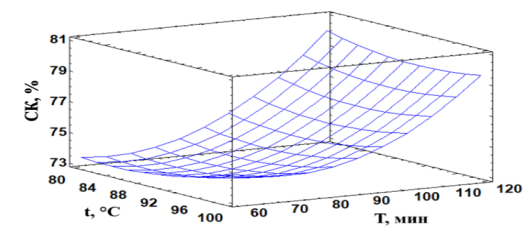
1. Дисконвая мельница: МКЦ из целлюлозы костры технической коноплы



a



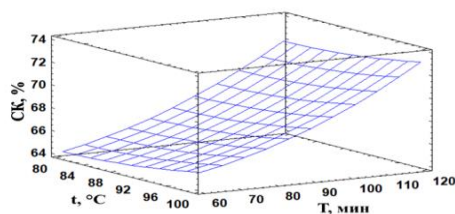
б



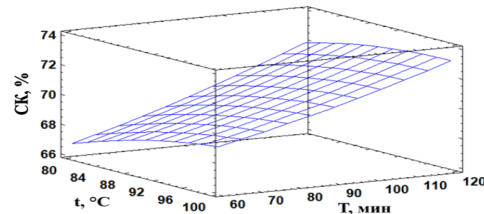
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

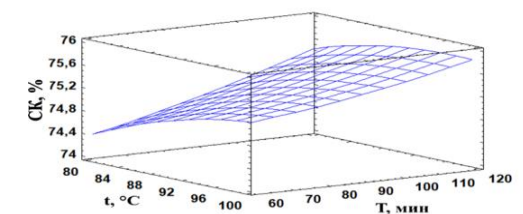
Рисунок Г.1 – Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



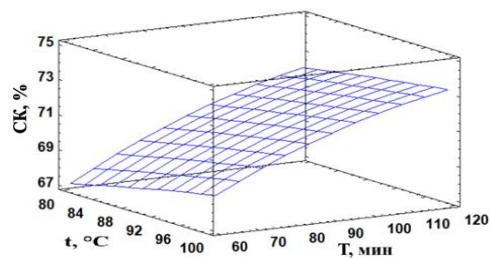
б



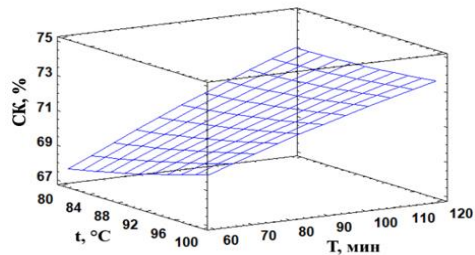
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

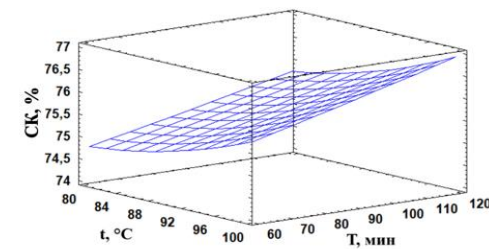
Рисунок Г.2 – Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



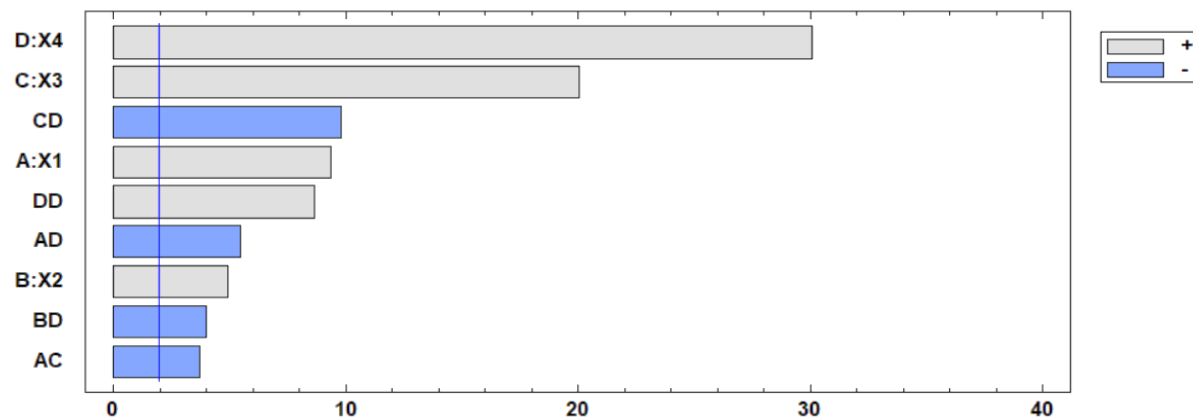
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.3 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;
 X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок Г.4 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_2
(степень кристалличности МКЦ из костры технической конопли)

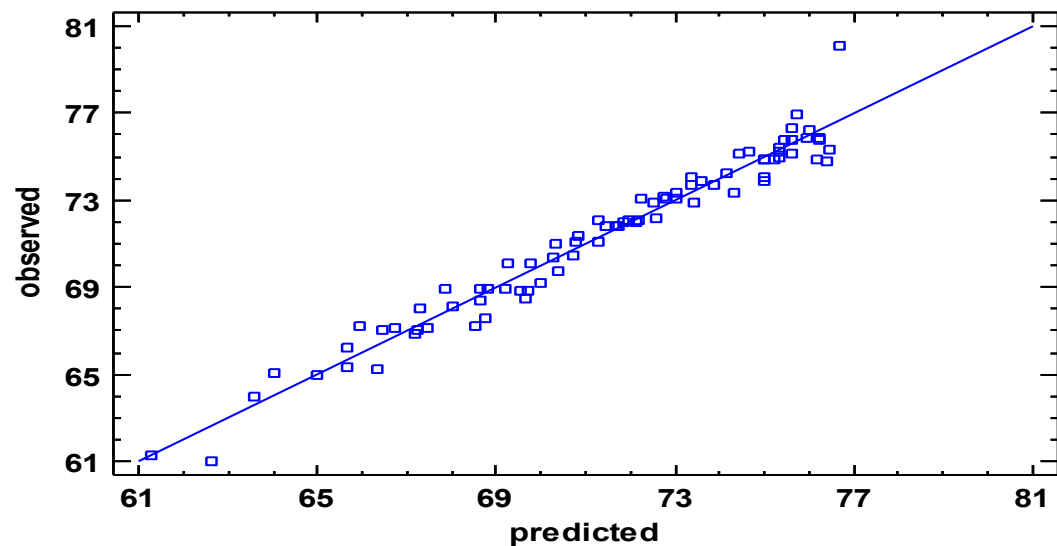


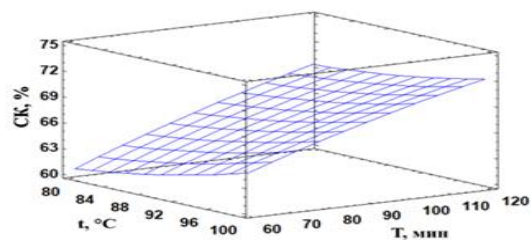
Рисунок Г.5 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_2 (степень кристалличности МКЦ из костры технической конопли)

Таблица Г.1 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_2

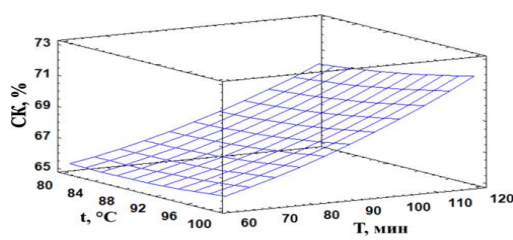
Коэффициент детерминации R^2 , %	96,06
Стандартная ошибка выходного параметра	0,68
Средняя абсолютная ошибка	0,55
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,95

2. Центробежный размалывающий аппарат

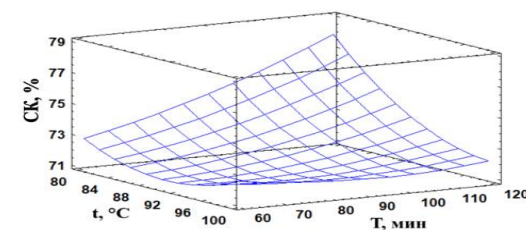
МКЦ из целлюлозы костры технической конопли



a



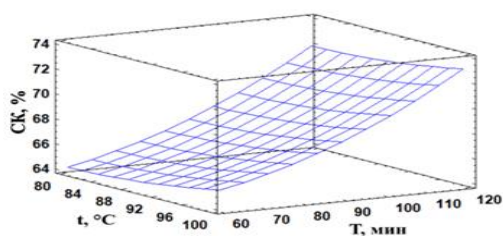
б



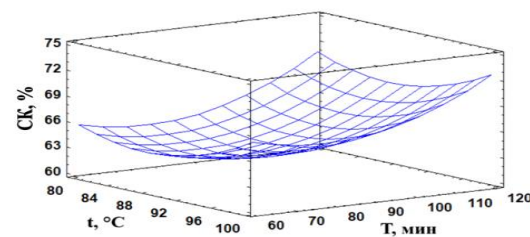
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

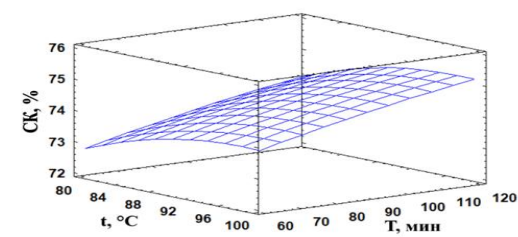
Рисунок Г.6 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация НС1 54,69 г/дм³)



a



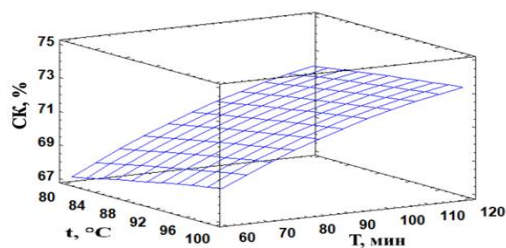
б



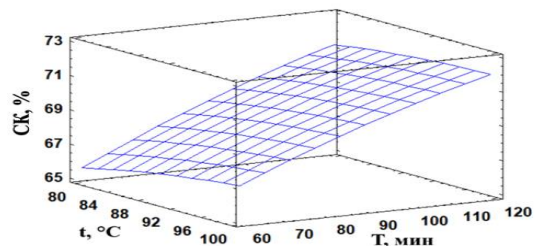
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

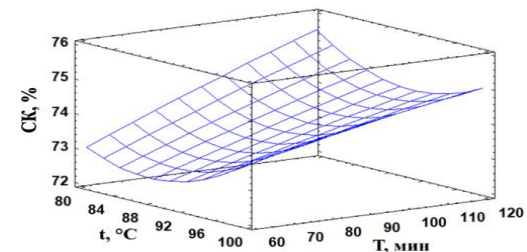
Рисунок Г.7- Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация НС1 72,92 г/дм³)



a



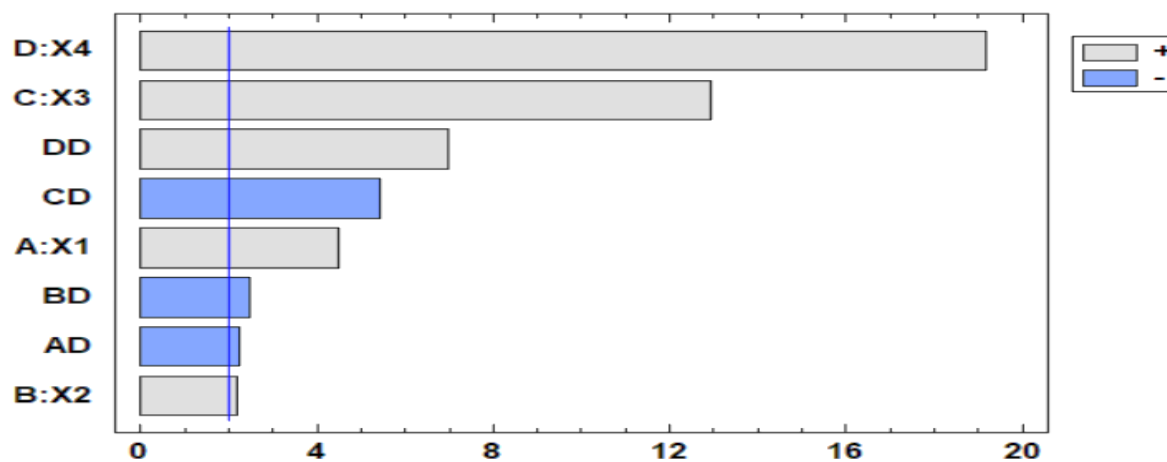
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.8 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;
 X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок Г.9 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_2
(степень кристалличности МКЦ из костры технической конопли)

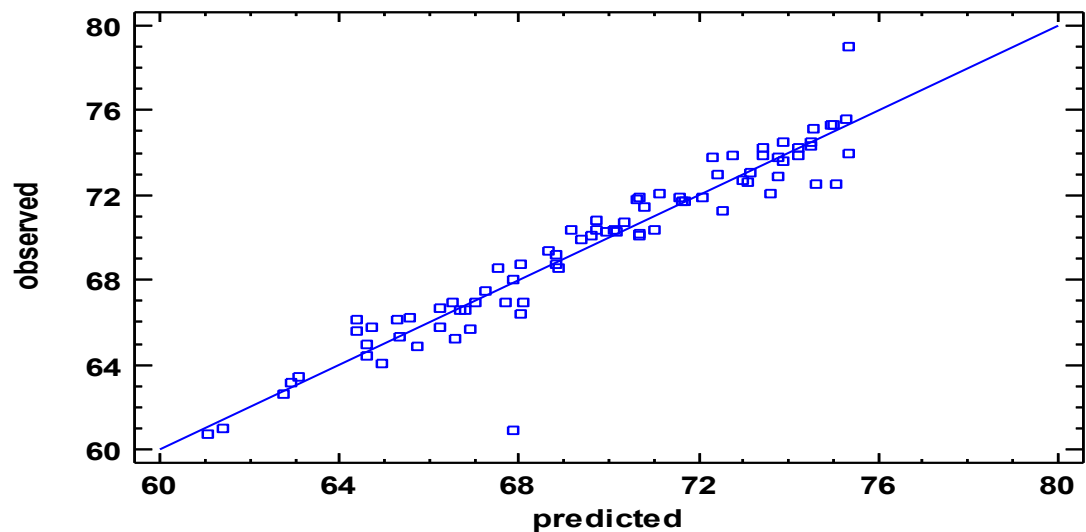
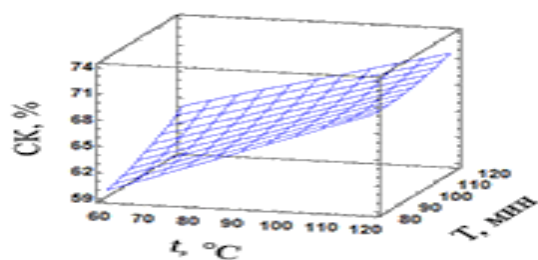


Рисунок Г.10 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_2 (степень кристалличности МКЦ из костры технической конопли)

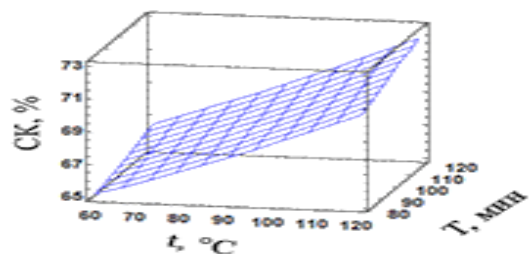
Таблица Г.2 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_2

Коэффициент детерминации R^2 , %	90,89
Стандартная ошибка выходного параметра	0,74
Средняя абсолютная ошибка	0,46
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,89

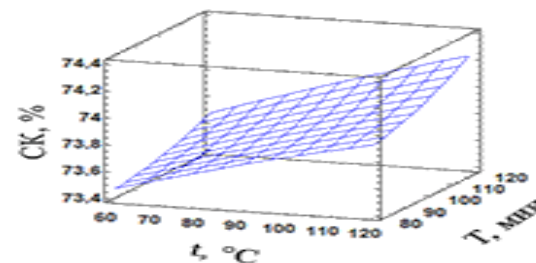
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины:



a



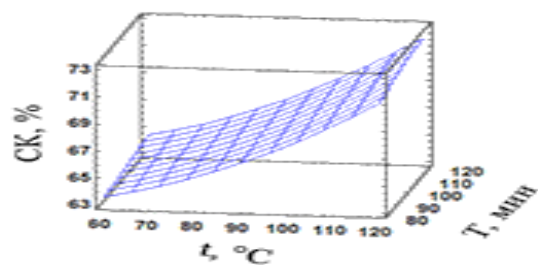
б



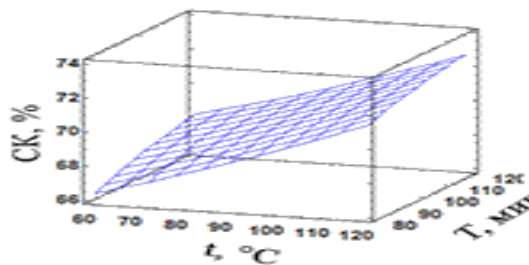
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

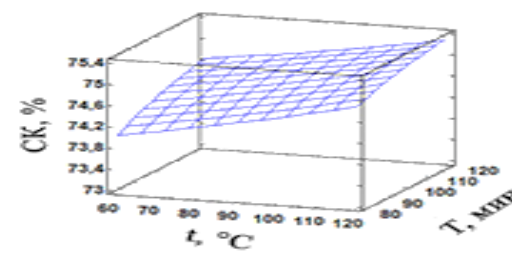
Рисунок Г.11 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



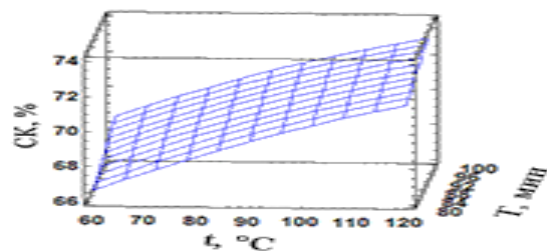
б



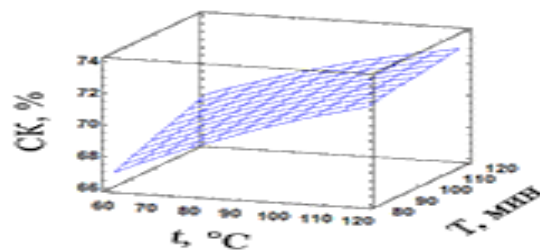
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

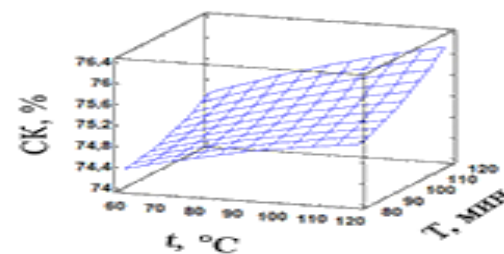
Рисунок Г.12- Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



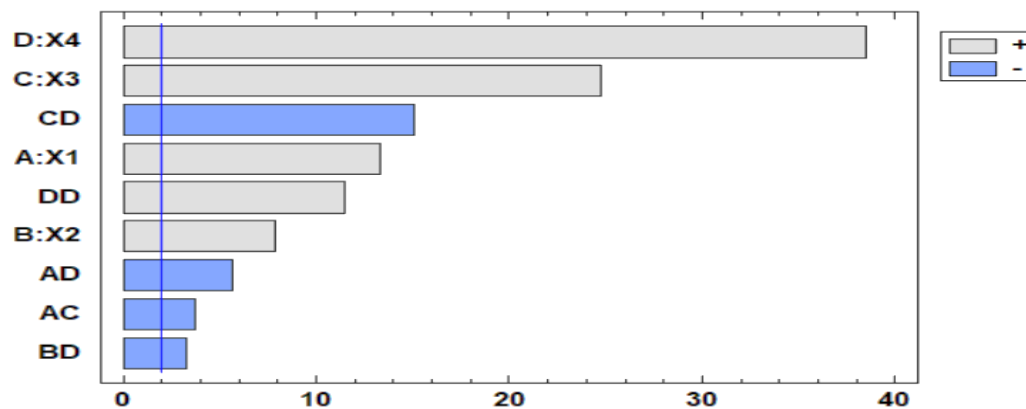
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.13 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;
 X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР
 Рисунок Г.14 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_2
 (степень кристалличности МКЦ из биоповрежденной осины)

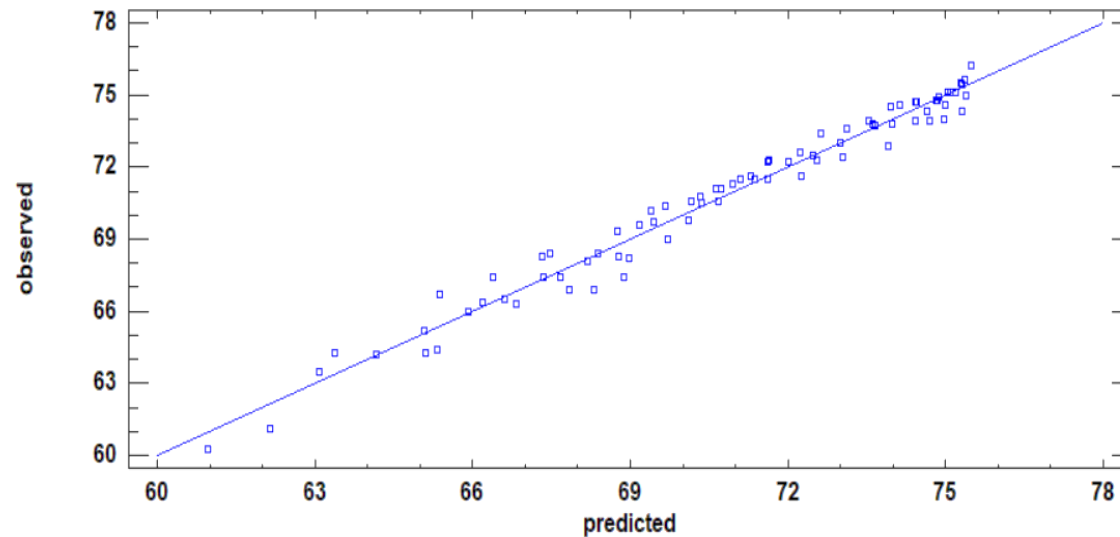
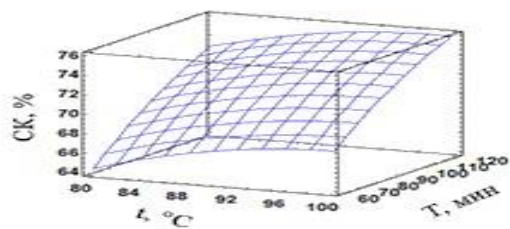


Рисунок Г.15 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_2 (степень кристалличности МКЦ из биоповрежденной осины)

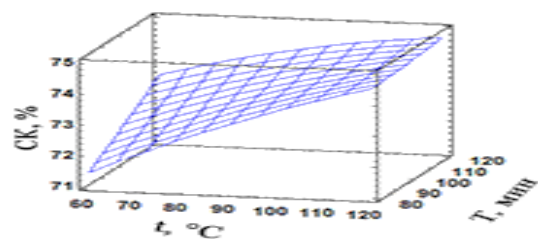
Таблица Г.3 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_2

Коэффициент детерминации R^2 , %	97,56
Стандартная ошибка выходного параметра	0,64
Средняя абсолютная ошибка	0,46
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,47

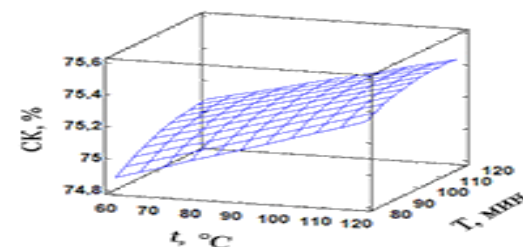
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели:



a



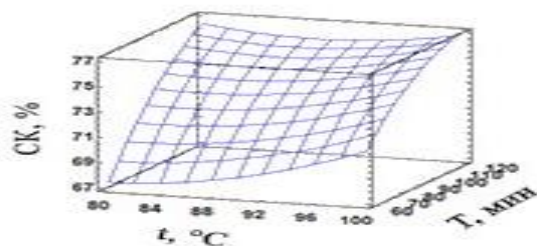
б



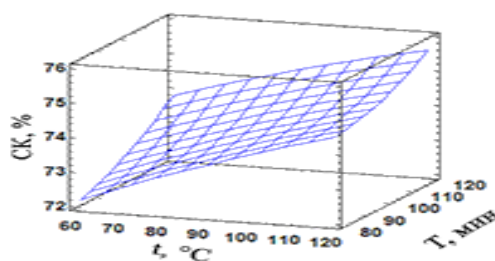
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

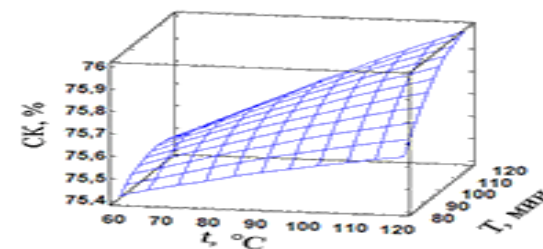
Рисунок Г.16 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



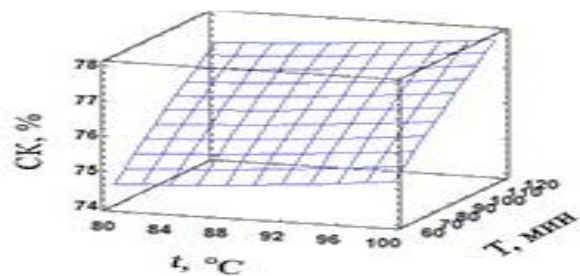
б



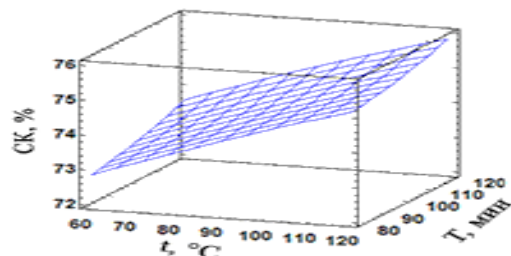
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

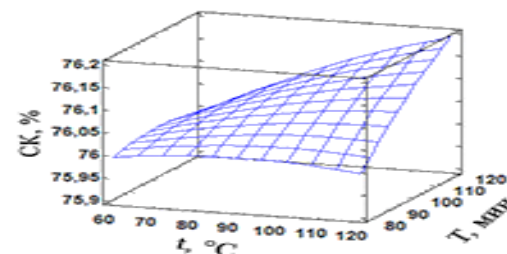
Рисунок Г.17- Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



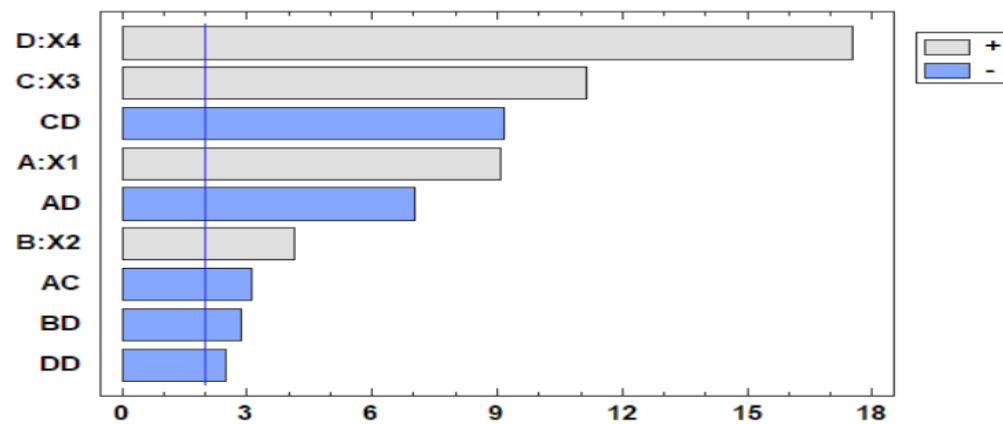
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.18 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;
 X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок Г.19 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_2 на ЦРА
(степень кристалличности МКЦ биоповрежденной ели)

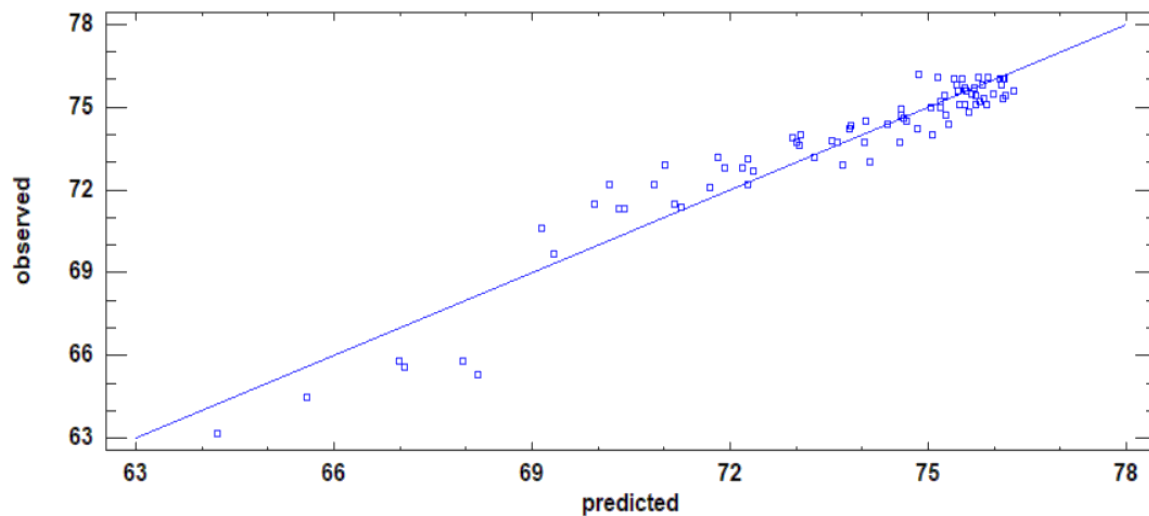


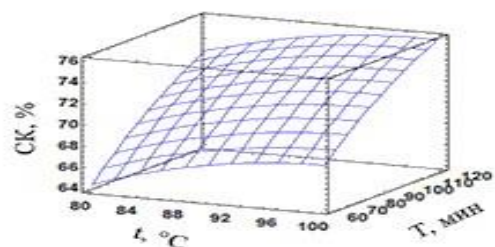
Рисунок Г.20 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_2 (степень кристалличности МКЦ из биоповрежденной ели)

Таблица Г.4 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_2 (степень кристалличности)

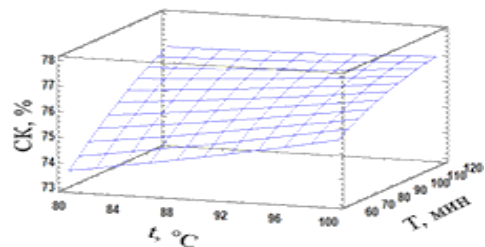
Коэффициент детерминации R^2 , %	91,39
Стандартная ошибка выходного параметра	0,93
Средняя абсолютная ошибка	0,63
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,33

3. Безножевая установка «струя-преграда»

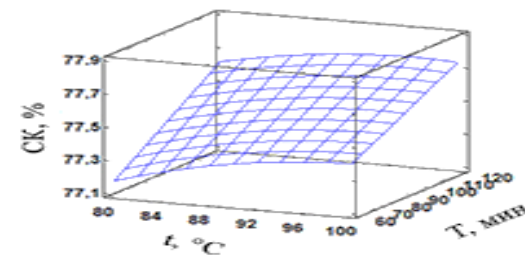
МКЦ из целлюлозы биоповрежденной ели:



a



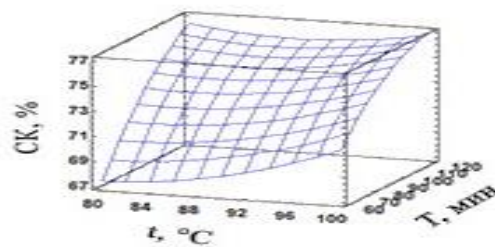
б



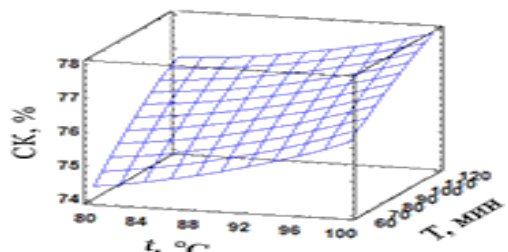
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

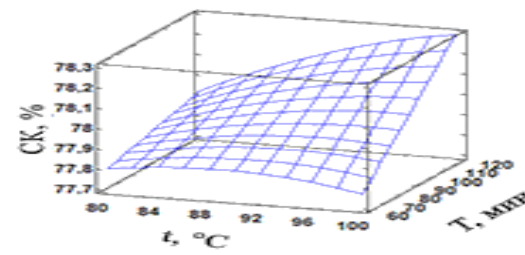
Рисунок Г.21 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



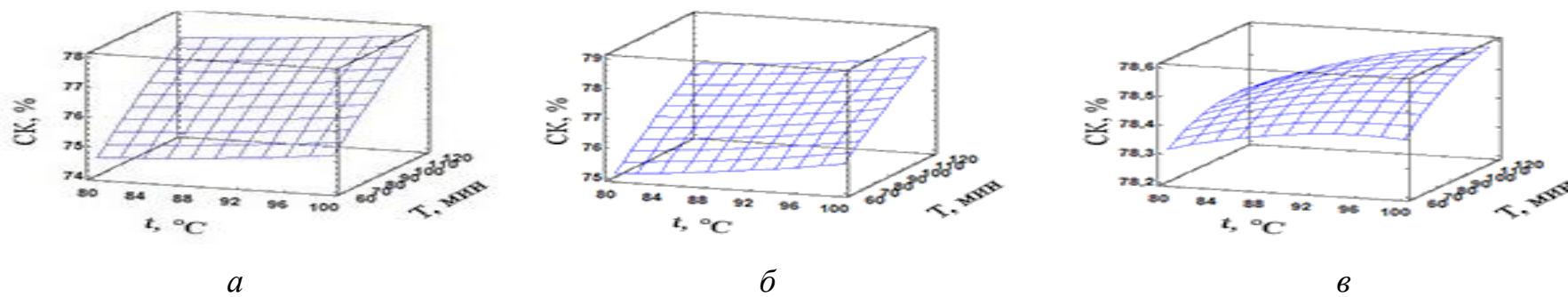
б



в

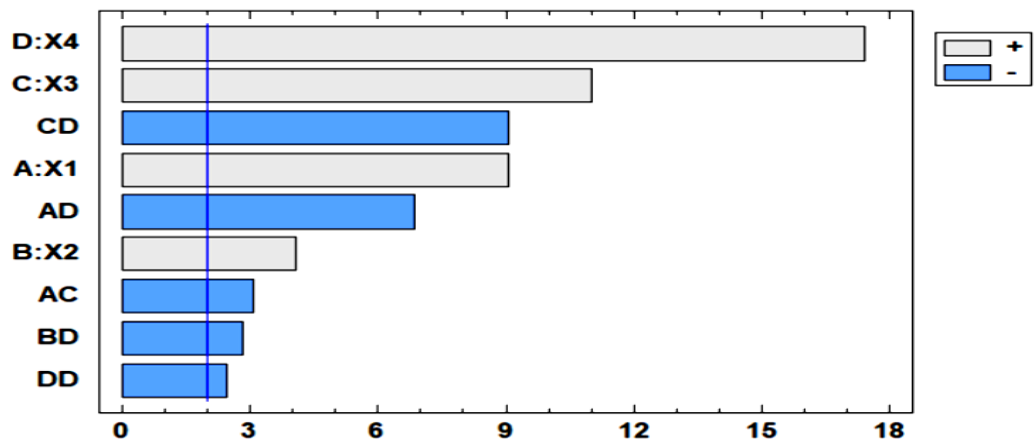
a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.22- Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.23 - Зависимость степени кристалличности от температуры (t), продолжительности гидролиза (T) (концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X₁ (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X₂ (B) – температура, °C;

X₃ (C) – продолжительность гидролиза, мин; X₄ (D) – степень помола, °ШР

Рисунок Г.24 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y₁ (степень кристалличности МКЦ биоповрежденной ели)

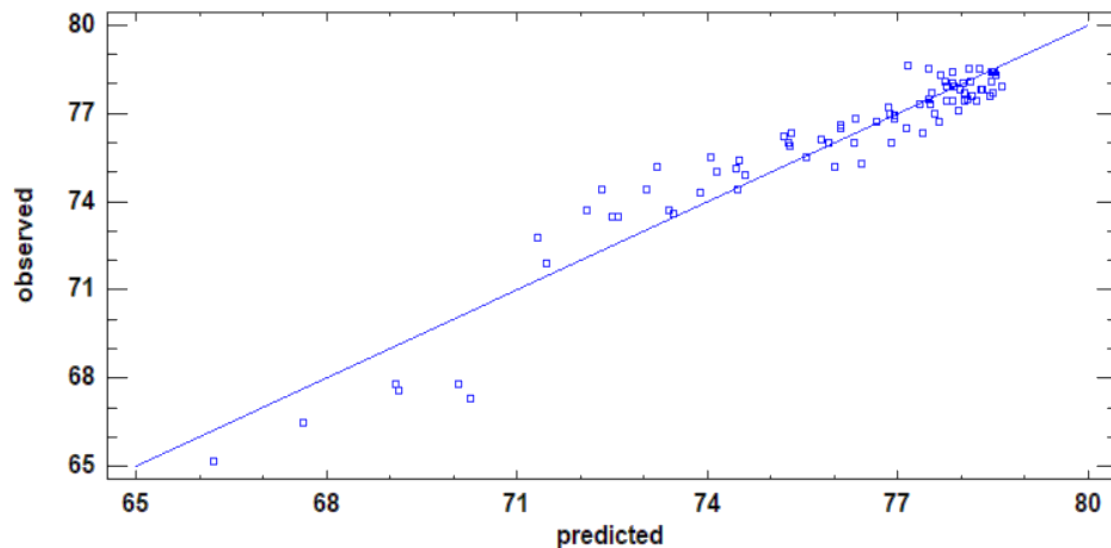
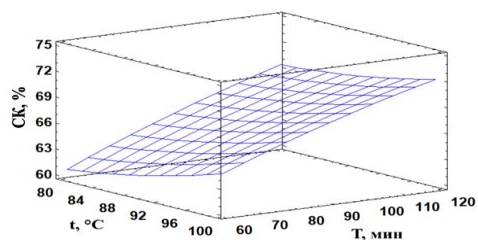


Рисунок Г.25 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_2 (степень кристалличности МКЦ биоповрежденной ели)

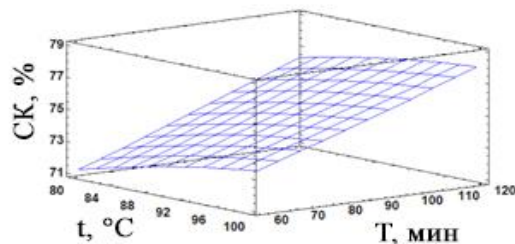
Таблица Г.5 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_2

Коэффициент детерминации R^2 , %	91,27
Стандартная ошибка выходного параметра	0,96
Средняя абсолютная ошибка	0,65
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	1,32

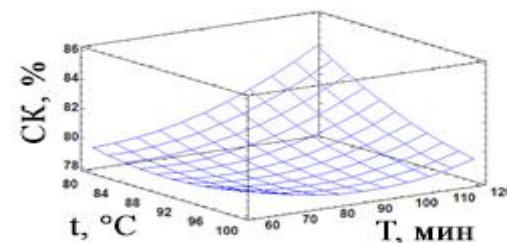
МКЦ из целлюлозы костры технической конопля:



a



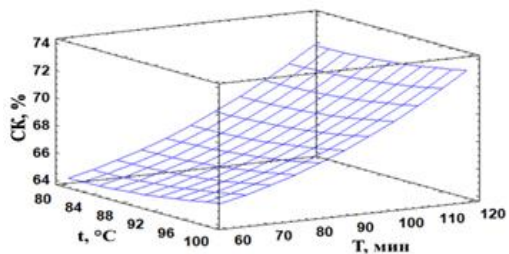
б



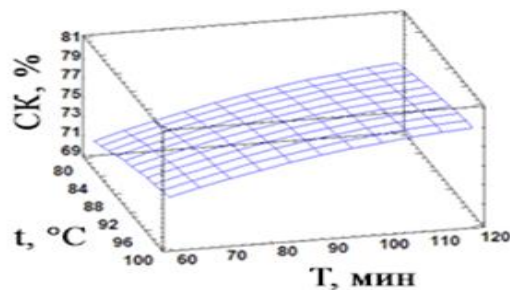
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

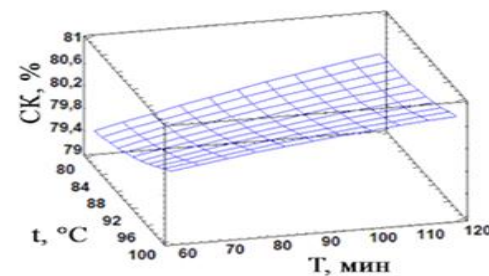
Рисунок Г.26 – Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 54,69 г/дм³)



a



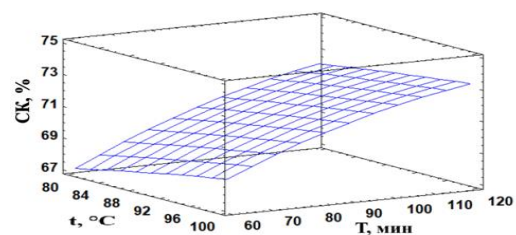
б



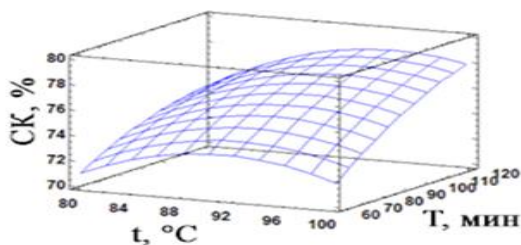
в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

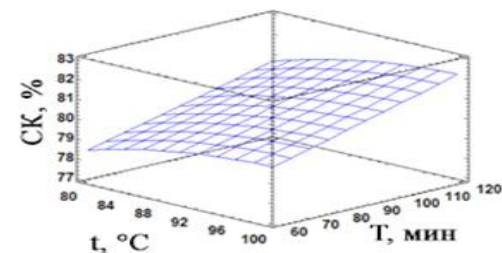
Рисунок Г.27 - Зависимость степени полимеризации от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*) (концентрация HCl 72,92 г/дм³)



a



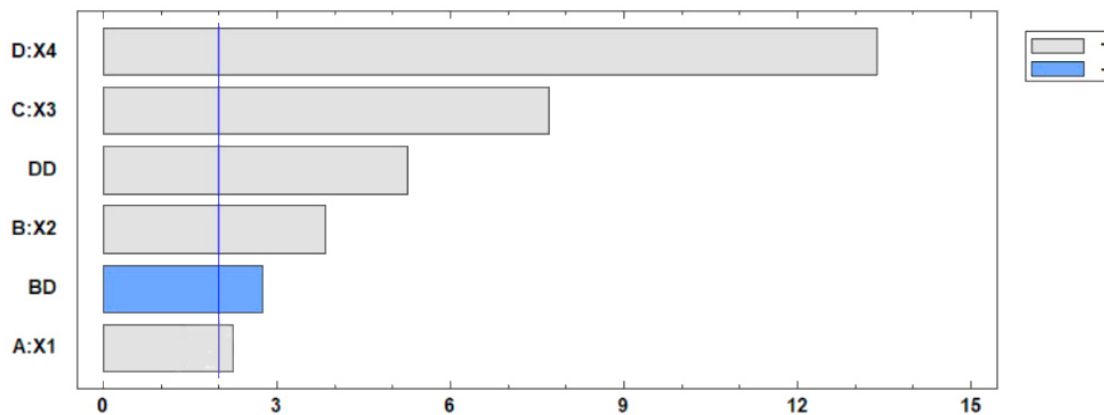
б



в

a – 15 °ШР, *б* – 50 °ШР, *в* – 85 °ШР

Рисунок Г.28 - Зависимость степени кристалличности от температуры (*t*), продолжительности гидролиза (*T*)
(концентрация HCl 91,15 г/дм³)



X_1 (A) – концентрация кислоты, г/дм³; X_2 (B) – температура, °C;

X_3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X_4 (D) – степень помола, °ШР

Рисунок Г.29 – Диаграмма Парето для выходного параметра Y_1

(степень кристалличности МКЦ из костры технической конопли)

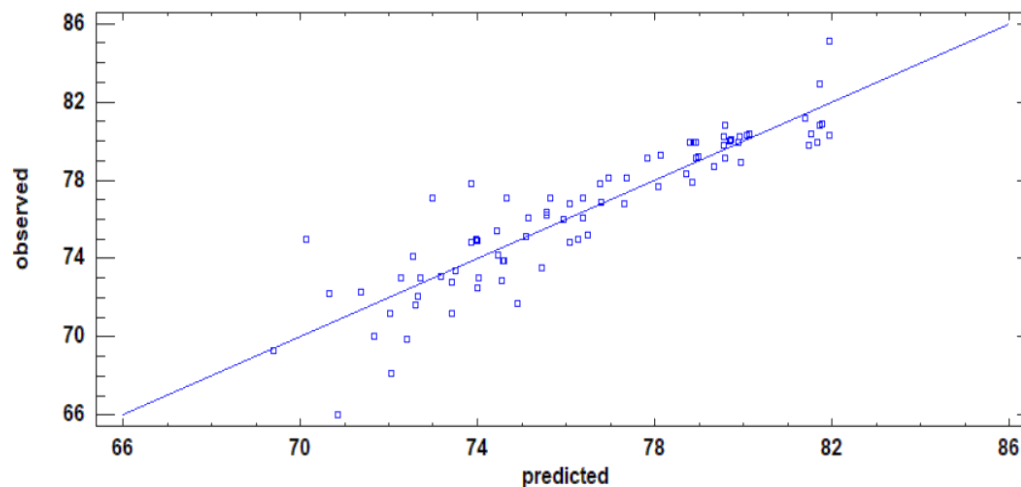
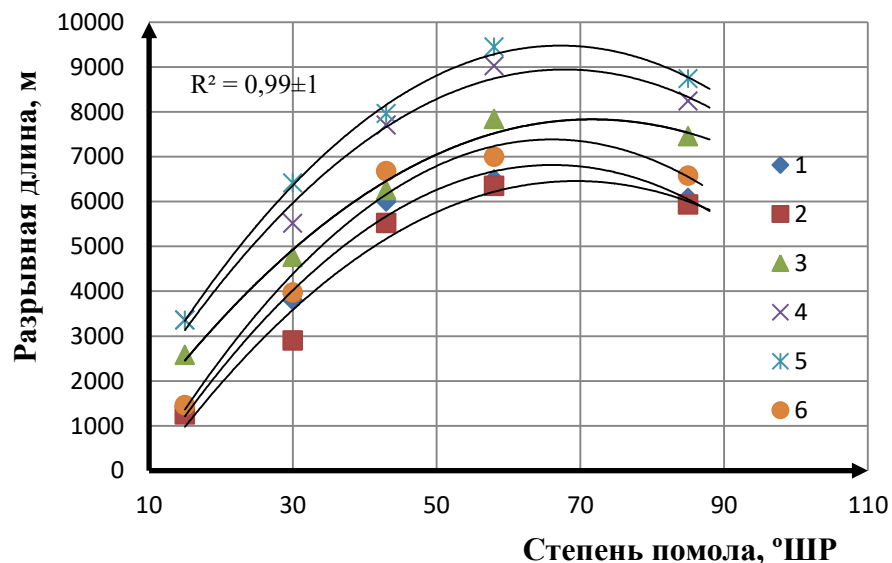


Рисунок Г.30 – Точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра Y_2 (степень кристалличности МКЦ из костры технической конопли)

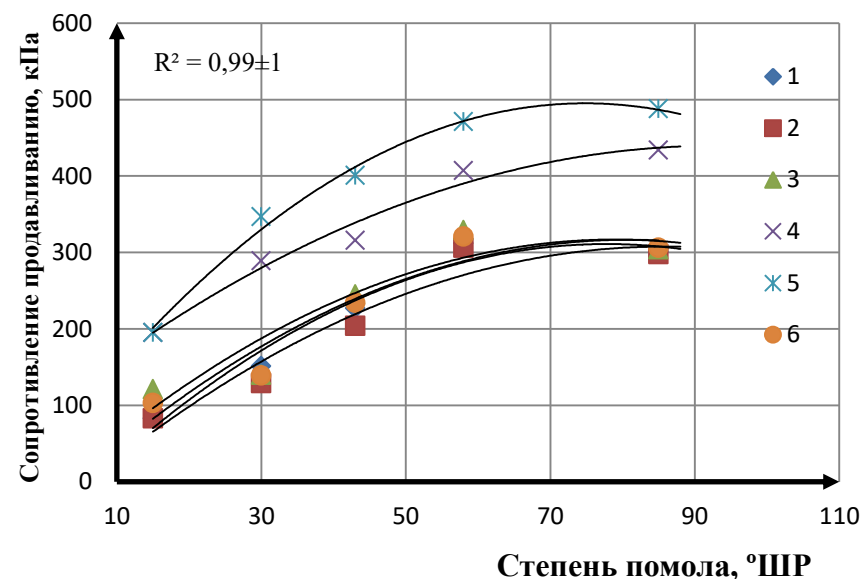
Таблица Г.6 – Результаты регрессионного анализа для выходного параметра Y_2

Коэффициент детерминации R^2 , %	81,7184
Стандартная ошибка выходного параметра	1,72818
Средняя абсолютная ошибка	1,14604
Критерий PDW (Дарбина - Уотсона)	2,37811

ПРИЛОЖЕНИЕ Д



a



б

a – зависимость разрывной длины; *б* – зависимость сопротивления продавливанию от степени помола полупромышленная дисковая мельница: 1 – беленая целлюлоза из костры технической конопли; центробежный размалывающий аппарат: 2 – беленая целлюлоза из костры технической конопли, 3 – беленая целлюлоза из биоповрежденной осины, 4 – беленая целлюлоза из биоповрежденной ели; безножевая установка типа «струя-преграда»: 5 – беленая целлюлоза из ели, 6 – беленая целлюлоза из костры технической конопли

Рисунок Д.1 – Изменение механических свойств бумажных отливок с добавлением гидрогелей МКЦ

ПРИЛОЖЕНИЕ Е



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2803626

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Ковалев Валерий Иванович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплев Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU)*

Заявка № 2023103933

Приоритет изобретения **20 февраля 2023 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **18 сентября 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **20 февраля 2043 г.**



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2813723

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплев Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU)*

Заявка № 2023113733

Приоритет изобретения 24 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 15 февраля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 24 мая 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2828592

Вулканизируемая резиновая смесь

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева" (СибГУ им. М.Ф. Решетнева) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплёв Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU), Ворончихин Василий Дмитриевич (RU)*

Заявка № 2024114780

Приоритет изобретения 30 мая 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 14 октября 2024 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 30 мая 2044 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2853961

Способ получения микрокристаллической целлюлозы

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплев Евгений Вячеславович (RU), Решетова Наталья Сергеевна (RU), Пожаркова Снежана Александровна (RU), Колосова Ева Романовна (RU)*

Заявка № 2025129132

Приоритет изобретения 23 октября 2025 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 26 декабря 2025 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 23 октября 2045 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 80a570e47c04130531b4b8818e75129506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 08.07.25 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2855483

Способ приготовления теста для кексов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплёв Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU), Пожаркова Снежана Александровна (RU)*

Заявка № 2025110823

Приоритет изобретения 25 апреля 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 февраля 2026 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 25 апреля 2045 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 00a570e4f7c438531b4b6818e75129506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.05.2025 по 28.11.2026

Ю. С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «СК-Полимеры»
Р. Н. Еремеев
« 18 » 02 2024 г.



АКТ о внедрении результатов научно-исследовательской работы в производство ООО «СК-Полимеры»

По результатам опытно-промышленного выпуска на ООО «СК-Полимеры» внедрен наполнитель из микрокристаллической целлюлозы в резиновую смесь. Предложенные составы резиновых смесей были разработаны при выполнении диссертационной работы Юртаевой Л.В. (научный консультант – академик РАО, д.т.н., профессор Алашкевич Ю. Д., ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнева»).

Внедрение микрокристаллической целлюлозы, полученной с предгидролизным размолом волокнистой массы, в резиновые смеси позволило повысить физико-механические характеристики изделий: условную прочность при растяжении на 100%; относительное удлинение при разрыве на 50%; удельную работу разрушения на 230%. Увеличение равновесной степени набухания в 23% растворе хлорида натрия составило 49,2%, в водной среде показатель вырос 39,6%. Важнейшим результатом стало двукратное увеличение срока службы изделий, что делает данное технологическое решение особенно перспективным для промышленного применения.

Проведенные испытания показали эффективность разработанных добавок при изготовлении изделий и их соответствие эксплуатационным требованиям, предъявляемым заказчиком.

Научно-исследовательские и методологические работы, проводимые Юртаевой Л.В., являются необходимыми для производителя резиновых изделий не только с практической точки зрения, но и являются актуальными для повышения квалификационного уровня специалистов предприятия.

Данный акт не является основанием для выплат вознаграждения из средств ООО «СК-Полимеры».

Технолог

 Г. В. Косторной

Утверждаю



Директор
ООО НПП «СКС»

И.Г. Антипов

02 2025 г.

АКТ
использования научных результатов
докторской диссертации Юртаевой Ларисы Владимировны

Настоящим актом удостоверяем, что часть результатов диссертационной работы Юртаевой Ларисы Владимировны на соискание ученой степени доктора технических наук, выполненной в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки технологий имени академика М.Ф.Решетнева», посвящена практически важному направлению получению микрокристаллической целлюлозы, которая позволяет использовать ее как загуститель, улучшая структуру и стабильность гигиенических средств (мыла), внедрена в производственную деятельность ООО НПП «СКС».

У гигиенических средств (мыла), приготовленных по предложенному способу, отсутствует разделение ингредиентов мыла и образования комков. Поскольку микрокристаллическая целлюлоза (содержит до 96% клетчатки), делает его более плотным, однородным, улучшает консистенцию и облегчает нанесение на кожу.

Предложенные в работе технические решения по модификации гигиенических средств и созданию новых способов приготовления мыла позволяют существенным образом повысить срок хранения, предотвращая его высыхание и порчу.

Расчетная величина экономического эффекта от внедрения опытных гигиенических средств за 6 месяцев 2025 года составила 548,5 тыс. рублей.

Полученные результаты являются перспективными с практической точки зрения и экономически важными.

Данный акт не является основанием для выплат премии из фондов ООО НПП «СКС».

Технолог

И. Ю. Бабаева

Утверждаю

Гендиректор
ООО «Сибирский вкус»



Д.В. Кашков

«05» 07 2024 г.

**Справка
об использовании результатов научно-исследовательской работы
в учебном процессе ООО «Сибирский вкус»**

В период с 02 июня 2024 г. по 02 июля 2024 г. на ООО «Сибирский вкус» проводились курсы повышения квалификации инженерно-технических работников и технологов по программе «Прикладные аспекты включения микрокристаллической целлюлозы в мучные кондитерские изделия».

При проведении лекционных и практических занятий по вышеуказанной программе были использованы некоторые результаты научно-исследовательской работы «Получение микрокристаллической целлюлозы из растительных полимеров и использование ее в производстве композитов», выполненной кандидатом технических наук, доцентом кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки технологий имени академика М.Ф. Решетнева» Юртаевой Ларисой Владимировной.

Представленные на лекционных и практических занятиях результаты научно-исследовательской работы отражают влияние микрокристаллической целлюлозы на снижении калорийности продукта при одновременном увеличении срока хранения, повышении пищевой ценности продукта за счет обогащения состава теста пищевыми волокнами и частичной замены пшеничной муки, являются актуальными для повышения квалификационного уровня специалистов предприятия.

Начальник производства

A handwritten signature in blue ink, corresponding to the name M.V. Leonenko.

М.В. Леоненко

Главный технолог

Н.Н. Иванова

Специалист отдела контроля

О.В. Бухмирова

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «ЭКСПЕРТРЕМСТРОЙ»

 А. Е. Долин

«17» 10 2025г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в производство ООО «ЭКСПЕРТРЕМСТРОЙ»

Результаты опытно-промышленного выпуска на производственной площадке ООО «ЭКСПЕРТРЕМСТРОЙ» свидетельствуют о возможности использования микрокристаллической целлюлозы в качестве функционального наполнителя в рецептуре порошковой краски. Предложенный наполнитель-микрокристаллическая целлюлоза был разработан при выполнении диссертационной работы Юртаевой Л.В. (научный консультант – академик РАО, д.т.н., профессор Алашкевич Ю. Д., ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнева»).

Проведенные испытания порошковой краски с добавлением микрокристаллической целлюлозы показали эффективность разработанной добавки при окраске металлоконструкций и их соответствие эксплуатационным требованиям.

Особенность порошковой краски заключается в том, что её твёрдая многокомпонентная основа при нагревании формирует сплошную тонкую плёнку с высокой адгезией к окрашиваемой поверхности. Добавление в состав порошковой краски микрокристаллической целлюлозы (размером частиц от 5 до 100 мкм, насыпной плотностью 200–800 г/м³ в зависимости от размера частиц) не более 1–5% (в зависимости от требуемых свойств покрытия) заметно улучшило реологические свойства расплава: покрытие меньше стекало с вертикальных поверхностей, формировался более равномерный слой, что особенно важно при окраске сложных профилей и деталей с перепадами высот. При избыточной дозировке микрокристаллической целлюлозы снижалась эластичность покрытия.

В ходе испытаний подтверждено, что включение микрокристаллической целлюлозы в состав порошковой краски позволяет избежать усадки и растрескивания покрытия в процессе отверждения, а также способствует росту его механической прочности и износостойкости на 20 – 25 % (в зависимости от размера частиц микрокристаллической целлюлозы). За счёт развитой удельной поверхности микрокристаллической целлюлозы улучшается кроющая способность краски, достигается полное перекрытие подложки при меньшей толщине слоя. Экономическая эффективность подтверждена снижением расхода краски на 10–15 % при сохранении качества покрытия.

Использование в составе порошковых красок микрокристаллической целлюлозы позволяет регулировать реологические свойства, обеспечивает структурную стабильность покрытия, а также предотвращает расслоение смеси в

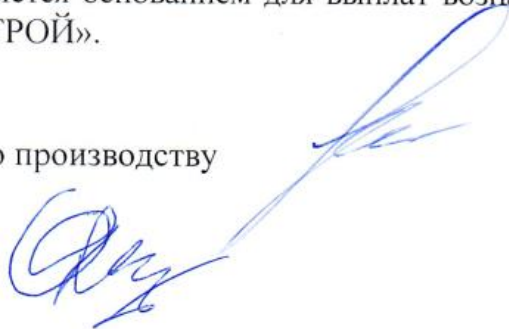
процессе хранения и транспортировки. Хорошо сочетается с эпоксидными, полиэфирными и гибридными связующими, обладает относительно низкой стоимостью по сравнению с синтетическими аналогами и устойчива к нагреву до 200–250 °С, что важно при сушке и отверждении покрытия.

Результаты научно-исследовательской работы Юртаевой Л.В. представляют существенную значимость, как для производителей порошковых красок, так и в контексте повышения профессиональной квалификации работников предприятий.

Данный акт не является основанием для выплат вознаграждения из средств ООО «ЭКСПЕРТРЕМСТРОЙ».

Зам. начальника по производству

Технолог



Е.В. Кокорин

О.Н. Краснов

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель аппарата ректората

ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет
науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнева»



В.А. Курешов

«03» 12 2025г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов научно-исследовательской работы в учебном процессе

Научные исследования кандидата технических наук Юртаевой Ларисы Владимировны, выполненные на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий ФГБОУ ВО Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева (г.Красноярск) посвящены исследованию процесса получения микрокристаллической целлюлозы с предгидролизным размолом в водной среде из биоповрежденной древесины хвойных и лиственных пород и однолетних растений (костра технической конопли). Научные результаты работ Юртаевой Л.В., защищенные патентами РФ, опубликованные в журналах «Хвойные бореальной зоны», «Химия растительного сырья», «Лесной журнал», «BioResources», «Лесотехнический журнал» и других изданиях перечня ВАК, а так же представленные на Всероссийских и Международных конференциях «Решетневские чтения», «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности», «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения», «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» обладают актуальностью, представляют научный и практический интерес при разработке изделий с микрокристаллической целлюлозой, имеют теоретическое и практическое значение для учебного процесса.

Часть результатов диссертационной работы Юртаевой Л.В., опубликованная в открытой печати используется в учебном процессе подготовки студентов направлений 35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств в рамках дисциплины Химия и физика целлюлозы, 15.03.02 Технологические машины и оборудование направленность образовательной программы Технологическое оборудование

фармацевтических производств в рамках дисциплин Технологическое оборудование гидролизного производства, Технология фармацевтических препаратов, Опытно-конструкторские разработки в фармацевтической отрасли, 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям) направленность Промышленные технологии в рамках дисциплины Оборудование, аппараты и приборы предприятий отрасли Института химической технологии при проведении лекций, практических и лабораторных занятий.

Опубликованные в открытой печати результаты научной работы Юртаевой Л.В. и использованные при проведении лекций, практических и лабораторных занятий, способствуют развитию теоретических знаний о способах получения микрокристаллической целлюлозы из биоповрежденной древесины, растительных сельскохозяйственных отходов и степени влияния предгидролизного размола на качественные показатели готовой продукции и технологические параметры производственного процесса, что позволяет сформировать новые компетенции в СибГУ им. М.Ф. Решетнева, обеспечивает повышение квалификационного уровня обучающихся и профессионального уровня профессорско-преподавательского состава кафедры.

Проректор по образовательной деятельности,
доктор экон. наук, профессор

А.А. Лукьянова

Проректор по научной работе
канд. техн. наук, доцент

П.Г. Колесников

Директор Института химических технологий,
канд.хим.наук, доцент

А.В.Любашкин

Заведующий кафедрой машин и аппаратов
промышленных технологий,
канд.техн.наук, доцент

Р.А. Марченко