

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных  
технологий и дизайна»

*На правах рукописи*

**Малютина Дарья Игоревна**

**ПРИМЕНЕНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ БУМАЖНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ВИДОВ БУМАГИ**

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н., Смирнова Екатерина Григорьевна

Санкт-Петербург 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 4  |
| ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....  | 10 |
| 1.1 Виды, свойства и применение наноцеллюлозы .....   | 10 |
| 1.1.1 Нанофибриллярная целлюлоза .....  | 12 |
| 1.1.2 Нанокристаллическая целлюлоза .....   | 13 |
| 1.1.3 Бактериальная целлюлоза.....  | 14 |
| 1.2 Применение бактериальной целлюлозы в технологии бумаги и картона.....                           | 24 |
| 1.3 Применение БЦ при реставрации документов на бумаге .....  | 26 |
| 1.4 Проблемы и перспективы применения минеральных наполнителей в бумаге                             | 30 |
| 1.4.1 Способы модифицирования наполнителей .....  | 33 |
| 1.5 Мелование бумаги.....   | 36 |
| Заключение по главе 1 .....   | 55 |
| ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....   | 56 |
| 2.1 Объекты исследования .....  | 56 |
| 2.2 Методы исследования.....  | 61 |
| 2.2.1 Стандартные методы испытаний.....   | 61 |
| 2.2.2 Нестандартные методы испытаний .....  | 61 |
| ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....   | 66 |
| 3.1 Применение суспензии бактериальной целлюлозы для модификации<br>минерального наполнителя .....  | 66 |
| 3.1.1 Оптические и печатные свойства бумаги .....   | 75 |
| Заключение по главе 3.1 .....   | 78 |
| 3.2 Применение порошковой бактериальной целлюлозы для модификации<br>минерального наполнителя ..... | 78 |
| Заключение по главе 3.2 .....   | 84 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3 Применение БЦ как со-связующего для мелования бумаги .....   | 84  |
| Заключение по главе 3.3 .....  | 87  |
| 3.4 Практическое применение бактериальной целлюлозы для реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом ..... | 88  |
| Заключение по главе 3.4 .....  | 92  |
| ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....   | 93  |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 94  |
| Приложение 1 .....   | 109 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Фундаментальные исследования и достижения нанотехнологий привели к разработке множества нанодобавок. Нановолокна, нанонаполнители, нанокомпозиты и наноразмерные химикаты – эти термины уже известны в целлюлозно-бумажной промышленности. Применение нанодобавок открывает новые эволюционные возможности для получения бумаги и картона с особыми функциональными свойствами и может осуществить прорыв в создании новых композиционных материалов.

В свете развития этого направления представляется актуальным применение целлюлозы бактериального происхождения, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для получения бумаги и композиционных материалов с новыми свойствами.

Введение минеральных наполнителей в бумажную массу является перспективным с экономической точки зрения, но ограничено негативным воздействием наполнителей на прочностные характеристики готовой продукции. Несмотря на это за последние 30 лет содержание наполнителя в газетной бумаге достигло 15 %, в суперкаландрированной бумаге 38 %, в офисной и офсетной 28 %, в бумаге-основе для декоративно-облицовочных материалов 50 %. Для достижения данного показателя, применяют ряд технологических решений, а также удерживающие системы и химические добавки для повышения прочности готовой бумаги, что обуславливает необходимость разработки новых способов модификации наполнителя, для его высокого удержания в бумаге, без снижения ее физико-механических свойств.

Одной из заметных тенденций в технологиях покрытия бумаги/картона является разработка экологически безопасных покрытий, которые снижают воздействие на окружающую среду, повышают целесообразность вторичного использования печатных материалов и могут оказывать значительное влияние на их долговечность и функциональность.

Также перспективным является применение бактериальной целлюлозы в реставрационных целях, в композиции реставрационной бумаги, применяемой для реставрации объектов культурного наследия. Перспективным является реставрация аэродинамическим способом, особенно для ветхих документов, документов с водорастворимыми материалами для записи информации, а также документов на мелованной бумаге. Актуальность применения БЦ при реставрации ценных документов на бумаге, заключается в ее высокой устойчивости к старению.

**Цель работы** исследовать применение бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для получения бумажных композиционных материалов и специальных видов бумаги.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать применение суспензии бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для модификации минерального наполнителя, влияние модификации наполнителя на его удержание в бумаге и на физико-механические свойства бумаги;
2. Исследовать применение порошковой формы бактериальной целлюлозы, для модификации минерального наполнителя, влияние модификации наполнителя на его удержание в бумаге и на физико-механические свойства бумаги;
3. Исследовать применение суспензии бактериальной целлюлозы как связующего в составе меловального покрытия для отделки бумаги и картона;
4. Применить бактериальную целлюлозу в качестве реагента для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. Разработан способ модификации минерального наполнителя бактериальной целлюлозой, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus*, позволяющий повысить удержание наполнителя в бумаге на уровне 90-94 % без применения удерживающих систем с сохранением механической прочности;

2. Доказано, что порошковая форма бактериальной целлюлозы, также, как и суспензия бактериальной целлюлозы применима для модификации минерального наполнителя;

3. Показана эффективность применения суспензии бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Доказана сорбционная активность суспензии бактериальной целлюлозы и полученной из нее порошковой бактериальной целлюлозы по отношению к минеральным наполнителям. Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных данных для создания материалов с содержанием минерального наполнителя 30-50 %, с высокими бумаго-образующими свойствами, равномерной структурой, высокой белизной и низкой шероховатостью. Техническая новизна подтверждена патентом РФ № RU 2801887 C1 Способ получения бумаги.

Показана возможность использования бактериальной целлюлозы БЦ в качестве со-связующего в составе меловальной пасты, что создает предпосылки создания экологически безопасных покрытий.

Разработан способ реставрации документов на бумаге аэродинамическим формованием с применением бактериальной целлюлозы в качестве связующего для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью. Техническая новизна подтверждена патентом РФ № RU 2780610 C1 Способ реставрации документов аэродинамическим формованием. Апробация способа проведена в Федеральном центре консервации библиотечных фондов РНБ, получен акт об использовании бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим формованием.

**Методология и методы исследования.** В экспериментальных исследованиях применен комплекс современных физических, химических методов исследования и приборной техники. Размол целлюлозы проводили в ролле (ISO 5264/1), отлив бумаги на листоотливном аппарате (ISO 5269/2). Основные испытания образцов бумаги проводились в соответствии со стандартными методиками: сопротивление излому (ISO 2493, ГОСТ 13525.2-80), сопротивление разрыву при растяжении, разрывная длина, удлинение при разрыве (ISO 1924-2), поверхностная впитываемость (ГОСТ 12605-97, ISO 535-91), зольность (ГОСТ ИСО 1762-2013). Равномерность структуры определяли на анализаторе формования РТА-Line Formation Tester. Микрофотографии образцов получали на растровом электронном микроскопе JSM – 5610 (модель JSM – 5610 LV). Реставрацию старинных документов проводили на лабораторной установке аэродинамического формования бумаги, искусственное тепло-влажное старение (ISO 56–30).

**Достоверность и обоснованность результатов** исследований подтверждается последовательностью постановки исследовательских задач, использованием современных химических, физических, оптических методов исследования и приборной техники, согласованностью результатов, полученных различными методами.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Способ модификации минерального наполнителя суспензией бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* с целью повышения удержания минерального наполнителя в бумаге с сохранением ее механической прочности для получения бумажных композиционных материалов с высоким содержанием минерального наполнителя;
2. Способ модификации минерального наполнителя порошковой целлюлозой, полученной из бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* с целью повышения удержания минерального наполнителя в бумаге с сохранением ее механической прочности для

получения бумажных композиционных материалов с высоким содержанием минерального наполнителя;

3. Способ реставрации документов на бумаге методом аэродинамического формования с использованием бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии во всех этапах работы, выполнении экспериментальных исследований, научном анализе и интерпретации полученных результатов, их обобщении, а также подготовке публикаций и докладов по теме диссертации. Основные положения и выводы сформулированы автором лично.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на научно-практических конференциях в виде докладов: II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности»; III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности»; IV Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности»; IV Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения»; VII Международной научно-технической конференции имени профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»; VI Международной научно-технической конференции учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения».

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, входящих в перечень, утвержденный ВАК РФ по

специальности 4.3.4 «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины», 1 монография, 2 патента РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов, библиографического списка. Диссертация изложена на 110 страницах машинописного текста и содержит 39 рисунков, 20 таблиц, 127 наименований использованных источников литературы и 1 приложения.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Виды, свойства и применение наноцеллюлозы

Целлюлозные наноматериалы или наноцеллюлозы, рассматриваемые как полезный класс материалов будущего благодаря их физико-химическим свойствам.

Главным достоинством является то, что они выделяются из возобновляемых источников сырья. А также сочетают в себе химическую инертность, высокую прочность, низкий коэффициент теплового расширения, низкую плотность, стабильность размеров.

Техническая ассоциация целлюлозно-бумажной промышленности (TAPPI) учредила подразделение нанотехнологий, занимающееся стандартизацией номенклатуры целлюлозных наноматериалов. Был разработан проект стандарта TAPPI WI 3021: Стандартные термины и их определение для целлюлозных:

1. Наноструктурированные материалы (микрористаллическая целлюлоза (MCC) и микрофибриллы целлюлозы (MFC))
2. Нановолокна (нановолокна целлюлозы (NFC), нанокристаллы целлюлозы (CNC) и бактериальная целлюлоза (BNC)).

Ряд форм наноцеллюлозы может быть получен с использованием различных методов и из различных источников целлюлозы. Морфология, размер и другие характеристики каждого класса наноцеллюлозы зависят от происхождения целлюлозы, условий выделения и переработки, а также возможной предварительной или постобработки (таблица 1) [1]. Согласно прогнозам рынков, к 2025 году объем рынка наноцеллюлозы достигнет 783 миллионов долларов США [2].

Кроме того, количество статей посвященных наноцеллюлозам растет год от года, что отражает высокий интерес к этому типу наноматериалов. Это внимание выражается в новых стандартах на данный вид целлюлозы Международной организации по стандартизации (ISO), Технической ассоциации целлюлозно-бумажной промышленности (TAPPI) и Канадской ассоциации стандартов (CSA) на

Таблица 1– Свойства и характеристики наноцеллюлоз в зависимости от сырья и метода обработки [1]

| Целлюлозное сырье                               | Наноцеллюлоза | Метод обработки  | Диаметр, нм | Средний модуль Юнга ГПа | Кристалличность, % | Максимальная температура разложения, °С | Средняя прочность при растяжении, МПа | Дзета-потенциал, мВ |
|---|---------------|--|-------------|-------------------------|--------------------|---|---------------------------------------|---------------------|
| Кукурузные початки                              | CNC           | Гидролиз серной кислотой   | 5,5±1,9     | –                       | 55,9               | 313                                     | –                                     | -33,8±1,7           |
|   | CNF           | Размол на PFI  | 43,1±25,3   | –                       | 52,1               | 336                                     | –                                     | -40,3±1,5           |
| Пшеничная солома                                | CNC           | Гидролиз серной кислотой   | 26,9±3,35   | –                       | 83,5               | 351                                     | –                                     | -34,6±2,3           |
|   | CNF           | Обработка ультразвуком   | 20,14±4,32  | –                       | 53,4               | 348                                     | –                                     | -24,3±2,5           |
| Стебель банана                                  | CNF           | Гомогенизация под высоким давлением                              | 30–50       | –                       | 67,0               | 337                                     | –                                     | –                   |
| Хлопок  | CNC           | Гидролиз фосфорной кислотой                                      | 31±14       | –                       | 81,0               | 325                                     | –                                     | –                   |
| Бактерии штамма <i>Comagataeibacter xylinus</i> | BNC           | Статический способ культивирования в течении 96 ч при 30 °С      | 29,13±6,53  | 0,72                    | 47,4               | 335                                     | 0,235                                 | -44,1±0,9           |
|   | BNC           | Динамический способ культивирования при 300 об/мин при 30°С      | 29,51±8,03  | –                       | 22,1               | 310                                     | –                                     | -46,5±1,5           |
| Кенаф (гибискус коноплевый)                     | CNC           | Гидролиз серной кислотой с последующей ультразвуковой обработкой | 10–28       | –                       | 80                 | Св. 420                                 | 61,4                                  | –                   |

НС, которые разрабатываются и публикуются, подчеркивая интерес рынка [3].

Наноцеллюлоза, которую в настоящее время можно производить в промышленных масштабах тоннами в день, может быть использована в нескольких областях применения, таких как нанокompозитные материалы, биомедицинские продукты, клеи для древесины, суперконденсаторы, матрицы для электронных компонентов, батареи, каталитические носители, электроактивные полимеры, и текстиль, покрытия для пищевых продуктов, барьерные / разделительные мембраны, антимикробные пленки, бумажные изделия, косметика, цементы и многие другие появляющиеся области применения [4].

Поиск новых областей применения наноцеллюлозы и улучшение свойств существующих материалов на их основе являются важнейшей движущей силой современных исследований и разработок. За последние несколько лет было опубликовано несколько обзорных статей, посвящённых производству наноцеллюлозы, их модификации и применению [5;100-106].

### **1.1.1 Нанofибриллярная целлюлоза**

Нанofибриллярная целлюлоза (NFC) – это нановолокно целлюлозы, которое содержит как кристаллические, так и аморфные области с типичными размерами от 20 нм до 300 нм в ширину и 2000 нм или более. Поскольку NFC получают из растительных волокон, воздействие производства на окружающую среду невелико. Стоит отметить, что модуль упругости данной НЦ имеет тот же уровень прочности, что и у арамидного волокна, которое известно, как высокопрочное волокно, а также имеет тепловое расширение наравне со стеклом.

Такую целлюлозу получают из сульфатной целлюлозы, либо из древесной массы. Сырьем для данных полуфабрикатов служит древесина, в состав которой входит как целлюлозные, так и нецеллюлозные компоненты. На первом этапе получения NFC необходимо удалить нецеллюлозные компоненты, это происходит либо при варке, либо при обработки соответствующими химикатами при

получении древесной массы. Затем волокнистый полуфабрикат проходит стадии размола и гомогенизации. (рисунок 1) [6].



Рисунок 1– Схема получения наноцеллюлозы из биомассы

К преимуществам данной целлюлозы относится высокая вязкость, предел текучести, а также высокая водоудерживающая способность. Ее можно использовать в качестве упрочняющего элемента в материалах на основе волокон и для получения высокопроизводительных материалов с меньшим весом. Она также поддается биологическому разложению; имеет высокую площадь поверхности, высокую реакционную способность, обеспечивает высокую прочность и жесткость. Она широко используется в нанокompозитах благодаря своему высокому армирующему потенциалу.

Однако у NFC есть два основных недостатка, одним из которых является большое количество гидроксильных групп, которые приводят к сильным водородным взаимодействиям между нановолокнами и гелеобразной структурой. Другим недостатком является высокая гидрофильность этого материала.

### 1.1.2 Нанокристаллическая целлюлоза

Нанокристаллическая целлюлоза (CNC), также известная как нанокристаллы целлюлозы, или целлюлозные нановискеры, представляет собой наноцеллюлозу с высокой прочностью, которая обычно извлекается из целлюлозных фибрилл кислотным гидролизом (рисунок 2). Она имеет форму короткого стержня или форму вискера (нитевидного кристалла) диаметром 2-20 нм и длиной 100-500 нм [7].

Давно известен метод выделения нанокристаллов целлюлозы из микрофибрилл с помощью обработки целлюлозного материала кислотой [8, 9]. Обработка кислотой вызывает селективный гидролиз аморфных областей целлюлозы с высвобождением нанокристаллических стержнеобразных частиц [10].

В зависимости от условий кислотной обработки и сырьевого источника целлюлозы, размер частиц получаемой целлюлозы составляет от 50 до 1160 нм в длину и 3-50 нм в диаметре [11]. При использовании серной кислоты в результате гидролиза поверхностные гидроксильные группы превращаются в сульфогруппы с отрицательными зарядами по поверхности макромолекулы целлюлозы, что стабилизирует водные дисперсии таких частиц целлюлозы за счет электростатического отталкивания [12]. Использование достаточно концентрированной серной кислоты приводит к разрушению аморфных областей целлюлозы с высвобождением кристаллитов наноцеллюлозы (рисунок 2).

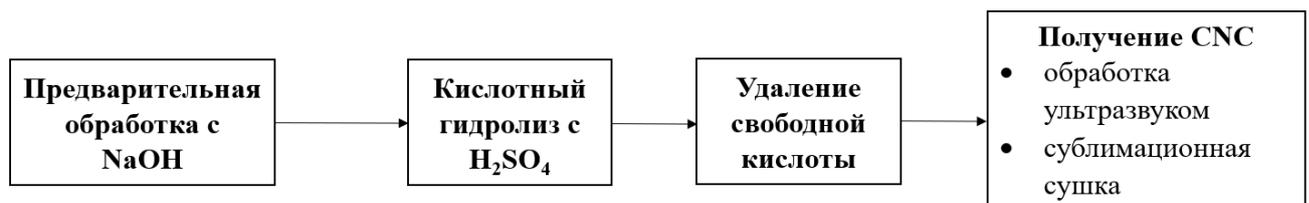


Рисунок 2 – Схема получения CNC из лиственных пород древесины

### 1.1.3 Бактериальная целлюлоза

Бактериальная наноцеллюлоза (БЦ) отличается от нанокристаллической и нанофибриллированной целлюлозы, извлекаемых из лигноцеллюлозной биомассы, своей природой, бактериальную целлюлозу получают из вырабатываемых бактериями низкомолекулярных полисахаридов в процессе достаточно длительной – до двух недель – ферментации, в основном участвуют бактерии рода *Gluconacetobacter rhaeticus*.

БЦ впервые упоминается в 1886 году в статье ученого А. Брауна, который обнаружил студенистую пленку, покрывающую всю поверхность

глюкозосодержащей среды. Впоследствии Дж. Барша и Х. Хибберт доказали, что по химической структуре она соответствует растительной целлюлозе [13- 15].

Природная пленка имеет механические свойства, включая сохранение формы и сопротивление разрыву, которые превосходят многие синтетические волокна (таблица 2) [13].

Таблица 2 – Физические свойства волокна БЦ

| Параметр                                   | Значение |
|--|----------|
| Вес в сухом виде, г/л                      | 11.1     |
| Влагосодержание, %                         | 92.3     |
| Водоудерживающая способность, %            | 84.4     |
| Толщина, мм                                | 0.2      |
| Прочность при растяжении, МПа              | 120      |
| Модуль Юнга, Гпа                           | 4.9      |
| Вязкость, мПа*с                            | 127.4    |
| Степень полимеризации                      | 2074     |
| Проницаемость касторового масла            | 0        |
| Воздухопроницаемость, см <sup>3</sup> /мин | 0        |

Бактериальная целлюлоза может продуцироваться грамотрицательными бактериями *Acetobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Alcaligenes* и грамположительными бактериями *Sarcina ventriculi*. Наиболее эффективными производителями целлюлозы считаются три бактерии: *A. xylinum*, *A. hansenii* и *A. pasteurianus*. Но для базовых и прикладных исследований используют грамотрицательную, палочковидную, строго аэробную бактерию *Acetobacter Xylinum* (другое название *Gluconacetobacter xylinus*) –благодаря ее неприхотливости в среде и способности производить значительные объемы полимера из источников углерода и азота широкого диапазона [16]. В новейшей бактериальной систематике *G. xylinus* был объединен в род *Comagataeibacter*, который назван в честь доктора Кадзуо Комагаты за его вклад в бактериальную систематику уксуснокислых бактерий [17]. Поэтому *G.xylinus* теперь также

называют *Komagataeibacter* (*Gluconacetobacter*) *rhaeticus*. Эффективность *G. xylinus* в производстве ВС чрезвычайно высока. Одна бактерия *G. xylinus* позволяет полимеризовать 200000 молекул глюкозы в цепи  $\beta$ -1,4 глюкана и затем упорядочивать полимерные цепи в нановолокна за 1 с [18]. Благодаря высокому выходу, *G. xylinus* использовался в качестве микроорганизма для изучения механизма синтеза БЦ и в качестве промышленных штаммов для коммерческой ферментации [19]. Интересно, что также разработана бесклеточная ферментная система для производства БЦ. Бесклеточная ферментативная система разработана из штаммов, продуцирующих БЦ, и содержит все ферменты и кофакторы, необходимые для синтеза БЦ. Количественный анализ показывает, что система производит БЦ с более высоким выходом, чем соответствующие бактерии [20]. Дальнейшее исследование демонстрирует, что бесклеточная ферментативная система продуцирует БЦ посредством процесса анаэробного биосинтеза, а недонесенные пленки БЦ, образующиеся в культуральной среде, перемещаются на границу раздела воздух-жидкость и собираются в лист [21].

Отечественные Авторы Хрипунов А.К. и Ткаченко А.А. опубликовали ряд исследований по разработке питательных сред для культивирования БЦ, сбалансированный состав которых позволяет получать высокие выходы БЦ, и частично утилизировать промышленные отходы:

1. В качестве источника углерода и азота используются сахаросодержащие отходы сахарного производства. В качестве восполнителя дефицита азота состав содержит пептон, в качестве источника витаминов – дрожжевой экстракт, ускорителя биосинтеза целлюлозы - этанол. Как дополнительный вариант питательная среда может содержать ускоритель биосинтеза - этанол. Сбалансированный состав питательной среды культивирования АХ позволяет получать высокие выходы БЦ, обладающей уникальными свойствами по сравнению с растительной целлюлозой, и частично утилизировать промышленные отходы [22].

2. В качестве источника углерода и азота используют гидролизат растений, промышленный гидролизат древесины, торфа, щелока целлюлозно-бумажного

производства, нестандартное сырье плодово-ягодных производств [23].

Биосинтез БЦ *G. xylinus* является сложным. Его можно разделить на две стадии: 1 этап –внутриклеточная полимеризация молекул глюкозы в целлюлозные полимеры и 2 этап– самосборка полимерных цепей целлюлозы в кристаллические нановолокна [24].

Биохимический синтез целлюлозы происходит в бактериях и обычно включает четыре реакции, катализируемые ферментами) [25]: (а) молекула глюкозы сначала превращается в глюкозо-6-фосфат (глюкозо-6-Р) глюкокиназой; (б) молекула глюкозо-6-Р изомеризуется в глюкозо-1-фосфат (глюкозо-1-Р) фосфоглюкомутазой; (в) молекула глюкозо-1-Р глюкозо-6-фосфат (глюкозо-1-Р) реагирует с уридинтрифосфатом (УТР) с образованием уридиндифосфатной глюкозы (UDP-глюкозы), которая катализируется пиррофосфорилазой; (d) UDP-глюкозы в конечном итоге полимеризуются в линейные  $\beta$ -1,4 глюкановые цепи, что катализируется целлюлозосинтазой. Если для производства БЦ используются другие типы источников углерода, такие как дисахариды, они сначала гидролизуются в моносахариды, такие как глюкоза и фруктоза [26; 27].

Если фруктоза используется в качестве источника углерода, она превращается во фруктозо-1-фосфат (fructose 1-P), фруктозо-6-фосфат (fructose 6-P) и глюкозо-6-Р посредством ряда ферментативных реакций [28].

После внутриклеточной полимеризации полимерные цепи целлюлозы выталкиваются бактериями из клеточной мембраны, после чего происходит процесс самосборки, приводимый в действие силой Ван-дер-Ваальса и внутри- и межмолекулярными водородными связями между гидроксильными группами и атомами кислорода в ангидроглюкозных звеньях (рисунок 3) [29]. Толстые пунктирные линии показывают взаимодействие водородных связей, а тонкие пунктирные линии указывают на внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Бактерия *G. xylinus*, содержит 50-80 терминальных комплексов (ТК), расположенных вдоль длинной оси бактериальной клетки [30]. Из ТК полимерные цепочки целлюлозы распыляются, а затем самоорганизуются в полукристаллические нановолокна (рисунок 4).

В деталях процесс включает в себя две стадии:

- молекулы целлюлозы, экструдированные из одной и той же экструзионной поры, сначала собираются в единое элементарное нановолокно диаметром  $\sim 1,5$  нм;

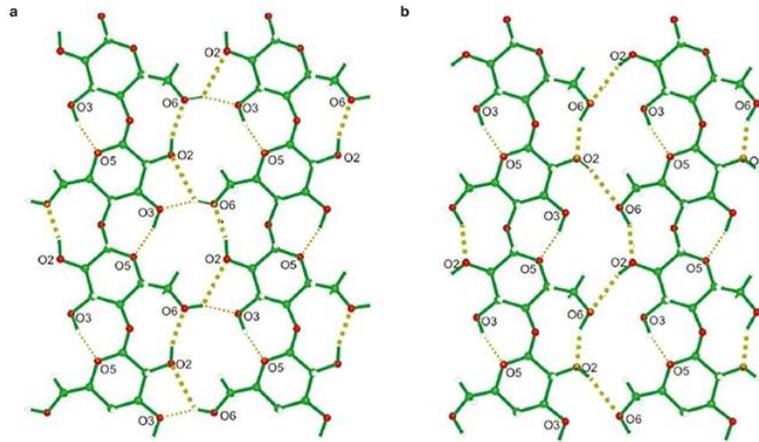


Рисунок 3 – Сеть водородных связей А (А) и В (В)

- затем элементарные нановолокна собираются в лентообразное нановолокно толщиной 3-4 нм и шириной поперечного сечения 70-80 нм. Лентообразные микроволокна далее сплетаются в 3D-сетчатую сеть для создания желеобразной пленки, плавающей на поверхности питательных сред при статической ферментации, что естественным образом обеспечивает богатую кислородом, влажную и безопасную среду для хорошего роста неподвижных и аэробных бактерий и защищает их от высыхания, радиации и повреждений [31].

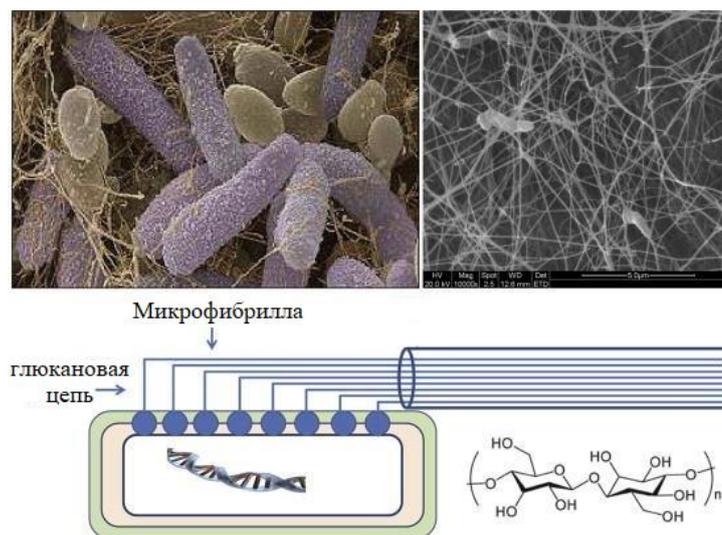


Рисунок 4 – SEM-изображения *Acetobacter xylinus* и образование бактериальной целлюлозы [32]

Структурно БЦ представляет собой лентообразные целлюлозные нановолокна, которые в дальнейшем сплетаются в трехмерную сеть (рисунок 5) [33]. Она характеризуется высокой чистотой, высокой степенью полимеризации и высокой кристалличностью [34].

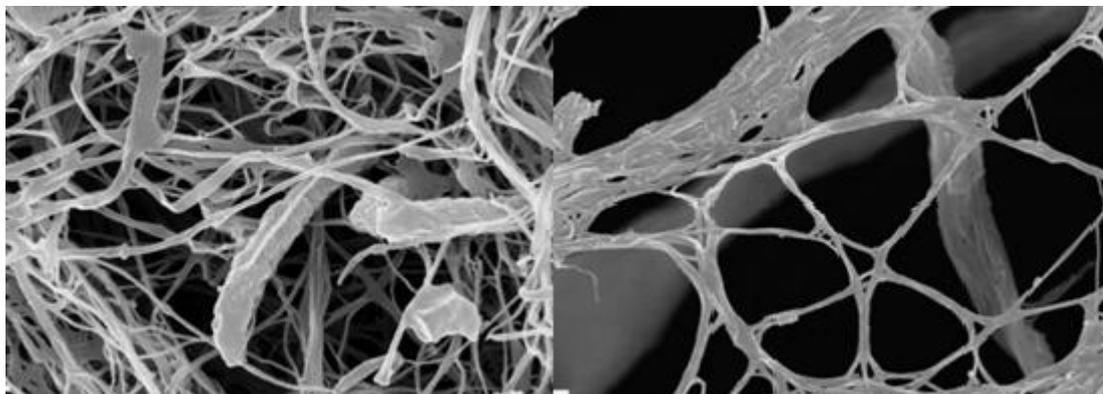


Рисунок 5 – Микрофибриллы бактериальной целлюлозы, полученные с помощью SEM Sigma VP ZEISS [35]

БЦ не содержит симбиотических компонентов растений, таких как лигнин, гемицеллюлоза и пектин. Необработанная пленка, полученная в результате микробиологической ферментации, содержит бактериальные клетки, остаточные питательные вещества и побочные продукты метаболизма, которые можно легко отделить от волокон БЦ для получения продукта высокой чистоты.

БЦ обычно имеет более высокую степень полимеризации, чем растительная целлюлоза [36]. Она варьируется в зависимости от ряда факторов, включая род и штаммы бактерий, условия ферментации и источники питательных веществ.

БЦ также обладает высокой кристалличностью до 90 % [37]. Подобно растительной целлюлозе, в структуре БЦ также имеются как кристаллические, так и некристаллические участки [7]. Поскольку БЦ обладает высокой кристалличностью, кристаллические области являются основным компонентом структуры БЦ с короткими неупорядоченными участками в виде интервалов, что, вероятно, объясняется как высокой механической прочностью, так и гибкостью БЦ.

БЦ характеризуется уникальной структурой трехмерной сетчатой структуры из нановолокон [38]. Сетчатая структура изначально обеспечивает безопасную среду обитания для бактерий, богатую питательными веществами и кислородом

[31]. Так же структура БЦ обеспечивает ее высокими механическими свойствами, высокой влагоудерживающей способностью, высокой стабильностью суспензии и превосходную газопроницаемость [39]. БЦ обладает очень высокой прочностью при растяжении во влажном состоянии, хотя она варьируется в зависимости от родов и штаммов бактерий, а также условий ферментации [40].

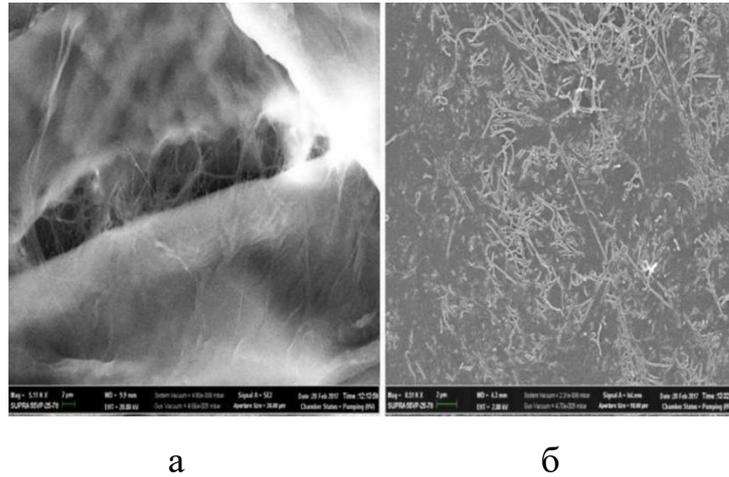
Исследователи Погорелова Н.А. и др. определили механические свойства влажных и сухих пленок БЦ. Влажные пленки БЦ имеют средний модуль Юнга  $1,5 \pm 0,3$  МПа и среднее удлинение  $49,0 \pm 3,6$  %. Сухие пленки БЦ демонстрируют более высокий модуль Юнга  $428,0 \pm 24,1$  МПа, но сниженную деформируемость ( $7,5 \pm 0,4$  %). После регидратации пленки БЦ представляют собой модуль Юнга  $250,4 \pm 20,1$  МПа и удлинение  $18,5 \pm 0,8$  % [41].

Влагоудерживающая способность влажных пленок БЦ варьируется от 60 до 700 раз по сравнению с ее сухим весом [31]. В целом, пленки БЦ, полученные в результате статической ферментации, состоят из  $\sim 1$  мас. % БЦ и  $\sim 99$  мас. % воды [42]. Такая высокая влагоудерживающая способность должна быть обусловлена обилием гидроксильных групп целлюлозы. Предполагается, что только 10 % молекул воды в пленках БЦ являются свободными, а остальные захвачены гидроксильными группами целлюлозы посредством водородных связей [43].

БЦ, получаемая в результате динамической ферментации, обычно представляет собой смесь мелких гранул размером в миллиметр неправильной формы [44]. Такие маленькие гранулы позволяют суспендировать различные частицы без явного повышения вязкости, и, кроме того, они обладают высокой стабильностью суспензии при переносе кислот, солей и этанола [45].

Микрофибриллы бактериальной целлюлозы значительно тоньше микрофибрилл растительной целлюлозы: 5-20 нм в диаметре, поперечный размер составляет порядка 35-40 нм [46; 47], а внутренняя удельная поверхность характеризуется чрезвычайной развитостью (не менее  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [48].

БЦ (рисунок 6а) отличается от растительной целлюлозы (рисунок 6 б) высокой структурной упорядоченностью (что обеспечивает тончайшую пористость) [49; 50].



а

б

Рисунок 6 – SEM-микрофотографии целлюлозных волокон: а– растительная целлюлоза; б– БЦ

БЦ более реакционноспособна к цианоэтированию и карбоксиметилированию, чем растительная целлюлоза. Гомогенная реакция растворенной БЦ с уксусным ангидридом и фенилизотиоцианатом показала продукты с высокой степенью замещения до 3,0 по сравнению с растительной целлюлозой [51].

БЦ в основном производится двумя методами: статической ферментации и ферментации с перемешиванием (рисунок 7). Выбор между методами получения БЦ зависит от способа ее применения, поскольку морфология и свойства БЦ, полученные двумя способами, сильно различаются [52]. При статической ферментации на границе раздела воздух-жидкость культуральной среды образуется желеобразная пленка (рисунок 7а, б).

При перемешивании гранулы неправильной формы полностью суспендируются в питательной среде (рисунок 7 в, г). Бактериальные штаммы, культивируемые при статической ферментации, обладают более высокой генетической стабильностью для непрерывного получения БЦ с высоким выходом, но эффективность производства ограничена методом ферментации [53].

В промышленных масштабах возможна ферментация с перемешиванием [54], но она часто вызывает мутации бактерий, которые не продуцируют целлюлозу, и соответственно снижают выход БЦ [55]. БЦ полученная разными

методами имеет одинаковую сетчатую трехмерную микроструктуру, но разную макроструктуру [56]. Кроме того, БЦ, полученная при перемешивании, имеет более низкую степень полимеризации и кристалличность по сравнению с БЦ, полученной статическим методом [57].

Механические свойства БЦ, полученной двумя способами, также различаются. БЦ, полученная в статической культуре, представляет собой более высокий модуль Юнга по сравнению с модулем, полученным в динамических условиях. БЦ полученная в динамических условиях обладает более высокой влагоудерживающей способностью и вязкостью суспензии, чем при статическом культивировании [58]. Ввиду различий в морфологии и свойствах, области применения БЦ, полученных двумя способами, также различны.

Например, статическая ферментация предпочтительна для производства сырья, требующего фиксированной геометрии, прочности при растяжении во влажном состоянии и высокой влагоудерживающей способности. С другой стороны, бактериальная целлюлоза, получаемая путем динамической ферментации, обладает лучшей стабильностью суспензии [59].

Как при статическом, так и при перемешивающем способах культуральная среда является наиболее важной частью для производства БЦ, которая не только обеспечивает необходимые питательные вещества для роста бактерий и образования БЦ, но и значительно влияет на структуру и выход БЦ, а также на ее механические и физические свойства [60]. Типичная среда для ферментации, состоит из источника углерода, источника азота и определенных питательных элементов, таких как фосфор, калий, сера и магний [61].

Типичная питательная среда, используемая для получения БЦ, впервые описана Гестрином и Шраммом в 1954. Она содержит 2,0 мас. % глюкозы, 0,5 мас. % пептона, 0,5 мас. % дрожжевого экстракта, 0,27 мас. %  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0,115 мас. % лимонной кислоты [62], в которой глюкоза служит источником углерода, пептон и дрожжевой экстракт действуют как источники азота. Значение pH среды доводят до 6,0 с помощью HCl или NaOH.

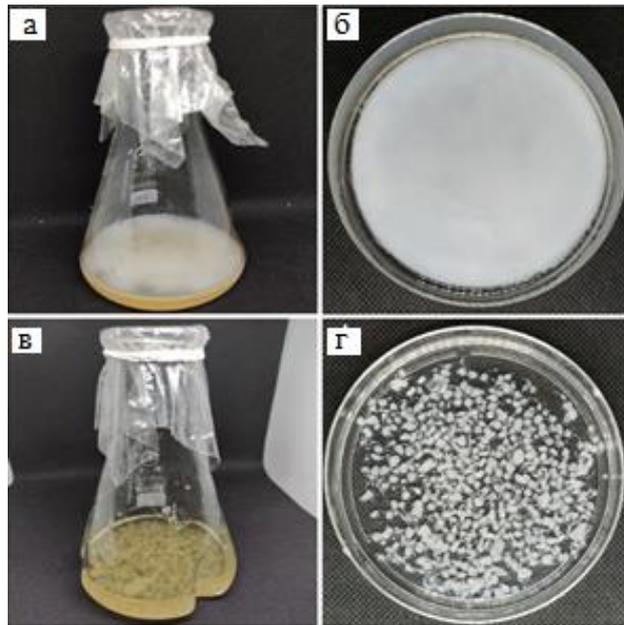


Рисунок 7 – Бактериальная целлюлоза, полученная путем статической ферментации и ферментации с перемешиванием: а–пленка БЦ, образовавшаяся на границе раздела воздух-жидкость среды при статической ферментации; б–очищенная пленка БЦ с однородной текстурой; в–гранулы БЦ, полностью заполненные средой при ферментации с перемешиванием; г–очищенные гранулы БЦ неправильной формы

По оценкам Авторов [63], ферментативное производство БЦ может достичь эффективности, сопоставимой с выращиванием растительной целлюлозы, когда выход БЦ достигает 15 г/л за 50 ч. Более того, производственная площадь, необходимая для ферментации БЦ, намного меньше, чем для роста растений, а очистка БЦ проста и меньше загрязняет окружающую среду по сравнению с процедурой извлечения целлюлозы из древесины. Кроме того, сельскохозяйственные и промышленные отходы обычно используются при коммерческом брожении, что не только снижает стоимость, но и уменьшает загрязнение, вызванное отходами [64]. Таким образом, БЦ может быть конкурентоспособной альтернативой целлюлозным нановолокнам растительного происхождения в определенных областях применения.

Продукты на основе БЦ завоевали огромный успех на рынке, особенно в пищевой промышленности. Согласно отчету ResearchMoz, объем рынка

бактериальной целлюлозы в 2016 году составлял около 207,36 млн долларов США, в 2022 году он составил 497,76 млн долларов США, а к 2026 году превысит 700 млн долларов США [65]. На сегодняшний день единственным коммерческим продуктом является «Nata de coco» и «Nata de pino» - продукт филиппинской кухни, который получают в результате статической ферментации БЦ с использованием кокосовой воды в качестве источника питательных веществ.

## **1.2 Применение бактериальной целлюлозы в технологии бумаги и картона**

Ввиду своих уникальных свойств и структуры, БЦ нашла своё применение во множестве отраслей промышленности. БЦ обладает способностью улучшать механические свойства материалов, с которыми она сочетается, и, следовательно, может быть использована для производства высококачественной бумаги. Авторами в работах [66; 67] было доказано, что БЦ является сверхпрочной добавкой в производстве бумаги благодаря своим хорошо фибриллированным волокнам [68]. Уникальная молекулярная структура БЦ, обусловленная водородными связями, обеспечивает модуль упругости порядка 15 Мпа [69].

БЦ имеет высокий потенциал в производстве специализированной и огнестойкой бумаги [70]. Так как обладает необходимыми характеристиками для увеличения прочности бумаги после реставрации, благодаря высокому модулю упругости, низкой внутренней пористости и долговременной стабильности [71].

Электроизоляционная бумага, предложенная авторами работы [72] показала перспективность модификации электроизоляционной бумаги путем введения в её состав БЦ. Данная модификация привела к повышению электрической и механической прочности целлюлозных диэлектриков, а также их устойчивости к длительному воздействию повышенной температуры по сравнению с промышленной электроизоляционной бумагой при одновременном замедлении старения [72].

Другое исследование, по получению бумаги с различным процентным составом между БЦ и хвойной целлюлозой (ХЦ) и последующим исследованием

физико-механических свойств полученных бумаг, показало, что оптимальное соотношение между БЦ и хвойной целлюлозой должно быть следующее: 20 % БЦ и 80 ХЦ. Данная бумага имеет самые оптимальные свойства в сравнении со 100 % составом ХЦ: сопротивление раздиранию – больше на 37 % (1090 против 795 мН), сопротивление продавливанию – больше на 17 % (440 против 375 кПа), и деформационных показателей: жесткость при растяжении – больше на 66 % (736 против 443 кН/м), работа разрушения – на 8 % (135.9 против 125.7 Дж/м<sup>2</sup>), разрывная длина – больше на 4 % (7870 против 7530 м) [73].

Авторами Ю.А. Гисматулина и др. были проведены исследования образцов композиционной бумаги из бактериальной наноцеллюлозы (БЦ) и сульфатной блененной хвойной целлюлозы (ХвЦ) с соотношением компонентов в широком диапазоне – 10:90, 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, 90:10. БЦ наносили на бумагу с поверхности. Наиболее хорошие результаты показали образцы бумаги, полученные с соотношением БЦ: ХвЦ= 20:80. Увеличились показатели прочности (сопротивление раздиранию – на 37 %, сопротивление продавливанию – на 17 %) и деформационные показатели (жесткость при растяжении – на 66 %, работу разрушения – на 8 %, разрывную длину – на 4 %) по сравнению с образцом без покрытия. Методом растровой электронной спектроскопии установлено, что образцы бумаги состоят из переплетенных микроразмерных волокон целлюлозы и наноразмерных волокон БЦ, причем по мере повышения доли БЦ наблюдалось «уплотнение» структуры за счет увеличения доли сетчатых наноразмерных фрагментов. Установлено, что возрастание значений степени полимеризации образцов бумаги прямо пропорционально увеличению доли БЦ в образцах [74].

Исследовано применение природных наноконпонентов для повышения механической прочности бумаги при аэродинамическом способе формования. В качестве наноконпонентов использовали бактериальную целлюлозу. Введение наноконпонента проводили при увлажнении волокнистого слоя с применением антиадгезионного материала, обеспечивающего равномерное одностороннее нанесение веществ в виде суспензии на поверхность бумаги. Рост показателей механической прочности бумаги происходил за счет образования дополнительных

водородных связей и возрастания межфазного взаимодействия между волокнистым слоем из растительной целлюлозы и нанокompонентами.

Установлено, что использование суспензии бактериальной целлюлозы перспективно из-за малого расхода при значительном повышении показателей механической прочности бумаги. Нанесение покровного слоя бактериальной целлюлозы на бумагу аэродинамического формования из сульфатной бленной эвкалиптовой целлюлозы позволяет повысить значение механической прочности бумаги до потребительских требований при расходе бактериальной целлюлозы в количестве от 0,9 до 1,5% к массе абсолютно сухой целлюлозы [75].

Однако в настоящее время недостатком использования БЦ для применения является ее высокая стоимость. Поэтому в настоящее время исследования направлены на поиск более эффективных штаммов-продуцентов, позволяющих получать БЦ в перемешиваемых средах.

В целом интерес к наноразмерной целлюлозе существенно возрос в результате установления возможности достижения ею комплекса уникальных свойств, что повлекло за собой разработку большого количества методов и способов получения наноцеллюлозы и других наноматериалов [76].

### **1.3 Применение БЦ при реставрации документов на бумаге**

Документы, находящиеся на постоянном хранении, выполнены в основном на бумаге и постепенно разрушаются в процессе хранения и использования. Естественное старение, нарушения в режиме хранения, неаккуратность читателей, чрезвычайные ситуации, вызванные как авариями, так и стихийными бедствиями, – вот основные причины утраты письменных памятников [77].

Поэтому вопросы обеспечения их сохранности превратились в отдельную отрасль научных исследований архивистов, биологов, химиков и других специалистов [78].

Сегодня огромное количество документов нуждается в реставрации, но ежегодно реставрируется лишь малая их часть. По данным Росархива 2003 г. только архивные фонды имеют 10 тысяч единиц условного хранения и ежегодно

комплекуются еще 100 условными единицами, но реставрируются лишь одна условная единица в год [79].

По данным ЮНЕСКО около 30 % библиотечных фондов, находится в стадии разрушения (для сравнения: в США – около 20 %) [80]. Данные цифры показывают, что проблема реставрации сегодня стоит особенно остро и необходимо искать новые способы ее решения.

Исследование, проведенное авторами [73], показало потенциал использования БЦ при восстановлении поврежденной бумаги. Исследование проводилось при сравнении изменений внешнего вида печатных бумаг, покрытых БЦ и японской бумагой (патент JP 63295793). Всего рассматривалось четыре различных типа коммерческой бумаги с покрытием и без покрытия, включая глянцевую бумагу, матовую бумагу, бумагу без покрытия и бумагу с суперкаландрированием. Ожидалось, что армирующий материал закрепит свойства бумаги без изменения ее внешнего вида. Бумага, усиленная японским аналогом, показала снижение плотности печати до  $> 0,5$  пунктов плотности, в то время как у бумаги с нанесением из БЦ это значение лишь незначительно уменьшилось до  $< 0,05$ . Подвергая образцы процессу старения, бумага с БЦ продемонстрировала значительное преимущество перед бумагой с японским покрытием для восстановления бумаги с незначительными изменениями цвета и внешнего вида [73].

Наиболее важным методом реставрации является восстановление утраченных частей документа, которое может осуществляться восполнением утрат вручную с помощью реставрационной бумаги, методом долива бумажной массой и напылением аэродинамическим способом.

#### Методы реставрации документов

В пособии «Реставрация произведений графики» приведен ручной метод восполнения утраченных фрагментов. С. А. Добрусина же в своем пособии акцентирует внимание на механизированной обработке. Она отдает приоритет данному методу, потому что именно в Российской национальной библиотеке был разработан этот метод, а в 1969 году появилась первая реставрационноотливная

машина (РОМ). В настоящее время используют уже машину четвертого поколения. РОМ – комплексное оборудование, расположенное на двух уровнях [80].

Реставрационно-отливная машина РОМ-4 (рисунок 8), работает во многих реставрационных центрах в России и за рубежом. На машине можно осуществлять механизированную реставрацию методом долива, а можно изготавливать бумагу в листах (в том числе для реставрации) – по сути это механизированный ручной отлив. В состав РОМ - 4 входят: ролл, смеситель, аппарат для отлива, отсасывающая и сушильная части, суперкаландр, блок управления.

Аппарат для отлива состоит из короба, вакуум-камеры, плоского перфорированного ровнителя, гидроцилиндров для подъема короба и ровнителя. Аппарат для отлива, отсасывающую и сушильную части машины охватывает бесконечная сетка.

Принцип работы заключается в следующем: сильно разбавленная бумажная масса подается в замкнутое пространство над площадью сетки. Затем одновременно с подъемом ровнителя под сеткой создается вакуум. Бумажная масса фильтруется, оседает на сетке, распределяясь равномерным слоем. Далее проходит пресс, калорифер и сушится на сушильном цилиндре.

В последнее время все большее внимание уделяется природным наноконпонентам для консервации документов. К таким веществам относится бактериальная целлюлоза, применение которой сохраняет структуру листов исторических документов, а в процессе искусственного старения бумаги не вызывает негативного изменения листов [72].

Можно выделить несколько способов применения БЦ при реставрации документов:

1. Ветхие листы пропитывали раствором водной суспензии бактериальной целлюлозы [83];
2. Авторы Смирнова Е.Г. и др. получили положительный результат при способе восстановления недостающих частей листов бумаги. Процесс реставрации включает в себя подготовку реставрируемых листов, волокнистой массы со связующим, отлив волокнистой массы со связующим на недостающие части листа

и сушку листа. Для повышения прочности шва между восполняющей частью и реставрируемым листом документа в качестве связующего используют бактериальную целлюлозу, культивированную штаммом *Glucanacetobacter xylinus* ВКМ В 880 в количестве 2-6 % от массы абсолютно сухой сульфатной хвойной беленой целлюлозы. Способ характеризуется тем, что БЦ предварительно подвергают роспуску в течение 100-120 мин с последующим размолотом: рафинирующий размол 20-30 мин, рубка 1-3 мин при концентрации 0,2 % [84].

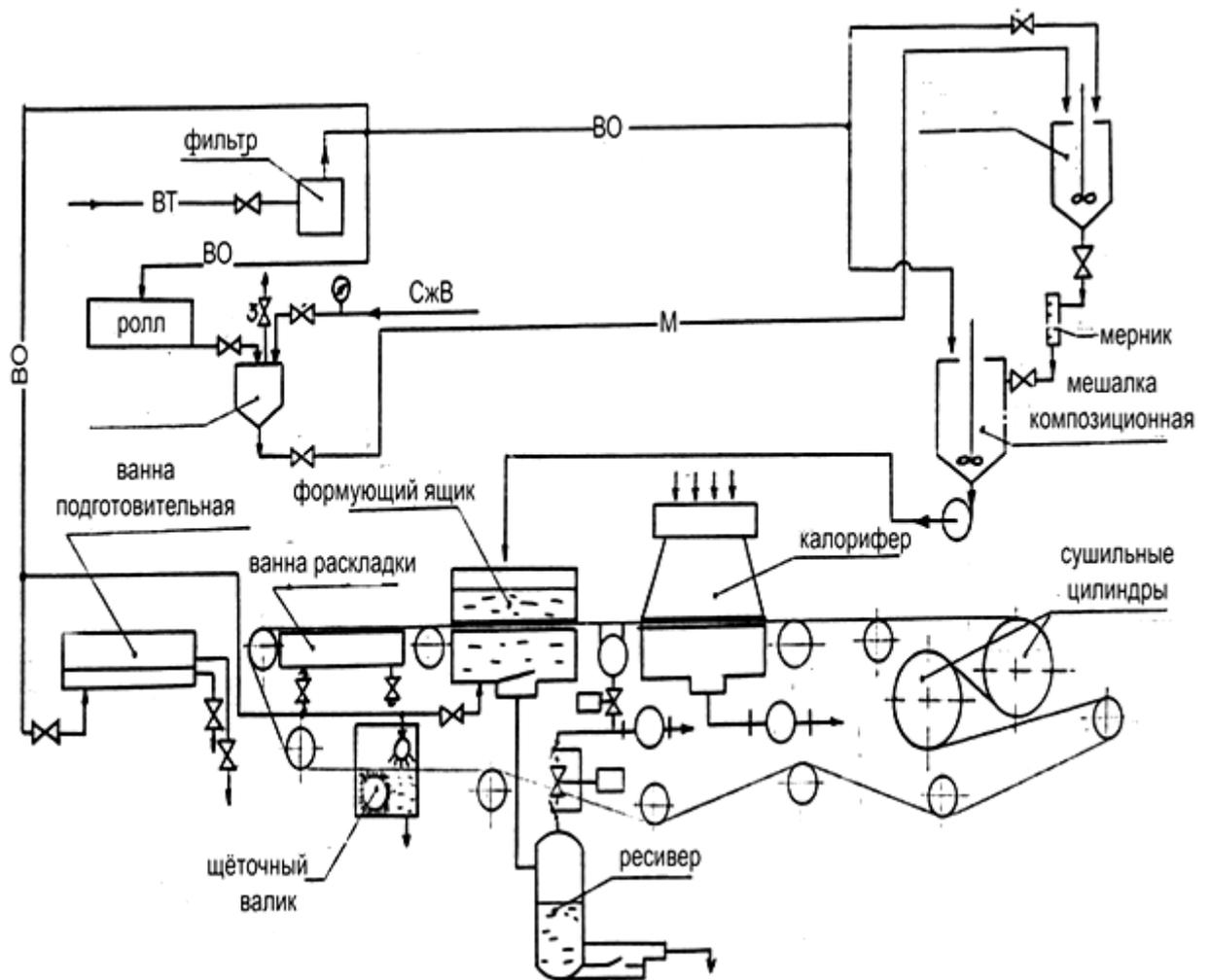


Рисунок 8 – Технологическая схема реставрационной машины (РОМ – 4)  
 ВТ – вода техническая; ВО – вода очищенная; М – бумажная масса; Сж В – сжатый воздух

## **1.4 Проблемы и перспективы применения минеральных наполнителей в бумаге**

Минеральные наполнители широко используются в производстве бумаги, особенно для писчей и бумаги для печати, поскольку наличие наполнителей положительно влияет на яркость, непрозрачность и восприятие печатной краски бумагой, а также снижают стоимость отделки.

Однако основным недостатком включения неорганических наполнителей в бумагу является уменьшение взаимодействия волокон друг с другом, что снижает прочность бумаги, а также увеличивает пористость. Поэтому количество наполнителя, используемое в производстве бумаги, ограничено 30-35 %.

Одной из альтернатив увеличения содержания наполнителя без потери механической прочности бумаги является модификация поверхности наполнителя, а именно путем покрытия ее полимерами, которые могут усилить межмолекулярные взаимодействия между наполнителями и волокнами. Однако традиционные наполнители, описанные или отмеченные на данный момент [87], имеют некоторые недостатки с точки зрения удержания, проблем обезвоживания, яркости бумаги и вторичной переработки бумаги.

Однако, наличие наполнителей в процессе производства бумаги и картона также положительно влияет на целый ряд технологических процессов.

Например, наличие наполнителей может снижать смоляные затруднения в производстве бумаги, поскольку частицы вредной смолы и наполнителей взаимодействуют между собой и образуют агломераты меньшей липкости, которые осаждаются на ранних стадиях технологического процесса и не загрязняют машинную одежду и готовую продукцию. Особенно эффективным наполнителем в этом отношении является тальк благодаря его высокой органотфильности и пластинчатой форме частиц. Кроме того, присутствие наполнителей в бумажной массе может снизить ее вязкость и расход энергии на перемешивание и транспортировку. Более того, бумажная масса, содержащая наполнитель, обезвоживается быстрее, что приводит к увеличению сухости после сеточной и

прессовой частей, а также к повышению скорости сушки бумажного полотна вследствие увеличения пористости бумаги [88].

Тем не менее, наличие наполнителей также может негативно повлиять на работу машинной одежды, особенно в мокрой части, поскольку они оказывают абразивное действие на формующие сетки и забивают поры прессовых сукон.

Использование высокодисперсных наполнителей и наполнителей с низкой абразивностью может помочь снизить абразивный износ формующей сетки. Для достижения этой цели, необходимо стремиться к более эффективному удержанию наполнителей в процессе формования. Это может быть достигнуто путем оптимизации процесса формования, таким образом, чтобы меньше наполнителя оставалось между сеткой и крышками отсасывающих ящиков, а также в воде, которая уходит из зоны прессования и попадает в поры прессовых сукон. Таким образом, использование оптимальных параметров формования и выбор подходящих наполнителей может помочь снизить износ формующей сетки и повысить эффективность процесса формования [89].

Еще одной проблемой применения минеральных наполнителей является их плохое удержание в бумаге и, в связи с этим, необходимость применения удерживающих систем.

На степень удержания наполнителей в бумаге оказывают влияние различные факторы, включая свойства наполнителя и бумажной массы, степень ее помола, рН-уровень, наличие проклеивающих веществ и других добавок, режим обезвоживания на бумагоделательной машине, степень использования оборотных вод в производстве, тип ловушки, а также применение удерживающих систем.

Исследования показали, что грубодисперсные фракции наполнителей легче удерживаются в бумаге за счет фильтрации, в то время как для удержания тонкодисперсных фракций необходимы процессы адсорбции и флокуляции частиц. Например, степень удержания грубодисперсного наполнителя талька достигает 60-70 % без использования вспомогательных средств, в то время как удержание тонкодисперсного титанового пигмента составляет всего 10-15 % при таких же условиях [90].

Механизмы удержания наполнителя в бумаге:

- Механическое удержание. Важным фактором для обеспечения механического удержания наполнителя в бумаге является степень дисперсности, размер и форма частиц, а также размеры волокон и пор волокнистого фильтра, который находится на сетке бумагоделательной машины. Размеры волокон зависят от типа волокна и степени его помола. Некоторые наполнители, такие как тальк и асбестин, обладают высокой удерживающей способностью благодаря их чешуйчатой и игольчатой форме частиц, в то время как более круглые и мелкие наполнители, такие как каолин и бланфикс, имеют меньшую степень удержания.

Для улучшения удержания наполнителей в бумаге можно повысить степень помола массы. Однако этот метод может привести к увеличению расхода энергии на размол и изменению свойств бумаги, что не всегда желательно, а также проблемы с обезвоживанием. Другие способы повышения удержания наполнителей включают использование вспомогательных средств, таких как связующие вещества или поверхностно-активные вещества [91].

- Адсорбционное удержание. Адсорбционное удержание наполнителя происходит за счет снижения отрицательного потенциала частиц наполнителя и целлюлозы, а также от наличия алюминия в форме комплексного полимерного иона. Чем выше степень дисперсности наполнителей, тем в большей степени он удерживается адсорбционно. Следовательно, блокирующее действие адсорбционно удержанного наполнителя в меньшей степени влияет на прочность бумаги, чем расклинивающее действие механически удержанного низкодисперсного наполнителя. Без солей алюминия наполнитель может быть удержан в бумаге только механически, например, при фильтрации через волокнистый фильтр [91].

- Удержание за счет флокуляции частиц наполнителя. Для удержания наполнителей в бумаге необходимо использовать флокуляцию и адсорбцию их частиц на волокнах. Хотя адсорбция тонкодисперсных частиц наполнителя на волокнах может улучшить их удержание в бумаге, это не достигает полного эффекта, который может быть достигнут флокуляцией тонкодисперсных частиц.

Флокуляция является наиболее эффективным методом повышения удержания наполнителей в бумаге. Для флокуляции можно использовать различные флокулянты, такие как манногалактаны из растительных камедей, полиакриламид, полиимин, эпихлоргидрин, катионный крахмал, алюминат натрия и другие. Полиакриламид и другие новые флокулянты облегчают высушивание бумаги и улучшают ее обезвоживание на сетке бумагоделательной машины [91].

#### **1.4.1 Способы модифицирования наполнителей**

Рассмотренные в предыдущем разделе проблемы, возникающие при использовании минеральных наполнителей, можно частично или полностью решить с помощью модификации минеральных наполнителей.

Одним из возможных методов решения этой проблемы является модификация наполнителя путем предварительной обработки полимерными соединениями, что способствует увеличению механической прочности бумаги и повышению ее способности удерживать наполнитель внутри материала [92; 94].

Так, например, при обработке каолина алюминатом натрия с одновременным введением в бумажную массу полиакриламида или же при обработке его силикатом натрия можно существенно повысить содержание наполнителя в бумаге без снижения при этом ее механической прочности. Известны и другие эффективные способы модификации минерального наполнителя [95].

Одним из наиболее перспективных модификаторов карбонатных наполнителей является нетоксичная, многофункциональная добавка – катионный крахмал, который получает все более широкое распространение в бумажной промышленности [96; 97]. Автору, в работе [98] удалось установить, что модификация карбонатных наполнителей в виде мела и мраморного кальцита катионным крахмалом, способствует повышению оптических и физико-механических свойств бумаги при одновременном увеличении степени удержания наполнителя и зольности в материале. Однако дозировки катионного крахмала ограничены из-за нитеобразования в процессе производства бумаги.

К другому методу способствующему улучшению качества бумажной продукции, относится обработка наполнителя катионным полиэлектролитом, с дальнейшим добавлением в полученную суспензию нанофибрилярную целлюлозу (NFC). При этом могут быть задействованы любые традиционные катионные полиэлектролиты, используемые в производстве бумаги, пригодны для данного способа. Предпочтительно катионный полиэлектролит представляет собой катионный крахмал [99].

В статье [98], авторы также прибегают к добавлению NFC, и с ее помощью производят модификацию  $\text{CaCO}_3$  (PCC). Благодаря эффективному образованию связей между PCC и NFC, достигнутых в присутствии катионного крахмала, модифицированный наполнитель проявил волокноподобные свойства, и показал лучшее удержание. Было достигнуто почти 90 % удержания наполнителя. На SEM фотографиях видно, что NFC располагается вокруг гранул PCC (рисунок 9) и слепляет их вместе. Листы бумаги с модифицированным наполнителем получились более прочными и плотными, чем без модификации, а также обладали увеличенным коэффициентом рассеяния света.

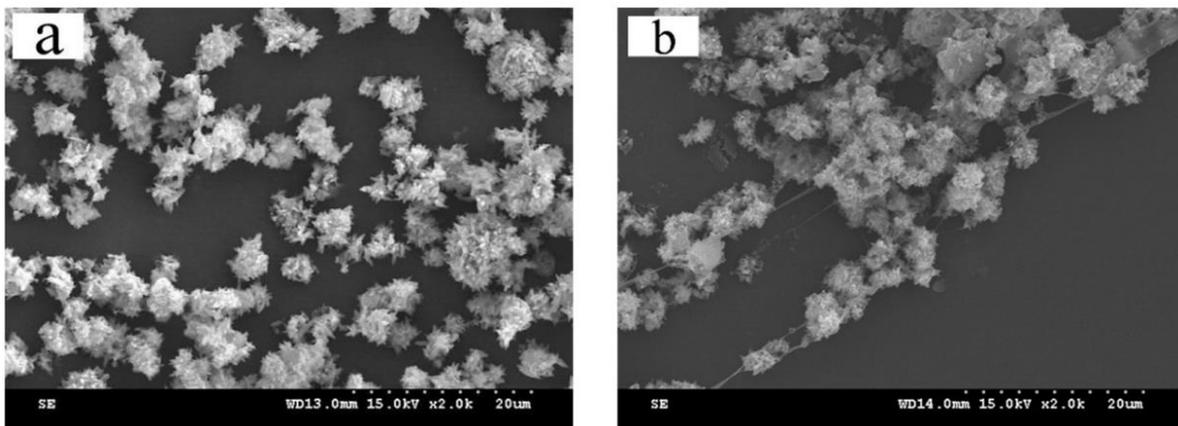


Рисунок 9 – SEM-микрофотографии при ускоряющем напряжении 15кВ: а– традиционный PCC; б– PCC (NFC модификация) [98]

Ещё один метод представляет собой получение самосвязывающихся пигментных частиц, путём обработки карбоната кальция кислотой или кислой солью, в результате чего анион кислоты или кислой соли способен образовать нерастворимые в воде соли кальция. Получившуюся суспензию смешивают с

анионным полимерным связующим веществом, содержащим модифицированный полисахарид, взятым в количестве от 0,001 до 20 мас. %, от общей массы сухого материала, и, по меньшей мере, одним катионным полимером, взятым в количестве от 0,001 до 20 мас. % от общей массы сухого материала. Метод позволяет повысить оптические и механические свойства бумажных продуктов, исключить стадии измельчения и концентрирования пигментных частиц [99].

Согласно статье [100], хитозан и его комбинация с бентонитом оценивались в качестве удерживающих средств, а их эффективность сравнивалась с полидиаллилдиметиламмония хлоридом (PDADMAC) и полиэтиленимином (PEI). Хитозан был явно более эффективен по скорости обезвоживания, чем PDADMAC и PEI. Однако удержание у хитозана оказалось значительно ниже. Эту проблему решили с помощью введения анионного бентонита, с оптимальным соотношением полимер:бентонит 1:4 (масс./масс.). Такая система работает эффективнее.

Как уже было отмечено, целью добавления минеральных наполнителей является улучшение печатных свойств бумаги. Минеральный наполнитель придает бумаге мягкость, белизну, непрозрачность, повышает впитываемость печатных красок и лаков. Наполнитель может добавляться как внутримассная добавка, либо как пигмент при меловании бумаги. Однако минеральный наполнитель заменяет собой часть целлюлозного волокна и тем самым удешевляет бумагу, что является заманчивым с экономической точки зрения, поэтому разработка и получение высокозольных бумаг является перспективным направлением [101].

К высокозольным бумагам можно отнести бумагу-основу для декоративных материалов, пригодную для пропитки термоотверждаемыми смолами, содержащую от 5 мас. % до 55 мас. % минерального наполнителя [102].

Также к высокозольным видами бумаги можно отнести бумагу для рисования пастелью, некоторые виды бумаги для типографской печати - словарная, нотная и др.), а также композиционные бумажные материалы.

## 1.5 Мелование бумаги

В мире полиграфии и издательского дела технологии покрытия бумаги/картона играют ключевую роль в улучшении качества печатных материалов. Будь то гляцевый журнал, привлекающая внимание реклама или информативная брошюра, покрытие бумаги/картона существенно влияет на конечную визуальную привлекательность. От обеспечения гладкой поверхности для яркой адгезии краски до защиты от износа и повреждений - покрытия для бумаги/картона являются неотъемлемым аспектом полиграфической промышленности, влияющим на то, как мы воспринимаем и взаимодействуем с печатными материалами [103].

Производство мелованной бумаги/картона в РФ в 2021 году, по данным РАО «Бумпром» [104], составило 104 тысячи тонн. Это на 17 % больше, чем в 2020 году. Основной объем продукции до недавнего времени ввозился из-за рубежа 600–700 тыс. тонн ежегодно, то есть 80–85 % объема рынка.

Основные производители мелованной бумаги/картона в РФ:

- филиал группы компаний «Илим» в г. Коряжме (Архангельская область). Выпускает мелованную бумагу под брендом «Омела». Производственные мощности – до 70 тысяч тонн продукции в год;
- ЦБК «Кама» (Пермский край). Поставляет мелованную бумагу КАМА Ural Brite в листах и рулонах. Мощность производства – 85 тыс. тонн легкой мелованной и офсетной бумаги и 220 тыс. тонн упаковочного мелованного картона в год.

Качество российской продукции сравнимо с импортными аналогами, за исключением самых высококачественных видов бумаги и упаковочного картона. Однако существующие мощности двух упомянутых предприятий явно недостаточны для полного замещения импорта.

Основной объем (около 70%) импортной мелованной бумаги/картона в 2021 году поставлялся из европейских стран, в первую очередь из Финляндии, Германии и Швеции. Доля китайской продукции составила 16 % (рисунок 10).

Но, к сожалению, из – за проблем в мире данные страны прекратили сотрудничество с РФ. Согласно прогнозам Министерства цифрового развития, связи и массовых коммуникаций Российской Федерации, в настоящее время дефицит мелованной бумаги/картона в России составляет около 40 %. Не разглашая методы расчета этого показателя, ведомство отметило, что для компенсации недостающих объемов придется использовать отечественную продукцию или закупать ее в Китае, где стоимость будет более чем в два раза выше, чем в Европе [104].

Эксперты оценивают эту ситуацию по – разному:

- По мнению президента издательской группы «Эксмо-АСТ» Олега Новикова, около 5 % книг, в основном детских и подарочных изданий, печатались на европейской мелованной бумаге. Издатели сталкиваются с необходимостью приспособиться к новым условиям и перейти на отечественную продукцию, которая значительно повысила свою стоимость за последние два года;
- Директор по производству издательской группы «Альпина» Константин Лунь отмечает, что до февраля – марта 2022 года зарубежные поставщики бумаги не обеспечивали необходимый объем поставок. По его словам, в связи с этим, «никто не сможет обойтись без бумаги, особенно учитывая уход гляцевых журналов из России». Несмотря на прогноз отсутствия дефицита книг в премиальном сегменте, Лунь предупреждает, что их качество может ухудшиться, а цены могут вырасти на 15–20 % [104];
- Председатель правления РАО «БумПром» Юрий Лахтиков считает, что рынок придет в равновесие за счет снижения спроса на дорогую печатную продукцию, одновременного увеличения предложения мелованной бумаги и картона от российских производителей. Он указывает, что для этого потребуется около полугода – года, при условии активной поддержки со стороны государства.

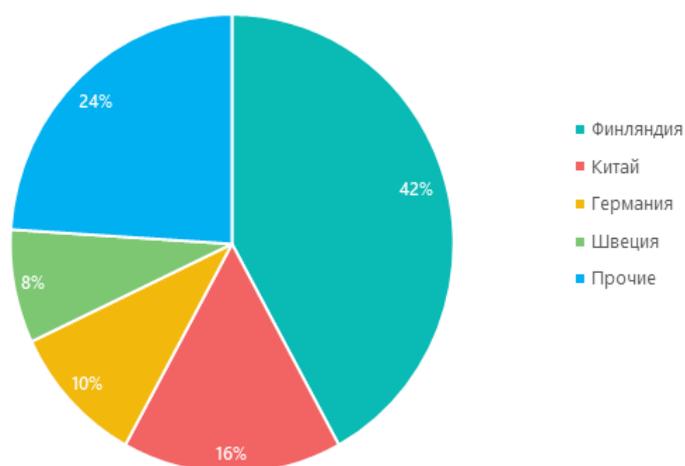


Рисунок 10 – Структура импорта мелованной бумаги в Россию по странам – отправителям

Юрий Лахтиков подчеркивает, что важным стимулом для роста отечественного производства является установление механизма долгосрочного прогнозирования объемов закупок основными потребителями. Кроме того, необходимо налаживать прямое взаимодействие между производителями и типографиями, исключив ненужных посредников из цепочки поставок.

Процесс мелования может проводиться как на отдельных установках (мелование offline), так и на станциях мелования, интегрированных после сушильной части машины для производства бумаги или картона (мелование online) [105].

Методы нанесения покрытий можно разделить на три основные группы в зависимости от способа нанесения (рисунок 11). В каждом конкретном случае выбор метода нанесения мелованного покрытия зависит от особенностей как производимого продукта, так и реологических характеристик используемой суспензии. Параметры и особенности трёх основных методов представлены в таблице 3 [107].

Выбор метода нанесения покрытия определяется, в первую очередь, толщиной желаемого слоя, затем – структурой самого покрытия и, в – третьих, особенностями композиционного материала. Структуры покрытия и композиционного материала могут варьироваться в зависимости от числа слоев,

которые требуется нанести, а также от того, должны ли покрытия наноситься на одну или обе стороны основы.

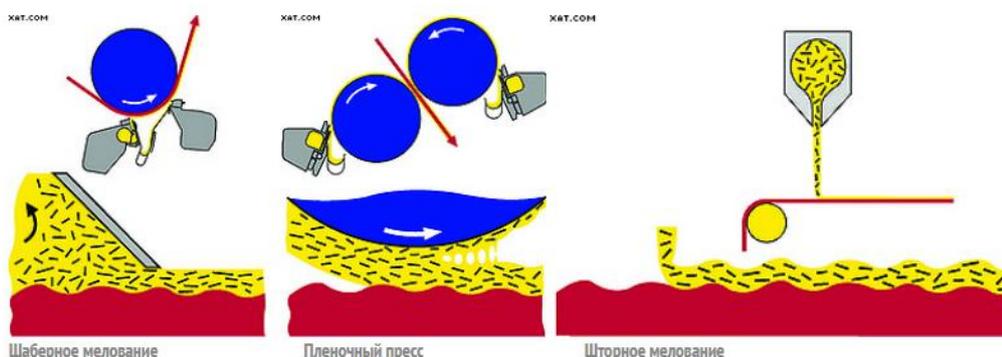


Рисунок 11 – Методы нанесения покрытий [107]

Таблица 3 – Сравнение различных способов мелования [107]

| Параметры и особенности                        | Шаберное  | Пленочное         | Шторное                     |
|--|---|-------------------|-----------------------------|
| Концентрация пасты, %                          | 60 – 66   | 60 – 65           | 60 – 70                     |
| Вязкость, мПа*с                                | 500 – 1500  | 500 – 1200        | 500 – 1500                  |
| Масса покрытия одной стороны, г/м <sup>3</sup> | 7 – 15  | 5 – 10            | 7 – 20                      |
| Изнашивание детали                             | Шабер   | Стержень          | Отсутствуют                 |
| Напряжение полотна                             | Высокое   | Низкое            | Очень низкое                |
| Проблемы                                       | Сильное механическое воздействие пленки на бумагу | Расслоение пленки | Удлинение пигментной пленки |

Путем анализа этих факторов определяется оптимальный метод нанесения, а также разрабатываются спецификации оборудования и параметры процесса [105].

Очень перспективным является метод шторного мелования, где отсутствуют механические элементы для равномерного распределения пасты по поверхности полотна. В этом методе паста пропускается через узкую щель напускной камеры, после чего под действием гравитации образуется штора, которая падает на полотно. Когда штора встречается с полотном, она меняет направление движения, распространяется по поверхности основы, и тонкая пленка сушится воздухом (рисунок 12).

Одним из недостатков метода шторного мелования является возможность нанесения покрытия только на одну сторону основы. Толщина покрытия регулируется скоростью движения полотна и шторы, а также содержанием сухого вещества в пасте [105].

Дозирование пасты завершается до контакта с полотном, что обеспечивает равномерность толщины слоя без учета неровностей поверхности бумаги/картона. Этот метод обеспечивает высокую однородность покрытия как вдоль, так и поперек полотна и уменьшает возможные повреждения и обрывы бумаги/картона за счет отсутствия механических деталей, соприкасающихся с полотном [106].

В настоящее время широко используются два метода нанесения меловальной суспензии: дозированное и нанесение с избытком, который затем удаляется с помощью специальных устройств, таких как шаберы.

Нанесение меловальной пасты на основу может осуществляться в один или несколько слоев. Двукратное покрытие обычно выполняется в два этапа: сначала слой наносится на встроенной меловальной установке, затем на отдельном меловальном оборудовании. Однако существуют машины, где выполняется двойное покрытие меловальной пастой сразу.



Рисунок 12 – Шторное мелование на установке фирмы Voith [106]

При этом второе покрытие может быть нанесено на уже высохший слой (метод "сухим на сухое") или непосредственно на влажный (метод "влажным на

влажное"). После мелования основа имеет матовую поверхность, которая становится блестящей после процесса каландрирования.

При различных способах обработки не только изменяется количество наносимой меловальной пасты, но и характер ее проникновения в структуру основы. Глубина проникновения может быть, как значительной, так и незначительной [105].

Масса первого слоя, наносимого в режиме онлайн непосредственно на БДМ, невелика – 4 – 6 г/м<sup>2</sup>. Масса второго слоя, который наносится в меловальной установке, больше – 20 – 25 г/м<sup>2</sup> (иногда до 40 г/м<sup>2</sup>). При шаберном меловании избыток пасты удаляется гибким ножом (шабером), а при литом слой напыляется с помощью форсунок, что обеспечивает более равномерное нанесение пасты на полотно. Масса 1 м<sup>2</sup> коробочного мелованного картона достигает 300 г и более, а сплошного или склеенного из двух полотен мелованного картона для игральные карт – 300 г.

В последние годы устройства для мелования и каландрирования включают в состав сушильной части БДМ. Основное преимущество таких конструктивных решений заключается в существенной экономии производственных площадей [108].

Включение установок для мелования в состав БДМ стало возможным после разработки валкового устройства пленочного типа, с помощью которого покровную пасту наносят одновременно на обе стороны полотна при сохранении контурного профиля бумаги. Новые конструкции меловального устройства имеют два вала, к каждому из которых примыкает дозирующий вал, вращающийся со скоростью, отличающейся от скорости наносящего вала, благодаря чему в пленке наносимого покровного состава возникают усилия сдвига, обеспечивающие стабильность пленки при высокой скорости (рисунок 13).

Технология мелования бумаги/картона предназначена для улучшения общего качества печати, повышения долговечности напечатанного материала и обеспечения приятных тактильных ощущений для конечного пользователя.

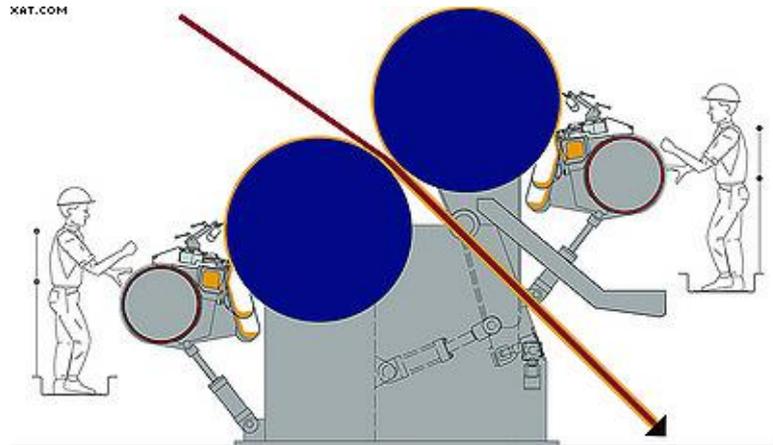


Рисунок 13 – Мелование бумаги на установке SpeedSizer AT фирмы Voith Paper [106]

Два основных типа покрытий, часто используемых в промышленности:

- матовые;
- глянцевые.

Каждый из которых имеет свои преимущества в зависимости от желаемого визуального эффекта и функциональности. Например, глянцевое мелованное покрытие будет гладким. Отличается высокими показаниями плотности, влагостойкости и малым расходом типографской краски. Применяется в производстве сувенирной и рекламной продукции, красочных иллюстрированных текстовых изданий высокого качества. Матовое мелованное покрытие более жесткое. Не создает бликов. Подходит для печати периодических изданий и текстовой продукции [106].

Одним из основных преимуществ технологий покрытия бумаги/картона является их способность значительно улучшать качество печати конечного продукта. Создавая гладкую и однородную поверхность, эти покрытия обеспечивают точное нанесение краски, что приводит к более четким и ярким изображениям и тексту. Это приводит к улучшению точности цветопередачи и повышению контрастности, делая печатные материалы более привлекательными и интересными для читателя.

Нанесение покрытий создает более гладкую поверхность, которая минимизирует растекание чернил, что позволяет улучшить контроль над усилением точки. Точечное усиление означает увеличение количества точек краски

во время их переноса с печатной формы на бумагу/картон. Управление растискиванием крайне важно для сохранения сложных деталей и обеспечения точности цветопередачи в отпечатке. Эти покрытия действуют как барьер, предотвращая чрезмерное впитывание краски бумагой/картоном, что позволяет получать более четкие и яркие изображения [108].

Кроме того, покрытия для бумаги/картона вносят значительный вклад в прочность и долговечность печатных материалов. Обеспечивая защитный слой, эти покрытия помогают предотвратить размазывание чернил, снижают риск истирания, повышают устойчивость к влаге и другим факторам окружающей среды. Это не только продлевает срок службы печатных материалов, но и гарантирует, что визуальная привлекательность останется неизменной с течением времени, усиливая послание и воздействие содержания.

Защитный характер покрытий особенно важен для материалов, которые часто обрабатываются или подвергаются воздействию неблагоприятных условий окружающей среды. Например, журналы и брошюры часто подвергаются износу, но при правильном покрытии они могут сохранить свою визуальную привлекательность и структурную целостность. Кроме того, покрытия защищают от выцветания, что особенно важно для материалов, выставленных на открытом воздухе или в местах с сильным солнечным светом.

Помимо повышения качества и долговечности печати, технологии покрытия бумаги также способствуют улучшению тактильных ощущений и эстетической привлекательности печатных материалов.

Глянцевые покрытия известны своей способностью усиливать цвета, создавая живое и завораживающее изображение. Гладкая, отражающая поверхность бумаги/картона с глянцевым покрытием усиливает яркость и глубину цветов, что делает ее идеальным вариантом для таких рекламных материалов, как каталоги продукции, модные журналы и реклама. Кроме того, отражающая природа глянцевой бумаги придает печатным материалам ощущение эксклюзивности и роскоши.

С другой стороны, матовые покрытия обеспечивают более сдержанный и элегантный вид. Текстура бумаги/картона с матовым покрытием не отражает, что придает ей изысканное тактильное качество. Это делает матовые покрытия идеальными для таких предметов, как художественные отпечатки, элитная упаковка и материалы, требующие более сдержанной и классической эстетики. Отсутствие бликов на матовой бумаге/картоне также делает ее практичным выбором для материалов, предназначенных для чтения при прямом освещении, поскольку снижает нагрузку на глаза [109].

Инновации в рецептурах покрытий и процессах нанесения постоянно разрабатываются для удовлетворения меняющихся требований полиграфической промышленности. Эти инновации включают в себя экологическую стабильность, акцент на возможности вторичной переработки и нанотехнологию покрытия.

Одной из заметных тенденций в технологиях покрытия бумаги/картона является разработка экологически безопасных покрытий. Поскольку все большее внимание уделяется устойчивому развитию, полиграфическая промышленность активно ищет покрытия, которые снижают воздействие на окружающую среду. Например, покрытия на водной основе получили широкое распространение, поскольку они содержат меньше летучих органических соединений (ЛОС) по сравнению с покрытиями на основе растворителей, которые более вредны для окружающей среды. Эта тенденция согласуется с более широкими глобальными усилиями по снижению углеродного следа и воздействия на окружающую среду различных отраслей промышленности, включая полиграфию [109].

Упор на экологичные методы печати привел к появлению покрытий, которые можно легко перерабатывать. Покрытия, которые можно легко удалить в процессе переработки, повышают целесообразность вторичного использования печатных материалов. Достижения в этой области могут сыграть значительную роль в сокращении отходов и сохранении ресурсов.

Нанотехнологии изучаются на предмет их потенциала в области бумажных покрытий. Нанопокрyтия могут обеспечить улучшенные барьерные свойства, более высокое качество печати и даже антимикробные свойства. Такие покрытия

могут оказать значительное влияние на долговечность и функциональность печатных материалов [109].

В заключение следует отметить, что технологии нанесения покрытий на бумагу/картон являются незаменимыми инструментами в мире полиграфии и издательского дела. Они играют важную роль в повышении качества печати, увеличении срока службы печатных материалов и создании тактильной и эстетической привлекательности. Постоянные инновации в этой области гарантируют, что покрытия будут продолжать развиваться и адаптироваться к меняющимся потребностям и требованиям отрасли.

### 1.5.1 Состав меловальной суспензии

Состав меловальных суспензий включает в себя пигменты, связующие полимеры и различные технологические добавки. На рисунке 14 приведен состав меловального покрытия бумаги для офсетной печати в качестве примера [105].

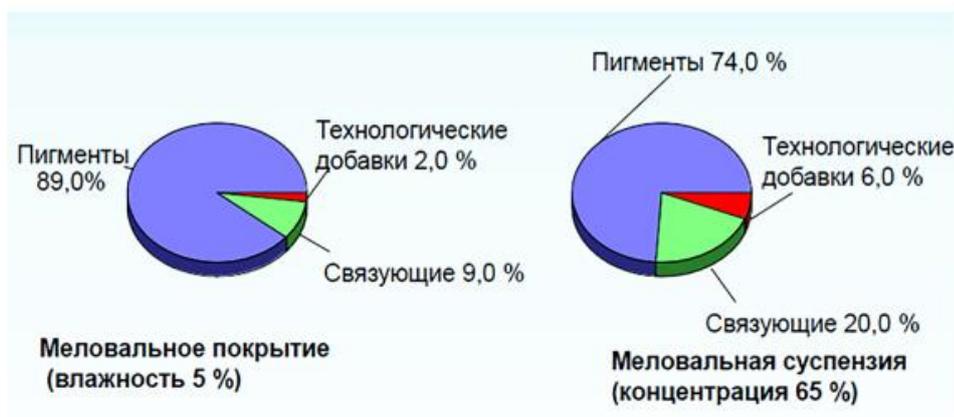


Рисунок 14 – Состав меловального покрытия и суспензии бумаги для офсетной печати (по материалам фирмы «BASF») [105]

- **Пигменты**  
Пигменты являются ключевыми элементами композиции. Они отвечают за оптические свойства покрытия, такие как белизна, непрозрачность, блеск или матовость, а также за печатные характеристики, включая гладкость и оптимальное

впитывание печатной краски. Обычно в состав меловальной суспензии включены несколько видов пигментов.

Пигменты представляют собой мелкодисперсные, нерастворимые вещества, которые могут быть органическими или неорганическими. По своему назначению пигменты классифицируются на:

- Белые;
- Цветные;
- Люминесцентные;
- Металлические;
- Слюдавые;
- Силикатные;
- Синтетические.

В процессе мелования применяются белые пигменты, которые являются важным компонентом покрытия и обычно составляют от 80 до 95 % общей массы меловальной пасты [105].

Основные компоненты меловальной суспензии, которые являются пигментами, называются основными (таблица 4). Дополнительные пигменты часто добавляются для достижения конкретных оптических характеристик покрытия, таких как белизна, непрозрачность, глянец, а также для оптимизации печатных свойств, включая гладкость и способность впитывания печатной краски. Их содержание обычно составляет от 10 до 30 %. Специальные пигменты применяются для придания определенных свойств покрытию, таких как электропроводность, флуоресценция и другие.

Требования к пигментам включают:

- Химическую стабильность и низкую растворимость в воде для обеспечения устойчивости состава;
- Высокую степень белизны, которая определяет осветление продукции;
- Высокий коэффициент преломления для кроющей способности и непрозрачности продукции;

- Оптимальный размер частиц для укрывистости, блеска и матовости покрытия;
- Определенную форму частиц для равномерной структуры покрытия;
- Низкую потребность в связующем для минимизации использования связующих веществ;
- Низкую абразивность для защиты оборудования от износа;
- Отсутствие примесей;
- Соответствие заданным реологическим свойствам для водных суспензий;
- Низкие производственные затраты.

Таблица 4 – Классификация пигментов

|                         |                                       |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Основные пигменты       | Природный карбонат кальция GCC        |
|                         | Химически осажденный карбонат кальция |
|                         | Каолин                                |
| Дополнительные пигменты | Кальцинированный каолин               |
|                         | Диоксид титана                        |
|                         | Тальк                                 |
| Специальные пигменты    | Полимерные пигменты, силикагели       |

Наиболее часто в составе меловальной пасты применяются карбонат кальция и каолин.

Многочисленные циклы растворения и осаждения, рекристаллизации в условиях колебаний температуры и давления в широком диапазоне привели к образованию трех основных форм карбоната кальция – мела, известняка и мрамора. Породообразующим минералом у всех трех разновидностей карбоната кальция является кальцит (известковый шпат) –  $\text{CaCO}_3$  тригональной структуры с ромбоэдрической формой частиц (рисунок 15) [105].

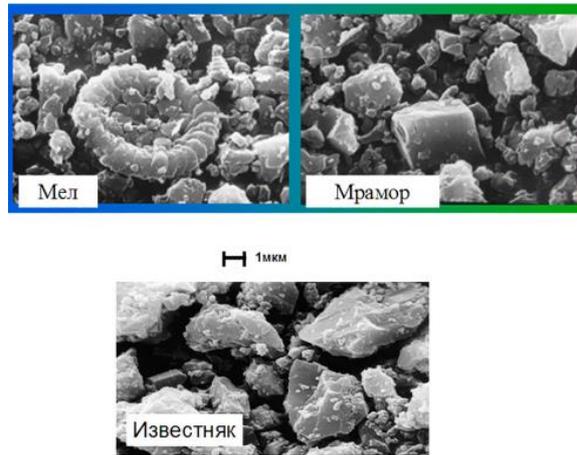


Рисунок 15– Три разновидности природного карбоната кальция [105]

Мрамор – это плотно сцементированный перекристаллизовавшийся мел или известняк, который образуется под действием высокого давления и температуры. Возраст мрамора обычно составляет около 300-500 миллионов лет. Благодаря своей кристаллической структуре, мрамор способствует образованию меловального покрытия с высокой прочностью и минимальным количеством пыли.

Главным элементом каолина является каолинит, кристаллы которого представляют собой пластинки гексагональной формы с диаметром около 2 мкм и соотношением диаметра к толщине от 10:1 до 10:3.

Производители мелованной бумаги/картона всегда стремились к получению высокодисперсного каолина, чтобы обеспечить три ключевые оптические характеристики: белизны, блеска и непрозрачности. Однако также важным фактором является распределение частиц по размерам от 2 мкм до 0,1 мкм.

Среди всех пигментов, применяемых в промышленности, каолин отличается наиболее легкой диспергируемостью благодаря высокой удельной поверхности и практически полному отсутствию растворимых солей. Минимальное количество химических солей или ионов, присоединенных к частицам каолина, наличие свободных валентных связей на поверхности частиц, появившихся в результате химического или механического разрушения исходных минеральных кристаллов каолина, управляют вязкостью и описывают взаимодействие каолина с дефлокулирующими реагентами и другими компонентами меловальных составов [105].

- Связующие и со – связующие

Связующие материалы представляют собой второй по значимости компонент в составе меловальных смесей после пигментов. В состав меловальной суспензии вводятся полимеры в качестве связующих для объединения частиц пигмента в сухом покрытии, обеспечения прочного сцепления с поверхностью бумаги или картона, частичного заполнения промежутков между частицами пигмента для создания микропористой структуры покрытия. Связующее вещество обеспечивает необходимую вязкость, реологические свойства, способность удерживать воду в покрытии, влияет на физико-механические, оптические и печатные характеристики.

Идеальное связующее должно обладать следующими характеристиками:

- высокая способность к адгезии к частицам пигмента;
- высокая сила когезии для соединения макромолекул и прочной связи покрытия с основой;
- поддерживать оптимальное водоудержание, чтобы предотвратить излишнее проникновение покрытия в основу;
- легко растворяться или смешиваться с водой;
- совместимость с другими компонентами меловальной суспензии;
- устойчивость к механическим воздействиям, изменениям температуры, pH;
- обеспечивать оптимальные вязкостные и реологические характеристики;
- предотвращать образование пены;
- сохранять высокую белизну и светостойкость;
- быть биологически стабильным;
- обеспечивать высокие физико-механические, печатные и оптические свойства.

В современных условиях практически всегда в качестве связующего компонента используются синтетические латексы, что позволяет улучшить характеристики мелованной бумаги или картона. При использовании латексов поверхность получает более высокие показатели гладкости, блеска, способности впитывать печатные краски, устойчивости к выщипыванию и истиранию как в

сухом, так и во влажном состоянии. Кроме того, латексы обладают высокой технологичностью: они поступают на предприятия целлюлозно-бумажной промышленности в готовом виде с высокой концентрацией, низкой вязкостью, стабильными свойствами, устойчивостью к биологическому разложению и позволяют автоматизировать процессы приготовления покрытий [105].

В меловальных составах в качестве со-связующих часто применяют водорастворимые полимеры. В Европе и России одним из наиболее распространенных со-связующих является карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой простой эфир целлюлозы, получаемый путем реакции щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой.

Простые эфиры целлюлозы характеризуются основными показателями, такими как степень этерификации (или степень замещения) гидроксильных групп в молекуле целлюлозы, степень полимеризации, растворимость в воде и чистота. КМЦ с хорошей растворимостью в воде и степенью этерификации от 0,3 до 0,8 имеет характеристический белый волокнистый или порошкообразный вид. Например, степень этерификации 0,5 означает, что каждое второе элементарное звено целлюлозы имеет замещенный гидроксильный радикал. Реологические свойства и вязкость растворов КМЦ играют важную роль в ее технологическом применении в качестве со-связующего материала в процессе мелования.

Карбоксиметилцеллюлоза считается одним из самых популярных со связующих в процессе мелования. Полученная путем реакции щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой, она имеет характеристику простого эфира целлюлозы. Основные показатели для простых эфиров целлюлозы включают степень этерификации гидроксильных групп в целлюлозных молекулах, степень полимеризации, растворимость в воде и степень чистоты. Карбоксиметилцеллюлоза хорошо растворима в воде и имеет степень этерификации 0,3 - 0,8. Наиболее важными свойствами КМЦ являются ее вязкость и реологические характеристики растворов, которые определяют способность материала использоваться в качестве со связующего в процессе мелования [105].

После КМЦ наиболее распространенным со – связующим является латексы.

Латексы представляют собой коллоидные водные дисперсии полимеров с частицами диаметром от 50 до 300 нм, стабилизированные поверхностно-активными веществами, содержащими гидратирующие группы. В зависимости от их происхождения, латексы классифицируют на натуральные, синтетические и искусственные.

При процессе мелования бумаги и картона часто используют синтетические латексы, которые получают методом эмульсионной полимеризации. Эти латексы придают волокнистому капиллярно-пористому материалу (бумаге или картону) свойства эластомеров, такие как влагостойкость, повышенную растяжимость, сопротивление продавливанию, излому, раздиранию и надрыву, а также улучшенное сопротивление истиранию и износу.

По сравнению с естественными связующими веществами, синтетические дисперсии:

- обладают высокой силой сцепления с пигментами и целлюлозой;
- позволяют повысить содержание сухого остатка в меловальных суспензиях до 70 %, при этом обеспечивая необходимые реологические свойства, низкую вязкость и высокую текучесть, что позволяет их применять на современных оборудованьях;
- придают основе эластичность, способствуют минимальному закручиванию краев и обеспечивают стабильность размеров;
- синтетические полимеры, на основе которых производят латексы, термопластичны, что в процессе сушки и каландрирования покрытия обеспечивает плотное, гладкое покрытие с высоким блеском, прекрасной способностью впитывать печатные краски и такой эластичностью, что не требуется применение пластификаторов;
- улучшают показатели впитывания, сопротивление выщипыванию и истиранию поверхности мелованной продукции;
- снижают образование пыли и придают водостойкость покрытию.

Среди недостатков латексов можно отметить возможное образование пены, аромат, восприимчивость к изменениям температуры и механическим воздействиям, а также чувствительность к изменениям рН.

Важным требованием к латексам, используемым в качестве связующих в меловальных составах, является поддержание псевдопластичного характера течения при высоком содержании сухих веществ и высокая стабильность в различных условиях эксплуатации. В процессе приготовления меловальных покрытий, реагирование с пигментами и другими компонентами, а также нанесение суспензии, латекс сталкивается с различными механическими, температурными и химическими воздействиями, которые могут нарушить адсорбционные слои эмульгатора на поверхности полимерных глобул и привести к коагуляции латекса [105].

Технологические добавки добавляются в состав меловальной суспензии с целью улучшения процесса мелования и свойств меловального покрытия.

Добавками для улучшения процесса мелования являются диспергатор и пеногаситель, а добавками для улучшения свойств меловального покрытия – сшивающий агент и пластификатор.

- Диспергаторы

Это поверхностно-активные вещества, ионизированные в воде, которые добавляются к водным суспензиям пигмента для ослабления силы притяжения между частицами с целью их дезагрегации и предупреждения флокуляции. Диспергаторы, адсорбируясь на пигментах, усиливают их отрицательный заряд или увеличивают их обменную активность и тем самым усиливают гидратационную оболочку частиц. Это способствует уменьшению взаимодействия между частицами и благоприятствует их отталкиванию, обеспечивая разрушение агрегатированных комплексов, существующих в сухих пигментах, и препятствуя образованию флокулятов в суспензии. Все это приводит к равномерному распределению пигментов в диспергирующей среде и получению дисперсии с необходимыми реологическими свойствами. На выбор диспергатора и его количества влияют вид пигмента и диспергирующее оборудование для приготовления суспензии, тип

установки для нанесения суспензий. Обычно расход диспергатора составляет от 0,2 до 0,6 % в расчете на а.с.в. [105].

- Пеногасители

При приготовлении меловальных суспензий в процессе перемешивания, фильтрации и подачи в узел нанесения накапливается воздух в количестве от 3 до 10 %, часть которого распределяется в виде отдельных пузырьков, а другая часть образует пену на поверхности. Наличие воздуха приводит к снижению смачивающей способности и текучести меловальных суспензий, ухудшению поверхностных характеристик покрытия из-за разрушения пузырьков во время нанесения, сушки и обработки, что приводит к появлению неровностей и пор на поверхности.

Для преодоления этих недостатков в состав вносят вещества, способствующие разрушению пены.

Пеногасители работают путем уменьшения поверхностного натяжения между фазами, что приводит к объединению мелких пузырьков в большие, поднимающиеся на поверхность жидкости и лопающиеся.

В качестве пеногасителей используют терпинеол, октиловый и изооктиловый спирты. Расход их составляет 0,2 % от массы полимера [105].

- Пластификаторы

Пластификация полимеров – это процесс увеличения подвижности структурных элементов полимеров путем введения специально подобранных пластификаторов. В результате введения пластификаторов происходит уменьшение межмолекулярного взаимодействия, повышение подвижности надмолекулярных структур, увеличение гибкости молекул, что приводит к изменению различных свойств материалов, таких как эластичность, прочность.

Процессы пластификации могут проводиться на двух уровнях: на молекулярном уровне (внутриструктурная пластификация) и на надмолекулярном уровне (межструктурная пластификация).

Пластификатор или смесь пластификаторов вводится в количестве 3-30 % от массы полимера. В качестве пластификаторов при производстве мелованной

бумаги или картона используют синтетические жирные кислоты общей формулы  $C_{17} - C_{20}$ , омыленные аммиачной водой; полиэтиленгликоли; модифицированное касторовое масло; глицерин; стеарат кальция.

- **Сшивающие агенты**

Эти вещества понижают растворимость меловального покрытия и применяются в случаях, когда требуется, чтобы покрытие обладало определенной водостойкостью: при проведении каландрирования с предварительным увлажнением, при печати офсетным методом. Выбор сшивающего агента зависит от типов связующего и со-связующего в меловальной суспензии [105].

#### Эксплуатационные свойства покрытия

- **Определение pH**

Значение кислотности (pH) является важным параметром, определяющим его стойкость и долговечность. Окислительные процессы, которые происходят в материале, влияют негативно на его свойства, увеличивая кислотность. Кислотность вызывается газами, поглощенными из окружающего воздуха (сернистые оксиды, азотные соединения и другие), продуктами химических превращений целлюлозы и жизнедеятельностью микроорганизмов. Бумага/картон, хранившаяся длительное время, может приобрести кислую реакцию со значением pH от 3,0 до 5,0.

Нейтральное состояние чистого волокна изменяется на кислую или щелочную сторону, указывая на процессы приготовления волокнистого материала, отбеливания, наличие добавок или обработку поверхности. Для нанесения масляных красок, высыхающих за счет окисления, желательно поддерживать значение pH поверхности в пределах 6 – 8. Степень кислотности поверхности ниже 5 может негативно повлиять на окончательное высыхание некоторых красок, таких как масляные литографские краски.

Скорость, с которой краска фиксируется на поверхности мелованной бумаги, особенно при высокой влажности воздуха в печатном цехе, зависит от значения pH покровного (мелованного) слоя. При pH выше 10,0 можно наблюдать эмульгирование масляных печатных красок с водой, которая используется для

увлажнения офсетной печатной формы, что приводит к испорченным оттискам и дефектам при печати. Рекомендуется считать оптимальным диапазон значений рН покровного слоя от 3,0 до 9,0 [110].

### **Заключение по главе 1**

Анализ теоретических данных и результатов исследований, подобных или близких теме диссертационной работы, позволяет сформулировать ряд общих выводов:

Уникальные свойства бактериальной целлюлозы обуславливают все возрастающий интерес к ее производству и практическому применению. Область исследований, связанная с применением экологически безопасных материалов, привлекает интерес большого числа ученых, поскольку такие материалы являются альтернативным решением проблемы постоянно истощающихся не возобновляемых источников сырья, загрязнения окружающей среды, глобального потепления и энергетического кризиса. Как видно из обзора литературы, область применения бактериальной целлюлозы в процессах производства бумаги и картона не широка, поэтому исследования направленные на поиск применения БЦ в производстве бумаги и картона являются актуальными.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

Волокнистые материалы:

В работе использовали следующие типы растительных волокон:

- сульфатная лиственная беленая целлюлоза (ЦСФАЛБ) с доминированием древесины березы (товарная) (таблица 5);
- сульфатная хвойная беленая целлюлоза (ЦСФАХБ) из 70 % древесины ели и 30 % сосны (товарная) (таблица 5).

Таблица 5– Характеристика товарной целлюлозы

| Свойства                              | ЦСФАЛБ | ЦСФАХБ |
|---------------------------------------|--------|--------|
| Средняя длина волокна, мм             | 0,91   | 2,55   |
| Средняя ширина волокна, мкм           | 22     | 30,5   |
| Белизна ISO, %                        | 89,5   | 89,5   |
| Зольность (ISO 1762), %               | 0,45   | 0,20   |
| pH (ISO 6588)                         | 6,3    | 6,0    |
| Степень помола (ГОСТ 14363.4-89), °ШР | 17     | 12     |

• Бактериальная целлюлоза, синтезированная отечественным штаммом *Komagataeibacter rhaeticus* (ранее *Glucanacetobacter xylinus*, ранее *Acetobacter xylinum*) в Институте высокомолекулярных соединений РАН [111]. *Komagataeibacter rhaeticus* относится к группе аэробных, грамотрицательных бактерий и является наиболее изученным с точки зрения биотехнологии. БЦ представляла собой суспензию. Степень полимеризации полученной бактериальной целлюлозы – 2500 ед., степень кристалличности – 85 % [112]. В работе использовалась суспензия БЦ концентрацией 1%, размолотая в дезинтеграторе при  $15000 \pm 10$  об/мин, в течение  $10 \pm 1$  мин.

- Бактериальная целлюлоза синтезированная штаммом Komagataeibacter rhaeticus (ранее Gluconacetobacter xylinus, ранее Acetobacter xylinum) в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Высушена сублимационным методом, размолотая в лабораторном блендере до состояния порошка.

Химические вспомогательные вещества:

- Природный карбонат кальция (мел) (таблица 6);
- Химически осажденный карбонат кальция (РСС) (таблица 6);
- Диоксид титана рутильной формы (таблица 6).

Таблица 6– Характеристика минеральных наполнителей

| № | Наименование показателя                 | Диоксид титана | Карбонат кальция (РСС) | Природный карбонат кальция |
|---|---|----------------|------------------------|----------------------------|
| 2 | Массовая доля частиц размером <1 мкм, % | Не нормируется | 38                     | 10                         |
| 3 | Массовая доля частиц размером < 2мкм, % | Не нормируется | 60                     | 90                         |

- Катионный крахмал (Albicat H42) (таблица 7)

Таблица 7 – Физико-химические показатели крахмала

| Наименование показателя   | Характеристика и нормы катионного картофельного крахмала |
|---|--|
| Массовая доля влаги, %, не более  | 20   |
| Массовая доля азота, связанного при катионировании, в пересчете на сухое вещество крахмала, % | 0,1-0,2  |
| Водородный показатель, рН   | 4,5-9,0  |

- Анионный силиказоль Неофикс 5000

Для приготовления меловальной суспензий были использованы пигменты:

- Мрамор марки Coverkarb 55 (таблица 8).

Таблица 8– Свойства мрамора [99]

| Мрамор                       |             |
|------------------------------|-------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 2,70 – 2,80 |
| Средний размер частиц, мкм   | 0,1 – 2,0   |
| Белизна, %                   | 84 – 97     |
| Коэффициент преломления      | 1,56 – 1,59 |
| Форма частиц                 | Различная   |
| Жесткость по Моссу, мг       | 1,0 – 4,0   |

- Каолин марки Britex 98 (табл. 9)

Таблица 9– Технические требования для каолина

| Наименование показателей  | Нормы для марок |         | Метод испытаний       |
|---|-----------------|---------|-----------------------|
|   | КАХ – 1         | КАХ – 2 |                       |
| Массовая доля окиси алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не менее | 36              | 35      | По ГОСТ 19609.3 – 79  |
| Массовая доля окиси железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более   | 1,2             | 2       | По ГОСТ 19609.1 – 79  |
| Массовая доля двуокиси титана (TiO <sub>2</sub> ), %, не более              | 0,8             | 1       | По ГОСТ 19609.2 – 79  |
| Остаток на сетке № 0056, %, не более  | 1,0             | 2,0     | По ГОСТ 19286 – 77    |
| Массовая доля влаги, %, не более  | 20              | 20      | По ГОСТ 19609.14 – 79 |

Связующие и со – связующие:

- Карбоксиметил целлюлоза (КМЦ) (таблица 10)

Таблица 10 – Физико -химические показатели КМЦ [113]

| Наименование показателей | Марка 75 Н  | Марка 75 С | Марка 75 В | Марка 75 В* |
|--------------------------|---|------------|------------|-------------|
| Внешний вид              | Мелкозернистый, порошкообразный или волокнистый материал от белого до кремового цвета |            |            |             |

|  |         |          |           |           |
|--|---------|----------|-----------|-----------|
| Массовая доля основного вещества, %, не менее                                  | 45      | 45       | 45        | 45        |
| Массовая доля воды, %, не более  | 15      | 15       | 15        | 15        |
| Степень замещения по карбоксиметильным группам, не менее                       | 0,65    | 0,65     | 0,65      | 0,65      |
| Динамическая вязкость 2% раствора, мПа·с                                       | 10 - 40 | 41 - 100 | 101 - 150 | более 150 |
| Растворимость в воде, %, не менее  | 98      | 98       | 98        | 98        |
| Активность водородных ионов (рН) водного раствора с массовой долей 1% при 20°C | 8 - 12  | 8 - 12   | 8 - 12    | 8 - 12    |
| Массовая доля растворимых черных включений, %, не более                        | 0,5     | 0,5      | 0,5       | 0,5       |

- Латекс марки Номаcryl 910 (таблица 11)

Таблица 11– Технические характеристики латекса марки Номаcryl 910 В [114]

| Дисперсия   |                |
|---|----------------|
| Внешний вид   | Белая жидкость |
| Содержание нелетучих веществ, масс. %                                 | 50±1           |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>  | ~1,04          |
| рН  | 7,5 – 9,0      |
| Минимальная температура пленкообразования (МТП), °С                   | 19 – 23        |
| Вязкость по Брукфильду при 23°C, RVT/2/20, мПа*с                      | 800 – 1500     |
| Размер частиц, мкм  | 0,10 – 0,15    |
| Устойчивость к механическому перемешиванию (5 мин. при 14000 об/мин.) | Устойчива      |
| Содержание остаточных мономеров, масс. %                              | <0,1           |

Технологические добавки:

- Диспергатор марки Кратадисп А 45 (таблица 12)

Таблица 12– Технические характеристики диспергатора марки Кратадисп А 45  
[115]

| Наименование показателя  | Кратадисп А 45 |
|--|----------------|
| Массовая доля нелетучих веществ, %   | 45 ± 1         |
| Динамическая вязкость при T= (23±0,5)°C по Вискозиметру Брукфильду типа RVDV- II + PRO, шпindelь №2, шпindelь №3, частота вращения 50мин-1), мПа*с | 700 – 1100     |
| Показатель активности водородных ионов, ед. рН   | 6,5 – 8,5      |
| Плотность при температуре (20,0±1 °C), г/см <sup>3</sup>   | 1,25 – 1,35    |

- Сшивающий агент марки Norcot KZC (Solenis)

Это вещества, понижающие растворимость меловального покрытия. Используются в тех случаях, когда покрытие должно обладать определенной водостойкостью: при каландрировании с предварительным увлажнением, при нанесении печати офсетным способом или если при эксплуатации материала возможен контакт с водой [99];

- Пластификатор марки Norcot C104FN (Solenis)

В результате введения пластификаторов уменьшается межмолекулярное взаимодействие, увеличивается подвижность надмолекулярных образований, увеличивается гибкость макромолекул, что приводит к снижению температуры стеклования и текучести, а также к изменению всех свойств материалов – эластичности, прочности, хрупкости [105];

- Пеногаситель марки Pigmacolor ККНС

Для борьбы с пеной в процессе приготовления меловальных суспензий в композицию вводят пеногасители. Они присоединяются к молекулам пенообразователя, который содержится в оболочке, окружающей пузырек воздуха. Действие направлено на снижение межфазового поверхностного натяжения, приводящего к соединению мелких пузырьков в крупные, которые поднимаются на поверхность жидкости и лопаются [105].

## **2.2 Методы исследования**

### **2.2.1 Стандартные методы испытаний**

1. Подготовка проб по ГОСТ 14363.4-89;
2. Роспуск и размол в ролле по ISO 5264/1;
3. Определение степени помола бумажной массы на аппарате Шоппер - Риглера по ГОСТ 14363.4-89;
4. Изготовление лабораторных образцов на аппарате Рапид-Кеттен (ГОСТ 14363.4-89) (ISO 5269/2);
5. Кондиционирование отливок по ГОСТ 13523-78;
6. Определение массы  $1\text{ м}^2$  по ГОСТ Р ИСО 536-2013;
7. Определение толщины, плотности и удельного объема по ГОСТ 534-2012;
8. Определение влажности бумаги ГОСТ 50316-92;
9. Определение показателя зольности в муфельной печи по ГОСТ 7629-93;
10. Определение показателя разрушающего усилия на вертикальной разрывной машине по ГОСТ ИСО 1924-1-96;
11. Определение впитываемости при одностороннем смачивании, метод Кобба по ГОСТ 12605-97;
12. Искусственное тепло-влажное старение в камере «ТАВАИ» по стандарту ISO 56–30: 1986.

### **2.2.2 Нестандартные методы испытаний**

1. Определение шероховатости и воздухопроницаемости по Бендтсену

Определение шероховатости и воздухопроницаемости проводили по стандартам ИСО 8791-2, ИСО 5636 – 3 (рисунок 16). Шероховатость по Бендтсену – это величина потока воздуха в мл/мин, проходящего между кромкой измерительного узла и образцом, помещенным на стеклянную пластину, благодаря наличию неровностей на поверхности бумаги при постоянном избыточном давлении воздуха в измерительном узле.



Рисунок 16 – Прибор для измерения воздухопроницаемости и шероховатости по Бендтсену

Воздухопроницаемость по Бендтсену определяют, как величину потока воздуха, прошедшего через образец площадью 10 см<sup>2</sup>, зажатый между двумя круглыми прокладками измерительного узла при постоянном избыточном давлении воздуха в измерительном узле. Результаты измерения воздухопроницаемости может быть также выражены в секундах (по Герлею).

Результаты испытания отображаются в графическом и числовом виде, рассчитываются статистические данные (минимальное, максимальное, среднее значение, стандартное отклонение).

## 2. Определение стойкости поверхности мелованного слоя по методу Деннисона

Сущность метода заключается в прилипании нагретых восковых палочек с различной стандартизованной силой адгезии к поверхности бумаги. После остывания через определённое время палочки с помощью специального держателя отрываются рывком от поверхности. За результат принимается минимальный номер из ряда палочек, который произвел выщипывание поверхности [117].

## 3. Аэродинамический способ формования листа

Аэродинамическим способом формования бумажного листа на установке аэродинамического формования (АДФ) (рисунок 17) пользовались при реставрации для восстановления утраченных частей документов.

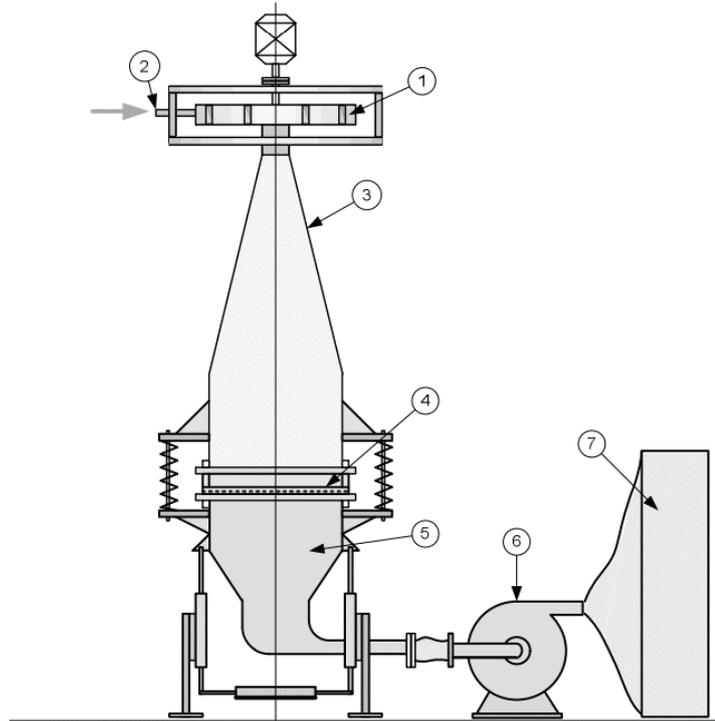


Рисунок 17 – Схема лабораторной установки для АДФ: 1 – диспергатор; 2 – канал подачи волокнистого материала; 3 – распределяющая шахта; 4 – выдвижная рамка со съемной сеткой; 5 – воздухоотборный патрубок; 6 – воздухоотборный вентилятор; 7 – фильтр [118]

#### 4. Определение оптических показателей бумаги на спектрофотометре

Оптические показатели бумаги определяли на спектрофотометре FRANK-PTI (рисунок 18).

- Белизна ISO (brightness) характеризуется коэффициентом отражения при длине волны 457 нм (синий спектр).
- Белизна CIE (whitens) характеризуется отражением полного спектра

Прибор оснащен программным обеспечением WinPAPER, разработанным специально для целлюлозно-бумажной промышленности для быстрых и воспроизводимых измерений с высокой разрешающей способностью.

- Диапазон длин волн: от 360 до 740 нм.
- Разрешение длин волн: 10 нм.
- Диапазон измерения: 0 – 200 %, разрешение 0,01 %.

- 2 фильтра (400 нм и 420 нм) для отсечки UV.
- Электропитание 220 В, 50 Гц.
- В качестве источника света используется импульсная ксеноновая лампа.
- Площадь измерения – 30 мм<sup>2</sup>, площадь поверхности освещения – 34 мм<sup>2</sup>



Рисунок 18 – Спектрофотометр FRANK-PTI

Измерительный узел прибора расположен в верхней части корпуса прибора. Образец прижимается к диафрагме при помощи подпружиненного упора [117].

#### 5. Определение индекса формования бумаги

Индекс формования является основным количественным показателем оптической неоднородности структуры бумаги, измеряемой с помощью анализатора формования PTA-Line Formation Tester, который рассчитывается как интегральная характеристика совокупности флокул по шести классам размеров: 1, 2, 3, 6, 10, и 16 мм. Оценка формования структуры бумаги анализатором PTA-Line Formation Tester (рисунок 19) основана на получении цифрового изображения участка образца, размером 120x120мм в поляризованном проходящем свете при помощи встроенного стробоскопа (источника светового потока) и цифровой фотокамеры (приемник прошедшего сквозь образец светового потока).

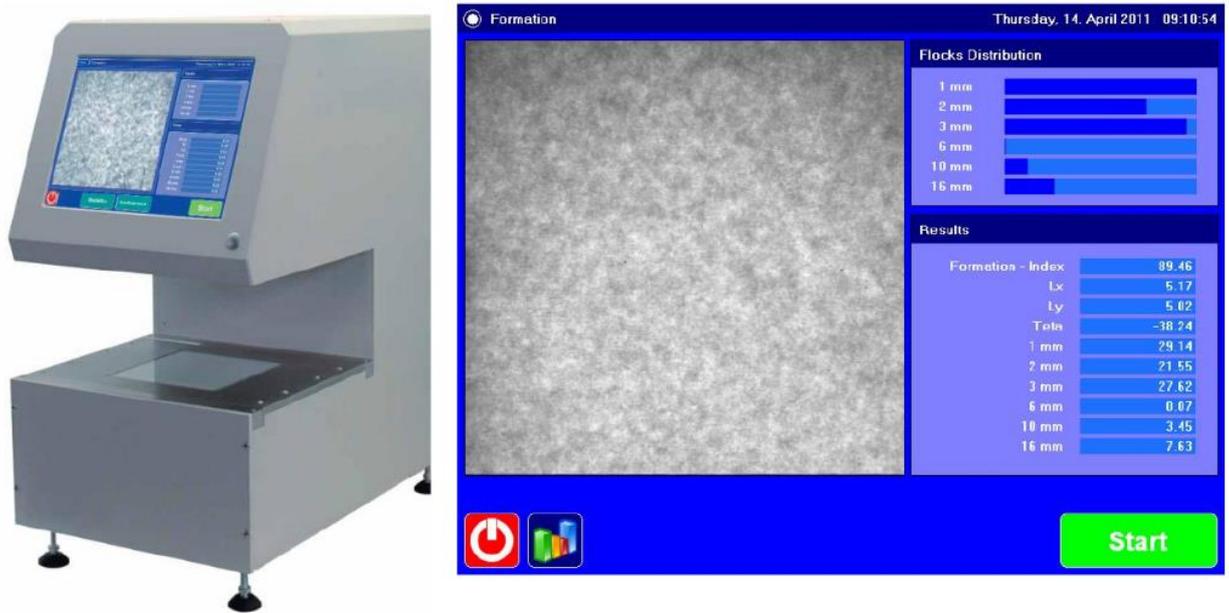


Рисунок 19 – Анализатор формования PTA-Line Formation Tester:

а – внешний вид; б – встроенный экранный интерфейс

Интенсивность оптического светового потока регулируется таким образом, чтобы на снимке всегда был одинаковый усредненный уровень серого цвета, что дает возможность сопоставлять качество формования бумаги с разной массой  $1\text{ м}^2$  или с различной непрозрачностью. Диапазон исследуемых разновидностей массы  $1\text{ м}^2$  составляет от 5 до 600 г. Полученные изображения анализируются при помощи встроенного компьютера, результаты отображаются на мониторе. Количественными параметрами равномерности формования являются [119]:

- 1) Индекс формования  $I_f$ , характеризующий сумму интенсивности колебаний неоднородности яркости пикселей, рассчитываемый как интегральная характеристика совокупности размеров флокул по шести классам (1, 2, 3, 6, 10, и 16 мм);
- 2) Совокупность размеров флокул в каждом из классов;
- 3) Средний размер флокул в направлении осей  $Ox$  и  $Oy$ ,  $L_x$  и  $L_y$ , мм;
- 4) Средний угол ориентации флокул  $\theta$ .

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В технологии бумаги и картона можно выделить следующие тенденции:

- использование в составе бумаги и картона в большей мере вторичного волокна, механической и древесной массы;
- увеличение количества минеральных компонентов в составе бумаги и картона (наполнителей, пигментов);
- среди минеральных компонентов увеличение потребления карбоната кальция;
- применение поверхностной обработки бумаги/картона (проклейка, мелование и др.).

При этом особое внимание уделяется применению энерго- и ресурсосберегающих технологий и использованию экологически безопасных материалов. Одним из таких материалов является бактериальная целлюлоза, которую за счет ее уникальных свойств можно применять для получения композиционных бумажных материалов и специальных видов бумаги.

### **3.1 Применение суспензии бактериальной целлюлозы для модификации минерального наполнителя**

Минеральные наполнители уже давно стали неотъемлемой добавкой в производстве бумаги, так как придают ценные свойства такие как непрозрачность, белизну, мягкость и пр. Однако увеличение расхода наполнителя приводит к ухудшению механических свойств бумажной продукции. В последнее время получение бумаги, с высоким и сверхвысоким содержанием минерального наполнителя 30 % и более представляет экономический интерес.

Серьезной проблемой при производстве таких бумаг является удержание минерального наполнителя в бумажном полотне, требующее применения различных удерживающих систем.

Также разрабатываются новые наполнители, имеющие частицы таких форм и размеров, которые повышают удержание наполнителя в бумажном полотне. Так,

например, уменьшение размеров частиц наполнителя с одной стороны, повышает удержание наполнителя, а с другой приводит к ухудшению обезвоживания на бумагоделательной машине (БДМ).

Еще одной проблемой применения минеральных наполнителей в композиции бумаги является снижение механической прочности. Применение катионного крахмала или других связующих позволяет компенсировать снижение механических свойств бумаги с добавлением минерального наполнителя. Однако чрезмерное количество катионного крахмала и других связующих в бумажной массе может негативно сказаться на технологическом процессе и свойствах продукции.

Для устранения отрицательного влияния минерального наполнителя на механическую прочность бумаги пользуются методами модификации наполнителя.

На долю карбонатных наполнителей приходится более 60 % от общего объема минеральных наполнителей, применяемых в мировой бумажной промышленности. В работе использовали 2 вида карбоната кальция, а именно природный - мел и химически осажденный карбонат кальция - РСС, а также диоксид титана (таблица 6).

Для модификации наполнителя в работе применяли бактериальную целлюлозу, культивированную штаммом *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629 в виде гель-пленки [111]. Для получения суспензии гель-пленку бактериальной целлюлозы (БЦ) размалывали в дезинтеграторе при  $15000 \pm 10$  об/мин в течение  $10 \pm 1$  мин. В работе использовалась БЦ концентрацией 1% (рисунок 20).

Модификацию наполнителя бактериальной целлюлозой, производили следующим способом [120]:

- В суспензию наполнителя вводилась суспензия БЦ, суспензию перемешивали в течение 15 минут, затем добавляли в бумажную массу



Рисунок 20 – Бактериальная целлюлоза концентрацией 1%

Опытные образцы бумаги изготавливали из белой сульфатной лиственной целлюлозы марки ЛС-1, размолотой в ролле Вэлли при концентрации 1 %, до степени помола  $30 \pm 2$  °ШР.

В бумажную массу вводили 5 - 50 % модифицированного бактериальной целлюлозой минерального наполнителя. Из бумажной массы изготавливали образцы бумаги массой  $80 \text{ г/м}^2$ . Для оценки эффективности модификации наполнителя, определяли аналогичные показатели бумаги при последовательном введении компонентов: минерального наполнителя и БЦ в бумажную массу, как показано на рисунке 21 [121].

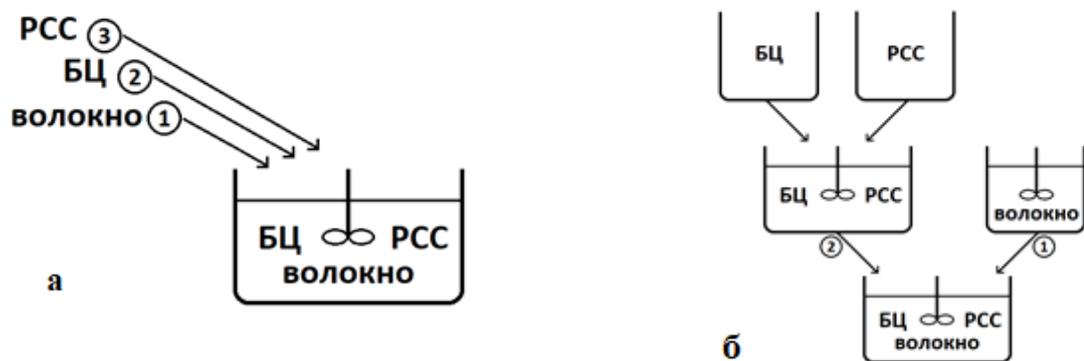


Рисунок 21 – Очередность введения химикатов в бумажную массу: а) последовательное введение компонентов; б) введение модифицированного наполнителя

На рисунке 22 отчетливо видно, что область показателей механической прочности образцов бумаги, полученных с применением БЦ находится значительно выше вне зависимости от количества применяемого карбоната кальция, чем образцов бумаги, полученных без добавок БЦ (кривая 1).

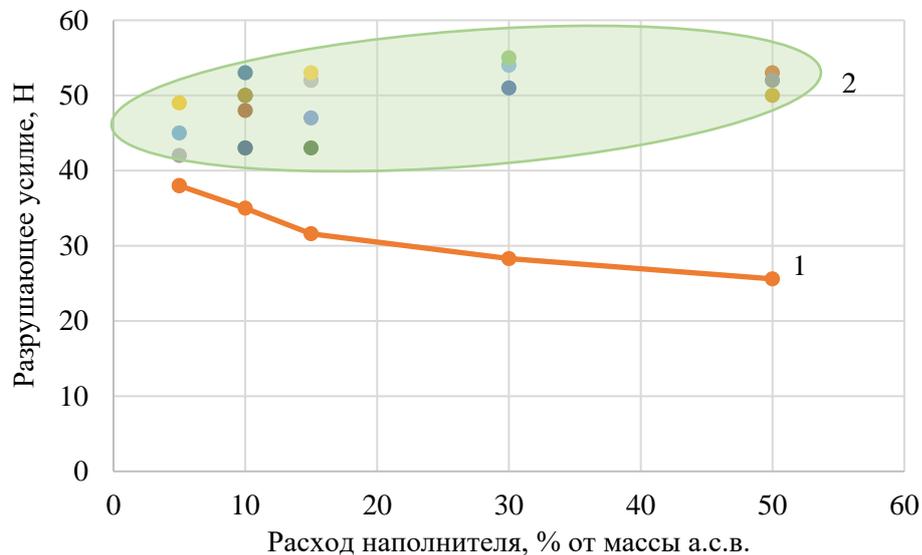


Рисунок 22– Зависимость разрушающего усилия бумаги от расхода наполнителя к массе а.с. в.: 1 – образцы, содержащие 0 % БЦ, 2- образцы, содержащие от 1 до 5 % БЦ к массе а.с. волокна.

По мере увеличения содержания не модифицированного наполнителя – образцы 1, 5, 9, 13, 17 (таблица 13) - разрушающее усилие бумаги снижается, а удержание наполнителя в бумаге составляет 38 - 64 %. После модификации наполнителя БЦ в количестве 1 - 5 % к массе а.с. волокна повышается удержание наполнителя.

Как известно, БЦ обладает высокой сорбционной активностью и способностью к образованию водородных связей. При расходе наполнителя в количестве 5 -10 - 15 - 30 - 50 % к массе а.с. волокна и расходе БЦ для модификации в количестве 5 % к массе а.с. волокна достигается степень удержания наполнителя 93 - 98 %, что позволит исключить применение удерживающих систем – образцы 4, 8, 12, 16, 18 (таблица 13).

Экспериментально подтверждено не только увеличение удержания наполнителя в бумаге при его модифицировании бактериальной целлюлозой, но и

сохранение механической прочности образцов с высоким и сверхвысоким содержанием наполнителя в количестве 5 - 47 % от массы а. с. волокна в композиции бумаги (рисунок 23).

Увеличение содержания не модифицированного наполнителя в бумаге неизбежно приводит к падению механической прочности (рисунок 23, кривая 1). При содержании наполнителя в количестве 18 %, механическая прочность бумаги снижается более, чем в 2 раза. При применении наполнителя, модифицированного бактериальной целлюлозой в количестве 5 %, даже при сверхвысоком содержании наполнителя в количестве 47 % к массе а. с. волокна прочность бумаги остается в 2,3 раза выше, чем прочность бумаги с не модифицированным наполнителем (рисунок 23, кривая 2, таблица 13 образец 17,18).

Таблица 13– Показатели образцов бумаги, в зависимости от расхода БЦ для модификации наполнителя (природный мел)

| № образца | Расход БЦ, % к массе а.с. волокна | Расход наполнителя, % к массе а.с. волокна | Разрушающее усилие, Н | Плотность бумаги, г/см <sup>3</sup> | Содержание наполнителя в бумаге, % | Удержание наполнителя, % |
|-----------|-----------------------------------|--|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 1         | 0                                 | 5  | 38,1                  | -                                   | 2,1                                | 42                       |
| 2         | 1                                 | 5  | 52                    | -                                   | 2,6                                | 54                       |
| 3         | 3                                 | 5  | 53                    | 0,66                                | 2,7                                | 52                       |
| 4         | 5                                 | 5  | 53                    | -                                   | 4,8                                | 96                       |
| 5         | 0                                 | 10   | 35,0                  | -                                   | 4,6                                | 46                       |
| 6         | 1                                 | 10   | 49,8                  | -                                   | 6,2                                | 62                       |
| 7         | 3                                 | 10   | 51                    | 0,64                                | 8,5                                | 85                       |
| 8         | 5                                 | 10   | 54                    | -                                   | 9,6                                | 96                       |
| 9         | 0                                 | 15   | 31,6                  | -                                   | 7,5                                | 50                       |
| 10        | 1                                 | 15   | 44,9                  | -                                   | 10                                 | 67                       |
| 11        | 3                                 | 15   | 45,1                  | 0,62                                | 14                                 | 95                       |
| 12        | 5                                 | 15   | 48,9                  | -                                   | 15                                 | 98                       |
| 13        | 0                                 | 30   | 26,0                  | -                                   | 16                                 | 64                       |
| 14        | 1                                 | 30   | 40,8                  | -                                   | 20,6                               | 68                       |
| 15        | 3                                 | 30   | 43,2                  | -                                   | -                                  | -                        |

|    |   |    |      |      |    |    |
|----|---|----|------|------|----|----|
| 16 | 5 | 30 | 49,2 | -    | 28 | 93 |
| 17 | 0 | 50 | 21,6 | -    | 19 | 38 |
| 18 | 5 | 50 | 48,0 | 0,62 | 47 | 94 |

На рисунке 24 представлено удержание наполнителя в зависимости от его процентного содержания в бумаге. Кривые иллюстрируют результаты, полученные для образцов, содержащих не модифицированный наполнитель (кривая 1) и модифицированный наполнитель суспензией БЦ (концентрацией 1%) в количестве 5 % от массы сухого волокна (кривые 2, 3). Обычно удержание наполнителя в бумаге не превышает 50 % при лабораторном отливе без применения удерживающих веществ (кривая 1). При введении модифицированного БЦ наполнителя, удержание наполнителя в бумаге повышается до 92 - 98 % в диапазоне применения наполнителя в количестве 5- 50 % [122].

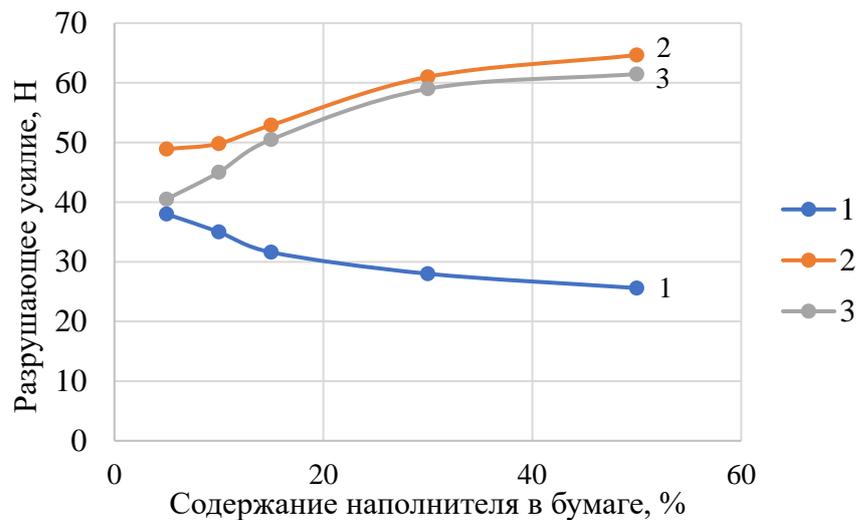


Рисунок 23 – Зависимость разрушающего усилия бумаги от содержания наполнителя в бумаге: 1– образец бумаги, содержащий карбонат кальция не модифицированный БЦ; 2– образец бумаги, содержащий модифицированный карбонат кальция БЦ в количестве 5 %; 3– образец бумаги, с последовательным введением карбонат кальция и БЦ в количестве 5 %

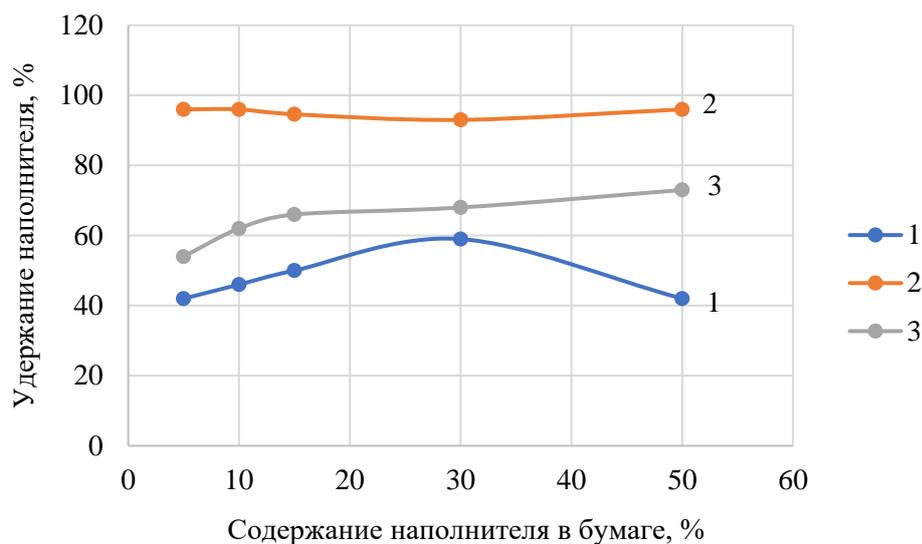


Рисунок 24 – Влияние модификации наполнителя БЦ на показатель его удержания в бумаге: 1– образец бумаги, содержащий карбонат кальция не модифицированный БЦ; 2– образец бумаги, содержащий модифицированный карбонат кальция БЦ в количестве 5 %; 3– образец бумаги, с последовательным введением карбонат кальция и БЦ в количестве 5 %

Для сравнения были получены результаты с разными минеральными наполнителями (химически осажденный карбонат кальция РСС, природный мел, диоксид титана) модифицированными БЦ. Расход наполнителей составлял 30 и 50 % к массе а. с. волокна. У Образцов определяли зольность (рисунок 25) и механическую прочность бумаги (рисунок 26). По показателю зольности судили о содержании минерального наполнителя в бумаге, несколько лучшим удержанием в бумаге обладает диоксид титана (образец 2, 5), благодаря своей структуре и размеру частиц. Как видно из рисунка 26, БЦ компенсирует снижение механической прочности вне зависимости от вида минерального наполнителя. Механическая прочность бумаги с модифицированным природным карбонатом кальция ниже, чем с другими наполнителями. Это объясняется более крупным размером частиц, что препятствует образованию водородных связей между волокнами целлюлозы в бумаге.

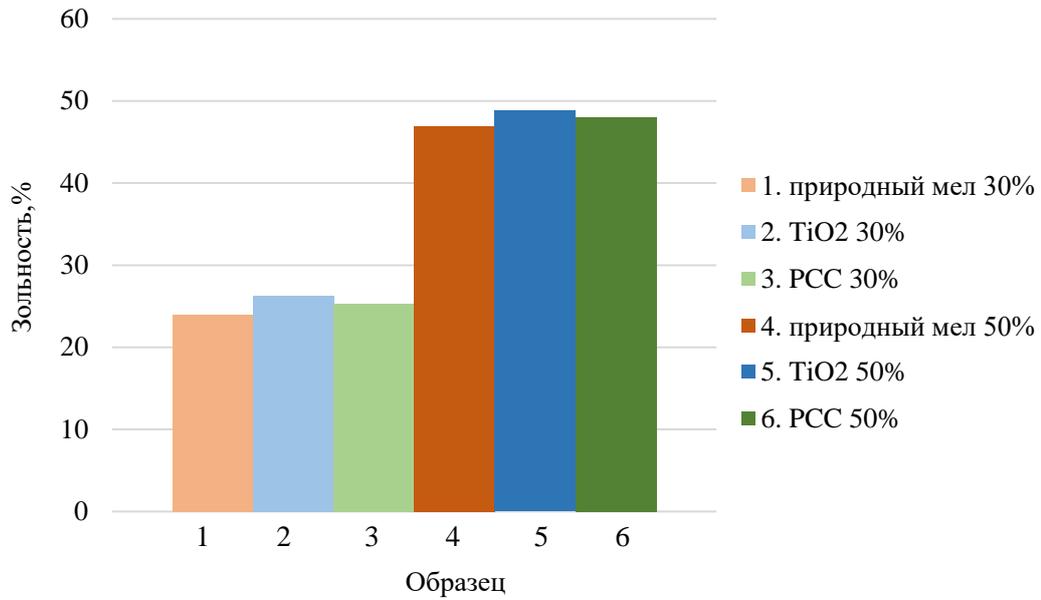


Рисунок 25 – Влияние вида минерального наполнителя, модифицированного БЦ с расходом 5 % от массы а.с.в. на показатель зольности бумаги

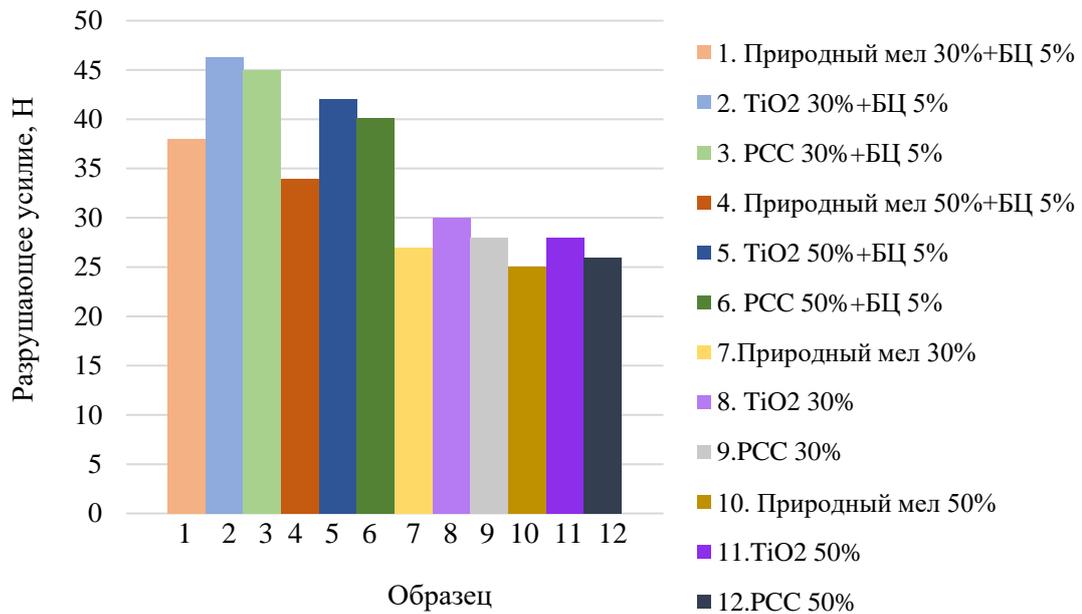


Рисунок 26 – Влияние вида минерального наполнителя на разрушающее усилие бумаги

Как известно минеральные наполнители повышают пористость бумаги и увеличивают впитывающую способность. Как видно из таблицы 13, плотность образцов бумаги с модифицированным наполнителем, при увеличении содержания наполнителя, снижается незначительно с 0,66 до 0,62 г/см<sup>3</sup>. Впитывающая

способность бумаги (рисунок 27) снижается, примерно на 30 %, при использовании модифицированного наполнителя по сравнению с бумагой, содержащей не модифицированный наполнитель. Известно, что бумага с наполнителем требует повышенного расхода проклеивающих реагентов, применение наполнителя, модифицированного бактериальной целлюлозой, позволит, наоборот, сократить расход проклеивающих реагентов для достижения требуемой впитывающей способности бумаги.

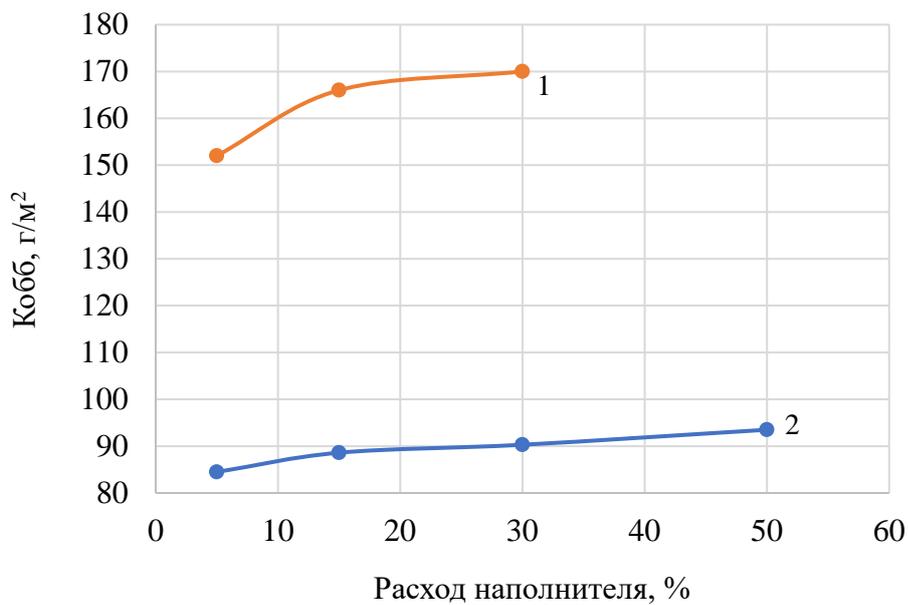


Рисунок 27– Впитывающая способность бумаги в зависимости от расхода минерального наполнителя: 1– бумага с не модифицированным наполнителем; 2– бумага с добавлением модифицированного минерального наполнителя БЦ с расходом 5% от массы а.с.в.

Добавка клея АКД в бумажную массу с наполнителем модифицированным БЦ снижает впитываемость бумаги до значений 11,5-12,1, что позволит снизить расход клея АКД для достижения необходимой впитываемости бумаги (рисунок 28).

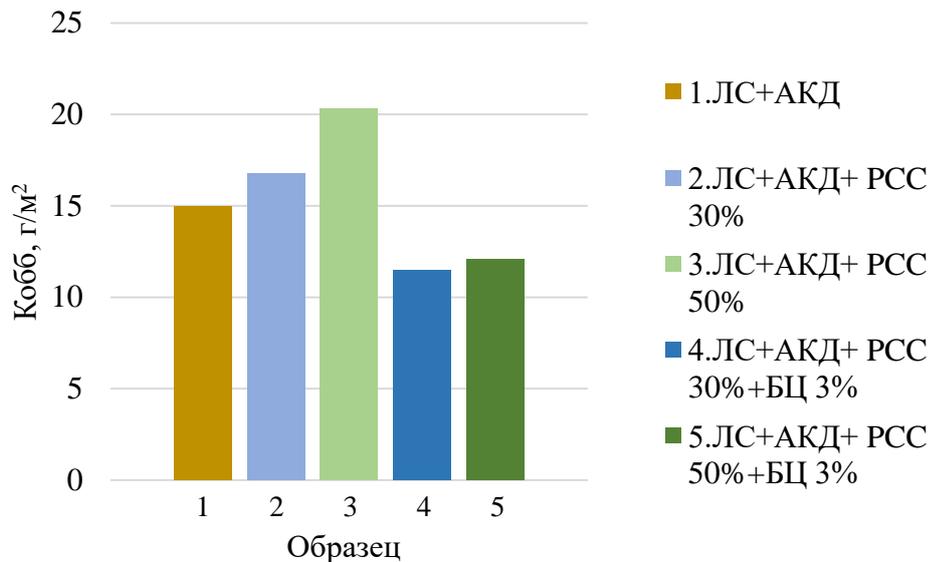


Рисунок 28– Впитывающая способность бумаги с разной композицией

### 3.1.1 Оптические и печатные свойства бумаги

Для сравнения были изготовлены образцы бумаги с добавлением минерального наполнителя 30 и 50 % от массы а.с.в., где в качестве удерживающего агента использовали катионный крахмал (КК) с расходом 3 % от массы а.с.в. и силиказоль марки Неофикс (Н) с расходом 5 кг/т. У образцов бумаги определяли оптические характеристики на спектрофотометре. Шероховатость и воздухопроницаемость по методу Бендстена определяли на приборе Bendtsen and Sheffield.

Из таблицы 14 видно, что белизна ISO бумаги с применением модифицированного БЦ наполнителя (образцы 3,4,8,9) находится на высоком уровне по сравнению с образцами, полученными с другими удерживающими системами. БЦ способна удерживать до 98 % минерального наполнителя, что и сказывается на белизне готовой бумаги. Требуемая шероховатость бумаги, для печати находится в пределах 150-250 мл/мин, чему соответствуют лабораторные образцы бумаги 3, 4, 8, 9, 11 без каландрирования. Добавление БЦ в бумагу существенно снижает ее воздухопроницаемость. При увеличении расхода БЦ для модификации наполнителя воздухопроницаемость бумаги снижается почти в 2

раза. При расходе модифицированного наполнителя в количестве 50 %, воздухопроницаемость закономерно выше, чем при расходе в количестве 30 %.

Таблица 14 – Оптические показатели бумаги при добавлении в композицию 30 и 50 % от массы а.с.в. карбоната кальция и различных удерживающих веществ

| №  | Композиция   | L,<br>% | a*    | b*    | Белизна<br>CIE-UV,<br>% | Белизна<br>ISO,<br>% | Шерохо-<br>ватость<br>мл/мин | Воздухо-<br>проница-<br>емость<br>мл/мин | Зольность,<br>% |
|----|--|---------|-------|-------|-------------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------|
| 1  | Без добавок<br>из<br>лиственной<br>целлюлозы<br>(ЛЦ) | 94,8    | -0,31 | 6,33  | 57,41                   | 78,67                | 360                          | 1173                                     | 0,9             |
| 2  | ЛЦ + РСС<br>30%                                      | 95,1    | -0,16 | 5,98  | 59,1                    | 79,13                | 360                          | 1174                                     | 11              |
| 3  | ЛЦ + РСС<br>30% + 3 %<br>БЦ                          | 95,5    | -0,27 | 4,51  | 69,43                   | 83,59                | 153                          | 145                                      | 24              |
| 4  | ЛЦ + РСС<br>30% + 5 %<br>БЦ                          | 95,3    | -0,54 | 3,66  | 71,54                   | 84,06                | 247                          | 85                                       | 26              |
| 5  | ЛЦ + РСС<br>30%+ 5 кг/т Н                            | 95,8    | -0,46 | 4,23  | 69,17                   | 83,2                 | 288,3                        | 984                                      | 11              |
| 6  | ЛЦ + РСС<br>30%+ 3 % КК                              | 95,2    | -0,27 | 4,37  | 68,19                   | 82,68                | 285                          | 1793                                     | 18              |
| 7  | ЛЦ+ РСС<br>50%                                       | 94,7    | 0,11  | 5,91  | 60,17                   | 79,77                | 256                          | 1298                                     | 20              |
| 8  | ЛЦ+ РСС<br>50% + 3% БЦ                               | 95,4    | -0,46 | 4,046 | 70,35                   | 83,85                | 212                          | 283                                      | 43              |
| 9  | ЛЦ+ РСС<br>50% + 5% БЦ                               | 95,6    | -0,24 | 4,43  | 68,88                   | 83,54                | 209,75                       | 165                                      | 48              |
| 10 | ЛЦ+ РСС<br>50% + 5кг/т Н                             | 95,3    | -0,48 | 4,12  | 69,6                    | 83,3                 | 288,6                        | 1285                                     | 26              |
| 11 | ЛЦ+ РСС<br>50% + 3% КК                               | 95,2    | -0,37 | 4,43  | 68,16                   | 82,79                | 195                          | 2004                                     | 29              |

Структура бумаги, как материала, характеризующегося дискретно-анизотропным распределением компонентов, формируется в условиях большей или меньшей степени технологической и статистической неоднородности.

При прочих равных условиях (постоянство композиции, концентрации бумажной массы, степени разработки волокон, массы  $1\text{ м}^2$ , конструкции напускного

устройства и формующей части БДМ) обеспечение равномерности макро- и микроструктуры бумажного листа является приоритетным условием достижения высокого уровня потребительских характеристик.

Максимально возможная равномерность формирования (просвета) бумаги, в сравнении с аналогами, гарантирует высокий и стабильный уровень физико-механических характеристик, печатных свойств, постоянство линейных размеров, а также толщины и массы  $1\text{ м}^2$  на локальных участках материала.

Количественная оценка неоднородности структуры бумаги производилась с помощью анализатора РТА-Line Formation Tester. В соответствие с использованным методом оценки оптической неоднородности структуры бумаги, равномерность формирования тем выше, чем ниже значение индекса формирования. Было исследовано 11 образцов бумаги с разной композицией (рисунок 27).

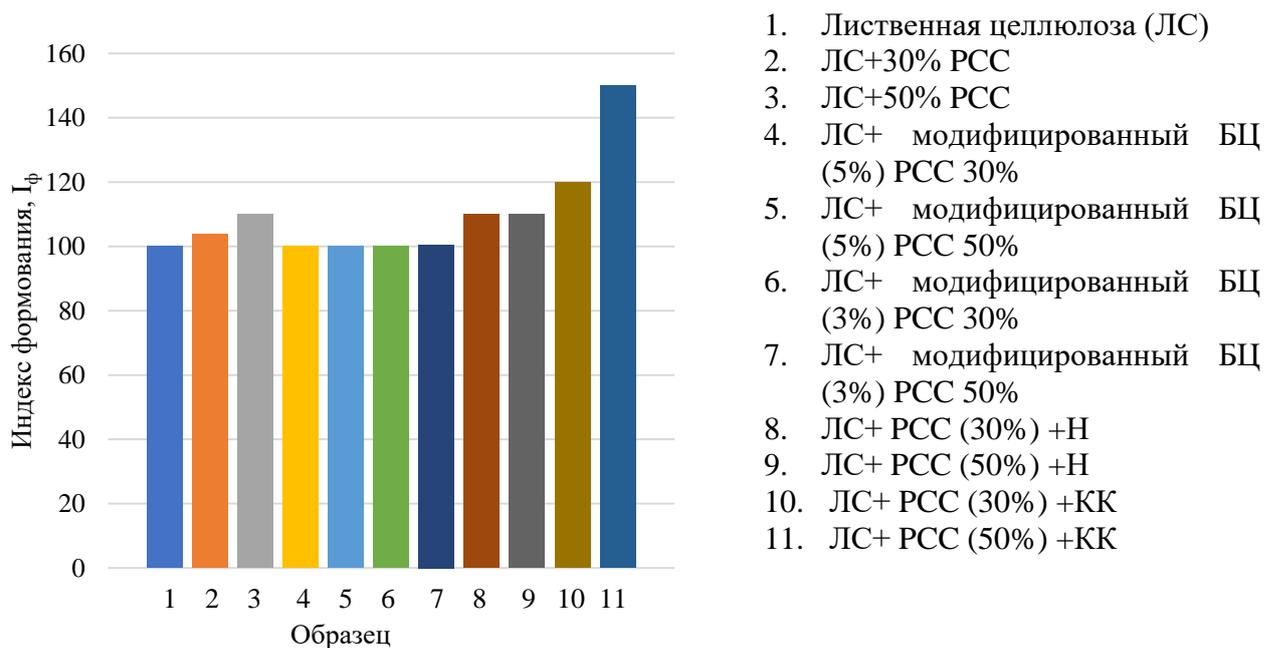


Рисунок 29– Индекс формирования лабораторных образцов бумаги

Наиболее равномерной структурой обладают образцы с добавлением БЦ (№ 4, 5, 6,7). Образцы №10 и 11 с катионным крахмалом в качестве удерживающего реагента обладают наиболее низкой равномерностью структуры.

### **Заключение по главе 3.1**

1. Применение в качестве нанодобавки для модификации минерального наполнителя бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629, позволяет обеспечить высокое удержание наполнителя в бумаге, повысить механическую прочность бумаги с наполнителем, снизить впитывающую способность бумаги, что позволит значительно сократить использование проклеивающих веществ в производстве бумаги.

2. Для многочисленных видов бумаги белизна является важным показателем качества и во многом определяет потребительскую ценность бумаги. Белизна бумаги со сверхвысоким содержанием наполнителя модифицированного БЦ превосходит остальные образцы, так как бактериальная целлюлоза способствует удержанию минерального наполнителя в бумаге, до 98 %.

3. Одним из важных показателей бумаги является равномерность структуры. Образцы бумаги с содержанием модифицированного наполнителя, показывают высокий индекс формования, что свидетельствует о высокой однородности структуры бумаги и низкой шероховатости делает пригодной для использования и дальнейшей обработки.

4. Применение модифицированного минерального наполнителя снижает воздухопроницаемость бумаги. Так, воздухопроницаемость образца бумаги с добавлением 50 % минерального наполнителя модифицированного БЦ в количестве 5 % к массе а.с.в. по сравнению с образцом с удерживающим реагентом катионным крахмалом ниже в 12 раз. (165 и 2004 мл/мин, соответственно).

### **3.2 Применение порошковой бактериальной целлюлозы для модификации минерального наполнителя**

В настоящее время в мире производится около 200 тыс. тонн различных видов порошковых целлюлозных материалов в год. Порошковые целлюлозные материалы являются продуктом механической переработки целлюлозных волокнистых полуфабрикатов и представляют собой продукт деструкции

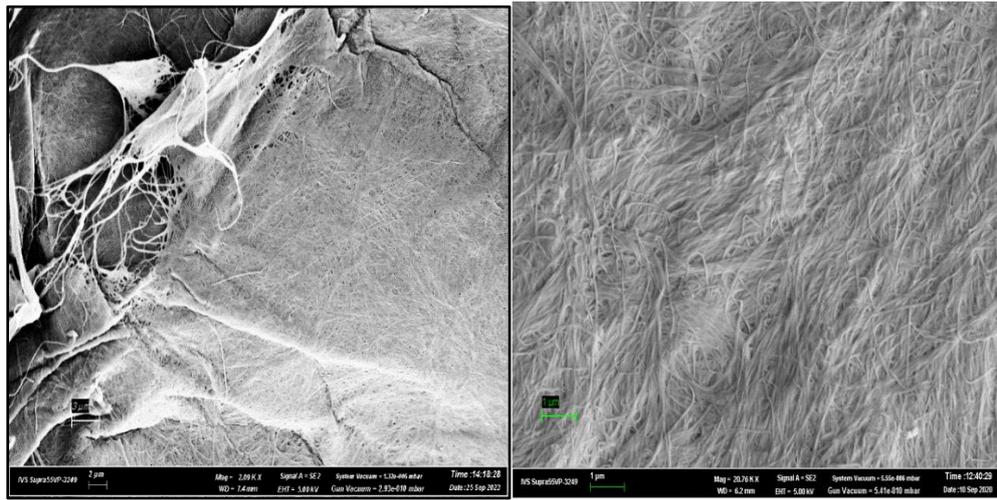
целлюлозы, выделенной из растительного сырья различного происхождения. Порошковые целлюлозные материалы являются модификацией целлюлозы, обладают нетипичными для целлюлозных волокон свойствами и могут эффективно применяться в производстве бумаги и картона.

Уникальные свойства бактериальной целлюлозы, позволяющие получать бумагу с высоким и сверхвысоким содержанием минерального наполнителя, создали предпосылки для получения из нее порошковой целлюлозы с целью более удобного хранения, транспортировки и использования. Для получения порошковой формы бактериальную целлюлозу, синтезированную штаммом бактерий *Comagataeibacter rhaeticus* CALU-1629, размалывали в дезинтеграторе при  $15000 \pm 10$  об/мин при концентрации суспензии 0,10 – 0,11 % в течение  $10 \pm 1$  мин, подвергали сублимационной сушке и затем измельчали до получения однородного порошка (рисунок 30). Было установлено, порошковая БЦ хорошо смачивается водой и быстро набухает [123].



Рисунок 30 – Бактериальная целлюлоза в виде порошка

На сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP фирмы ZEISS (Германия) получены снимки фибриллярной структуры бактериальной целлюлозы (рисунок 31). На рисунке видно, что порошковая БЦ тоже имеет волокнистую структуру. Волокна порошковой бактериальной целлюлозы образуют более плотную пространственную сетку (рисунок 31а), чем волокна БЦ из суспензии (рисунок 31 б).



а

б

Рисунок 31– Микрофотографии фибриллярной структуры бактериальной целлюлозы: а– в виде порошка; б– в виде суспензии концентрацией 2,5 %

Добавки в композицию бумаги порошковой формы БЦ повышают механическую прочность бумаги в меньшей степени, чем добавки БЦ в виде суспензии. Так, при добавлении порошковой формы БЦ в композицию бумаги в количестве 1 % к массе а.с.в. механическая прочность по показателю разрывной длины повышается в 1,2 раза, а при использовании суспензии БЦ этот показатель увеличивается в 1,6 раза (рисунок 32).

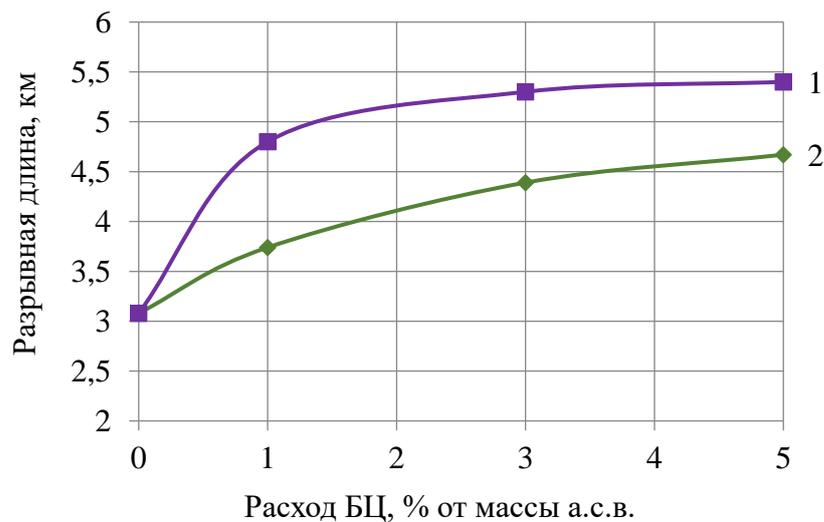


Рисунок 32– Влияние добавок БЦ в композицию бумаги из сульфатной беленой лиственной целлюлозы на показатель разрывной длины: 1– БЦ в виде суспензии; 2– БЦ в виде порошка

Добавка 1 % от массы а.с.в. БЦ в композицию бумаги, в виде порошка снижает впитываемость бумаги на 30 %, в то время как в виде суспензии снижает ее практически на 35 %. При увеличении расхода бактериальной целлюлозы с 1 % до 5 % от массы а.с.в. как в виде порошка, так и в виде суспензии, увеличивается впитываемость бумаги, примерно, на 7 % (рисунок 33).

Порошковую БЦ также применяли для модификации минерального наполнителя – карбоната кальция. Изготавливали образцы бумаги с добавлением порошковой БЦ в количестве 3 % от массы а.с.в. и карбонатом кальция в количестве 5 - 15 - 30 – 50 %. У полученных образцов бумаги определяли механическую прочность (рисунок 34), удержание наполнителя в бумаге (рисунок 35) и поверхностную впитываемость (рисунок 36).

На рисунке 30 видно, что при модификации наполнителя БЦ в количестве 3 % к массе а.с. волокна, БЦ добавленная как в виде суспензии, так и в виде порошка полностью компенсирует негативное влияние наполнителя на механическую прочность бумаги даже при введении его при высоких и сверхвысоких количествах.

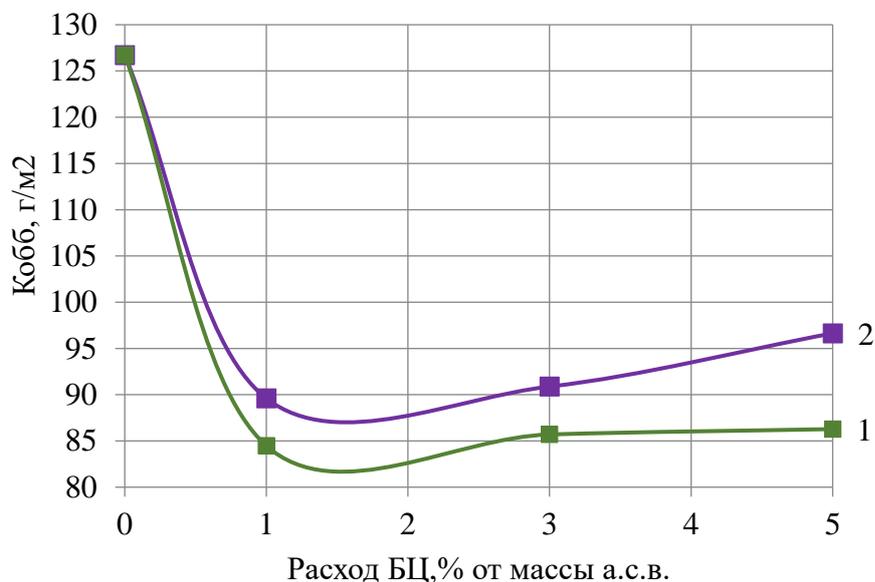


Рисунок 33– Влияние добавок БЦ в композицию бумаги из сульфатной беленой лиственной целлюлозы на показатель поверхностной впитываемости: 1– БЦ в виде суспензии; 2– БЦ в виде порошка

И порошковая форма БЦ и БЦ в виде суспензии, примененная для модификации наполнителя, обеспечивают очень высокое удержание наполнителя в бумаге (рисунок 32) при сохранении впитывающей способности на уровне 85- 90 г/м<sup>2</sup> (рисунок 33).

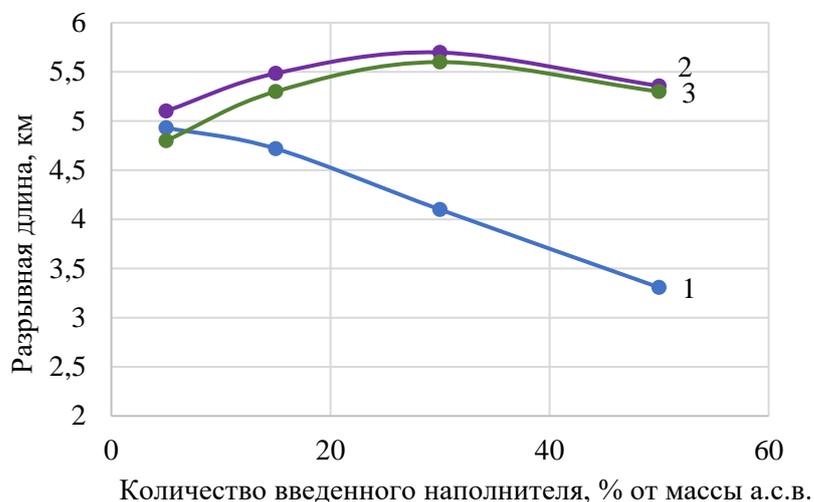


Рисунок 34– Зависимость разрушающего усилия бумаги от количества введенного наполнителя в бумаге: 1 – бумага с не модифицированным наполнителем; 2 – бумага с модифицированным наполнителем, БЦ в виде суспензии; 3– бумага с модифицированным наполнителем, порошковой формой БЦ

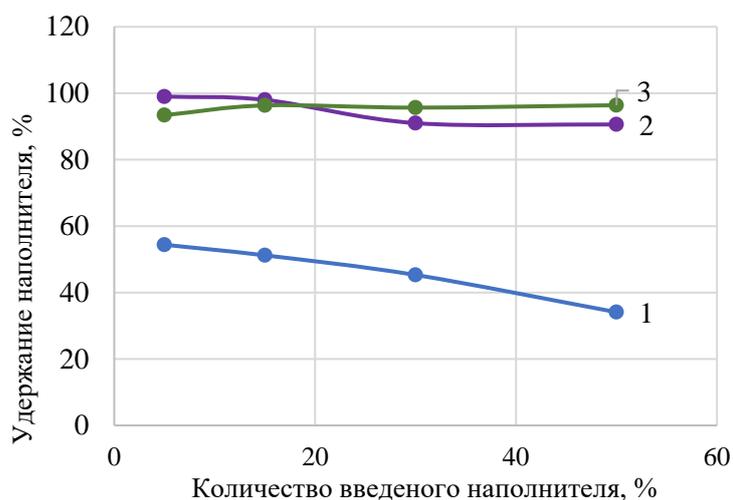


Рисунок 35– Влияние модификации наполнителя порошковой БЦ на показатель его удержание в бумаге: 1– бумага с не модифицированным наполнителем; 2 – бумага с модифицированным наполнителем, БЦ в виде суспензии; 3– бумага с модифицированным наполнителем, порошковой формой БЦ

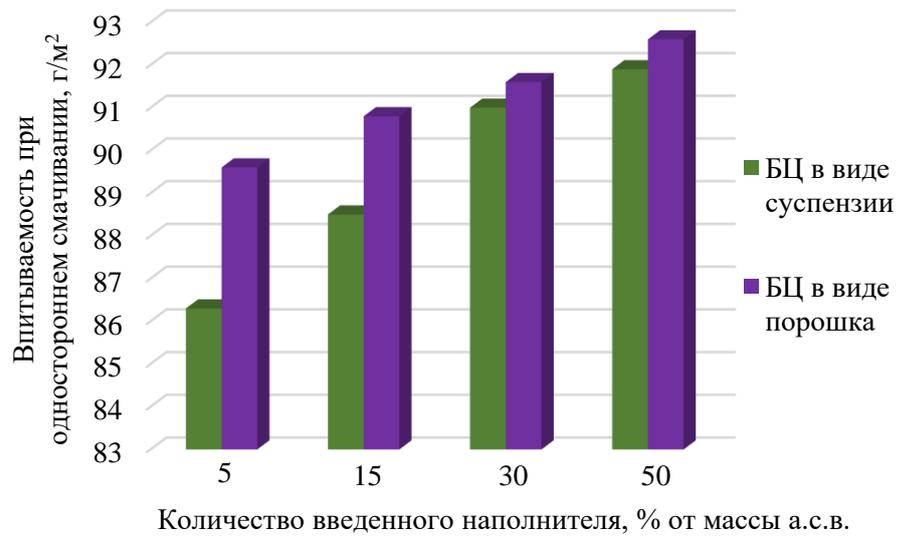
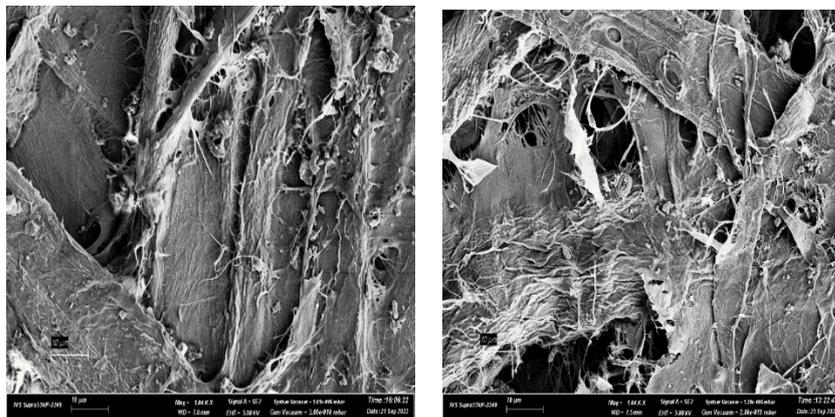


Рисунок 36– Впитываемость бумаги при одностороннем смачивании, метод Кобб<sub>60</sub>, в зависимости от расхода минерального наполнителя, модифицированного БЦ с расходом 3% от массы а.с.в.

На микрофотографиях (рисунок 37) отчетливо видны частицы наполнителя и фрагменты микрофибриллярной сетки волокон БЦ. По фотографиям можно сделать вывод о том, что БЦ сорбирует на себе частицы наполнителя и благодаря своей развернутой структуре.



а

б

Рисунок 37– Микрофотографии поверхности бумаги: а– образец бумаги с добавлением модифицированного наполнителя 50 % суспензией БЦ с расходом 5% к массе а.с.в; б– образец бумаги с добавлением модифицированного наполнителя 50 % порошковой формой БЦ с расходом 5 % к массе а.с.в.

### **Заключение по главе 3.2**

Установлено, что порошковая форма целлюлозы, полученная из суспензии бактериальной целлюлозы, синтезированной отечественным штаммом *Komagataeibacter rhaeticus* (ранее *Glucanacetobacter xylinus*, ранее *Acetobacter xylinum*) обладает такими же свойствами, как бактериальная целлюлоза в виде суспензии.

При модификации наполнителя БЦ в количестве 3 % к массе а.с. волокна, БЦ добавленная как в виде суспензии, так и в виде порошка полностью компенсирует негативное влияние наполнителя на механическую прочность бумаги даже при введении его при высоких (30 %) и сверхвысоких количествах (50 %).

При этом получение БЦ в виде порошка позволит значительно увеличить сроки хранения нанодобавки и упростить процессы, связанные с транспортировкой, дозировкой и использованием.

### **3.3 Применение БЦ как со-связующего для мелования бумаги**

Для получения бумаги и картона с высокими печатными свойствами часто используется мелование. Помимо минеральных пигментов и воды в состав меловальной суспензии входят связующие и со-связующие вещества, а также различные функциональные и технологические добавки.

Основное связующее отвечает, в основном, за адгезионные связи между основой, пигментами, физико-механические свойства покрытия. Со-связующее, количество которого во много раз меньше, отвечает в основном за вязкость, реологические свойства, водоудержание меловальной суспензии, причем со-связующих может быть несколько [124].

В качестве связующих чаще всего используются латексы, в качестве со-связующих водорастворимые полимеры (чаще всего карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и модифицированный крахмал). В данном исследовании в качестве со-связующего использовали суспензию бактериальной целлюлозы концентрацией 2,5 %, подготовленную также как описано в разделе 2.1.

Для приготовления меловальной суспензии в пигментную суспензию при перемешивании добавляют охлажденный до 20 – 25 °С раствор связующего (95 % от рассчитанного количества) и продолжают перемешивание 5 – 10 минут. Далее добавляют латекс (перед добавлением его стабилизируют раствором связующего в количестве 5 %) и продолжают перемешивание еще 10 минут. Рассчитанное количество других компонентов и технологических добавок последовательно вводят в меловальную суспензию, продолжая перемешивать ее до получения однородной консистенции (таблица 15). Готовую суспензию по необходимости фильтруют через сито для удаления комочков.

Таблица 15– Рецептúra меловальных суспензий

| Компоненты       | Весовые части | Масса а.с.в., г | Количество сухого вещества % | Масса товарного продукта, г | Содержание воды в товар. продукте, г |
|------------------|---------------|-----------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| ГСС              | 80            | 34,10           | 98,8                         | 34,51                       | 0,41                                 |
| Каолин           | 20            | 8,53            | 99,2                         | 8,59                        | 0,07                                 |
| Связующий латекс | 10            | 4,26            | 49,2                         | 8,66                        | 4,40                                 |
| КМЦ<br>БЦ        | 5             | 2,13            | 10<br>2,5                    | 21,31                       | 19,18                                |
| Пластификатор    | 1,5           | 0,64            | 54,4                         | 1,18                        | 0,54                                 |
| Диспергатор      | 0,3           | 0,13            | 35,1                         | 0,36                        | 0,24                                 |
| Сшивающий агент  | 0,4           | 0,4             | 42                           | 0,41                        | 0,24                                 |
| Пенoгаситель     | 0,1           | 0,1             | 98,5                         | 0,04                        |                                      |
| Всего            | 117,3         | 50              | -                            | 75,07                       | 25,07                                |

При ручном нанесении, бумагу-основу кладут на специальный столик, фиксируют, в начало листа выливают меловальную суспензию и затем равномерно распределяют суспензию по всей поверхности с помощью ракеля. Далее полученный образец отправляют на сушку [105].

Согласно рецептуре в таблице 10 было приготовлено 2 вида меловальной суспензии:

- Классическая меловальная суспензия с добавлением КМЦ в качестве со – связующего;
- Меловальная суспензия с добавлением БЦ в качестве со – связующего.

Меловальную суспензию наносили на картон для мелования массой 260 г/м<sup>2</sup>.

У полученных образцов бумаги определяли рН водной вытяжки покрытия и прочность поверхности мелованного слоя, а так же оптические показатели (таблица 16). Прочность меловального покрытия определяли по методу Дениссона, оптические показатели на спектрофотометре.

Таблица 16–Измерение показателей мелованных образцов бумаги

| Вид покрытия                                    | Масса покрытия г/м <sup>2</sup> | рН водной вытяжки | Стойкость поверхности к выщипыванию (метод Дениссона) | Белизна СIE, % | Яркость ISO, % |
|---|---------------------------------|-------------------|---|----------------|----------------|
| Картон с покрытием меловальной суспензией с КМЦ | 10                              | 8,86              | 6   | 83             | 89             |
| Картон с покрытием меловальной суспензией с БЦ  | 8                               | 8,61              | 5   | 87             | 91             |
| Картон-основа, массой 260 г/м <sup>2</sup>      | -                               | -                 | -   | 75             | 83             |

Как видно из таблицы применение в качестве со-связующего БЦ, позволяет получить меловальное покрытие с высоким показателем белизны. При этом рН меловальной суспензии находится в обоих случаях в слабощелочной области. Показатель рН меловальной суспензии очень важен для дальнейшего нанесения печати, и должен находиться в пределах 8,5 – 9,5. Стойкость поверхности к выщипыванию у образцов практически одинакова, несмотря на разницу в массе мелованного слоя.

Полученные лабораторные образцы картона с меловальным покрытием были сравнены по показателю Белизны ISO с разными марками промышленных образцов мелованного картона, вырабатываемого на предприятии компании КАМА (таблица 17).

Таблица 17 – Сравнение печатных показателей мелованного картона [125]

| Вид мелованного картона                 | Белизна ISO, % | Методика испытания       |
|---|----------------|--------------------------|
| КАМА Bright, GC1<br>(марка А)           | 91,5           | ГОСТ 30113<br>(ISO 2470) |
| КАМА Bright, GC1<br>(марка В)           |                |                          |
| КАМА Strong, GC2<br>(марка А)           | 88             |                          |
| КАМА Strong, GC2<br>(марка В)           | 84             |                          |
| КАМА Strong, GC2<br>(марка С)           | 82             |                          |
| Картон мелованный с<br>добавлением КМЦ  | 88,4           |                          |
| Картон мелованный с<br>добавлением с БЦ | 90,92          |                          |

Как видно из таблицы № 16 показатель яркости покрытия у мелованного картона, в котором в качестве со-связующего использовали БЦ соответствует яркости промышленному образцу КАМА Bright, GC1 марки А класса премиум, а мелованный картон, в котором в качестве со-связующего использовали КМЦ промышленному образцу КАМА Strong, GC2 марки А.

### **Заключение по главе 3.3**

Экспериментально показана возможность применения БЦ в качестве со-связующего компонента в составе пасты для мелования бумаги/картона, что способствует увеличению белизны покрытия, а также повысит целесообразность вторичного использования печатных материалов на мелованной бумаге/картоне.

### **3.4 Практическое применение бактериальной целлюлозы для реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом**

Традиционный механизированный метод реставрации документов на бумаге с помощью долива предполагает замачивание листов документа в воде. Для документов находящиеся в плохом состоянии такой метод не приемлем. Более щадящим методом реставрации является т.н. «сухой» метод реставрации, который осуществляется по технологии аэродинамического формования.

Особое внимание при ручной и механизированной реставрации документов на бумаге уделяется прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью. Для повышения прочности шва применяют различные связующие вещества (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, поливинилспиртовые волокна, модифицированные крахмалы и др.). Для этих целей все большее внимание уделяется применению природных наноконпонентов.

К таким веществам относится бактериальная целлюлоза, применение которой было опробовано при реставрации документов на бумаге методом аэродинамического формования.

При реставрации методом АДФ листов книги первой половины XX века использована суспензия бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Glucanacetobacter) rhaeticus*, подготовленная также как описано в пункте 2.1.

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

При реставрации утраченных частей документов аэродинамическим способом края реставрируемого листа разрыхляли по контуру утраты для увеличения связываемой поверхности между документом и восполняющей частью. На разрыхленную линию утраты наносили суспензию бактериальной целлюлозы

концентрацией 1,0 %, что соответствовало  $4 \cdot 10^{-2}$  г БЦ /см<sup>2</sup> площади разрыхленного края [123].

Лист помещали в установку аэродинамического формования бумаги и осаждали аэросуспензию волокон, заполняя утраченные части листа волокнистым слоем. Массу напыляемых волокон рассчитывали предварительно, исходя из массы метра квадратного и площади утраты реставрируемого листа. Волокна напыляли на утраченную часть листа, часть волокон ложилась на увлажненный связующим край утраты с формированием соединительного шва, не создавая утолщения при образовании шва.

Отреставрированы отдельные листы книги первой половины XX века: масса листа бумаги 75 г/м<sup>2</sup>, толщина листа 0,13 мм, плотность бумаги 800 г/м<sup>3</sup>, состав по волокну – хвойная целлюлоза. На рисунке 38 представлены листы книги до восполнения утраты и после реставрации. Как видно (рисунок 38б), утрата листа полностью восстановлена, изъяны при образовании соединительного шва не наблюдаются.

На сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP фирмы ZEISS сделаны микрофотографии поверхности листа книги (рисунок 39а) и поверхности листа с нанесенной по краю утраты суспензией бактериальной целлюлозы (рисунок 39б). На рисунке 39б видна структура поверхности, образованной при покрытии волокон хвойной целлюлозы суспензией бактериальной целлюлозы, которая является связующим мостиком между напыляемыми волокнами и волокнами листа книги [126].

На рисунке 39б видна граница между волокнами, составляющими лист книги, и суспензией бактериальной целлюлозы, нанесенной по краю утраты листа. Суспензия бактериальной целлюлозы образует на поверхности бумаги тонкую пленку, площадь поверхности которой значительно выше, чем площадь поверхности волокон реставрируемого листа за счет отсутствия межволоконных пор и пустот между тонкими волокнами бактериальной целлюлозы. Суспензия бактериальной целлюлозы достаточно прочно удерживает воду и в процессе напыления аэрозвеси волокон пленка не успевает высохнуть.

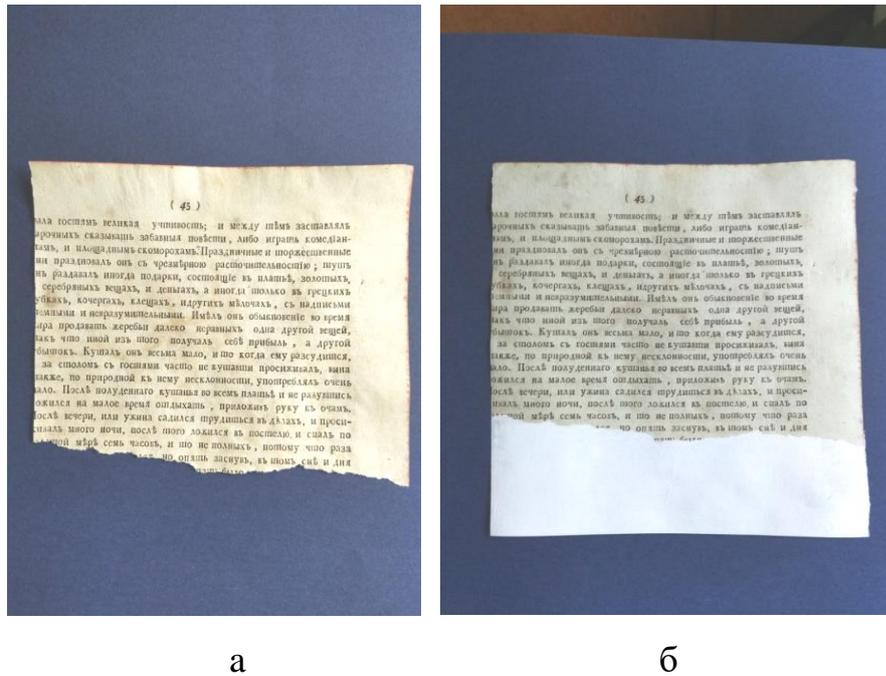
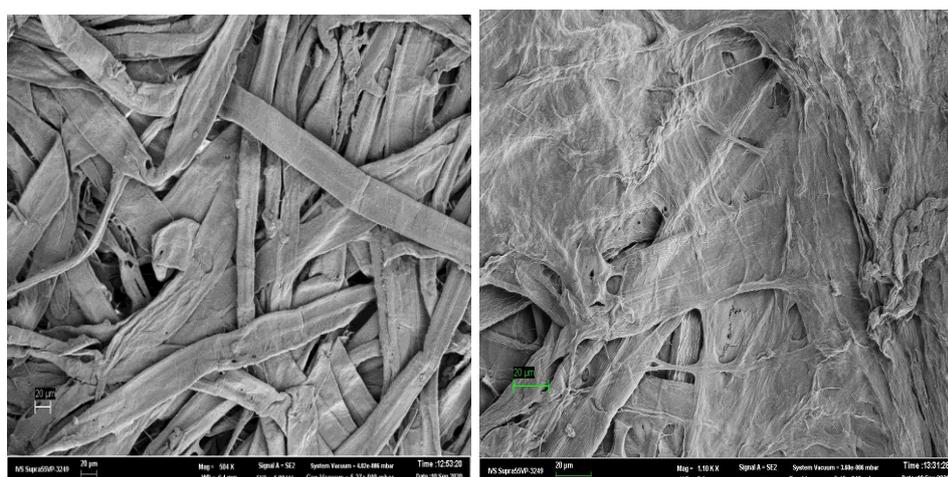


Рисунок 38– Листы книги: а– до восполнения утраты; б– после реставрации

Волокна из аэровзвеси оседают на влажную пленку бактериальной целлюлозы, взаимно проникают друг в друга на уровне поверхностных слоев волокон и образуют соединительный шов. С формирующей сетки реставрируемый лист снимают, увлажняют водой до 60 % влажности в вальцовом прессе при удельном давлении  $7 \text{ кг/см}^2$ , прессуют в сукнах при удельном давлении  $140 \text{ кг/см}^2$  и сушат при  $100^\circ\text{C}$ . В процессе прессования и сушки через поверхность пленки бактериальной целлюлозы фиксируются связи между напыленными волокнами и волокнами, составляющими основу реставрируемого листа.

Проведено сравнение прочности шва при обработке документа по контуру утраты водными растворами натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала при концентрации растворов 1,0 % масс., и при использовании суспензии бактериальной целлюлозы (таблица 19) [127].



а

б

Рисунок 39 – Фотографии поверхности по линии утраты: а– листа книги без покрытия; б– листа книги с покрытием бактериальной целлюлозы

Примеры в таблице 19 показывают, что обработка края реставрируемого листа по месту утраты суспензией бактериальной целлюлозы концентрацией  $1,0 \pm 0,1$  % масс. увеличивает значение разрушающего усилия в области шва по сравнению с использованием в качестве связующих катионного крахмала в 2 раза, и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в 1,6 раза.

Таблица 19– Прочность шва между реставрируемым документом и восполняющей частью

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

Для определения устойчивости прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью при дальнейшем хранении отреставрированные образцы бумаги подвергали искусственному тепло-влажному

старению в течение 12 суток. Прочность шва у исследованных образцов определяли с интервалом в 3-е суток (таблица 20).

Таблица 20 – Прочность шва между реставрируемым документом и восполненной частью листа в процессе искусственного тепло-влажного старения

| Разрушающее усилие, Н                            |              |              |              |           |
|--|--------------|--------------|--------------|-----------|
| Продолжительность тепло-влажного старения, сутки |              |              |              |           |
| 0 суток  | 3 суток      | 6 суток      | 9 суток      | 12 суток  |
| 22,0 ±0,9  | 14,9±0,<br>6 | 14,5±0,<br>6 | 14,8±0,<br>6 | 14,8 ±0,6 |

Результаты таблицы 20 показывают, что после трех суток старения прочность шва стабилизируется и остается выше при применении для обработки края утрат бактериальной целлюлозы концентрацией  $1,0 \pm 0,1$  % масс., чем при использовании в качестве связующего натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала до искусственного старения (таблица 19).

#### Заключение по главе 3.4

Показана эффективность применения суспензии бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом.

При нанесении суспензии БЦ по краю утраты листа документа в количестве  $4 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup> прочность сформованного шва между листом документа и восполняющей частью в 2 раза выше, чем при применении раствора крахмала и в 1,6 раза выше, чем при применении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

После трех суток искусственного тепло-влажного старения прочность шва стабилизируется и остается выше, чем при применении для обработки края утрат натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала до искусственного старения, что позволяет прогнозировать хорошую сохранность отреставрированных документов.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что модификация минерального наполнителя целлюлозой, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* способствует удержанию 90-95 % частиц наполнителя в бумаге, при одновременном сохранении механической прочности бумаги и повышении белизны. При этом композиционная бумага с высоким содержанием модифицированного наполнителя (46 %) имеет равномерную структуру и низкую шероховатость;
2. Показана возможность применения порошковой формы бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* для модификации минерального наполнителя, что позволит упростить процессы, связанные с транспортировкой, хранением, дозировкой и использованием данной нанодобавки;
3. Показана возможность применения БЦ в качестве со-связующего в составе пасты для мелования бумаги/картона, что вносит вклад в разработку экологически безопасных покрытий, которые снижают воздействие на окружающую среду и повышают целесообразность вторичного использования печатных материалов;
4. Доказана эффективность применения суспензии целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus*, для реставрации документов на бумаге методом аэродинамического формования. При нанесении суспензии бактериальной целлюлозы по краю утраты листа документа в количестве  $4 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup> прочность сформованного шва между листом документа и восполняющей частью в 2 раза выше, чем при применении раствора крахмала и в 1,6 раза выше, чем при применении натриевой соли кабоксиметилцеллюлозы. Прочность шва после 12 суток искусственного-тепловлажного старения позволяет прогнозировать хорошую сохранность отреставрированных документов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications/ D. Trache, A.F. Tarchoun, M. Derradji [et al.]. -DOI: 10.3389/fchem.2020.00392// *Frontiers in Chemistry*, -2020. -№8. pp. 1-34.
2. Cellulose nanocrystals from grape pomace: production, properties and cytotoxicity assessment/ C. C. Coelho, M. Michelin, M. A. Cerqueira [et al.]. -DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.023// *Carbohydrate polymers*, -2018. -№192, pp. 327–336.
3. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state / D. Klemm, E. D. Cranston, D.Fischer [et al.]. -DOI: 10.1016/j.mattod.2018.02.001// *Materials Today*, -2018. pp. 720–748.
4. Moon, R. J. Overview of cellulose nanomaterials, their capabilities and applications/ R. J. Moon, G. T. Schueneman, J. Simonsen. -DOI: 10.1007/s11837-016-2018-7// *JOM*, -2016. -№ 68. -pp. 2383–2394.
5. Akhlaghi, M. A. Application of bacterial nanocellulose fibers as reinforcement in cement composites./M. A. Akhlaghi, R. Bagherpour, H. Kalhori.- DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118061// *Construction and Building Materials*, -2020. - pp. 241
6. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор/ А.Н. Зарубина, А.Н. Иванкин, А.С. Кулезнев, В.А. Кочетков // *Лесной вестник*. -2019. -Т. 23. -№ 5. -С. 116–125.
7. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites/ R. Moon, A. Martini, J. Simonsen, J.Youngblood. -DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125// *Chemical Society Reviews*, -2011, -v. 40, -pp. 3941–3994.
8. Роговин, З.А. Химия целлюлозы: монография/ З. А. Роговин. – Москва: Госэнергоиздат, -1972. - 520 с.
9. Bondeson, D. Optimisation of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis/ D. Bondeson, A. Mathew, K. Oksman. -DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4// *Cellulose*. – 2006, –v. 13, –no. 4, – pp. 171–180.

10. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review/ N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras. -DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026// Carbohydrate Polymers. –2012, –v. 90, –no. 3, –pp. 735–764.
11. Frost, B. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals from Spent Coffee Grounds via Phosphoric Acid Hydrolysis/ B. Frost, E. Foster. -DOI: 10.32604/jrm.2020.07940// Renewable Materials. -2019, -v 7. pp. 187-203.
12. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension / JF Revol, H. Bradford, J. Giasson [et al.]. -DOI: 10.1016/s0141-8130(05)80008//International Journal of Biological Macromolecules. –1992, –v. 14, –no. 3, –pp. 170–172.
13. Gayathry, G. Production and characterisation of microbial cellulosic fibre from *Acetobacter xylinum*/ G. Gayathry, G. Gopalaswamy// Indian Journal of Fibre and Textile Research. -2014, -v 39, -pp. 93-96.
14. Справочник по гидроколлоидам [Текст] / Ред. Г. О. Филлипс; под ред. Г. О. Филлипса и П.А. Вильямса; пер. с англ. под ред. А.А. Кочетковой и Л.А. Сарафановой. - СПб.: ГИОРД, 2006 (СПб.). - 535 с. - (Современная учебная, техническая и научная литература). - Пер. изд.: Handbook of hydrocolloids. - New York, 1997. - 1000 экз. - ISBN 5-98879-033-X
15. Yang, J. The research of adding bacterial cellulose to improve the strength of long-fiber paper / J. Yang, C. Zhao, Y. Jiang, W. Han // 4th International Conference on Machinery, Materials and Computing Technology. - Atlantis Press. – 2016. – pp. 391-394.
16. Brown, A. J. XLIII. —On an acetic ferment which forms cellulose/ A. J. Brown. - DOI: 10.1039/ct8864900432 // Journal of The Chemical Society, Transactions. -1886, - № 49, -pp. 432-439.
17. Description of *Komagataeibacter* gen. nov., with proposals of new combinations (Acetobacteraceae)/ Y. Yamada, P. Yukphan, H. T. Lan Vu [et al.]. -DOI: 10.2323/jgam.58.397// Appl. Microbiol. -2012, -№ 58, -pp. 397–404.

18. Nanocellulose: a promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage/ W.S. Chen, H.P. Yu, S.Y. Lee [et al.]. - DOI: 10.1039/c7cs00790f// Chem. Soc. Rev. -2018, -№47, -pp. 2837–2872.
19. Keshk, S.M.A.S. Bacterial cellulose production and its industrial applications/ S.M.A.S. Keshk// Bioprocess. Biotechnol. -2014, -v. 4, -pp. 150-160.
20. Innovative production of bio-cellulose using a cell-free system derived from a single cell line/ M. W. Ullah, M. Ul-Islam, S. Khan [et al.]. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.06.037// Carbohydrate Polymers. -2015, -№132, -pp. 286–294.
21. Self-assembly of bio-cellulose nanofibrils through intermediate phase in a cell-free enzyme system/ Y. Kim, M. W.Ullah, M.Ul-Islam [et al.]. – DOI: 10.1016/j.bej.2018.11.017// Biochem. Eng. -2019, -№142, -pp. 135–144.
22. Zhong, C. Industrial-Scale Production and Applications of Bacterial Cellulose./C.Zhong– DOI: 10.3389/fbioe.2020.605374// Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. -2020, -v. 8, -a. 605374, -pp. 1-19
23. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass/ S. Behera, R. Arora, N. Nandhagopal, S. Kumar. – DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.047// Renew. Sustain. Energy Rev. -2014, -v.36, -pp. 91–106.
24. The future prospects of microbial cellulose in biomedical application/ W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawecki, R. M. Brown. – DOI:10.1021/bm060620d// Biomacromolecules. -2007, -v. 8, -pp. 1–12.
25. Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications/ R. Portela, C.R. Leal, P. L. Almeida, R.G. Sobral. – DOI: 10.1111/1751-7915.13392// Microb. Biotechnol. -2019, -v.12, -pp. 586–610.
26. Mokhena, T. C. Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues/ T. C. Mokhena, M.J. John. – DOI:10.1007/s10570-019-02889-w // Cellulose. -2020, -v. 27, -pp. 1149–1194.
27. Singhsa, P. Physical structure variations of bacterial cellulose produced by different Komagataeibacter xylinus strains and carbon sources in static and agitated conditions/ P. Singhsa, R. Narain, H. Manuspiya. – DOI: 10.1007/s10570-018-1699-1// Cellulose. -2018,-v.25, -pp. 1571–1581.

28. Chao, Y. Bacterial cellulose production under oxygen-enriched air at different fructose concentrations in a 50-liter, internal-loop airlift reactor/ Y. Chao, Y. Sugano, M. Shoda. . – DOI:10.1007/s002530000503// Microbiol. Biotechnol. -2001, -v. 55, -pp. 673–679.
29. Effect of cellulose crystallinity on bacterial cellulose assembly/ C. Ruan, Y. Zhu, X. Zhou [et al.]. – DOI:10.1007/s10570-016-1065-0// Cellulose. -2016, -v.23, -pp. 3417–3427.
30. Localization of c-di-GMP-binding protein with the linear terminal complexes of *Acetobacter xylinum*/ S. Kimura, H. P. Chen, I. M.Saxena, [et al.]. – DOI:10.1128/JB.183.19.5668-5674.2001// Bacteriol. -2001, -v.183, -pp. 5668–5674.
31. Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications/ R. Portela, C.R. Leal, P.L. Almeida, R.G. Sobral. – DOI:10.1111/1751-7915.13392// Microb. Biotechnol.-2019, -v.12, -pp. 586–610.
32. Quijano, L. The use of bacterial cellulose as a catalyst for sustainable fashion./ A Senior Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for graduation in the Honors Program Liberty University: doctoral dissertation / Luis Quijano. –2017 <https://10.13140/RG.2.2.34100.55684>
33. Ruka, D. R. Harvesting fibrils from bacterial cellulose pellicles and subsequent formation of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate nanocomposites/ D.R. Ruka, G.P. Simon, K. Dean. – DOI:10.1007/s10570-014-0415-z // Cellulose.-2014, -v. 21, -pp. 4299–4308.
34. Choi, S. M. The nanofication and functionalization of bacterial cellulose and its applications/ S.M. Choi, E.J. Shin. – DOI:10.3390/nano10030406// Nanomaterials. - 2020, v.10, -a.406.
35. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы / Болотова К.С. [и др.] // Лесной журнал. – 2016. - № 6. - С. 153–165.
36. Болотова, К.С. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы / Болотова К.С. [и др.] // Лесной журнал. – 2016. - № 6. - С. 153–165.

37. Acetylation of bacterial cellulose: preparation of cellulose acetate having a high degree of polymerization/ M. Tabuchi, K. Watanabe, Y. Morinaga, F. Yoshinaga. – DOI: 10.1271/bbb.62.1451// *Biosci. Biotechnol. Biochem.* -1998, -v.62, -pp. 1451–1454.
38. Optimization on the synthesis of bacterial nano cellulose (BNC) from banana peel waste for water filter membrane applications / E. K. Sijabat, A. Nuruddin, P. Aditiawati, B. Sunendar Purwasasmita. – DOI:10.1088/2053-1591/ab8df7// *Materials Research Express.* -2020, -a. 055010. -pp. 1-10.
39. Yamanaka, S. Structural modification of bacterial cellulose/ S. Yamanaka, J. Sugiyama. –DOI:10.1023/A:1009208022957// *Cellulose.* -2020, -v.7, -pp. 213–225.
40. Bacterial cellulose-based composite scaffolds for biomedical applications: a review/ W. Liu, H.S. Du, M.M. Zhang [et al.]. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00125// *Acs Sustain. Chem. Eng.* -2020, -v.8, -pp. 7536–7562.
41. Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose/ A. Krystynowicz, W. Czaja, A. Wiktorowska-Jeziarska, [et al.]. – DOI: 10.1038/sj.jim.7000303// *Microbiol. Biotechnol.* -2002, -v.29, -pp. 189–195.
42. Bacterial cellulose nanocomposites: morphology and mechanical properties/ N. Pogorelova, E. Rogachev, I. Digel [et al.]. – DOI: 10.3390/ma13122849// *Materials.* -2020, -v.13, -a.2849. -pp. 1-16.
43. The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose/ S. Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, [et al.]. – DOI: 10.1007/BF01139032// *Mater. Sci.* -1989, -v.24, -pp. 3141–3145.
44. Immunomodulatory mediators from pollen enhance the migratory capacity of dendritic cells and license them for Th2 attraction/ V. Mariani, S. Gilles, T. Jakob [et al.]. – DOI:10.4049/jimmunol.178.12.7623// *Immunol.* -2007, -v.178, -pp. 7623–7631.
45. Gorgieva, S. Bacterial cellulose as a versatile platform for research and development of biomedical materials/ S.Gorgieva. – DOI: 10.3390/pr8050624// *Processes.* -2020, -v. 8, -a.624, -pp. 1-26.
46. San-Ei Gen F.F.I Inc. Available [online at] – URL: <https://www.saneigenffi.co.jp/closeup/san.html> (accessed 11.08. 2023).

47. Обьедков Г. Наноцеллюлоза: рынок и перспективы [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.agroxxi.ru/anonsy/nanocellyuloza-rynok-i-perspektivy.html> (Дата обращения: 17.03.2023).
48. Биосинтез бактериальной целлюлозы продуцентом *Gluconacetobacter hansenii* в глубоинной культуре / П. С. Громовых, М. Бахман, И. Ю. Петрухин [и др.] // Евразийское Научное Объединение. - 2018. - № 6-2(40). - С. 61-65.
49. Электрофизические характеристики бумажно-пропитанной изоляции при модификации целлюлозной основы биополимером / Н.М. Журавлева [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Естественные и инженерные науки. - 2018. - Т.24 № 1. - С. 75-86.
50. Ciullo, P. A. Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary/ P. A. Ciullo// Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1996. – 640 p.
51. Bhat, A. Bacterial Cellulose: Optimized production from *Acetobacter Xylinum*, *Rhizobium* and *Pseudomonas Aeruginosa* and their comparative study / A. Bhat, V. Brinda, Y. Malik, Dr. L. Hiremath // International Journal of Advanced Research. - 2018. - v.6 (4). - pp. 103-109.
52. Dufresne, A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. / A. Dufresne; publishing house Walter de Gruyter. – DOI:10.1515/9783110254600// Nanocellulose. -2012.-475 p.
53. Strategies for cost-effective and enhanced production of bacterial cellulose/ M.U. Islam, M.W. Ullah, S. Khan, [et al.]– DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.04.110// Biol. Macromol. -2017,-v.102, - pp. 1166–1173.
54. Ross, P., Cellulose biosynthesis and function in bacteria/ P. Ross, R. Mayer, M. Benziman – DOI: 10.1128/MR.55.1.35-58.1991// Microbiological Reviews. -1991, -v. 55, - pp. 35–58.
55. Scale-up of production of bacterial nanocellulose using submerged cultivation/ G. Chen, G. Wu, B. Alriksson [et al.]. – DOI:10.1002/jctb.5699// Chem. Technol. Biotechnol. -2018, -v. 93, - pp. 3418–3427.

56. Sani, A. Improvements in the production of bacterial synthesized biocellulose nanofibres using different culture methods/ A. Sani, Y. Dahman. – DOI: 10.1002/jctb.2300//Chem. Technol. Biotechnol. -2010, -v.85, - pp. 151–164.
57. CPKelco Inc. Available [online at] – URL: <https://www.cpkelco.com/products/fermentation-derived-cellulose-fdc/> (accessed 20.05 2023).
58. Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture/ K. Watanabe, M.Tabuchi, Y. Morinaga, F. Yoshinaga. – DOI: 10.1023/A:1009272904582// Cellulose. -1998, -v. 5, - pp. 187–200.
59. Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose/ A. Krystynowicz, W. Czaja, A. Wiktorowska-Jeziarska [et al.]. – DOI: 10.1038/sj.jim.7000303// Microbiol. Biotechnol. -2002, -v.29, - pp. 189–195.
60. Zhong, C. Industrial-Scale Production and Applications of Bacterial Cellulose/ C. Zhong. – DOI:10.3389/fbioe.2020.605374// Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. -2020, v. 8, a. 605374, - pp. 1-19
61. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview/ A. Jozala, L. de Lencastre Novaes, A. Lopes. [et al.]. – DOI:10.1007/s00253-015-7243-4 // Applied Microbiology and Biotechnology. -2016. -v.100. -pp. 2063–2072.
62. Andriani, D. The optimization of bacterial cellulose production and its applications: a review/ D. Andriani, A.Y. Apriyana, M. Karina. – DOI: 10.1007/s10570-020-03273-9// Cellulose. -2020, -v. 27, -pp. 6747–6766.
63. Hestrin, S. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose/ S. Hestrin, M. Schramm. – DOI: 10.1042/bj0580345// Biochem J. -1954. -v. 58, -pp. 345–352.
64. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana/ Í. A. N. Donini, D. T. B. D Salvi, F. K. Fukumoto. – DOI: 10.1590/S0100-46702010000400021// Eclética Química. -2010. -v. 35, -pp. 165–178.
65. Production of bacterial cellulose from industrial wastes: a review/ Z. Hussain, W. Sajjad, T. Khan, F. Wahid. – DOI: 10.1007/s10570-019-02307-1// Cellulose. -2019. -v. 26, -pp. 2895–2911.

66. ResearchMoz QYResearch. [online at] – URL: <https://www.researchmoz.us/globalmicrobial-and-bacterial-cellulose-market-research-report-2017-report.html>
67. Improved production of bacterial cellulose and its application potential/ E.J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen. [et al.]. – DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00185-7// *Polymer Degradation and Stability*. -1998, -v. 59(1-3), -pp. 93–99.
68. Смирнова, Е.Г. Применение материалов, полученных с помощью нанотехнологий в производстве бумаги/ Е.Г. Смирнова, М.В. Афанасьев // *Известия СПбЛТА*. -2009. -вып. 188.- С. 240 – 245.
69. Смирнова Екатерина Григорьевна. Повышение устойчивости бумаги к старению формированием ее композиционного состава: диссертация доктора технических наук: 05.21.03 / Смирнова Екатерина Григорьевна; [Место защиты: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров].- Санкт-Петербург. -2014, - 200 с.
70. Lavric, G. Papermaking properties of bacterial nanocellulose produced from mother of vin-egar, a waste product after classical vinegar production/ G. Lavric, D.Medvescek, M. Skocaj.– DOI: 10.32964/TJ19.4.197// *TAPPI Journal*. -2020. -v. 19. -pp. 197–203.
71. Okiyama, A. Bacterial cellulose. 2 Processing of the gelatinous cellulose for food materials/ A. Okiyama, M. Motoki, S. Yamanaka.– DOI: 10.1016/S0268-005X(09)80033-7// *Food Hydrocoll*. -1992, -v.6, -pp. 479–487.
72. Skočaj, M. Bacterial nanocellulose in papermaking/ M. Skočaj.– DOI: 10.1007/s10570-019-02566-y// *Cellulose*. -2019, -v. 26, -pp. 6477–6488
73. Materials Science and Engineering Gregory D.A., Tripathi L., Fricker A.T.R., Asare E., Orlando I., Raghavendran V., Roy I. R,2021, vol.145, pp.159–186.
74. Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications/ D. A. Gregory, L. Tripathi, A. Fricker. [et al.]. – DOI: 10.1016/j.mser.2021.100623// *Materials Science and Engineering: R: Reports*. -2021, -v. 145, -a. 100623, -pp. 1-27.
75. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения: монография / Под ред. А. В. Вураско ;

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2020. – 252 с.

76. Modification of Bacterial Cellulose Biofilms with Xylan Polyelectrolytes/ S. Santos, J. Carbajo, N. Gómez. [et al.]. – DOI: 10.3390/bioengineering4040093// Bioengineering. -2017, -v. 4, -pp. 93-106.

77. Композиционная бумага из бактериальной наноцеллюлозы и хвойной целлюлозы / Ю. А. Гисматулина, В. В. Будаева, А. Е. Ситникова [и др.]. – DOI 10.21285/2227-2925-2021-11-3-460-471// Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2021. – Т. 11, № 3(38). – С. 460-471.

78. Модификация бумаги при аэродинамическом формовании / Г. К. Малиновская, Е. Г. Смирнова, А. К. Хрипунов, Н. Н. Сапрыкина. – DOI 10.14258/jcprtm.2022019222. // Химия растительного сырья. – 2022. – № 1. – С. 367-376.

79. Коротеева, Н. Н. Комплекс мер по улучшению физического состояния документов на бумажной основе / Н. Н. Коротеева // Документационное обеспечение организационной и производственной деятельности : сборник материалов региональной научно-практической конференции, Курск, 28 октября 2016 года / Юго-Западный государственный университет. – Курск: Общество с ограниченной ответственностью "Инвестсфера", 2016. – С. 32-39. – EDN XADPUX.

80. Семинар «Сохранность библиотечных фондов: проблемы и решения» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rsl.ru/ru/s7/s409/2013/20137489> (дата обращения: 01.05.2022)

81. Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе / А. Н. Обливин, М. В. Лопатников, В. А. Брынцев [и др.]. – Москва: Московский государственный университет леса, 2011. – 220 с.

82. Привалов, В. Ф. Обеспечение сохранности архивных документов на бумажной основе: Методическое пособие / В. Ф. Привалов. – Москва: Федеральное бюджетное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт документоведения и архивного дела", 2005. – 112 с. – ISBN 5-902258-06-5.

83. Семинар «Сохранность библиотечных фондов: проблемы и решения» [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.rsl.ru/ru/s7/s409/2013/20137489> (дата обращения: 01.05.2022)
84. Добрусина, С. А. Научные основы консервации документов / С. А. Добрусина, Е. С. Чернина. — Санкт-Петербург : Российская национальная библиотека, 1993. - 126 с.
85. Manufacturing heat-damaged papers as model materials for evaluating conservation methods/ L. Völkel, D. Rusakov, E. Kontturi. [et al.]. — DOI: 10.1007/s10570-022-04657-9// Cellulose. -2022, -v.29, -pp. 1-19.
86. Патент № 2472891 С1 Российская Федерация, МПК D21Н 17/25, D21Н 25/18. способ восстановления недостающих частей листов бумаги: № 2011123979/05: заявл. 15.06.2011: опубл. 20.01.2013 / Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, А. К. Хрипунов, А. А. Ткаченко; заявитель Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН.
87. Новосельская, О. А. Комплексная шкала для оценки и разработки композиций бумаги с заданными печатными свойствами: специальность 05.21.00 "Технология, машины и оборудование лесозаготовок, лесного хозяйства, деревопереработки и химической переработки биомассы дерева" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Новосельская Ольга Александровна. — Минск, 2013. — 24 с.
88. Производство бумаги и картона: учеб, пособие / Б.В. Акулов, С.Г. Ермаков. - Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. 2010. - 433 с.
89. Иванов, С.Н. Технология бумаги / С.Н. Иванов. — Москва: Школа Бумаги, 2006. — 696 с.
90. Патент № 2585785 С1 Российская Федерация, МПК С09С 1/02, С09С 3/06, С09С 3/10. Обработка материалов, содержащих карбонат кальция, для повышения количества наполнителя в бумаге : № 2014150062/05 : заявл. 02.05.2013 : опубл. 10.06.2016 / Д. Гантенбайн, Й. Шелькопф, П. А. К. Гейн ; заявитель ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ.

91. Карбонатные наполнители, модифицированные катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.21.03 / А. А. Пенкин ; Белорусский государственный технологический университет. - Минск: 2009. - 18 с.
92. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications/ Н. Feng, X. Lu, W. Zhang. [et al.]. – DOI:10.3390/polym9100494// Polymers. -2017, -v. 9, -pp. 494.
93. Опытнo-промышленные испытания составов для наполнения бумаги на основе модифицированного карбонатного наполнителя / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. -2007. - Вып. XV. - С. 262–264.
94. Фляте, Д.М. Технология бумаги / Д.М. Фляте. – Москва: Лесная промышленность, 1988. – 440 с
95. Butti, L. A new method for the quantitative determination of starch in paper/ Butti, L. & Becker, A. & Glittenberg, D. // Internationale Papierwirtschaft IPW. -2002 , -pp. 49-53.
96. Влияние модификации наполнителя на его распределение в бумаге, содержащей хлопковую целлюлозу / А. О. Новиков, В. И. Темрук, И. А. Хмызов [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2015. – № 3. – С. 116-119.
97. Пенкин, А. А. Применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати / А. А. Пенкин // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 4. Химия и технология органических веществ. – 2009. – Т. 1, № 4. – С. 290-293.
98. Патент №2538582 С2 Российская Федерация, МПК D21Н 17/67. Способ производства бумаги и композиции бумаги: № 2011148392/05: заявл. 29.04.2010: опубл. 10.01.2015/ Янне ЛАЙНЕ; заявитель и патентообладатель УПІМ-КЮММЕНЕ КОРПОРЕЙШН
99. Пенкин, А. А. Использование модифицированного мраморного кальцита в технологии специальных видов бумаги для печати / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева // Труды Белорусского государственного технологического

университета. Серия 4. Химия и технология органических веществ. – 2009. – Т. 1, № 4. – С. 285-289.

100. Effect of precipitated calcium carbonate – Cellulose nanofibrils composite filler on paper properties/ H. Ming, U.C. Byoung, M. W. Jong //Kangwon National University. – 2015, -pp.136.

101. Efficiency of Chitosan and their Combination with Bentonite as Retention Aids in Papermaking. Bioresources/ R. Miranda, R. Nicu, E. Bobu, A. Blanco. –DOI: 10.15376/biores.11.4.10448-10468. -2016. -v. 11, -pp. 10448-10468.

102. Патент № 2160288 С2 Российская Федерация, МПК А47G 19/00, В05В 11/00, В05С 5/02. Составы, изделия и методы с применением вспененной структурной матрицы с крахмальным связующим : № 97108232/04 : заявл. 12.09.1995 : опубл. 10.12.2000 / П. Ю. Андерсен, С. К. Ходсон ; заявитель Э. ХАШОГГИ ИНДАСТРИЗ. – EDN ASLQAQ.

103. Патент № 2427678 С1 Российская Федерация, МПК D21Н 27/18, D21Н 27/26, D21Н 27/30. Сжимаемая Декоративная импрегнированная бумага, пригодная для печатания способом струйной печати : № 2010129852/12 : заявл. 17.12.2008 : опубл. 27.08.2011 / Р. Ван Дер Цван, Ш. Штрук ; заявитель ТЕХНОЦЕЛЛЬ ДЕКОР ГМБХ УНД КО. КГ. – EDN ZGBXOH.

104. Драпеза, А. А. Ресурсо- и энергосберегающая технология получения бумаги для печати / А. А. Драпеза, Н. В. Черная, Т. В. Попеня // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011. – № 4(142). – С. 143-147. – EDN SMHQBZ.

105. Обзор СМИ от 18 марта 2024 года // РАО Бумпром. [официальный сайт].— URL: <https://bumprom.ru/news/obzor-smi/obzor-smi-ot-18-marta-2024-goda/> (дата обращения: 18.09.2024).

106. Махотина, Л.Г. Технология целлюлозных композиционных материалов. Современные тенденции в технологии мелованных видов бумаги и картона: учебное пособие / Л. Г. Махотина. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 76 с.

107. Мелованная бумага // Леспром: [официальный сайт].— URL: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=1113> (дата обращения: 10.03.2024).

108. Современные технологии производства мелованных бумаг: журнал// КомпьюАрт. — URL: <https://compuart.ru/article/25263> (дата публикации: 05.2016)
109. Князева, Ю. А. Создание мелованного крафт-лайнера на основе небеленых волокнистых полуфабрикатов / Ю. А. Князева, Л. Г. Махотина // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : Материалы Второй международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 24–26 мая 2017 года. Том 3. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, 2017. – С. 211-213.
110. Comparison of GCC and PCC as Coating Material in Paper Production/ A.Tutus, M. Çiçekler, U. Killı, M. Kaplan.// International technological sciences and design symposium. -2018. -pp 1822-1829
111. Патент ЕАПО №201700517. Российская Федерация, МПК C12N 1/20 (2006.01). Штамм *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* calu -1629, синтезирующий наноцеллюлозу: № 2016150756: заявл. 22.12.2016: опубл. 23.11.2017 / Ткаченко А.А., Райко М.П., Мигунова А.В., Бюл. – 13с.
112. Патент №2141530. Российская Федерация. Состав питательной среды культивирования *AcetobacterXylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты): № 98108987: заявл. 05.05.1998; опубл.20.11.1999/ Ткаченко А.А., Хрипунов А.К. - 2с.
113. Карбоксиметилцеллюлоза // ХимПэк. [официальный сайт].— URL: <https://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/nakarboksimetiltsellyuloza.html> (дата обращения: 17.03.2024).
114. homacryl 910B // homa. [официальный сайт].— URL: [https://homa.ru/catalog/dispersion/dispersion\\_for\\_bumaga/melovanie/homacryl-910b/](https://homa.ru/catalog/dispersion/dispersion_for_bumaga/melovanie/homacryl-910b/) (дата обращения: 17.03.2024).
115. Диспергатор Кратадисп А 45 // Крата. [официальный сайт].— URL: <https://krata.ru/catalog/dispergatory/kratadisp-a-45-dlya-moyushchikh-sredstv/> (дата обращения: 17.03.2024).

116. Анализатор волокна Morfi Compact. [официальный сайт].— . URL: [www.pta-spb/лабораторное-оборудование-для-цбп/анализатор-волокна-morfi-compact](http://www.pta-spb/лабораторное-оборудование-для-цбп/анализатор-волокна-morfi-compact) (дата обращения: 20.03.2024).
117. Махотина, Л.Г. Технология целлюлозных композиционных материалов: учебно-методическое пособие / Л. Г. Махотина, А. Г. Кузнецов, Д. Ю. Уварова. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 55 с.
118. Патент № 2157867 С2 Российская Федерация, МПК D21F 1/00, B27N 3/04, D21F 1/02. способ формования полотна из аэровзвеси волокнистого материала : № 98121054/12 : заявл. 16.11.1998 : опубл. 20.10.2000 / В. М. Дробосюк ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Технобум".
119. Lab Formation Sensor 2D FSensor. Available at: <http://www.techpap.com/labformation-sensor,lab-device,6.html> (accessed 17.03.2024)
120. Патент № 2801887 С1 Российская Федерация, МПК D21H 17/67, D21H 17/69. Способ получения бумаги : № 2022118901 : заявл. 11.07.2022 : опубл. 17.08.2023 / Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина, А. К. Хрипунов, А. В. Мигунова ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна"
121. Малютина, Д. И. Многофункциональная нанодобавка для получения бумаги / Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : Материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В.И. Комарова, Архангельск, 14–16 сентября 2023 года / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова». – RUS: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2023. – С. 133-137.
122. Малютина, Д. И. Модификация минерального наполнителя нановолоконной целлюлозой / Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова. – DOI 10.21266/2079-

4304.2023.246.407-415 // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2023. – № 246. – С. 407-415.

123. Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективы применения : монография / А. В. Вураско, А. В. Артемов, М. А. Агеев [и др.]. – Екатеринбург : Уральский государственный лесотехнический университет, 2024. – 195 с. – ISBN 978-5-94984-910-1.

124. Кулак, М.И. Технология полиграфического производства: монография / М.И. Кулак, С.А. Ничипорович, Н.Э. Трусевич. – Минск: Белорусская наука, 2011. – 371 с.

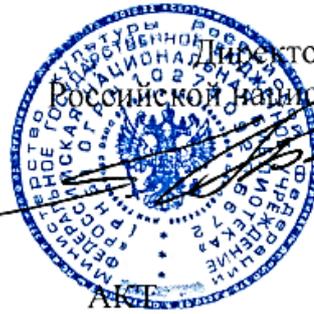
125. Картон // Компания "КАМА". [официальный сайт].— URL: <https://cbk-kama.com/rus/karton/melovannyu-upakovochnyu-karton-gcl/> (дата обращения: 27.04.24).

126. Патент № 2780610 С1 Российская Федерация, МПК D21H 25/18. Способ реставрации документов аэродинамическим формованием : № 2021130502 : заявл. 19.10.2021 : опубл. 28.09.2022 / Г. К. Малиновская, Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна".

127. Использование бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге / Г. К. Малиновская, Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина, Е. М. Лоцманова. – DOI 10.21266/2079-4304.2023.242.268-279 // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2023. – № 242. – С. 268-279.

## Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ



Директор по особо ценным фондам  
Российской национальной библиотеки, к.и.н.  
Д.О. Цыпкин

об использовании бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим формованием

Технология аэродинамического формования бумаги (АДФ) используется при реставрации ветхих листов книг и документов с водонестойкими материалами записи информации, а также документов на мелованной бумаге [Дробосюк В.М. 2011; Добрусина С.А. и др. 1996; Малиновская Г.К. и др. 2018; Малиновская Г.К. и др. 2019; Svetlana A. Dobrusina и др. 2019; Дробосюк В.М. и др. 2007; Добрусина С.А. и др. 2019]. Восполнение недостающих частей документа осуществляется на специально разработанном лабораторном оборудовании напылением целлюлозных волокон на утраченные части листа [Дробосюк В.М. 2011; Малиновская Г.К. и др. 2019; Svetlana A. Dobrusina et al. 2019; Добрусина С.А. и др. 2019]. Технологические операции увлажнения отреставрированного листа с введением связующих компонентов [Малиновская Г.К. и др. 2018; Малиновская Г.К. и др. 2019; Malinovskaya G.K. et al. 2019], прессования листа и сушки позволяют получать достаточно прочный соединительный шов между листом и восполняющей частью листа.

Однако, появление новых перспективных природных и синтетических полимеров для реставрации памятников на бумажной основе способствует продолжению исследований в данном направлении. Совместно с Федеральным центром консервации библиотечных фондов проведены исследования по применению бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

При реставрации утраченных частей документов аэродинамическим способом края реставрируемого листа разрыхляли по контуру утраты для увеличения связываемой поверхности между документом и восполняющей частью. На разрыхленную линию утраты наносили суспензию бактериальной целлюлозы концентрацией 1,0 %, что соответствовало  $4 \cdot 10^{-2}$  г БЦ /см<sup>2</sup> площади разрыхленного края. Лист помещали в установку аэродинамического формования бумаги и осаждали аэросуспензию волокон, заполняя утраченные части листа волокнистым слоем. Массу напыляемых волокон рассчитывали предварительно, исходя из массы метра квадратного и площади утраты реставрируемого листа [Лоцманова Е. М. 2016]. Волокна напылялись на утраченную часть листа, часть волокон ложилась на

## Продолжение приложения 1

увлажненный связующим край утраты с формированием соединительного шва, не создавая утолщения при образовании шва.

Проведено сравнение прочности шва при обработке документа по контуру утраты водными растворами натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала при концентрации растворов 1,0 % масс. согласно работам [Малиновская Г.К. и др. 2018; Malinovskaya G.K. et al. 2018], и при использовании суспензии бактериальной целлюлозы. Для искусственного тепло-влажного старения листов после восстановления утрат использовали камеру «ТАВА1», согласно ISO 56-30:1986.

На основе проведенных экспериментальных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Показана эффективность применения суспензии бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом;
2. При нанесении суспензии БЦ по краю утраты листа документа в количестве  $4 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup> прочность сформованного шва между листом документа и восполняющей частью в 2 раза выше, чем при применении раствора крахмала и в 1,6 раза выше, чем при применении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы;
3. После трех суток искусственного тепло-влажного старения прочность шва стабилизируется и остается выше, чем при применении для обработки края утрат натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала до искусственного старения, что позволяет прогнозировать хорошую сохранность отреставрированных документов.

Руководитель Федерального центра

консервации библиотечных фондов РНБ, к.и.н.



Е.А. Ляховицкий

Ведущий научный сотрудник Федерального центра

консервации библиотечных фондов РНБ



Е.М. Лоцманова

Аспирант



Малютина Д.И.