

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

АНТОНОВА ВЕРОНИКА СЕРГЕЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПУШЕННОГО МАТЕРИАЛА С
УЛУЧШЕННЫМ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕМ**

1.4.4. «Физическая химия»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Осовская Ираида Ивановна

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Общая характеристика целлюлозы.....	11
1.2 Надмолекулярная структура целлюлозы	14
1.3 Капиллярно-пористая структура целлюлозы	22
1.4 Гидрофильность целлюлозы	26
1.5 Влияние различных факторов на термодинамические свойства целлюлозы.....	37
1.5.1 Особенности целлюлозы при воздействиях различного рода.....	37
1.5.2 Структура целлюлозы и ее взаимодействие с водой при получении волокнистых материалов.....	43
1.6 Кислотный и ферментативный гидролиз целлюлозы.....	46
1.6.1 Кислотный гидролиз целлюлозы.....	46
1.6.2 Ферментативный гидролиз целлюлозы	49
1.7 Санитарно-гигиенические изделия из целлюлозы	57
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	67
2.1 Выбор объектов исследования.....	67
2.2 Гидротермические воздействия	67
2.3 Низкотемпературная обработка	67
2.4 Частичный кислотный гидролиз.....	68
2.5 Ферментативный гидролиз.....	68
2.6 Аэродинамический способ формования.....	68
2.7 Методы определения физико-химических и физико-механических свойств целлюлозы.....	69
2.7.1 Определение влажности целлюлозы	69
2.7.2 Изопиестический метод определения десорбции паров воды целлюлозой	69
2.7.3 Калориметрический метод определения интегральной теплоты взаимодействия целлюлозы с водой.....	69

2.7.4	Определение средней степени полимеризации целлюлозы (СП _{ЖВНК})	70
2.7.5	Рентгенографический анализ целлюлозы.....	71
2.7.6	Расчет термодинамических функций сорбции воды целлюлозой.....	72
2.7.7	Определение растворимости целлюлозы в 10% и 17.5% растворах гидроксида натрия.....	72
2.7.8	Метод определения плотности целлюлозы	73
2.7.9	ИК-спектры.....	73
2.7.10	Фракционирование целлюлозных волокон.....	73
2.7.11	Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота.....	73
2.7.12	Метод определения впитывающей способности распушенной целлюлозы при полном погружении.....	74
2.7.13	Метод определения капиллярной впитываемости распушенной целлюлозы (метод Клемма).....	74
2.7.14	Определение рН водной вытяжки распушенной целлюлозы	74
2.7.15	Определение сопротивления бумаги разрыву на вертикальной разрывной машине.....	74
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	76
3.1	Влияние термо-, влагообработки на восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы.....	76
3.2	Низкотемпературная обработка целлюлозы	84
3.3	Кислотный гидролиз целлюлозы	90
3.4	Ферментативная обработка	98
3.5	Распуск целлюлозы на волокна аэродинамическим и традиционным (мокрым) способами формования	100
	ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ	106
	ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ.....	108
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками относятся к приоритетному направлению развития науки или техники. В связи с этим актуальным является разработка оптимальных условий подготовки целлюлозы для получения распушенной целлюлозы с улучшенным влагопоглощением (fluff-целлюлозы).

В настоящее время распушенную целлюлозу (fluff-целлюлозу), используемую в качестве сырья для получения санитарно-гигиенических изделий (СГИ), закупают за рубежом, в основном в США, где ее обычно получают из полностью отбеленной сульфатной целлюлозы из древесины южной сосны. С целью импортозамещения необходимо найти альтернативный способ получения распушенной целлюлозы со свойствами, близкими к импортным аналогам.

При использовании производственной целлюлозы возникают проблемы восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы различными способами модификации. В работе использовали последовательно структурную (гидротермические воздействия и низкотемпературная обработка) и химическую (кислотный и ферментативный гидролиз) модификации. Однако определение конкретного механизма и оптимальных условий модификации является сложной задачей и требует детального исследования. Подобная информация в литературе освещается слабо или вообще отсутствует. Поэтому необходимы более глубокие исследования меж- и внутримолекулярных взаимодействий, морфологии и физических свойств целлюлозы. Изучение термодинамических закономерностей процесса подготовки целлюлозы, его регулирования, создание физико-химических основ модификации обуславливает актуальность данной работы.

Актуальность работы также подтверждена поддержкой ее отдельных этапов персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов в 2018 г. «Влияние гидротермических воздействий на

восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы», в 2019 г. «Разработка способа активации поверхности неразмолотых целлюлозных волокон».

Степень разработанности темы исследования. В литературе практически отсутствуют исследования, посвященные восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы. В диссертации разработан способ такого воздействия – обработка целлюлозы насыщенным паром высоких параметров состояния. Выявление особенностей структуры и свойств целлюлозы при термо-, влагообработке целлюлозного материала открывает перспективу использования производственной целлюлозы в технологических процессах получения продуктов ее переработки. В основе понимания происходящих явлений при гидротермическом воздействии лежат экспериментальные данные, полученные методами калориметрии, сорбции, вискозиметрии и определения разрывной длины образцов целлюлозы и моноволокна. Влагопоглощение воды в разном фазовом состоянии определяется особенностями структуры целлюлозы, состоянием поверхности волокна, релаксационными свойствами.

Одним из способов развития капиллярно-пористой структуры целлюлозы является низкотемпературная обработка (НТО) влажных целлюлозных волокон. Характер изменений физической структуры целлюлозы подвергнутой низкотемпературной обработке изучался в работах Кленковой Н.И., Фляте Д.М., Грунина Ю.Б. и Рейзиньша Р.Э. Неудачные попытки исследователей улучшить гидрофильность целлюлозы посредством низкотемпературной обработки влажных целлюлозных волокон обусловлены тем, что фактор времени на данный процесс не учитывался. Исследования проводились при постоянном времени (которое не указывалось), поэтому весь комплекс структурных, физико-химических и физико-механических свойств, изменяющихся во времени, оставался неизученным, поскольку все стадии льдообразования: зарождение центров кристаллизации, образование и рост кристаллов протекают во времени: от нескольких секунд до 25-30 суток в зависимости от температуры замораживания.

Энзиматические методы широко применяются в химии углеводов для

изучения структуры природных и модифицированных полисахаридов. Они используются для направленного синтеза полисахаридных фрагментов. Основная цель большинства исследований в этой области (Шубаков А.А., Новожилов Е.В., Томас М., Рабинович М.Л., Клесов А.А., Сеницын А.П.) заключается в проведении глубокого гидролиза целлюлозы до глюкозы и целлобиозы. Эффективность ферментативного гидролиза зависит как от структурных особенностей целлюлозы, так и от способа воздействия фермента. Несмотря на обширные исследования, проводимые в последние десятилетия, механизм гидролиза целлюлозы остается не до конца понятным. Изучение структуры ферментов, их молекулярных свойств и ультраструктуры целлюлозы позволяет углубить наше понимание процесса гидролиза. Однако, из-за сложности целлюлозного субстрата и целлюлазной системы, механизм воздействия фермента на целлюлозу остается сложной задачей для исследователей. Для эффективного применения ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) более целесообразным является использование ограниченной поверхностной модификации волокон технической целлюлозы с учетом применения специфически подобранных селективно действующих целлюлаз. Это может обеспечить необходимый баланс между улучшением свойств целлюлозы и сохранением её структуры и функциональности. Попытки использовать ферменты в ЦБП предпринимались достаточно давно. Существует патент США, где для повышения гидратации волокон при размоле было предложено использовать ферменты группы гемицеллюлаз. Однако набирать темп в развитии – это направление начало лишь 20-25 лет назад. Для поверхностной модификации характерны мягкие условия воздействия, очень маленькие расходы ферментных препаратов, отсутствие образования побочных продуктов, рН и температурный оптимумы действия, и их стабильность при конкретных условиях применения.

Цель и задачи исследования. Целью работы являлась модификация древесной целлюлозы, основанная на результатах термодинамических исследований, с целью получения распушенного материала с улучшенным

влагопоглощением (fluff-целлюлозы). Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. С использованием термодинамического подхода обосновать оптимальные условия для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы при воздействии насыщенного пара с высокими параметрами.

2. Рассчитать термодинамические функции и проанализировать их изменение в процессе низкотемпературной обработки древесного волокна.

3. Разработать оптимальные условия воздействия кислотного гидролиза на древесную целлюлозу для снижения температуры стеклования с целью увеличения содержания активных центров, повышающих впитывающую способность.

4. Обосновать условия обработки ферментативным гидролизом целлюлозы для сохранения ее степени полимеризации с целью получения распушенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением.

Научная новизна. Впервые с использованием термодинамического подхода разработаны оптимальные условия для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы при воздействии насыщенного пара с высокими параметрами состояния. Установлена зависимость теплоты смачивания от времени гидротермических воздействий. Определены термодинамические параметры гидратации целлюлозы, подвергнутой шоковой заморозке. Выявлено увеличение сорбции капиллярной влаги и повышение удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна при замораживании влажных целлюлозных волокон. Определены и обоснованы оптимальные условия воздействия частичного кислотного гидролиза на древесную целлюлозу для снижения температуры стеклования. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием доказано увеличение содержания карбонильных групп в гидролизованной целлюлозе. Впервые показана эффективность последовательного воздействия химического и биохимического методов обработки целлюлозы. На основании расчета

термодинамических функций обосновано получение распушенного материала с улучшенным влагопоглощением.

Теоретическая и практическая значимость. Обоснованы теоретические аспекты получения, а также прогнозирования и установления физико-химических параметров полученной распушенной целлюлозы. Практическая значимость диссертации заключается в получении распушенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением (fluff-целлюлозы), который может быть использован в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе проведен анализ научной литературы по научной проблеме получения распушенной целлюлозы, разработан способ модификации целлюлозы и применен комплекс современных физическо-химических методов исследования. Основные испытания образцов целлюлозы проводились в соответствии со стандартными методиками. Сорбционные и гидрофильные свойства целлюлозы определяли с использованием калориметра типа Кальве С80 (Setaram) и изопиестическим методом. Среднюю степень полимеризации определяли методом вискозиметрии на вискозиметре Оствальда (\varnothing 0.73). Степень кристалличности целлюлозы определяли на дифрактометре «ДРОН-2». Микрофотографии образцов получали на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e. ИК-спектры образцов снимались на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием “Vertex”-70 фирмы «Bruker». Фракционирование целлюлозных волокон определяли на аппарате «PЕНТАКТА L100». Разрывную длину образцов целлюлозы определяли на вертикальной разрывной машине Hounsfield. Роспуск целлюлозы на волокна проводили на лабораторной установке аэродинамического формования и лабораторном размалывающем аппарате ЛРК-1.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальные условия для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы при воздействии насыщенным паром высоких параметров состояния. Для целлюлозы, подвергнутой термо-,

влажгообработке, определено содержание ОН-групп, доступных к взаимодействию с водой.

2. Расчет и обоснование термодинамических функций низкотемпературной обработки древесного волокна. Оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон для развития капиллярно-пористой структуры.

3. Оптимальные условия воздействия частичного кислотного гидролиза на древесную целлюлозу для снижения ее температуры стеклования с целью увеличения содержания активных центров, повышающих впитывающую способность.

4. Обоснование условий обработки ферментативным гидролизом целлюлозы для сохранения степени полимеризации с целью получения распушенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением. Факторы, влияющие на сокращение времени разделения на волокна и на сохранение длины волокон при роспуске в воздушном потоке (аэродинамическим) и традиционным (мокрым) способом формования.

Степень достоверности результатов исследований подтверждается последовательностью постановки исследовательских задач, использованием современных химических, физических, оптических методов исследования, согласованностью результатов, полученных различными методами, а также с данными, имеющимися в литературе.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует 2, 3 и 12 пунктам паспорта научной специальности 1.4.4. «Физическая химия»:

2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлялись и докладывались на всероссийских и международных конференциях: Международная научная студенческая конференция МНСК: Физические методы в естественных науках, Новосибирск, 2017, 2018, «Инновации молодежной науки», СПб, 2017, Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии», Тверь, 2019, 2020, Международная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов в области ЦБП, посвященной памяти В.А. Чуйко, СПб, 2018, «Дни науки-2019», СПб, 2019, PAPER-FOR. «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения», СПб, 2020, XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, СПб, 2019, Четырнадцатая всероссийская научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь, 2024, «Modern problems of polymer science», СПб, 2017, «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения». В рамках международной выставки-форума «PulpForExpo2022», СПб, 2022, «Леса России: политика, промышленность, наука, образование», СПб, 2022, «Физикохимия растительных полимеров», Архангельск, 2023, «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», Архангельск, 2023, Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей «StudNet», Москва, 2020.

Публикации. По результатам исследований опубликовано печатных работ 25, в том числе 7 статей в журналах, входящих в перечень, утвержденный ВАК Российской Федерации и включенных в международные базы данных Scopus/Web of Science.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии во всех этапах работы от постановки конкретных задач, планирования и выполнения экспериментов до анализа полученных экспериментальных данных, их интерпретации и обобщения, а также в подготовке докладов и публикаций.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика целлюлозы

Целлюлоза является и будет являться одним из важнейших исходных материалов в текстильной промышленности, производстве искусственных волокон и пленок и сохраняет почти монопольное применение при получении бумаги.

Породы древесины и условия ее произрастания влияют на содержание целлюлозы в древесине [1]. В древесине наиболее значимых для промышленности российских хвойных пород, таких как сосна, ель, пихта и лиственница, содержание целлюлозы составляет от 46 до 54%, в то время как в лиственных породах, например, в березе и осине, этот показатель колеблется от 41 до 45% [2, 3]. Содержание гемицеллюлоз в лиственных породах примерно в 1.5 раза больше, чем в хвойных. В хвойных породах, гексозанов больше, чем пентозанов, поэтому хвойные породы относятся к гексозансодержащему сырью. Лигнина в хвойных породах содержится больше, чем в лиственных (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Химический состав древесины

Порода	Целлюлоза	Лигнин	Гексозаны	Пентозаны	Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые эфиром (жиры, воски, смолы)
Ель	42.5	28.1	12.3	10.3	1.9	2.5
Сосна	50.6	27.5	11.8	10.4	2.3	3.4
Пихта	52.1	29.9	11.0	6.3	3.0	2.1
Лиственница	36.2	28.6	13.5	11.6	20.0	1.4
Осина	43.6	20.1	2.0	26.0	2.3	1.6
Береза	41.0	21.0	3.0	28.0	2.2	1.8
Дуб	37.1	22.0	2.7	22.6	7.0	0.8

Химический состав одной и той же породы не является строго постоянным, а зависит от нескольких факторов, таких как: географический район обитания, возраст, содержания химических компонентов по высоте ствола и в вегетативной части.

Целлюлоза представляет собой линейный, стереорегулярный, аморфно-кристаллический полисахарид [4, 5]. Элементарным звеном полимерной цепи

целлюлозы является глюкоза. Однако основным стереоповторяющимся элементом в молекулярной цепи целлюлозы является целлобиоза, представляющая собой два ангидро-D-глюкозидных звена, повернутых друг относительно друга почти на 180° вокруг продольной оси молекулы и соединенных 1,4- β -D-гликозидной связью (рисунок 1.1) [6]. Этот тип связи придаёт целлюлозе её уникальные физико-химические свойства, такие как прочность и устойчивость к разложению. Изучение структуры целлюлозы и её связей началось в начале XX века, благодаря работам таких учёных, как Фенгель. Методы, использованные для определения молекулярной структуры целлюлозы, включают метилирование и другие химические методы анализа, что позволило понять её состав и характер связей на молекулярном уровне [1].

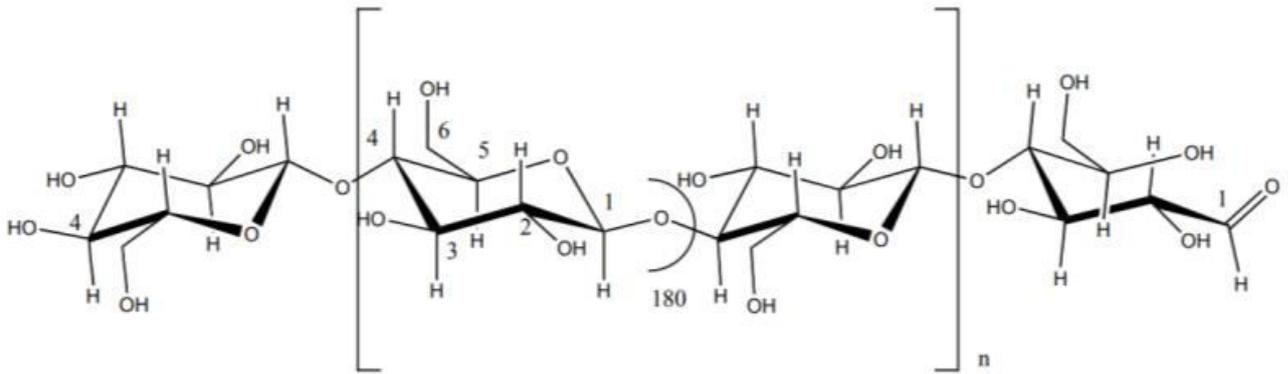


Рисунок 1.1 – Строение целлюлозы [6]

Природная целлюлоза древесины имеет среднюю степень полимеризации (СП) в пределах 6000-14000. Максимальная СП для хлопковой целлюлозы может достигать 30000 [1, 7], что свидетельствует о высокой молекулярной массе и, соответственно, о крепости волокон. При выделении степень полимеризации технической целлюлозы снижается до 2000-1000 и менее. Значение СП влияет на физико-химические и физико-механические свойства целлюлозы [8].

Концевые звенья целлюлозы, имеющие разные функциональные группы, играют важную роль в химической активности молекулы. Наличие редуцирующего концевого звена с гликозидным (полуацетальным) гидроксильной группой у C1 и нередуцирующего концевого звена со спиртовым гидроксильной группой у C4 открывает возможности для различных химических модификаций, таких как этерификация и

метилирование, которые могут быть использованы для улучшения физико-химических свойств целлюлозы и придания ей новых функций (рисунок 1.2). Присутствие других функциональных групп (кетонных, карбоксильных, метоксильных) может влиять на поведение целлюлозы в различных технологиях и приложениях. Дискуссионный вопрос о наличии других типов связей в основной цепи целлюлозы также подчеркивает сложность и многогранность её структуры, что делает целлюлозу интересным объектом для изучения и применения [8, 9].

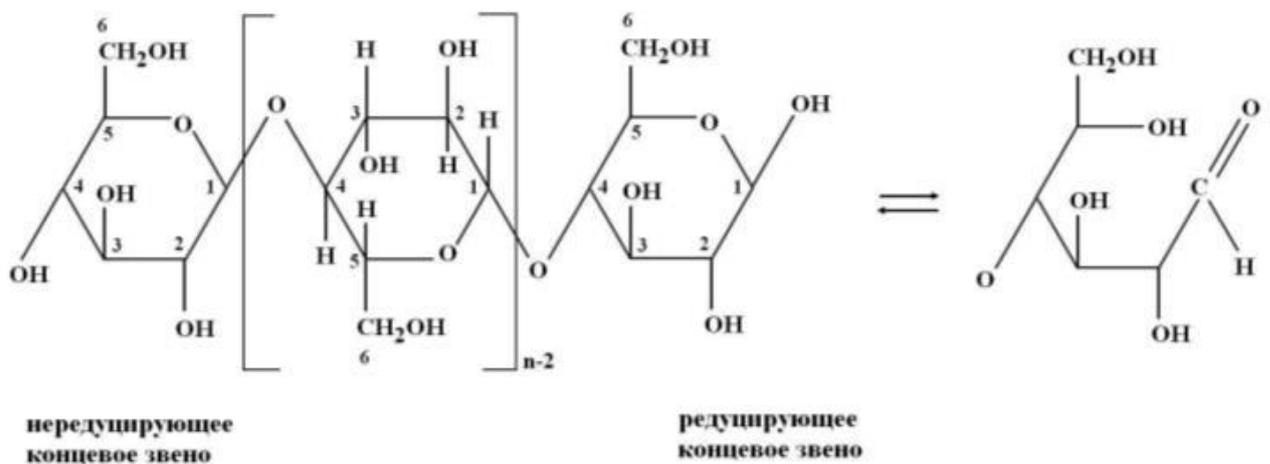


Рисунок 1.2 – Структурная формула целлюлозы [8]

С точки зрения функционального состава, целлюлоза представляет собой многоатомный спирт, состоящий из элементарных звеньев, каждое из которых содержит три свободные спиртовые гидроксильные группы, которые различаются по реакционной способности – две из них являются вторичными (-СНОН-) и расположены у 2-го и 3-го углеродных атомов, а одна первичная (-СН₂ОН-) находится у 6-го углеродного атома [5, 10]. Строение этого полимера создает возможности для формирования большого числа межмолекулярных водородных связей.

Вывод по разделу

Полимерная структура целлюлозы, наличие концевых и функциональных групп, а также степень полимеризации непосредственно определяют её физико-химические и механические свойства, что имеет большое значение в различных отраслях, включая текстильную, бумажную и пищевую промышленности.

Целлюлозные материалы обладают механическими, физическими, физико-химическими и химическими свойствами, для прогнозирования которых требуется нахождение их взаимосвязи со структурой полимера. Поскольку основными элементами надмолекулярной структуры (НМС) целлюлозы являются элементарные нанофибриллы и микрофибриллы, изучению деталей их структурной организации уделялось и уделяется пристальное внимание.

Изучение структуры целлюлозы и ее взаимосвязи со свойствами материала играет важную роль в развитии современных технологий. Понимание этих процессов позволяет создавать новые материалы с улучшенными характеристиками и расширять область их применения.

1.2 Надмолекулярная структура целлюлозы

Межмолекулярное взаимодействие, такое как водородные связи и слабые силы Ван-дер-Ваальса, играют важную роль в структуре целлюлозы. Эти взаимодействия способствуют распрямлению цепей целлюлозы и их упорядочению [11, 12], что в свою очередь влияет на прочность волокон, их растворимость и химическую реакционную способность.

Исследования структуры клеточных стенок древесных и целлюлозных волокон с использованием физических методов, таких как электронная микроскопия и рентгенография, позволили выявить интересные факты о нанофибриллах и микрофибриллах, составляющих основу полимера целлюлозы. Звенья макромолекул целлюлозы соединяются водородными связями гидроксильных групп, образуя первичные элементы надмолекулярной структуры полимера – элементарные нанофибриллы (рисунок 1.3). Эти нанофибриллы имеют поперечные размеры от 3 до 10 нм и могут содержать от 600 до 1500 молекул целлюлозы [13-15]. Благодаря высокой удельной поверхности, первичные нанофибриллы склонны к агрегации, образуя микрофибриллы с поперечным сечением от 4 до 10-20 нм [16, 17]. Наличие в структуре микрофибрилл придает целлюлозе фибриллярность. Различное расположение микрофибрилл создает слоистое строение клеточной стенки. Иногда в световой микроскоп можно увидеть

более крупные структурные образования. Это макрофибриллы или просто фибриллы, поперечные размеры которых достигают 400 нм и более [18]. Элементарные нанофибриллы и их пучки содержат как кристаллические, так и аморфные области, что обеспечивает разнообразие структуры целлюлозы. Кристаллические участки микрофибрилл характеризуются трехмерным дальним порядком в расположении молекулярных цепей, что обеспечивает прочность целлюлозы. По З.А. Роговину [19], кристаллиты – это отдельные участки цепей, в которых расстояния между цепями минимальны, и которые вследствие этого обладают высшей кристаллографической ориентацией и максимальной энергией связи. В то время как аморфные участки лишь обладают общей продольной направленностью цепей и могут легко взаимодействовать с другими веществами. Поверхность раздела между кристаллическими и аморфными участками целлюлозы постепенно переходит от одного к другому, без четкой закономерности [8, 11, 20, 21]. Это чередование участков создает уникальную структуру целлюлозы, которая может быть изучена различными методами, включая рентгенографию, кинетику гидролиза, сорбцию и измерение плотности [9, 22].

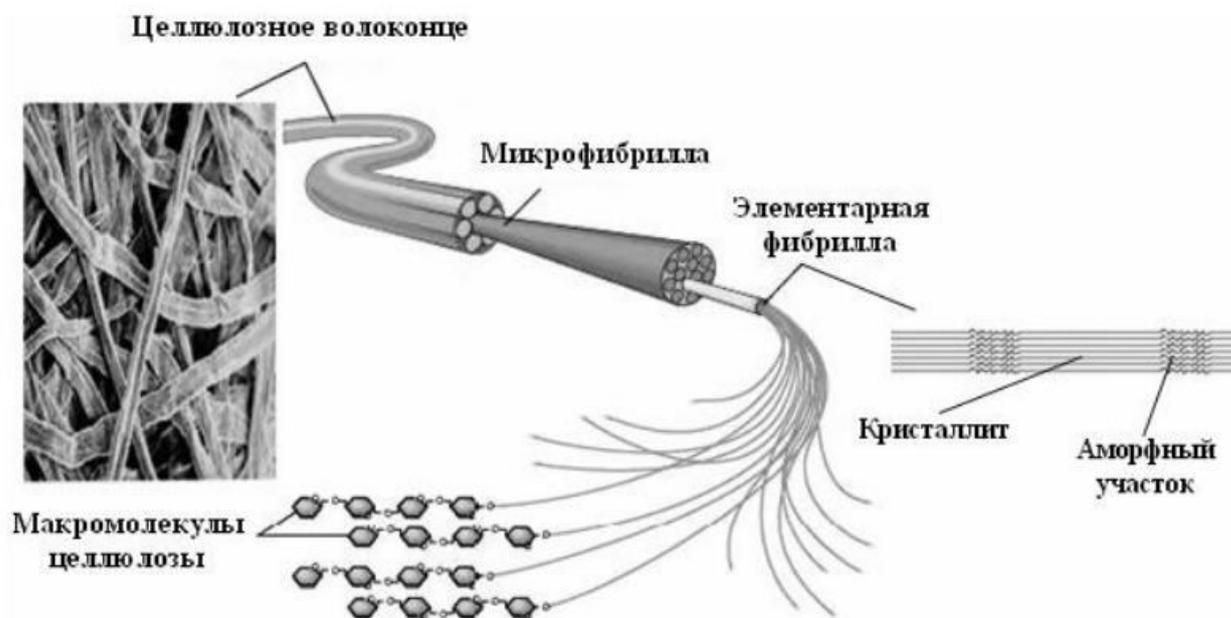


Рисунок 1.3 – Надмолекулярная структура целлюлозы

Идея о кристалличности целлюлозы впервые была высказана в 1858 году в работе von Nageli [5, 7]. Он предположил, что целлюлоза является кристаллическим

веществом, а основными структурными элементами целлюлозы являются кристаллиты коллоидных размеров (рисунок 1.4). Позже в 1913 г. Nishikawa и Ono [23] обратили внимание на отчетливые дифракционные кольца в рентгенограммах целлюлозы. В 1930 г. Bragg [24] писал о наличии в надмолекулярной структуре целлюлозы кристаллов, так называемых кристаллитов, которые не видны в микроскоп, но выявляются в рентгенограммах. Позже в 1937 г. после длительных дискуссий утвердилась модель структуры целлюлозы на основе порошковой рентгенографии в работах Meyer-Misch [25, 26] (рисунок 1.5). Анализ параметров модели Meyer-Misch, использованной для интерпретации данных для различных по происхождению природных целлюлоз, был проведен в работе Wellard [27]. Впоследствии эта модель была отвергнута вследствие того, что было положено неправильное представление о прямой конформации целлюлозного остатка, т.е. фактически не учитывалось существование межмолекулярных водородных связей, а также их влияние на параметры структуры в целом.

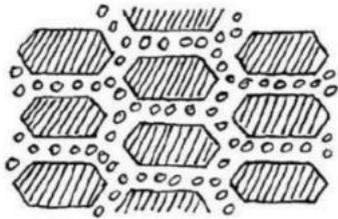


Рисунок 1.4 - Мицеллярная модель Nageli [26]

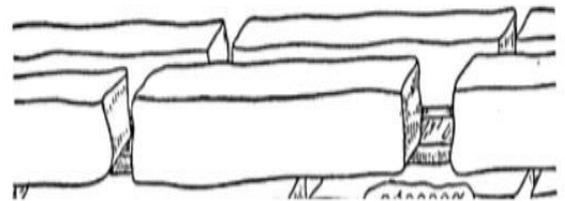


Рисунок 1.5 - Модель кристаллических мицелл Meyer-Misch [26]

Исходя из данных рентгеноструктурных измерений, в конце 60-х годов прошлого века большинство исследователей пришли к выводу, что микрофибриллы целлюлозы имеют аморфно-кристаллическую структуру. В рамках этой теории было предложено несколько моделей и схем организации микрофибрилл. Одной из наиболее известных является модель [28], которая описывает чередование кристаллических и аморфных участков вдоль цепочки микрофибриллы целлюлозы (рисунок 1.6). В ней кристаллические блоки размером в 25-30 нм периодически чередуются с областями из несвязанных между собой целлюлозных цепочек [28]. Однако большие поперечные размеры микрофибриллы не подтверждаются экспериментально, а аморфная область согласно данной модели представляет

собой изолированные молекулы [29]. Данная модель не выдерживает критики и с точки зрения других характеристик [30].

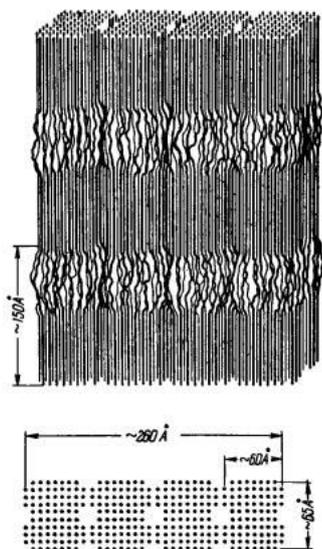


Рисунок 1.6 – Модель структуры микрофибриллы Hess (1957) [4]



Рисунок 1.7 – Схема тонкой структуры микрофибриллы по Manley [33]

Представленная схема R. Manley (рисунок 1.7), основанная на идее складчатой формы макромолекул и их надмолекулярных образований, вызвала определенный интерес [31-33]. Согласно этой гипотезе, структурные элементы целлюлозы образуют плоскую ленту, свернутую в геликоид.

Несмотря на привлекательность этих моделей, они не могут объяснить кинетику кислотного гидролиза целлюлозы, ее распад на кристаллиты и высокую плотность волокон (1.59 г/см^3). Кроме того, модели со складчатыми цепями не соответствуют механическим свойствам целлюлозных волокон [33].

Для более точного описания структуры целлюлозы были предложены модели фибрилл с выпрямленной конформацией цепей. Работа Fray-Wissling [34] предлагает идею о «вхождении» нескольких элементарных фибрилл в состав микрофибриллы, каждая из которых состоит из макромолекулярных цепей. Несмотря на критику этой модели, результаты, полученные с использованием методов электронной микроскопии, подтверждают наличие элементарных фибрилл [35, 36].

К кристаллическим воззрениям на структуру микрофибрилл целлюлозы

относятся модели, предложенные Hermans и Weidinger [37], R. Mühenthaler [38], Rowland и Roberts [39], Horn [40]. Модель R. Mühenthaler, в которой микрофибриллы целлюлозы являются полностью кристаллическими со статистическим распределением дефектов, представлена на рисунке 1.8. Согласно этим моделям, нанофибриллы представляют собой длинные и тонкие кристаллы. Несмотря на то, что эта концепция в определенной степени соответствует механическим свойствам природных целлюлозных волокон и их низкой доступности для целлюлитических ферментов, она не объясняет физико-химические и химические свойства целлюлозы, такие как процессы набухания и сорбции [41-43], разрушение волокон при гидролизе [44, 45], релаксационные переходы [46] и другие свойства, которые невозможно было бы реализовать без наличия аморфных областей.

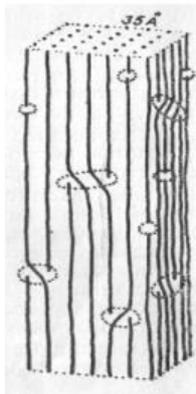


Рисунок 1.8 – Схема Mühenthaler [33]

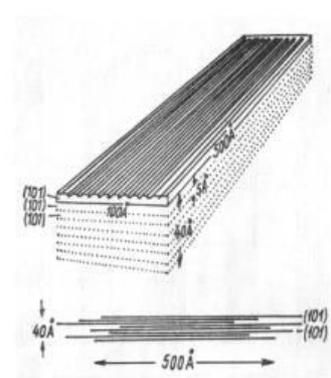


Рисунок 1.9 – Модель Tønnesen-Ellefsen (1960) [33]

Hermans и Weidinger, а также Rowland и Roberts поддерживают идею кристаллической структуры целлюлозы, основываясь на прямых доказательствах равновесного кристаллического состояния целлюлозы, на наличие фазовых переходов, сопровождающихся резким изменением термодинамических параметров, на успехи в получении монокристаллических препаратов целлюлозы и её эфиров [47]. В рамках этих представлений аморфные участки рассматриваются как дефекты в кристаллической решётке целлюлозы.

Houseman [48] и Tønnesen и Ellefsen [49] предложили две концепции структуры целлюлозы. Первая концепция, основанная на малоугловом

рентгеновском рассеянии, предполагает паракристаллическое строение целлюлозы, где она состоит из зон, напоминающих складчатый кристалл, разделенных аморфными промежутками. В схеме Tønnesen и Ellefsen микрофибриллы целлюлозы состоят из кристаллических блоков, где отсутствуют проходные цепи, и каждый блок образован свернутыми цепями со складчатой конформацией (рисунок 1.7). По мнению этих авторов, аморфные области образованы поверхностными цепями кристаллитов, а их доля зависит от степени дисперсии кристаллитов. В. Трипп [50] поддерживает аналогичное мнение.

Основываясь на иной трактовке рентгенографических и электронографических исследований, В.А. Каргин с сотрудниками выдвинули теорию аморфного строения целлюлозы [51]. По мнению сторонников данной теории, получаемые рентгенограммы целлюлозы являются следствием ориентации макромолекулярных цепей вдоль оси целлюлозного волокна, при этом не способных образовывать правильной кристаллической решетки. В.А. Каргин предположил, что целлюлозные фибриллы, образующиеся при биосинтезе или регенерации из раствора, остаются в аморфном состоянии, не способном кристаллизоваться. Однако последующие исследования не подтвердили это предположение. Было обнаружено, что под действием воды температура стеклования аморфной целлюлозы становится ниже комнатной температуры [46, 52-54], что способствует развитию сегментальной подвижности и кристаллизации целлюлозы, которая термодинамически нестабильна [55, 56].

Для объяснения механических свойств гидратцеллюлозных волокон с низкой кристаллическостью (30-40 %), I. Hearle предложил модель бахромчатых фибрилл [57], согласно которой фибрилла представляет собой длинный и тонкий кристалл с выпрямленными цепями, на поверхности которого присутствует «бахрома» - аморфная фаза, отвечающая за набухание и сорбционные свойства целлюлозы. Однако данная модель не объясняет резкое снижение прочности гидратцеллюлозных волокон при увлажнении [58]. Также она не может объяснить снижение степени полимеризации и распад филаментов на кристаллиты наноразмеров при гидролизе [33, 59].

Идея бахромчатых фибрилл была развита в работах С. Verlhac [60] и других исследователей для природной целлюлозы с тем отличием, что слой аморфной «бахромы» на поверхности длинной кристаллической фибриллы был сужен до тонкого мономолекулярного слоя. Это позволило получить более высокое значение степени кристалличности, характерное для препаратов природной целлюлозы, а также объяснить их пониженную реакционную способность. Фактически, в модели Verlhac аморфная фаза заменялась на мономолекулярный «аморфный» поверхностный слой. Однако критики отмечают, что поверхность кристаллитов упорядочена и не может считаться аморфной [7].

Изучение рентгенографических и электронографических данных в сочетании с результатами исследований ИК- и ЯМР-спектроскопии открыло новые перспективы для понимания структуры кристаллитов целлюлозы. В 1973 году исследователи Gardner и Blackwell [61], а также Sarko и Muggli [62] независимо друг от друга пришли к выводу, что молекулярные цепи целлюлозы расположены параллельно друг другу. Это положение способствует образованию максимального количества водородных связей (включая две внутримолекулярные и три межмолекулярные), обеспечивая минимальную энергию «упаковки» молекул.

Один из основных методов исследования надмолекулярной структуры целлюлозы - это электронная микроскопия. С ее помощью удалось обнаружить и визуализировать фибриллы и кристаллиты целлюлозы, оценить их размеры и предложить различные модели структурной организации. Сканирующая электронная микроскопия обычно используется для изучения структуры поверхности нанообъектов, в то время как просвечивающая электронная микроскопия применяется для изучения их размеров и формы. Электронная микроскопия позволяет получить высококачественные изображения структуры целлюлозы на молекулярном уровне. Благодаря этому методу исследования ученые смогли углубиться в изучение микроскопических деталей целлюлозы и раскрыть их особенности.

Вывод по разделу

В ходе анализа множества исследований были выявлены основные принципы

модели аморфно-кристаллических фибрилл с выпрямленными цепями [4, 28, 33, 63-66]. В отличие от кристаллических областей, «аморфные» участки фибрилл оказываются доступными для реагентов и полярных жидкостей. Эти области представляют собой слабые участки фибрилл, которые набухают и легко взаимодействуют с различными химическими веществами - они могут быть эфирированы, дейтерированы, окислены и разложены при различных условиях, таких как термолиз, гидролиз или алкоголиз [67]. Исследователи пришли к выводу, что различное происхождение целлюлозного материала и количество сорбированной воды в нем могут быть причиной всех наблюдаемых различий в результатах экспериментов. Это подчеркивает важность учета всех факторов при проведении исследований в данной области. Дальнейшие исследования позволят более глубоко понять природу аморфно-кристаллических фибрилл и их взаимодействие с окружающей средой.

Модель структурной организации фибрилл с выровненными цепями продолжает развиваться и улучшаться [64, 68]. Исследования продолжают уточнять детали этой модели, что позволяет нам получать более точное представление о структуре и функционировании фибрилл.

Для анализа реальной структуры целлюлозы и расчета ее термодинамических и физико-химических свойств, а также для изучения взаимосвязи между структурой и свойствами целлюлозы необходимо определить степень кристалличности. Степень кристалличности представляет собой долю кристаллической фазы в образце, включая паракристаллические слои кристаллитов [64, 67]. По данным рентгенографического анализа, степень кристалличности в целлюлозе, выделенной из природных источников, в среднем составляет 65-75%, в то время как доля аморфной части составляет 25-35%.

Модификация целлюлозы приводит к изменениям в ее надмолекулярной структуре. Для изучения этого процесса применяются физико-химические методы, включающие измерение предельной степени полимеризации целлюлозы после гетерогенного гидролиза или алкоголиза в стандартных условиях [4, 5, 59, 69-72]. Эти методы основаны на моделях нанофибрилл, предполагающих, что кристаллиты

являются прочными структурными элементами, в то время как аморфные области представляют собой слабые места, доступные для химических реакций. При гидролизе в мягких условиях происходит взаимодействие проходных цепей с аморфными участками целлюлозы, содержащими ОН-группы, находящиеся на поверхности кристаллитов. Это может привести к дополнительной рекристаллизации материала [67]. Подобные закономерности были отмечены и в других исследованиях [73-75].

1.3 Капиллярно-пористая структура целлюлозы

Сложная фибриллярная структура целлюлозных волокон неизбежно приводит к появлению чрезвычайно тонких межфибриллярных пространств различного диаметра [76]. Литературные данные указывают также на наличие в структуре целлюлозных волокон сети чрезвычайно тонких субмикроскопических капилляров [77]. Все это обуславливает наличие межфибриллярных и внутрифибриллярных пространств в целлюлозе: микро- и макрокапилляров, пустот, тупиковых пор, имеющих различную конфигурацию и размеры. Степень сохранения капиллярной структуры волокна во многом зависит от применяемых методов обработки. Целлюлозное волокно может иметь микро- и макропоры. Макропоры должны влиять на скорость диффузии реагентов; их присутствие в волокне поддерживает ход реакций. Однако их роль не может быть определяющей, поскольку они могут лишь слабо влиять на размер внутренней поверхности. Развитая внутренняя поверхность может возникнуть в волокне только при наличии многочисленных очень мелких капилляров и микропор, пронизывающих всю структуру волокна (радиусом менее 10 нм). Если внутренняя удельная поверхность превышает $10 \text{ м}^2/\text{г}$, это указывает на доминирование абсорбционных процессов. При этом адсорбционная система включает не только "постоянные" капилляры и полости, но и "непостоянные", которые возникают в результате сорбции воды в аморфных областях с большой внутренней поверхностью, достигающей около $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно классификации пористых тел [78], размеры пор, применимые к адсорбционным теориям, находятся в диапазоне от 0.5 до 2 нм. При меньших

размерах пор, по мнению Е.А. Колосовской [79], система рассматривается как однофазная, то есть как раствор. По мнению Н.И. Кленковой [80], доступность аморфных областей зависит от развитой сети постоянных и непостоянных капилляров и микропространств, что позволяет происходить взаимодействию по всей глубине волокна. Эксперименты с сорбцией азота подтвердили наличие значительной внутренней поверхности в целлюлозе. После набухания в воде поверхность увеличивается с 0.6 до 46.9 м²/г, а после обработки метиламином – до 120 м²/г. Таким образом, наличие большой внутренней поверхности в целлюлозе является неоспоримым фактом, однако это не исключает возможности протекания квазихимической реакции присоединения на начальном этапе сорбции.

В результате анализа пористости целлюлозных материалов, проведенного С.П. Папковым и Э.З. Файнбергом [41], выделяются следующие группы пор и капилляров:

- 1) внутрифибриллярные нерегулярности упаковки, размеры которых составляют менее 1.5 нм;
- 2) межфибриллярные поры, которые можно обнаружить с помощью методов сорбции и порозиметрии и имеют размеры от 1.5 до 10 нм, с максимумом примерно 3-4 нм.

Эти поры и капилляры играют важную роль во многих процессах, связанных с целлюлозными материалами. Например, внутрифибриллярные нерегулярности упаковки способствуют улучшению механических свойств материала, таких как прочность и упругость. Межфибриллярные поры, в свою очередь, могут быть использованы для управления процессами сорбции и диффузии в материале.

Авторы утверждают, что для абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.) пористость является незначительной, поскольку её внутренняя удельная поверхность, измеренная по сорбции инертных газов, составляет всего 1-2 м²/г [79]. Такие низкие значения удельной поверхности, вероятно, обусловлены тем, что часть внутренней поверхности недоступна для молекул сорбата, так как клеточная стенка а.с.ц. практически непроницаема для инертных газов и жидкостей. Это одна из причин относительно низкой реакционной способности целлюлозы. С целью повышения

этой способности, в частности в реакциях нитрования [81, 82], создают пористую структуру искусственно, используя набухание исходной целлюлозы в различных низкомолекулярных жидкостях с последующим инклюдированием и сушкой.

В работе о системе микропустот в целлюлозе сосны [83] Джеберге замечает: целлюлоза, являющаяся пористым материалом растительных клеток, может претерпевать различные изменения. Автор обнаружил преимущественно два типа микропор: круглые и удлиненные, представляющие собой промежутки между различными структурными единицами целлюлозы. В готовых волокнах некоторые микропоры все еще кажутся частично или полностью заполненными различными посторонними веществами, такими как гемицеллюлозы, лигнин и другими.

В ненабухшей целлюлозе микропоры существуют в виде тонких промежутков между пучками волокон и между соседними пластинками. Фибриллы бывает очень трудно отличить, если они упакованы настолько плотно, что между ними нет промежутков. Появление тончайших капилляров и образование внутренней поверхности могут быть обусловлены неоднородностью физической структуры целлюлозных волокон, фибриллярностью и чередованием, с одной стороны, упорядоченных участков (кристаллитов), в которых цепочки плотно упакованы и скреплены прочными межмолекулярными связями, а с другой стороны – неупорядоченных (аморфных и мезоморфных) областей.

Взаимосвязанная система «межмицеллярных» пространств исследовалась в работах Фрея-Вислинга [84], Кратки и Шоссбергера [85]. Используя различные методы пропитки и восстановления, этим авторам удалось ввести тяжелые металлы (коллоидное золото и серебро) или их соединения в систему субмикроскопических пространств внутри волокна. Исследование таких заполненных каналов с помощью поляризационного микроскопа и рентгенологическое определение их размеров выявило, что частицы Au и Ag имели размеры 8.5-12.5 нм, в вязких волокнах – мелких форм, в натуральных волокнах – 5 нм, в ацетатном шелке – субмикроскопическая пространственная система в волокне простирается в виде сложной сети каналов по всей структуре. Можно отметить, что исследования Фрея-Вислинга, Кратки и Шоссбергера проводились с волокнами в набухом состоянии

в водной среде; размер субмикроскопических капилляров в технических волокнах, обычно используемых в воздушно-сухом состоянии меньше; субмикроскопическая система в волокне будет выглядеть по-разному в зависимости от окружающей среды. Авторы полагают: насколько подвижна и легко изменчива структура целлюлозных волокон под влиянием различных химических и физических воздействий. Можно усилить и ослабить проникновение реагентов в волокно, т.е. вызвать изменение системы субмикроскопических пространств, доступных для реагентов. Аггебрандт и Самуэльсон [86] исследовали пористость клеточных стенок целлюлозных волокон и измеряли распределение пор по размерам методом гельпроникающей хроматографии. Измерения Кратки и Порода [87] с использованием полиэтиленгликоля в качестве полимера показали: наиболее распространенный диаметр пор в хлопковых волокнах составляет 0.5 нм. 75% общего объема пор (что соответствует 0.3 мл на 1 г сухого волокна) приходится на поры диаметром менее 2 нм. Делигнифицированные древесные волокна имеют диаметр пор в 2-4 раза больше [86].

Для исследования пористости целлюлозных волокон иногда используют метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, теорию которого разработал Порода [87]. Появилась возможность абсолютного измерения удельной поверхности и прямого определения пористости тел. Статтон [88] изучал целлюлозные волокна методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и согласился с точкой зрения Порода - основным источником диффузного рассеяния в сухих волокнах являются не кристаллиты, а микропоры или области с низкой электронной плотностью. Кривые распределения указывают на наличие в целлюлозных волокнах пустот разного размера. Некоторые исследователи изучают пористость целлюлозных волокон методом ртутной экструзии [89-91]. Автор отметил: для проталкивания ртути через мельчайшие поры размером менее 10 нм необходимо давление выше 700 атм. Под воздействием таких давлений структура целлюлозного волокна, в частности его пористость, может существенно измениться. По-видимому, использование этого метода рекомендуется только для характеристики макропористости целлюлозы.

Большой интерес представляет исследование величин внутренней поверхности и капиллярной структуры целлюлозных волокон методом сорбции паров инертных газов, практически не сопровождающегося изменением структуры сорбента. Наиболее практичным способом является использование паров азота при температуре его кипения. В работах Ассафа [89], Ханта [90] и Форзиати [91] показана возможность в расчетах измерения значений площади внутренней поверхности целлюлозных волокон использовать метод Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [92]. Обширные исследования внутренней поверхности хлопковых волокон различной зрелости и истории провели Форзиати, Браунелл и Хант [91]. Авторами показано: удельная поверхность не набухших волокон в зависимости от сорбции паров азота находится в пределах 0.8-0.3 м³/г. В работах Н.И. Кленковой [93, 94] Кулакова, Матвеева, Макова и др. [95-98] метод сорбции паров азота применяли для сравнительной оценки значений площади внутренней поверхности и капиллярности различных целлюлозных волокон, и их изменения под влиянием различных воздействий.

Вывод по разделу

Изучение величин внутренней поверхности целлюлозных волокон методами сорбции газов и паров даёт возможность решать вопросы реакционной способности целлюлозы к различным химическим и физическим воздействиям. Целесообразно использовать, с одной стороны, метод сорбции паров инертных газов (например, азота), практически не изменяющий структуру волокна. С другой стороны, можно применять методы сорбции воды, пара и различных органических веществ для измерения проницаемости, изучать структуру целлюлозы и возможные структурные изменения под их влиянием [93, 94].

1.4 Гидрофильность целлюлозы

Исследование гидрофильных свойств целлюлозы имеет большое значение, так как позволяет охарактеризовать структуру данного полимера и определить, как сорбированные жидкости, особенно вода, влияют на его химические, механические и электрические характеристики [80, 99-101]. Сорбционный процесс представляет

собой сложный механизм, на который воздействуют несколько факторов одновременно, включая капиллярно-пористую и кристаллическую структуру, а также надмолекулярные характеристики и содержание веществ, не относящихся к целлюлозе [102].

В настоящее время существуют две главные теории, объясняющие, как целлюлоза взаимодействует с водой. Первая теория рассматривает гидратацию целлюлозы как процесс поверхностной абсорбции и связывает способность волокна удерживать влагу с его обширной внутренней поверхностью и капиллярной структурой [99]. В соответствии с этой теорией, механизм сорбции осуществляется следующим образом: вначале вода образует на поверхности целлюлозного волокна мономолекулярный слой через водородные связи, а затем этот слой переходит в полимолекулярный, что приводит к капиллярной конденсации (рисунок 1.10, а). Большинство исследователей описывают изотермы адсорбции через модели Лэнгмюра и БЭТ [92, 103], а также через теорию микропор Дубинина-Радушкевича [104, 105]. В отличие от БЭТ, данная теория предполагает, что в ограниченных пространствах микропор молекулы сорбата не формируют такие же адсорбционные слои, как на плоских поверхностях, а происходит частичное или полное заполнение этих микропор, рассматривая сорбат как не отдельную фазу. Поскольку изотермы адсорбции не полностью объясняются этими подходами, предполагается, что с увеличением количества притянутой влаги раскрывается внутренняя пористость, что вызывает вторичный процесс адсорбции и создает новую поверхность [79].

Вторая теория рассматривает процессы сорбции и набухания как процессы взаимного растворения двух веществ, протекающие с выделением тепла и связанные с процессом молекулярной дисперсии (аналогично растворению одного вещества в другом). В этом случае целлюлозу представляют, как ограниченно набухающий гель, что обусловлено наличием кристаллических областей, играющих роль поперечных сшивок, которые сдерживают увеличение количества поглощенной воды. Считается, что при взаимодействии целлюлозы с водой образуется раствор, в котором целлюлозные макромолекулы связаны между собой

ориентированными водородными связями с доступными гидроксильными группами, образуя в дальнейшем твердый раствор [80, 106-110] (рисунок 1.10, б). Изотермы сорбции описываются уравнениями, выведенными для твердых растворов. К таковым можно отнести широко известные теории Хайлвуда и Горробина [111] и Флори-Хаггинса [112].

Во второй теории целлюлоза представляется как ограниченно набухающий гель, при этом важно понимать, что её структура имеет кристаллические и аморфные области. Кристаллические участки выполняют функцию «поперечных швов», которые ограничивают степень набухания целлюлозы. Это означает, что хотя целлюлоза и может абсорбировать воду, её способность к этому ограничена благодаря наличию этих структурных компонентов. Таким образом, молекулярная дисперсия играет ключевую роль в процессах взаимодействия воды и целлюлозы. Вода проникает в аморфные области и, в определенной мере, в кристаллические, но из-за их наличия и структуры целлюлозы уровень набухания остаётся ограниченным. При взаимодействии целлюлозы с водой предполагается образование раствора, где макромолекулы целлюлозы образуют ориентированные водородные связи благодаря доступным гидроксильным группам. Этот процесс приводит к образованию твердого раствора, что объясняет специфические характеристики сорбции и набухания [80, 106-110] (рисунок 1.10, б). Изотермы сорбции целлюлозы могут быть описаны с использованием уравнений, разработанных для твердых растворов, среди которых наиболее известны теории Хайлвуда и Горробина [111], а также модель Флори-Хаггинса [112]. Эти подходы позволяют лучше понять взаимодействие целлюлозы с жидкостью и количественно оценить степень сорбции.

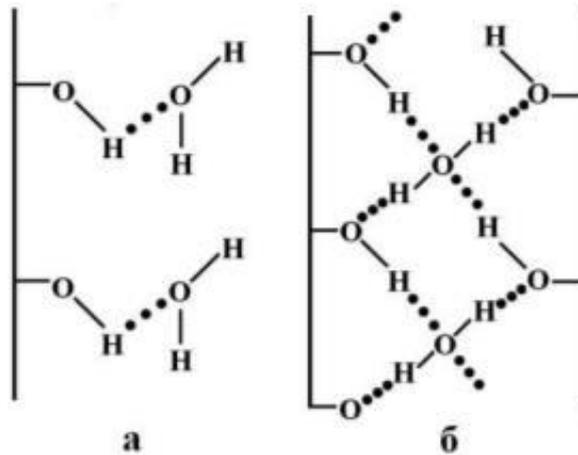


Рисунок 1.10 – Схема образования водородных связей при сорбции воды: а – образование мономолекулярных слоев воды; б – закрепление воды между макромолекулами целлюлозы

В своем квазихимическом подходе Хайлвуд и Горробин делают предположение о том, что молекулы воды образуют с гидроксильными группами пиранозного кольца моногидраты, а изотерму сорбции рассматривают как ряд последовательных химических реакций взаимодействия молекул воды с полярными группами полимера. Очевидно, в этом случае материал рассматривается как однофазная система с различной доступностью гидроксильных групп к взаимодействию с водой.

В описании квазихимического подхода Хайлвуда и Горробина к сорбции воды на полимерах выделяется несколько ключевых аспектов. Основными из них являются:

1. *Моногидраты и взаимодействие с гидроксильными группами.* Хайлвуд и Горробин предполагают, что молекулы воды могут образовывать моногидраты с гидроксильными группами полимеров. Это говорит о том, что молекулы воды способны вступать в реакции с полярными функциональными группами полимеров, создавая определенные химические связи.

2. *Изотермы сорбции.* В этом подходе изотермы сорбции рассматриваются как последовательные химические реакции между молекулами воды и полярными группами полимера.

3. *Однофазная система.* Материал рассматривается как однофазная

система с различной доступностью гидроксильных групп, что означает, что не все гидроксильные группы полимеров равномерно доступны для взаимодействия с молекулами воды. Это может влиять на кинетику и равновесие процесса сорбции.

Теория Флори-Хаггинса рассматривает процесс сорбции как растворение, то есть как образование истинного раствора сорбата с сорбентом. Это подчеркивает, что в процессе сорбции происходит взаимодействие между молекулами растворимого вещества и твердой фазой, в данном случае с целлюлозой, что может быть связано с энергетическими аспектами этого взаимодействия.

Ключевое отличие между адсорбционной и растворной теориями, согласно Ю.Г. Фролову [113], заключается в том, что первая теория признает наличие внутренней удельной поверхности в аморфных участках и рассматривает систему как коллоидную, тогда как вторая теория отвергает существование подобной поверхности и классифицирует систему как гомогенную однофазную.

В настоящее время активно обсуждается вопрос о том, следует ли рассматривать систему аморфные области целлюлозы и вода как раствор или коллоидную систему. Свойства данной системы, такие как набухание, снижение температуры стеклования, релаксация напряжений и изменение степени кристалличности, могут быть объяснены как с точки зрения адсорбционной теории [80], так и теории растворов [41]. Однако окончательное установление механизма сорбции воды целлюлозой невозможно без применения комплекса различных аналитических методов, позволяющих идентифицировать исходное состояние полимерного сорбента. Основой такого анализа должны стать представления о термодинамике взаимодействия компонентов системы целлюлоза-вода, которые позволяют оценить равновесную фазовую и надмолекулярную структуру данной системы.

В работе [114] рассмотрено влияние воды на температуру стеклования целлюлозы, полученную в результате экстраполяции. Приведенный обзор многочисленных исследований строения целлюлозы показывает необычайное разнообразие особенностей строения этого уникального природного полимера, и в то же время показывает противоречивость существующих представлений и

необходимость дальнейшего развития этой области исследования. Без знания всех тонкостей строения макромолекулы целлюлозы, разнообразия ее конформационных изменений и проявления межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий в различных условиях. Структура целлюлозы, состоящая из длинных цепочек глюкозных остатков, может образовывать сложные конформации из-за межмолекулярных водородных связей и других взаимодействий. Это создает определенные зоны, где реакционные центры могут быть более или менее доступными. Изменения в конфигурации макромолекулы во время реакций могут затем добавлять дополнительные уровни сложности, влияя на реакционную способность целлюлозы. Если макромолекула находится в благоприятной конформации, то вероятность взаимодействия с реагентами возрастает, что может привести к более высоким скоростям реакции. Кроме того, важным аспектом является активность реакционных центров. Различные модификации целлюлозы могут оказывать значительное влияние на их поведение и реакционную способность.

В работах, посвященных сорбции в целлюлозе и других полимерах, акцент часто делается на различия между двумя основными подходами — теорией поверхностной сорбции и теорией растворения. Однако, как указывают авторы [80, 99], в действительности эти теории могут быть взаимосвязаны и дополнять друг друга. Теория поверхностной сорбции предполагает, что сорбция воды происходит на поверхности полимера, где имеются активные центры – функциональные группы, способные взаимодействовать с молекулами воды. Это взаимодействие может происходить за счет различных сил, таких как водородные связи, ионообмен и другие физико-химические взаимодействия. В то же время теория растворения рассматривает процесс как своеобразное «внедрение» молекул воды в структуру полимера, что может происходить при наличии свободных пространств между цепями полимера. Набухание целлюлозы при высоких влажностях может быть объяснено как сорбцией на поверхностях, так и процессами, связанными с растворением. Таким образом, обе теории подчеркивают присутствие активных центров в структуре целлюлозы, которые играют ключевую роль в сорбционных

процессах. Это подводит к мысли о том, что для более полного понимания селективности и механизма сорбции важно рассматривать оба этих аспекта как взаимосвязанные.

Этот подход к пониманию структуры и свойств целлюлозы подчеркивает важность пространственной организации молекул и взаимодействий между ними. В высокоупорядоченных областях целлюлозы водородные связи обеспечивают стабильность и прочность структуры, что, в свою очередь, влияет на механические свойства материала. В разупорядоченных участках, где количество свободных гидроксильных групп велико, целлюлоза проявляет свою гигроскопичность, т.е. способность поглощать влагу из окружающей среды. Эти гидроксильные группы, свободно доступные для взаимодействия, могут активно связываться с молекулами воды, обеспечивая гибкость и изменчивость свойств целлюлозы в зависимости от внешних условий.

Сорбция воды целлюлозой начинается при низкой относительной влажности и осуществляется благодаря образованию водородных связей между молекулами воды и свободными гидроксильными группами целлюлозы. Это приводит к первичному набуханию волокна, однако наблюдается явление, противоположное привычному набуханию полимеров: объем набухшего полимера оказывается меньше, чем сумма объемов самого полимера и поглощенной воды, что и называется контракцией. Контракция вызвана тем, что небольшие молекулы воды, проникая в промежутки между макромолекулами целлюлозы, способствуют уплотнению этой структуры [3, 115]. При продолжительном увлажнении, однако, происходит разрушение водородных связей, что ослабляет прочность внутренней структуры волокна. Кристаллические области целлюлозы могут ограничивать возможность образования новых активных центров для сорбции, что приводит к снижению эффективности процесса набухания. При высоких уровнях относительной влажности дополнительная вода может также связываться с целлюлозой благодаря ее растворимости, что радикально изменяет свойства волокна и его поведение во влажной среде [80, 99]. Динамика сорбции и набухания целлюлозного волокна является сложным и многоступенчатым процессом,

находящим свое отражение как в физической, так и химической структуре материала.

Процесс обратный поглощению воды и набуханию целлюлозы представляет собой удаление воды и усадку целлюлозы. Хотя процесс сушки непрерывен, его можно разделить на несколько стадий (рисунок 1.11) [1]. Первая стадия включает в себя разрыв водородных связей между молекулами воды, что приводит к удалению части воды и сближению целлюлозных цепочек. Этот процесс продолжается до тех пор, пока между двумя целлюлозными макромолекулами не останется мономолекулярный слой воды. Затем происходит разрыв водородных связей между ОН-группами воды и целлюлозы, образуя водородные связи между макромолекулами целлюлозы за счет поверхностных атомов целлюлозных волокон, и увеличение кристаллической структуры полимера. Считается, что в процессах сушки и увлажнения целлюлоза постепенно теряет способность удерживать воду из-за увеличения кристаллизации полимера. Это означает, что целлюлоза становится менее способной к взаимодействию с водой, что может повлиять на ее свойства и качество.

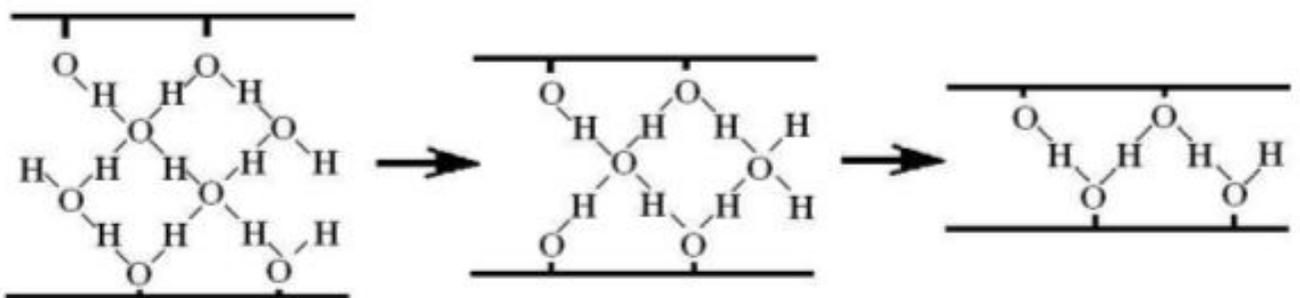


Рисунок 1.11 – Изменение водородных связей при удалении воды из целлюлозы [1]

В исследовании [116] была изучена связь между сорбционными свойствами и капиллярно-пористой структурой хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ). Авторы пришли к выводу, что величина сорбции на начальной стадии процесса при самых низких значениях относительной влажности определяется связыванием молекул воды с первичными гидроксильными группами целлюлозы, расположенными в аморфных участках и на поверхностях кристаллитов. Для ХЦ характерна более высокая

интенсивность сорбции по сравнению с МКЦ и НЦ, что объясняется долей аморфной части в образцах. Из результатов исследования были получены значения сорбционной способности, степени кристалличности и параметры капиллярно-пористой структуры на основе изотерм сорбции воды [116]. Количество сорбированной воды зависит от количества аморфной целлюлозы, поскольку в кристаллические области целлюлозы молекулы воды не проникают. К такому же выводу пришли авторы работы [117], где была установлена зависимость влагосодержания от степени кристалличности целлюлозных материалов.

В работе [118] были обобщены данные по сорбции воды поликапроамидными и целлюлозными волокнами в зависимости от степени кристалличности. Экстраполяция данных к 100% кристалличности показывает, что влагосодержание стремится к нулю. Эта зависимость сохраняется для образцов, не подвергнутых размолу. При увеличении степени размола сорбция на поверхности может стать сопоставимой с сорбцией аморфными областями и оказать заметное влияние [119]. Значения емкости монослоя и удельной поверхности уменьшаются с переходом от хлопковой целлюлозы к наноцеллюлозе. Авторы [120] предполагают, что это связано с капиллярной конденсацией молекул воды на поверхности полимера, поскольку эти параметры рассчитываются при 100% относительной влажности.

Авторы работы [102] исследовали сорбционные свойства хлопковой целлюлозы. На основании термодинамических расчётов авторы полагают: чем выше степень зрелости и больше длина волокна исходного линта, тем выше значения мономолекулярного слоя тем выше удельная поверхность целлюлозы.

В нескольких исследованиях [120-123] был использован метод рентгенографии для более детального изучения изменений в структуре целлюлозы при взаимодействии с водяными парами. Согласно авторам [121], значительные изменения в структуре кристаллических областей целлюлозы не обусловлены проникновением молекул воды в них, а скорее являются результатом структурных изменений, происходящих в аморфной фазе полимера при взаимодействии с водой за счет молекулярной взаимосвязи микрофаз.

В ходе рентгенографических исследований, проведенных авторами [120, 121],

были выявлены различия в изменении дифракционной картины диффузного рассеяния ниже и выше предела совместимости целлюлозы с водой. Нелинейность этих изменений на начальном и завершающем этапах образования системы "аморфные области-вода" объясняется, по мнению авторов [121], сочетанием различных механизмов поглощения влаги на различных стадиях сорбции.

Авторами работ [122, 123] установлено: при адсорбции паров воды на целлюлозе на одну ее поверхностную молекулу приходится в среднем одна молекула моноадсорбированной воды. Это дает основание установить взаимосвязь степени кристалличности целлюлозы с емкостью адсорбционного монослоя воды, величина которого рассчитывается на основе предварительно снятой изотермы адсорбции по уравнению БЭТ.

В работе [124] рассмотрен процесс послойного заполнения адсорбентом гидрофильной поверхности пор целлюлозы с последующим переходом в состояние капиллярной конденсации при соответствующих значениях относительных давлений паров. Несовпадение ветвей изотерм адсорбции и десорбции обусловлено возникновением расклинивающего давления в порах целлюлозы, сопровождающегося уменьшением степени кристалличности, ростом удельной поверхности и формированием дополнительной капиллярно-пористой системы (гистерезис).

На современном этапе исследований механизма сорбции воды целлюлозой акцент смещается к проведению компьютерного моделирования изменений атомной структуры целлюлозных материалов под воздействием воды. Группой японских физиков была выполнена серия работ, посвященных изучению поведения целлюлозных молекул в различных средах, как в воде, так и в безводной среде, с использованием методов молекулярной динамики [125-127]. В одном из исследований [126], проведенных авторами, было изучено движение как одиночной цепочки целлюлозы, так и нескольких цепочек в водной среде. Проведенные исследования показали, что целлюлозная цепочка в водной среде окружается сольватной оболочкой из молекул воды. Присутствие этой оболочки препятствует образованию складчатой молекулярной структуры целлюлозы, поскольку

гидроксильные группы молекул взаимодействуют с сольватированной водой. Молекулярно-динамические эксперименты [126], проведенные авторами, показали, что водородные связи между гидроксильными группами целлюлозных молекул играют важную роль в процессах взаимодействия целлюлозы с водой.

Вывод по разделу

Данные исследования, проведенные до настоящего времени, позволяют сделать вывод о том, что процесс взаимодействия целлюлозы с водой происходит двухстадийно и играет значительную роль взаимодействие воды с гидроксильными группами целлюлозных молекул. Первая стадия включает в себя адсорбцию воды на поверхности целлюлозы, в то время как вторая стадия связана с проникновением воды внутрь молекулы целлюлозы и взаимодействием с ее функциональными группами.

Таким образом, исследования механизма сорбции воды целлюлозой все еще находятся в процессе развития, и хотя окончательные выводы еще не сделаны, можно утверждать, что сорбционные свойства целлюлозы определяются ее уникальным химическим составом. Гидроксильные группы, содержащиеся в структуре целлюлозы, играют ключевую роль в процессе взаимодействия с водой, обеспечивая высокую способность материала поглощать и удерживать жидкость. Однако, помимо химического состава, важную роль в сорбционных свойствах целлюлозы играет ее структурная организация на субмикроскопическом уровне. Взаимодействие элементарных звеньев целлюлозы в рамках целлюлозной системы создает уникальную среду для взаимодействия с водой, что определяет ее способность к поглощению и удержанию жидкости. Можно с уверенностью утверждать, что сорбционные свойства целлюлозы определяются как химическим составом материала, так и его структурной организацией. Дальнейшие исследования в этой области позволят более глубоко понять механизмы взаимодействия целлюлозы с водой и разработать более эффективные методы использования этого уникального материала.

1.5 Влияние различных факторов на термодинамические свойства целлюлозы

1.5.1 Особенности целлюлозы при воздействиях различного рода

Для глубокого понимания биосинтеза целлюлозы, её структуры и свойств важно учитывать, как молекулярные, так и надмолекулярные аспекты, а также особенности целлюлозы в результате различного рода воздействий. Традиционно изучение состояния системы целлюлоза-вода осуществляется с помощью сорбционного метода, который чаще всего базируется на теории БЭТ [128]. Получаемые этим методом результаты коррелируют лишь в качественном соотношении, это обусловлено известными ограничениями теории БЭТ [4, 128].

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) предоставляют более детальную информацию о структуре целлюлозы и её взаимодействии с водой. Одним из основных достоинств ЯМР является возможность изучения в реальном времени, а также исследование различных структурных и динамических характеристик без необходимости сложной подготовки образцов. ЯМР может дать представление о состоянии воды, связанной с целлюлозой, а также о взаимодействиях между молекулами целлюлозы, позволяя лучше понять механизмы, управляющие процессами биосинтеза и структуральной организованности целлюлозы.

Особую сложность представляет оценка энергетических и энтропийных характеристик исследуемой системы, обусловленных проведением трудоёмких методик подготовки образцов для калориметрических и особенно сорбционных измерений. Термохимический анализ сорбционно-десорбционных процессов дает возможность более точно оценить механизм связывания воды, его энергетику и роль неравновесных состояний.

Применение законов термодинамики к системам, содержащим растворы полимеров, открывает широкие возможности для понимания взаимодействий в таких системах [112, 129, 130]. Термодинамическое сродство между растворителем и полимером, оценка которого осуществляется с использованием уравнений состояния и других термодинамических параметров, позволяет проанализировать, насколько

эффективно растворитель может растворять полимер. Энергия взаимодействия играет ключевую роль в определении взаимного влияния компонентов системы. Высокая энергия взаимодействия может свидетельствовать о сильной связи между молекулами растворителя и полимера, тогда как низкая энергия может указывать на то, что полимер нерастворим или только частично растворим в данном растворителе. Энтропийные аспекты также важны, так как они отражают степень беспорядка в системе. Изменения энтропии при растворении могут указывать на то, как изменение свободного объема связано с температурой и концентрацией компонентов. Кроме того, термодинамическая устойчивость системы полимер-растворитель, оценка которой требует применения моделей равновесия, позволяет прогнозировать, как система будет вести себя при температурных изменениях. Например, в случаях, когда увеличение температуры ведет к ухудшению растворимости, можно ожидать осаждение полимеров или образование фазовых разделений. Наконец, связывая термодинамические параметры с структурными особенностями полимеров, такими как гибкость цепей, плотность упаковки, фазовое состояние и молекулярная масса, мы можем лучше понять, как эти характеристики влияют на процесс растворения. В подавляющем большинстве случаев растворение происходит при постоянном давлении и температуре. Такие процессы могут протекать самопроизвольно только при уменьшении свободной энергии Гиббса: сумма свободных энергий Гиббса всех компонентов раствора должна быть больше, чем свободная энергия самого раствора:

$$G_{p-ra} < \sum G_i n_i,$$

где G_{p-ra} - свободная энергия Гиббса раствора; G_i - свободная энергия Гиббса 1 моль i -го компонента; n_i - число моль i -го компонента.

Определить возможность соединения компонентов, или направленность процесса в эту сторону, можно через парциальную мольную свободную энергию Гиббса каждого i -го компонента G_i или его химического потенциала μ_i :

$$\mu_i = \bar{G}_i - \left(\frac{\partial G_{\partial-\partial a}}{\partial n_i} \right)_{p, \partial, n_i}$$

Химический потенциал является важной величиной в термодинамике, особенно в системах, содержащих несколько компонентов. Он обозначает изменение внутренней энергии, свободной энергии или других термодинамических потенциалов при добавлении одного моль вещества в систему, сохраняя постоянными другие параметры. В общем случае, химический потенциал может быть определён как приращение любого из остальных потенциалов термодинамических систем при различных постоянных параметрах: гиббсовой энергии G — при постоянных давлении p , температуре T и n_j ; гельмгольцевой энергии F — при постоянных V , T и n_j ; энтальпии H — при постоянных S , p и n_j .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

Термодинамический подход позволяет провести более глубокий анализ системы биополимер-вода. Нельзя недооценивать и структуру самой воды [131]. В работах Осовской И.И., Полторацкого Г.М. [132-134] показана роль структуры воды в процессе взаимодействия с целлюлозой водных растворов электролитов и влияние структуры воды на формирование физико-химических свойств целлюлозы. В работе [135] показано: соли, разрушающие структуру воды, не изменяют, а иногда снижают содержание незамерзающей (связанной) воды в целлюлозе, тогда как структурообразующие соли дают обратный эффект, т.е. повышают критический размер пор до таких размеров, при которых вода может быть превращена в лед. В работе [132] предусмотрен принципиально новый подход к выбору активатора, заключающийся в том, что степень активации целлюлозы водным раствором химического реагента зависит также от структуры растворителя – жидкой воды, которая определяется природой и концентрацией растворенного в ней вещества. Взаимосвязь между структурой раствора и его действием на целлюлозу, установленная в работах [136, 137] на примере двух солей, предполагает возможность направленного поиска химического реагента, небольшие добавки которого способствуют формированию структуры целлюлозы в условиях реальной технологии получения бумаги.

Известно, что одной из характерных особенностей молекул воды является их

способность к образованию водородных связей. Эти связи направлены по прямой линии вдоль связи О-Н одной молекулы к кислородному иону другой молекулы. В молекуле воды две связи формируются за счет протонов, а две другие - за счет неподеленной электронной пары атома кислорода. Исследования методом рентгеноструктурного анализа [138] показывают, что угол между связями О-Н составляет $104,5^\circ$, что близко к тетраэдрическому углу. Рэмсен Э.Н. [138] объясняет это тем, что отталкивание между неподеленными парами электронов сильнее, чем между связывающими орбиталями. Благодаря нелинейной структуре молекулы воды, она обладает дипольным моментом, вектор которого делит угол между связями О-Н пополам. Четыре молекулы воды, взаимодействующие между собой, образуют тетраэдральную структуру. Это позволяет воде иметь локальную структуру, аналогичную структуре льда [139], с ближним порядком. Однако с увеличением расстояния от молекулы вода теряет эту упорядоченность. Несмотря на множество исследований, точного мнения относительно структуры воды пока нет. Существует двухструктурная модель [140-143], согласно которой молекулы воды образуют гексагональную структуру, подобную льду, благодаря межмолекулярным водородным связям. Мономерные молекулы воды находятся в пустотах этой структуры и могут образовывать водородные связи как между собой, так и с молекулами каркаса. Возможен обмен между «свободными» молекулами воды и молекулами каркаса, а также перескок молекул по пустотам. При повышении температуры этот процесс усиливается. Подобную точку зрения о структуре воды подтверждает работа Габуды С.П. [144].

Следует отметить, что взаимодействие воды с твердыми телами может привести к значительным изменениям в ее структуре. Общее количество поглощенной влаги делится на фракции в зависимости от типа связи, благодаря которой она удерживается. Существует несколько классификаций таких фракций. В настоящее время одной из наиболее распространенных является классификация, предложенная академиком П.А. Ребиндером и его коллегами [145], а также расширенная Груниным Ю.Б. и его командой [140] для полимеров. Согласно данной

классификации, формы связи воды при взаимодействии с поверхностью твердого тела включают: химическую, физико-химическую и физико-механическую.

В результате выделяют следующие фракции воды:

а) хемосорбированная вода, при которой молекулы воды «интегрированы» в молекулы твердого тела и удаляются, как правило, только при разрушении образца;

б) жестко сорбированная вода, где рассматриваются молекулы, непосредственно взаимодействующие с активными центрами сорбции, при этом образуется 3-4 водородные связи между одной молекулой воды и несколькими активными центрами;

в) прочно связанная вода, в которой присутствует 1-2 водородные связи между молекулой воды и активными центрами сорбции, то есть так называемая «монослойная» вода;

г) связанная вода, которая включает в себя молекулы воды, уже сорбированные другими центрами, и не превышает максимальное значение гигроскопического влагосодержания, что подразумевает полислойную и капиллярную воду;

д) свободная вода, структура и свойства которой аналогичны таковым у обычной воды, в основном представляющая собой осмотически поглощенную влагу.

Важно отметить, что наличие всех фракций сорбированной воды не является обязательным в исследуемой системе вода-твердое тело.

Многие исследователи [146-151] подчеркивают искажение структуры воды вблизи твердых тел и в ограниченных объемах, рассматривая влияние этих факторов на формирование структуры сорбируемых молекул воды. В доступной нам литературе отсутствует единое мнение по данному вопросу. Например, Сырников Ю.П. [146] утверждает, что поверхность адсорбента не оказывает значительного влияния на качественные характеристики упорядоченного строения тонкой пленки воды, тогда как другие исследователи, такие как Рейзиныш Р.Э. и его коллеги [152], а также Luck W.A.P. et al. [149], основываясь на данных о различной толщине слоев воды с измененной структурой, считают, что эти различия

обусловлены характеристиками поверхности различных адсорбентов. Сырников Ю.П. [146] полагает, что молекулы воды в основном ориентируются в плоскостях, параллельных поверхности. В свою очередь, Грунин Ю.Б. и его коллеги [140] отмечают, что структура воды, сорбированной на активных центрах, имеет V-образный вид, который отличается от структуры в свободном объеме. При обсуждении взаимодействия сорбата и сорбента авторы обычно разделяют заполнение малых и больших объемов. В контексте заполнения малых (ограниченных) объемов некоторые исследователи подчеркивают, что ключевую роль играет не внешнее возмущение, а перестройка водородных связей, однако причины этой перестройки остаются неясными [146, 147]. Дубинин М.М. и его сотрудники [153] разработали теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ), согласно которой физическая адсорбция в микропорах адсорбентов тесно связана со структурными параметрами микропор. Суть теории заключается в том, что энергия адсорбции в микропорах увеличивается в результате наложения адсорбционных потенциалов противоположных стенок пор, сопоставимых с молекулами адсорбата, в то время как адсорбция на поверхности макро- и мезопор является сравнительно низкой [147, 154]. При заполнении макропор процесс можно охарактеризовать как послойное заполнение: сначала молекулы воды адсорбируются на активных центрах адсорбента, затем сорбированными молекулами воды становятся центры сорбции и так далее. При этом сила взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом уменьшается с увеличением расстояния от активных центров полимера и на расстоянии примерно 6-10 молекулярных диаметров (по оценкам различных авторов) становится равной силе связи молекул в свободной жидкости.

Влияние поверхности твердого тела на термодинамические свойства связанной воды является важной темой в области физики и химии материалов. При низком уровне влажности (5-8 %) поверхностные эффекты играют значительную роль в поведении воды, особенно в отношении её способности замерзнуть. При малом заполнении пор вода, находящаяся в состоянии высокосвязанных взаимодействий с поверхностью сорбента, имеет пониженную температуру

замерзания [79, 140, 151, 155, 156]. Это связано с тем, что молекулы воды, находящиеся в близком контакте с твёрдой поверхностью, образуют слои, которые не могут свободно образовывать кристаллическую решетку льда. Структура сорбента также влияет на количество незамерзающей воды. Увеличение доли микропор создает больше возможностей для формирования связей между молекулами воды и поверхностью, что приводит к более выраженному неподвижному состоянию воды и, следовательно, к большему количеству незамерзающей воды. Напротив, в сорбентах с более высокой долей мезо- и макропор молекулы воды имеют больше свободы для перемещения и, следовательно, более вероятно, что они будут участвовать в формировании льда. Это создает баланс, который сильно зависит от архитектуры и пористости сорбента.

1.5.2 Структура целлюлозы и ее взаимодействие с водой при получении волокнистых материалов

Несмотря на множество проводимых исследований, однозначного консенсуса относительно физико-химических свойств связи воды с целлюлозными волокнами не достигнуто. Это может быть связано с тем, что традиционные методы, такие как калориметрия и сорбция, сталкиваются со специфическими трудностями при исследовании системы целлюлоза-вода. Целлюлоза, будучи полимером, представляет собой сложную структуру, в которой макромолекулы связываются путем межмолекулярных взаимодействий — водородных связей и слабых сил Ван-дер-Ваальса. Эти взаимодействия приводят к образованию жестких цепей [157], однако они также допускают конформационные изменения, что особенно заметно при вводе пластификаторов. Отсутствие единой теории надмолекулярной структуры целлюлозы подчеркивает сложность данного материала. Исследователи предлагают, как кристаллическую модель структуры целлюлозы с дефектами, так и аморфно-кристаллическое представление, что приводит к получению различных интерпретаций данных, полученных методами анализа.

Энергетика сорбционных процессов является ключевым аспектом в исследовании поверхностных явлений, особенно в контексте систем, таких как целлюлоза-вода. Эти системы демонстрируют сложные термодинамические характеристики, которые могут быть проанализированы через различные параметры, такие как энтальпия и энтропия. При этом изучение таких взаимодействий позволяет глубже понять механизмы связывания между компонентами и их влияние на физико-химические свойства системы. Недостаток исследований [158-160], посвященных термодинамическому состоянию системы целлюлоза-вода, обусловлен тем, что целлюлоза может изменять свою структуру в зависимости от условий окружающей среды, например, при нахождении в парообразной среде. Это изменение структуры существенно влияет на ее физико-химические характеристики, что делает ее сложным объектом для анализа. В отличие от твердотельных систем, где структура остается относительно стабильной, целлюлоза всегда находится в условиях квазиравновесия, что усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Тем не менее, термодинамический анализ предоставляет ценные сведения о взаимосвязях между различными характеристиками системы. Особенно интересно, что целлюлоза проявляет повышенное сродство к воде, и в условиях низкой совместимости происходит преимущественное связывание воды с аморфными областями целлюлозы, что приводит к образованию однофазной системы. Важно отметить, что такие малые количества воды не повышают сегментальную подвижность макромолекул целлюлозы и вода, распределяясь между надмолекулярными образованиями полимера ослабляют водородные связи между ними, тем самым понижая связеобразующую способность [161].

Термодинамическим критерием осуществимости реакции гидратации является знак при величине изменения энергии Гиббса ΔG [112]. Параметр ΔG определяет целесообразность термодинамического процесса, где значение $\Delta G < 0$ указывает на самопроизвольность реакции. Изменение ΔG зависит от соотношения между ΔH и ΔS , а значит, и от изменений в энтальпии и энтропии. При этом чем

больше $|\Delta G|$, тем полнее протекает процесс, тем больше сродство компонентов системы.

Увеличение ΔS происходит из-за перегруппировки молекул целлюлозы, что связано с разрывом связей между функциональными группами. ΔS может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от физико-химических условий и влажности [146, 147].

Увеличение влагосодержания вызывает изменения в структуре целлюлозы, изменяя её внутреннюю упорядоченность и, следовательно, значение энтропии. По мнению Иоеловича М.Я. [160], в аморфных областях целлюлозы при повышении влагосодержания парциальная энтропия может увеличиваться, что может указывать на разупорядочение. При этом энтропия воды понижается, что говорит об упорядочении молекул воды. Факторы, влияющие на изменения энтропии: плотность упаковки молекул, энергия взаимодействия между ними, гибкость цепей и молекулярный вес, которые также определяют изменение ΔS . Для стеклообразных полимеров изменение молекулярного веса и плотности упаковки может приводить к более отрицательным значениям ΔS . Рыхлая упаковка дает возможность молекулам растворителя лучше взаимодействовать с макромолекулами целлюлозы. В случае системы целлюлоза-вода говорят о набухании полимера вследствие неоднородности и неустойчивости структуры и как следствие, разной плотности упаковки и энергии связи между макромолекулами в кристаллической и аморфной областях целлюлозы.

Энергетические изменения также определяются межмолекулярными взаимодействиями [112], степенью кристалличности [129] и предисторией образца. Процесс гидратации целлюлозы является экзотермическим, что делает его зависимым от температуры и влажности. Увеличение температуры может привести к уменьшению энтальпии взаимодействия, что имеет значение для понимания термодинамики процесса, и подтверждается работами в этой области Цветкова В.Г. [129], Гребенникова С.Ф. [130, 162]. Влияние предистории образца на величину ΔH также вполне понятно, так как энтальпия смешения отражает в первую очередь изменение внутренней энергии системы, что зависит, как уже было сказано, от

характера и величины межмолекулярных сил. Исходя из вышесказанного, на основе знака и величины ΔH можно определить соотношение аморфных и кристаллических областей, энергию связи адсорбат-адсорбент, степень сродства компонентов и др. При изучении термодинамических процессов используют такие наиболее известные методы, как калориметрический и снятие изотерм сорбции при разных температурах.

Вывод по разделу

К сожалению, на данном этапе знаний о структуре целлюлозы, которыми мы располагаем, недостаточно, чтобы произвести детальный количественный анализ всех энергетических составляющих ΔH в виду отсутствия анализа распределения водородных связей по энергиям в аморфных областях целлюлозы. Только статистический анализ распределения водородных связей по энергиям позволит оценить энергию образования водородной связи молекулы воды с различными функциональными группами целлюлозы, с гликозидным кислородом и кислородом пиранозного кольца.

1.6 Кислотный и ферментативный гидролиз целлюлозы

1.6.1 Кислотный гидролиз целлюлозы

Целлюлозные материалы участвуют в различных реакциях, которые приводят к изменению структуры и свойств целлюлозы. Эти реакции включают в себя процессы деструкции, которые могут изменить физико-химические характеристики материала навсегда. Деструкция целлюлозы может происходить по различным механизмам, включая гидролитические реакции, катализируемые кислотами и основаниями.

Гидролитическая деструкция целлюлозы происходит под воздействием воды, кислот, щелочей и солей, что приводит к разрыву гликозидных связей между элементарными звеньями целлюлозы. Этот процесс сопровождается присоединением молекул воды к месту разрыва связи, что приводит к снижению степени полимеризации целлюлозы. Катализаторами гидролиза являются водородные или гидроксильные ионы, которые ускоряют процесс разрушения

целлюлозы. В присутствии кислотных катализаторов гидролиз целлюлозы происходит следующим образом: сначала происходит протонирование гликозидного кислорода, образуя оксониевый ион, затем медленно диссоциирует оксониевый ион, образуя гликозил-катион, который затем реагирует с водой (рисунок 1.12). Эти реакции приводят к разрушению целлюлозы и изменению ее свойств.

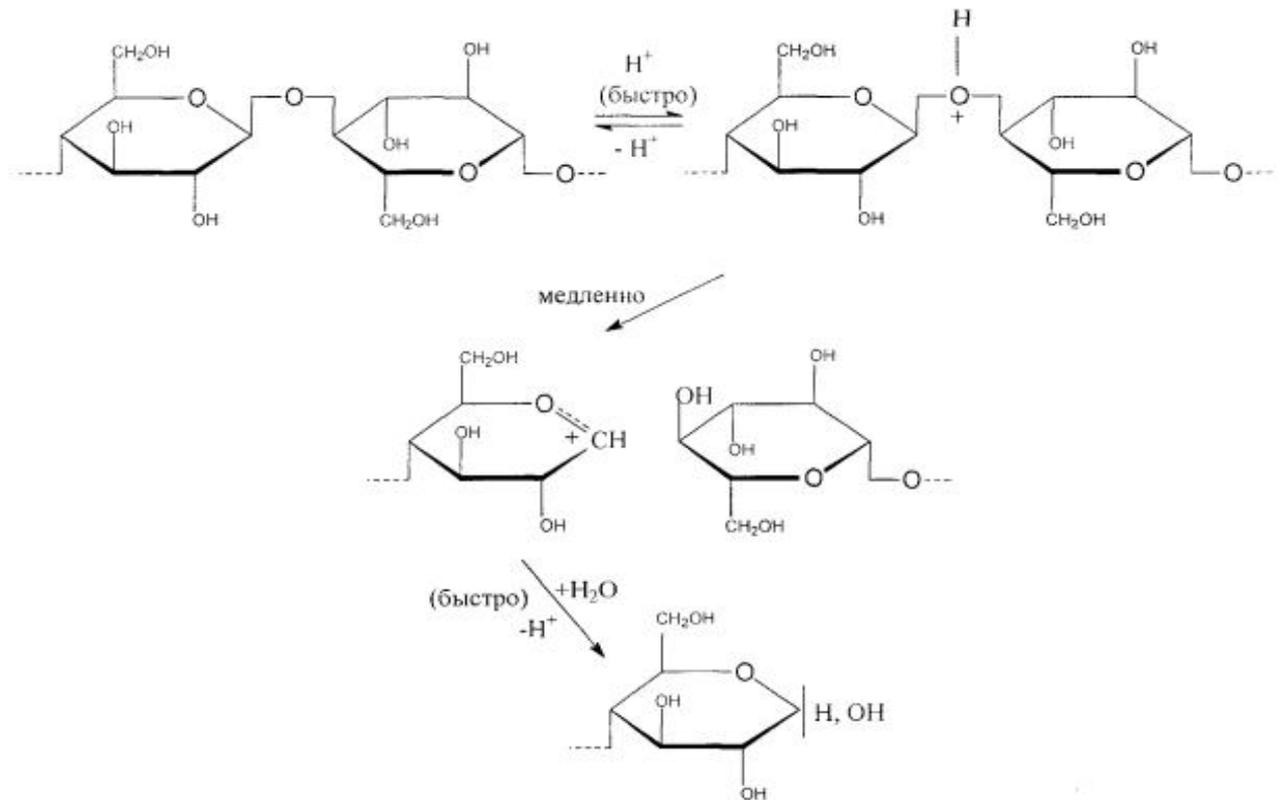


Рисунок 1.12 – Катализируемый кислотой гидролиз гликозидной связи

Процесс гидролитической деструкции целлюлозы и его взаимосвязь со структурой целлюлозы могут быть описаны следующим образом. Сначала подвергаются гидролизу глюкозидные связи в областях макромолекул, которые находятся в аморфных областях. Связи между звеньями макромолекул, расположенными на поверхности кристаллитов, хотя и доступны для воздействия водных растворов кислот, остаются практически неуязвимыми. На этапе гидролиза процесс деструкции целлюлозы можно определить по уменьшению молекулярного веса или по количеству образовавшихся растворимых олигосахаридов. Последний метод является косвенным, поскольку определение проводится уже после

рекристаллизации целлюлозы.

При условиях мягкого гидролиза, например, при использовании разбавленных кислот для гидролиза целлюлозы, процесс деструкции этого полимера в гетерогенной среде разделяется на две кинетические стадии - быструю и медленную. В ходе быстрой стадии происходит разрушение целлюлозы в неупорядоченных областях, что приводит к быстрому освобождению мономеров и коротких полимерных цепей. Следующая, более медленная стадия, характеризуется дальнейшим разложением целлюлозы, включая ее упорядоченные участки, что приводит к образованию продуктов дальнейшей деструкции [25, 163].

После завершения начальной стадии процесса гидролиза целлюлозы продукты приобретают форму стержнеобразных частиц, длина которых зависит от исходной целлюлозы. Следует отметить, что структурные элементы, образовавшиеся в результате гидролиза, определяются размером кристаллических участков в недеструктурированной целлюлозе. Длина этих частиц, измеренная с использованием электронного микроскопа, коррелирует с предельным значением степени полимеризации, рассчитанной по вязкости, что указывает на ориентацию макромолекул целлюлозы вдоль длинной оси кристаллитов. Известно, что подобная ориентация цепей характерна для микрофибрилл природной целлюлозы, где кристаллы чередуются с аморфными участками по длине микрофибрилл.

Кинетика гидролиза представлена уравнением Аррениуса:

$$k_i = k_{2i} [A]^{ni} \exp(-E_i / RT),$$

где $i = 1$ (реакция гидролиза),

$i = 2$ (реакция распада),

ni - показатель степени кислоты,

$[A]$ концентрация серной кислоты,

E_i - энергия активации.

Это уравнение применяется в большинстве работ по кинетике, оно хорошо согласуется с экспериментальными данными [164, 165], в которых использовали H_2SO_4 . Несколько работ проведено с фосфорной и азотной кислотами разных концентраций. Кинетические параметры уравнения Аррениуса существенно

различаются, так как в исследованиях использовались различные субстраты, методы подготовки образца и условия проведения гидролиза. Низкие концентрации кислоты компенсируются высокой температурой в соответствии со временем реакции.

1.6.2 Ферментативный гидролиз целлюлозы

Энзиматические методы широко применяются в химии углеводов для изучения структуры природных и модифицированных полисахаридов [166]. Они используются для направленного синтеза полисахаридных фрагментов [167]. Основная цель большинства исследований в этой области заключается в проведении глубокого гидролиза целлюлозы до глюкозы и целлобиозы [168].

Ферментативный гидролиз не требует использования дорогостоящего оборудования. Получаемый гидролизат целлюлозы содержит гораздо меньше побочных веществ, чем при использовании других методов, что позволяет использовать его без дополнительной очистки для различных биотехнологических процессов. Применение малоотходных технологий в процессе ферментативного гидролиза также способствует утилизации отходов, получаемых в процессе, и снижению риска загрязнения окружающей среды.

В литературе описано множество методов ферментативного гидролиза целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья [169, 170]. Большинство исследований в этой области сосредоточено на превращении целлюлозы в низкомолекулярные продукты, такие как глюкоза и целлобиоза. Эффективность ферментативного гидролиза зависит как от структурных особенностей целлюлозы, так и от способа воздействия фермента. Несмотря на обширные исследования [171], проводимые в последние десятилетия, механизм гидролиза целлюлозы остается не до конца понятным. Изучение структуры ферментов, их молекулярных свойств и ультраструктуры целлюлозы позволяет углубить наше понимание процесса гидролиза. Однако, из-за сложности целлюлозного субстрата и целлюлазной системы, механизм воздействия фермента на целлюлозу остается сложной задачей для исследователей.

Ферменты, гидролизующие целлюлозу, обычно называют целлюлазами. В настоящее время термин «целлюлазы» или, более точно, «целлюлазные системы» применяется к разнообразным внеклеточным ферментам или к целым ферментным кластерам, способным совместно разлагать целлюлозу путем гидролиза ее β -1,4-глюкозидных связей [172].

Ферментативный гидролиз целлюлозы происходит в результате последовательно-параллельного действия нескольких ферментов, входящих в состав целлюлазного комплекса [173]. Микроорганизмы, способные разлагать целлюлозу, продуцируют набор ферментов с различными специфичностями, работающих в синергизме [174]. Целлюлазный комплекс включает в себя несколько типов ферментов:

1. Целлобиогидролаза – этот фермент отщепляет димеры целлобиозы от концов молекул целлюлозы. Целлобиоза является важным промежуточным продуктом, который затем может быть гидролизован до глюкозы.

2. Эндоглюконаза – функционируя в аморфных зонах целлюлозы, этот фермент расщепляет макромолекулы внутри цепи, создавая новые концы для дальнейшего действия других ферментов.

3. Глюкозидаза (или целлобиоза) – этот фермент гидролизует короткие цепи деструктурированной целлюлозы и целлобиозу до глюкозы.

Эндоглюкоза и целлобиогидролазы играют важную роль в процессе расщепления целлюлозы, действуя на разные участки её молекулы. Как показано на рисунке 1.13, эндоглюконаза атакует аморфные области целлюлозы, обеспечивая доступ к более стабильным кристаллическим структурам. Целлобиогидролаза I и II специализируются на расщеплении кристаллических областей, но делают это с разных концов молекулы: первая (целлобиогидролаза I) начинает с редуцирующего конца (РК), а вторая (целлобиогидролаза II) — с нередуцирующего (нРК) [175]. Это разное направление действия позволяет эффективно расщеплять целлюлозу, делая её компоненты более доступными для последующих процессов, таких как ферментация или дальнейшая химическая переработка.

Современный процесс гидролиза [175] целлюлозы осуществляется в

соответствии с представленной на рисунке 1.14 схемой. Определение степени гидролиза целлюлозы зависит в основном от таких ее характеристик, как степень полимеризации и степень кристалличности. Изучение и контроль этих характеристик целлюлозы позволяют оптимизировать процесс гидролиза и повысить его эффективность.

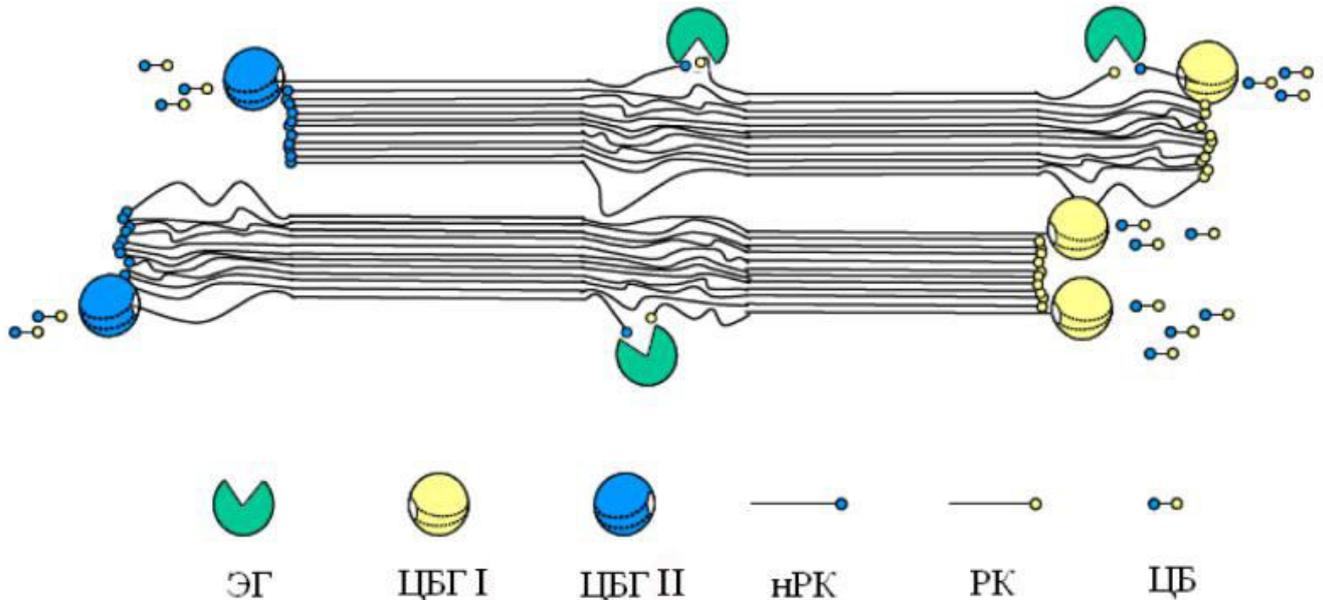


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение деструкции целлюлозы эндогликоканазами (ЭГ) и целлобиогидролазами (ЦБГ) [175]



Рисунок 1.14 – Схема действия ферментов целлюлазного комплекса [175]

Наибольшее значение в производстве целлюлазы имеют микроскопические грибы, которые широко используются в промышленности для получения экзогенных целлюлазных препаратов. В настоящее время практически все препараты целлюлаз, представленные на мировом рынке, производятся на основе хорошо изученных высокопродуктивных мутантных штаммов грибов рода

Trichoderma, таких как *T. reesei*, *T. viride* и *T. longibrachiatum*, а также *Humicola*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Phanerochaete* и *Schizophyllum* [176-182]. Грибы рода *Trichoderma* обладают высокой секреторной способностью, широким разнообразием продуцируемых ферментов с различной субстратной специфичностью [180]. Ферментные препараты на основе данного гриба выпускаются различными производителями во многих странах мира. *T. reesei* обладает высоким сродством к кристаллической целлюлозе и содержит два гена, кодирующими экзоглюканазу, восемь – для эндоглюканаз и семь – для глюкозидаз [183].

В работе М. Mandel и его соавторов [184] был рассмотрен механизм ферментативного гидролиза целлюлозы, который стал основой для дальнейших исследований в этой области. В последующих исследованиях теоретического и прикладного характера были рассмотрены различные аспекты действия ферментов целлюлазного комплекса, и эти вопросы остаются актуальными для ученых и по сей день [185, 186]. Вклад российских ученых, особенно академика И.В. Березина и его научной группы из МГУ им. М. В. Ломоносова, также оказался крайне важным для понимания сложных процессов, связанных с ферментативным гидролизом. Их работы отразили многоаспектный характер исследований и внесли значительный вклад в отечественную и международную научную литературу по данной тематике. Многолетние исследования были обобщены в ряде монографий и статей [172, 187-196], написанных такими учеными, как М.Л. Рабинович, А.А. Клесов и А.П. Сеницын, что свидетельствует о высокой степени разработанности данной проблемы и её значимости для науки.

Существует несколько теорий, которые объясняют механизм действия целлюлолитических ферментов [172, 194]. Изначально считалось, что эндоглюконазы (синие кружочки с одним сегментом – активным центром), слабо сорбирующиеся на целлюлозе, атакуют внешне неупорядоченные участки целлюлозной фибриллы (рисунок 1.15). После этого эндоглюконазы (розовые кружочки с двумя сегментами – активным и сорбционным центрами), тесно связанные с субстратом, и целлобиогидролазы (зеленые кружочки с двумя сегментами)

проникают в образовавшиеся дефекты, расщепляют их и обнажают внутренние неупорядоченные области. Однако существует и другая точка зрения, согласно которой целлюлолитические ферменты действуют синергетически, взаимодействуя друг с другом для эффективного разложения целлюлозы. Например, считается, что эндоглюконазы могут создавать дефекты в целлюлозной структуре, через которые могут проникать другие ферменты для дальнейшего разложения субстрата. Исследования в этой области продолжаются, и каждая новая теория вносит свой вклад в понимание процесса действия целлюлолитических ферментов.

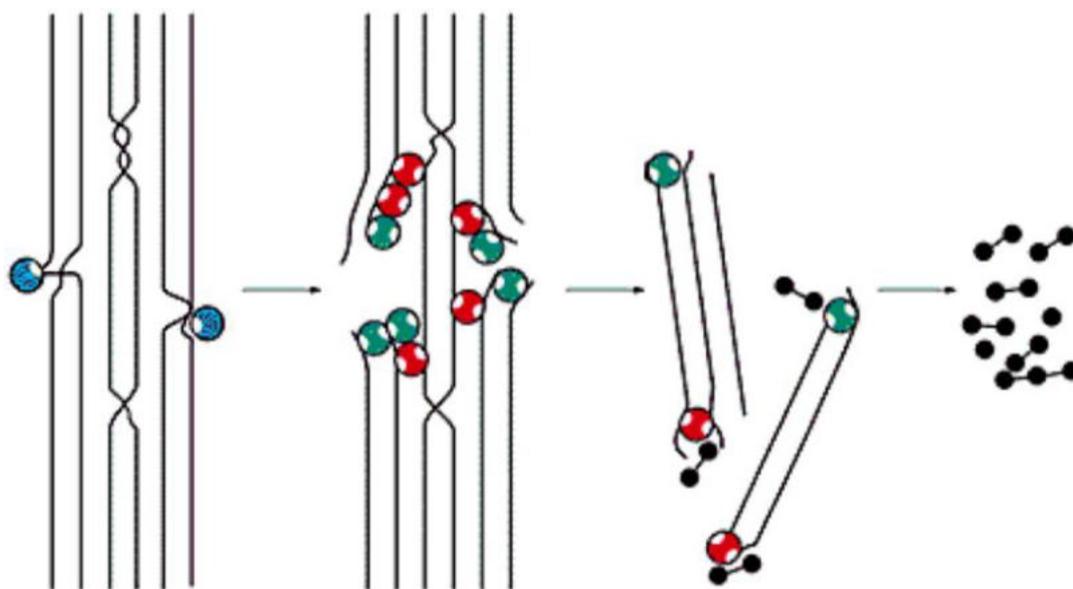


Рисунок 1.15 – Механизм ферментативного гидролиза кристаллической целлюлозы [191]

Современная теория [189, 191, 197] представляет процесс разложения пучков целлюлозных фибрилл, который начинается с удаления связывающих неупорядоченных молекул с помощью слабосорбирующихся эндоглюконаз (фиолетовые кружки), не имеющих сорбционных доменов (рисунок 1.16). Затем отдельные фибриллы разрушаются более прочными «хвостатыми» эндоглюконазами (зеленые кружки), которые вызывают разрывы в молекулах целлюлозы на поверхности кристаллитов. Эти разрывы затем расширяются в разные стороны под действием целлобиогидролаз (красные и желтые эллипсы), которые содержат целлюлозосвязывающий домен. В результате гидролитической деструкции образуются молекулы целлобиозы, глюкозы и целлотриозы.

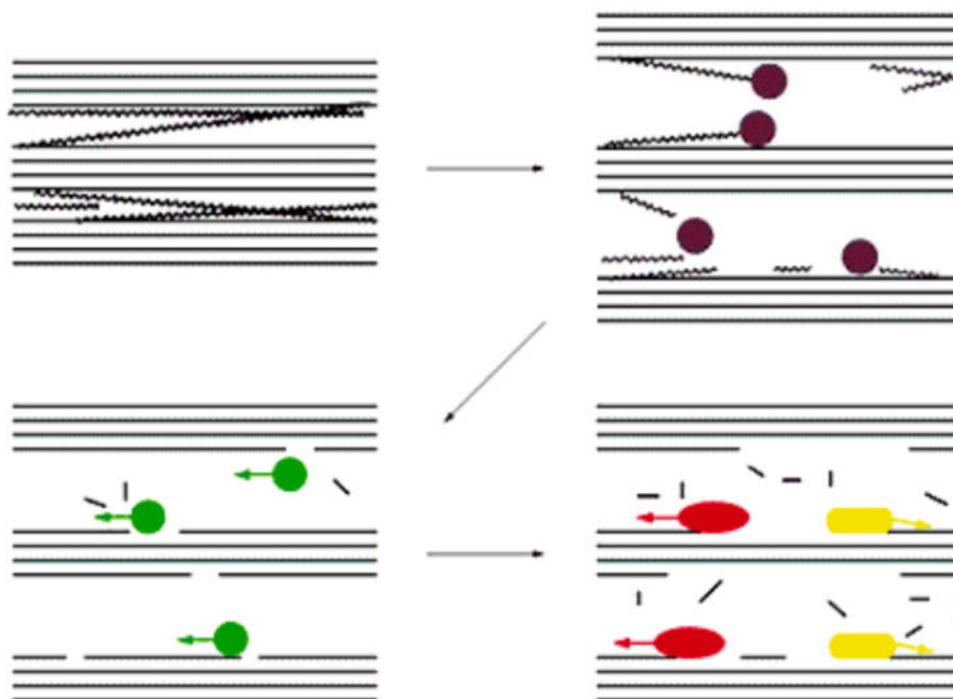


Рисунок 1.16 – Механизм ферментативного гидролиза кристаллической целлюлозы [191]

Представленный ранее процесс действия комплекса целлюлазы действительно предусматривает глубокую деструкцию целлюлозы, что сопровождается разрушением её кристаллической структуры и потерей волокнистой организации. В результате этого образуются водорастворимые низкомолекулярные углеводы. Для эффективного применения ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности более целесообразным является использование ограниченной поверхностной модификации волокон технической целлюлозы с учетом применения специфически подобранных селективно действующих целлюлаз [198, 199]. Это может обеспечить необходимый баланс между улучшением свойств целлюлозы и сохранением её структуры и функциональности.

Исследования в области применения ферментов в ЦБП начали активизироваться лишь в последние 20-25 лет. Ранее, хотя такие идеи и были озвучены, подобные технологии не получили широкого распространения. Например, в патенте США [200] упоминается использование ферментов группы гемицеллюлаз для повышения гидратации волокон при их размоле, что может

открывать новые горизонты для более эффективного и экологичного производства в ЦБП.

Ферменты становятся все более популярными в целлюлозно-бумажном производстве благодаря своему природному происхождению, высокой специфичности и экологической безопасности [201]. Они используются на различных стадиях обработки целлюлозы, включая отбеливание сульфатной целлюлозы, размол целлюлозных волокон и переработку макулатуры. Использование ферментов позволяет не только повысить эффективность производственных процессов, но и значительно сократить количество химических реагентов, что делает целлюлозно-бумажное производство более устойчивым.

Поверхностная модификация с использованием ферментов, таких как грибные целлюлазы, имеет множество преимуществ, благодаря которым этот метод становится все более популярным в различных отраслях. Мягкие условия, позволяющие сохранение первичных свойств материала, а также минимизация затрат на ферменты и отсутствие побочных продуктов, делают этот процесс привлекательным для переработки материалов. При выделении, идентификации и изучении целлюлолитических ферментов исследователи уделяли определенное внимание их чувствительности к температуре [202, 203]. Большинство грибных целлюлаз активны при температуре от 40 до 70°C, по своей природе являясь ацидофильными, рН-оптимум составляет 2.5-7.0 [183, 204].

Положительные изменения в характеристиках волокон могут быть достигнуты путём кратковременной обработки при сравнительно низких концентрациях ферментов. Цель модификации с использованием целлюлаз — подготовить волокна к механическим воздействиям, что позволяет снизить энергетические затраты на размол при сохранении прочности отдельных волокон и минимизации потерь углеводов. Эффект обработки зависит, прежде всего, от типа целлюлазы и её количества. Изменение свойств целлюлозы после ферментативного воздействия связано с эрозией поверхности волокон целлюлозы и частичным удалением поверхностных слоев клеточной стенки. Более ощутимое удаление мелких частиц из волокнистой массы в ходе ферментативной обработки [205, 206]

объясняется увеличенной поверхностью и более высокой доступностью для действия фермента. При выборочной ферментативной обработке длиноволокнистой фракции хвойной сульфатной целлюлозы потери из-за растворения продуктов деструкции составили 0.2-0.3 % от общего объёма волокна [207].

Целлюлазы вызывают эффект «пилинга», связанный с удалением фибрилл с поверхности волокон [208]. Основным преимуществом селективно действующих целлюлаз является их низкая способность к гидролизу, что значительно уменьшает потери при выходе волокна. Формирование водорастворимых продуктов разрушения остается минимальным и при правильном расходе ферментов не превышает 0,1% [208].

В результате проведенных исследований [209, 210] выяснили, что модификация неразмолотой целлюлозы с использованием препаратов эндоглюконазы и целлобиогидролазы ведет к значительным изменениям в ее структуре и свойстве. В работе [210] была поставлена задача изучить индивидуальные особенности действия главных целлюлаз *T. reesei* на небеленую сосновую сульфатную целлюлозу. При этом условия ферментативной обработки были выбраны так, чтобы потери исходной целлюлозы не превышали 2 %. Выяснили, что на начальной стадии ферментативного гидролиза вязкость сульфатной хвойной целлюлозы зависит не только от количества растворенного материала, но и от типа целлюлазы, а также от наличия посторонних активностей. Эндоглюконазы, как утверждается в работе [210], локально атакуют участки макромолекул целлюлозы, находящиеся между фибриллами, что приводит к разрушению их структуры. При этом небольшие дозы фермента и кратковременная обработка не вызывают разрыва волокон. Это подтверждает, что влияние эндоглюконаз может существенно снижать истинную прочность сульфат-целлюлозных волокон и уменьшать прочность бумажных отливок.

Вывод по разделу

В результате ферментативной обработки происходит не только удаление мелочи, но и значительные изменения в структуре целлюлозных волокон [205, 206],

что объяснялось ее большей поверхностью и большей доступностью для действия фермента. Вероятно, по этой же причине быстрее идет разрушение коротковолокнистых фракций сульфат-целлюлозных волокон при действии целлюлаз [211]. Например, в условиях воздействия целлюлаз увеличивается объем набухания целлюлозы в щелочных растворах, что связано с гидролизом первичной стенки, ослабляющей ее прочность. Это явление, к тому же, демонстрирует, что вторичная стенка продолжает сохранять свою способность к набуханию, несмотря на разрушение первой. При этом наблюдается снижение степени полимеризации целлюлозы, что ведет к повышению ее растворимости в 10%-ном растворе NaOH [212], что является важным фактором для последующей переработки целлюлозных материалов.

Кроме того, в процессе сильной деструкции возникают трещины в стенках волокон, что приводит к уменьшению их прочности и, следовательно, ухудшает механические свойства в целом. Эти изменения в структуре целлюлозы подчеркивают важность контроля условий ферментативной обработки для достижения желаемых характеристик готового продукта [209]. Качественное управление этими процессами может существенно повлиять на применение целлюлозы в различных отраслях промышленности, улучшая конечные результаты.

1.7 Санитарно-гигиенические изделия из целлюлозы

Современная история санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы начинается в XIX веке, когда была изобретена технология производства бумаги. В 1890 году была создана первая туалетная бумага. С тех пор технология производства целлюлозных санитарно-гигиенических изделий постоянно развивается, улучшая их качество и функциональность. Однако стоит отметить, что первое достоверное упоминание об изобретении туалетной бумаги в Китае относится к 105 году н.э. Эта туалетная бумага предназначалась специально для императорского двора и представляла собой плотные листы ароматизированной бумаги размером 70x90 см.

Распушенная целлюлоза была впервые разработана для использования в одноразовых гигиенических салфетках. Первая реклама продукции из древесной целлюлозы компании Kotex появилась в 1921 г. Производители одноразовых подгузников также рано перешли на использование распушенной целлюлозы из-за ее низкой стоимости и высокой впитывающей способности. Использование распушенной целлюлозы в подгузниках составляло около 55%. В 1980-х годах началось коммерческое использование бумаги с воздушной прослойкой, которая по сравнению с обычной папиросной бумагой обладала лучшими показателями объемной массы, пористости, прочности, мягкости и водопоглощения.

Изделия санитарно-бытового назначения получают из бумаги, вырабатываемой мокрым или сухим способами формования на специальном оборудовании. Основную долю бумаги получают на бумагоделательном оборудовании мокрым способом формования. Сухой способ (аэродинамический) формования начал развиваться лишь в последние годы [213-215]. Получение бумаги этим способом из древесных целлюлозных волокон является перспективным с точки зрения совершенствования впитывающих и деформационных характеристик.

Аэродинамический способ получения волокон обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным, а именно: снижение расхода воды, энергии, необходимой на транспортировку, очистку волокнистой массы, а также снижение металлоемкости оборудования [213]. Стоимость аппаратов будет снижена, так как некоторые металлические узлы оборудования могут быть заменены пластиковыми, изготовленными с помощью 3D-печати. А наработки ученых нашей страны вызвали большой интерес и нашли продолжение в совместных проектах с Финляндией и Германией [215-219].

В настоящее время рынок санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы является одним из крупнейших и наиболее быстрорастущих рынков в мире. Целлюлоза является наиболее распространенным материалом для производства таких изделий как туалетная бумага, бумажные полотенца, носовые платки, салфетки и средства личной гигиены разового пользования. Этот рынок продолжает расти благодаря увеличению численности населения, улучшению

уровня жизни и изменению потребительских предпочтений. Согласно исследованию Grand View Research, рынок санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы в 2018 году составил 19.7 млрд. долларов и ожидалось, что достигнет 25.1 млрд долларов к 2023 году при среднегодовом темпе роста 4.9% [220].

Мировой объем производства распушенной целлюлозы оценивается в 4.7 млн. тонн. Рынок распушенной целлюлозы характеризуется ограниченным количеством предприятий – не более 25 заводов в мире (таблица 1.2). Свыше 80% производственных мощностей сконцентрировано в США, где расположены 15 целлюлозных фабрик восьми крупнейших производителей в мире. Несколько производителей расположены в Западной Европе, однако их совокупная доля в общем объеме производства не превышает 7.5%. Три крупнейших производителя распушенной целлюлозы, среди которых «Weyerhaeuser», «GP Cellulose» и «International Paper», обеспечивают 62% спроса по всему миру.

Таблица – 1.2 Рынок распушенной целлюлозы

Название производителя	Кол-во заводов	Страна	Объем производства, млн. тонн	Рыночная доля, %
Weyerhaeuser	4	США	1,18	25.00%
GP Cellulose	2	США	0,95	20.00%
International Paper Co.	4	США	0,80	17.00%
Bowater	1	США	0,28	6.00%
Rayonier Jesup	1	США	0,28	6.00%
Smirfit-Stone	1	США	0,28	6.00%
Buckeye	1	США	0,24	5.00%
Stora Enso	1	Швеция	0,24	5.00%
Domtar	1	США	0,12	2.50%
Alto Parana	1	Аргентина	0,07	1.50%
UPM	1	Финляндия	0,07	1.50%
YunJing Forest Products	1	Китай	0,07	1.50%
Cambara S. A.	1	Бразилия	0,05	1.00%
K-C Tantanoola	1	Австралия	0,05	1.00%
SCA Ostrand	1	Швеция	0,02	0.50%
Tembec Tartas	1	Франция	0,02	0.50%
Итого	23	-	4,73	100.00%

В настоящее время в России быстрыми темпами растет производство изделий санитарно-гигиенического назначения, используемых в быту, в медицинских целях и для гигиены детей и взрослых. Однако до сих пор сильные позиции на рынке

занимают компании Procter&Gamble (США; бренды Tampax, Always,), Celltex (Словакия; бренд Ola!), SCA HygieneProduct (Швеция; бренд Libresse), Bella-TZMO (Польша; бренд Bella), и др. компании [221].

Сегодня отличительной особенностью рынка России является рост предпочтений покупателей в сторону более высококачественных и, соответственно, дорогих детских санитарно-гигиенических изделий из распушенной целлюлозы. В США распушенную целлюлозу обычно получают из полностью отбеленной сульфатной целлюлозы из древесины южной сосны [222, 223]. На юго-западе США произрастает этот особый вид сосны с длинными волокнами, которая идет на производство распушенной целлюлозы. В связи с этим подавляющий объем распушенной целлюлозы поставляется из-за рубежа. Проблема – отсутствие сырьевой базы в России. На симпозиуме ТЕХПРОМА-2018 [224] компания Georgia-Pacific, один из ведущих мировых производителей целлюлозы, предложила российскому рынку целлюлозу для производства гигиенических изделий. Ранее предполагалось, что будут снижены пошлины на распушенную целлюлозу, что позволило бы отечественным предприятиям снизить себестоимость продукции. Этого не произошло, поэтому для отказа от импортного сырья разработка технологии производства распушенной целлюлозы в России является на сегодняшний день актуальной задачей.

Можно отметить малое число публикаций, касающихся получения высококачественного распушенного материала для санитарно-гигиенических изделий разового пользования. В основном имеются зарубежные патенты [222, 223]. Известна российская публикация [225] получения целлюлозы из хвойных пород древесины, в частности, из лиственницы с разной степенью помола.

Продукция, выпускаемая на российском предприятии, должна не уступать по уровню качества санитарно-гигиенических изделий зарубежного производства.

Для российских производителей подгузников характерно более низкое качество удержания влаги, если не используются японские комплектующие, в частности, у российских товарных знаков «Умка» и «ТокиБэйби», что, возможно, связано с недостатком соответствующих испытаний во влажном состоянии для

подгузников [226, 227]. Данный вывод подтверждается ещё и тем, что российские прокладки по характеристикам не отличаются от зарубежных и успешно конкурируют в Китае (в частности, «Викола») во многом благодаря высоким стандартам качества при испытаниях, несмотря на высокие издержки [228].

Для производства санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы обычно используется хлопковая или древесная целлюлоза. Хлопковая целлюлоза обладает более высокой впитывающей способностью и прочностью, чем древесная, но она также и более дорогая. Поэтому выбор типа целлюлозы зависит от конкретных требований к продукту и ценовой категории. В качестве древесной целлюлозы обычно используют сульфатную беленую хвойную целлюлозу [229].

Для изготовления детских гигиенических одноразовых бумажных изделий требуется целлюлоза достаточно высокой степени отбели (с массовой долей лигнина менее 7%) [230]. Для производства данных изделий используют технологии отбели без элементарного хлора (ECF) и полностью без хлора (TCF), показатели качества которых должны соответствовать нормам, указанным в таблице 1.3 [231, 232].

Таблица 1.3 – Показатели качества детских гигиенических одноразовых бумажных изделий

Наименование показателей	Марка целлюлозы		Метод испытаний
	ФЦ – О	ФЦ – Н	
Белизна, %	80-88		По ГОСТ 30437
Содержание сухого вещества, %	90-94		По ГОСТ 16932
Масса 1 м ² , г	650-750		По ГОСТ 16932
Плотность, г/см ³	0.50-0.65		По ГОСТ 11720
Сопротивление продавливанию, кПа	450	750	По ГОСТ 13525.8
Массовая доля смол и жиров, %, не более	0,3		По ГОСТ 6841
Массовая доля золы, %, не более	0,4		По ГОСТ 18461
Сорность, число соринок площадью от 0.1 до 1.0 мм, не более	25		По ГОСТ 14363.3
рН водной вытяжки	5.5-7.5		По ГОСТ 12523

В производстве санитарно-гигиенических изделий, в основном, используются только три сорта распушенной целлюлозы:

- к первому относятся необработанные сорта;
- ко второму – рыхленные;
- к третьему – особые сорта.

Все они обрабатываются различными способами и имеют разные степени пушения. Необработанные сорта на данный момент не пользуются особой популярностью у производителей гигиенических изделий. Рыхленные сорта целлюлозы представляют собой обычное распушенное волокно, но благодаря его химической обработке, оно превращается, в так называемую волокнистую массу и дает мягкую, полностью волокнистую паутину. К особым сортам принято относить те виды целлюлозы, которые в ходе своей химической обработки проходят дезодорирование для устранения или нейтрализации запахов. Так же в эту категорию сортов входят и те виды целлюлозы, которые позволяют использовать более тонкий слой распушенной целлюлозы. Он также добавляется в гигиеническую продукцию, но не влияет при этом на его рабочие характеристики.

К изделиям санитарно-гигиенического назначения в зависимости от вырабатываемого из нее ассортимента изделий и области их применения предъявляется ряд требований: достаточная прочность при растяжении в сухом и влажном состояниях, высокая впитывающая способность, пухлость, мягкость и отсутствие раздражающего действия на кожу, способность быстро распускаться в воде, белизна (для неокрашенных изделий), низкая пылимость, экологичность, привлекательный внешний вид и запах, значение рН водной вытяжки, достаточно низкая масса 1 м² бумаги [233].

Одним из важнейших показателей, характеризующих основные свойства изделий санитарно-гигиенического назначения, является впитывающая способность по отношению к воде, водным растворам, жидким пищевым продуктам (молоку, маслу, уксусу, без- и алкогольным напиткам), а также жидким выделениям организма ребенка [234-238]. Для получения высокой впитывающей способности целлюлоза должна иметь слабосвязанную структуру и высокую

пористость. Впитывающую способность распушенной целлюлозы оценивают по капиллярной, объемной и поверхностной впитываемости. Каждый из этих показателей характеризует одну из сторон сорбционной способности целлюлозы. Капиллярная впитываемость зависит от эффективного радиуса пор и гидрофильности волокон, объемная – от пухлости, поверхностная – от степени гидрофобности и гладкости поверхности целлюлозного полотна.

Мягкость изделий санитарно-гигиенического назначения является одним из основных потребительских свойств. В общем случае понятие мягкости объединяет комплекс упруго-пластичных и органолептических свойств. На мягкость (жесткость) изделий санитарно-гигиенического назначения существенное влияние оказывает макроструктура целлюлозного полотна, т.е. масса 1 м^2 , толщина, пухлость, состояние поверхности. Одним из методов, характеризующих в определенной степени упругопластичные свойства изделий санитарно-гигиенического назначения, является метод определения жесткости при изгибе под действием собственной силы тяжести без принудительной деформации образца. С увеличением межволоконных сил связи в целлюлозе жесткость при изгибе повышается, и наоборот, ослабление межволоконных сил связи приводит к уменьшению жесткости.

Прочность изделий санитарно-гигиенического назначения в сухом состоянии зависит от вида волокнистых полуфабрикатов, режимов их подготовки, отлива и сушки бумажного листа, а также от используемых для улучшения других эксплуатационных свойств (мягкости, впитываемости, влагопрочности и т.п.) химических вспомогательных веществ. Требуемая для изделий санитарно-гигиенического назначения механическая прочность в сухом состоянии может быть достигнута при использовании в различных соотношениях практически всех видов древесных волокон. В качестве композиционной добавки в бумаге санитарно-гигиенического назначения применяется вторичное волокно, содержание которого в ряде случаев достигает 100%. Механическую прочность изделий санитарно-гигиенического назначения в сухом состоянии оценивают величиной разрушающего усилия в среднем по двум направлениям. Для некоторых видов

изделий санитарно-гигиенического назначения (основа для хозяйственных полотенец, специальных салфеток и т.п.) важным является наличие прочности во влажном состоянии. Для придания прочности во влажном состоянии вводят специальные химические вспомогательные вещества, которые наряду с приданием изделию прочности во влажном состоянии не должны вызывать токсических и аллергических реакций, а также падения впитывающей способности. Это в основном полиамидаминэпихлоргидринные смолы. Прочность изделий санитарно-гигиенического назначения во влажном состоянии оценивают величиной разрушающего усилия при растяжении влажного образца бумаги [226].

Естественно, что распушенная целлюлоза для одноразовых изделий предполагает непосредственный контакт с кожным покровом, следовательно, должна быть очищена от токсичных примесей. Выполнение этого требования ставит некоторые ограничения на выбор волокнистого сырья и химических вспомогательных веществ (влагопрочные добавки, поверхностно-активные вещества, химикаты для повышения впитывающей способности и мягкости, уменьшения пылимости и т.п.), используемых для придания специальных свойств санитарно-гигиеническому изделию и устранения технологических затруднений на различных стадиях технологического процесса получения волокнистых полуфабрикатов, бумаги и изделий.

Для композиции распушенной подпрессованной целлюлозы и получения рулонов плотность не ограничивается, а также устанавливается рН водной вытяжки от 6.8 до 7.5 [226, 228]. Адсорбционные свойства распушенной целлюлозы включают поглощение воды пористой структурой гигиенических прокладок, установленное по ГОСТ [226, 228]. Плотность распушенной целлюлозы – от 1.15 до 1.8 г/см³ [239].

Вывод по разделу

В качестве компонента сырья для получения СГИ хорошего качества используется распушенная целлюлоза, которую, как принято в мире, называют fluff-целлюлоза. Fluff-целлюлоза отвечает всем требованиям, предъявляемым к целлюлозе для СГИ: прочность при растяжении как в сухом, так и во влажном

состояниях, высокая впитывающая способность, пухлость, мягкость, отсутствие раздражающего действия, способность быстро распускаться в воде, белизна, низкая пылимость, экологичность, привлекательный внешний вид и запах, рН водной вытяжки, достаточно низкая масса 1 м² бумаги.

Выводы по обзору литературы

Большинство процессов в целлюлозно-бумажной промышленности связаны с обработкой влажной целлюлозы. Такие процессы, как производство целлюлозной массы, создание искусственных волокон на основе целлюлозы, формирование бумажного полотна с определенными свойствами и т.д., сопровождаются изменениями как в структуре самой целлюлозы (надмолекулярной и капиллярной), так и в структуре сорбированной воды. Решение указанных вопросов требует наличия полной информации о состоянии системы целлюлоза-вода: о характере и формах взаимодействия воды с целлюлозными волокнами, о механизме образования межволоконных связей, о формировании пористой структуры, об энергетике процесса гидратации и дегидратации волокон биополимера в процессе различных воздействий.

По результатам литературного обзора можно сделать следующие выводы. Литературный анализ показывает, что на данный момент нет единого мнения по рассмотренным вопросам. Для достижения поставленных целей широко используются физико-химические методы анализа, такие как измерение термодинамических параметров, рентгеноструктурные и калориметрические методы, методы инфракрасной и оптической спектроскопии, и другие. Однако численные данные, полученные этими методами, имеют широкие расхождения и коррелируют лишь в общих чертах. Вероятно, это связано с квазиравновесным состоянием целлюлозы.

В результате отсутствия единого мнения по важным вопросам физической и химической подготовки целлюлозного волокна можно выделить несколько причин. Во-первых, отсутствует полная информация о предыстории образцов, что влияет на их структуру и может привести к неверной интерпретации результатов. Во-вторых, существующие теории взаимодействия целлюлозы с водой имеют ограничения, не

позволяющие учесть все структурные и физико-химические особенности такой сложной системы, как целлюлоза-вода. В-третьих, некоторые методы анализа связаны с воздействием на целлюлозу, что изменяет структуру образцов и воды, связанной с волокнами. И, наконец, длительное приготовление образцов, неравновесное состояние целлюлозы и проведение дополнительных измерений также усложняют процесс анализа свойств системы целлюлоза-вода.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Выбор объектов исследования

Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной блененой целлюлозы из лиственных и хвойных пород древесины с технологического потока Архангельского ЦБК. Характеристика этих целлюлоз представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика объектов исследования

Показатели	Товарная целлюлоза	
	Лиственная	Хвойная
Содержание α -целлюлозы, масс. %	90.2	88.9
Содержание лигнина, масс. %	следы	следы
Массовая доля смол и жиров, масс. %	0.2	0.25
Зольность, %	0.4	0.5
Белизна, % ISO	89	86

Реагенты: H_2O в различных агрегатных состояниях, H_2SO_4 , $NaOH$, жидкий азот, ферменты, $NaBH_4$.

2.2 Гидротермические воздействия

Обработку воздушно-сухой целлюлозы (в.с.ц.) водяным паром проводили в автоклаве в условиях постоянной относительной влажности 100% при температурах 25, 85, 125, 165°C и времени воздействия 4 минуты-6 суток и сушили до 45-50%-ной влажности для последующего исследования физико-химических свойств и их сравнения со свойствами целлюлозы из мокрого потока.

2.3 Низкотемпературная обработка

Низкотемпературную обработку целлюлозы проводили в сосуде Дьюара, заполненном охлаждающим агентом (смесь сухого льда и ацетона или жидкого азота) в течение 8-120 с. В сосуд Дьюара помещали запаянный в герметичную емкость образец целлюлозы с известным равновесным влагосодержанием (32.5-60%). По истечении заданного времени целлюлозу извлекали и после оттаивания

исследовали ее физико-химические и физико-механические свойства. После хранения обработанной целлюлозы в течение суток изменения изучаемых свойств не наблюдали.

2.4 Частичный кислотный гидролиз

Поверхностную деструкцию целлюлозы осуществляли гидролизом 2Н раствором H_2SO_4 марки "ч" при $90^\circ C$ в течение 40-300 с с последующим измерением свойств в зависимости от времени воздействия.

2.5 Ферментативный гидролиз

Для сохранения целостности волокна при диспергировании в воздушном потоке на отдельные волокна в работе до диспергирования использована ферментативная обработка целлюлозы. В качестве фермента использовали целлюлазный ферментный препарат BANZYME L90 (OY Vanmark AB, Финляндия). Обработку проводили при температуре $50^\circ C$, времени воздействия 5-15 мин, с расходом фермента 0.05-0.2 г/кг а.с.ц.

2.6 Аэродинамический способ формирования

«Сухой» размол (диспергирование на отдельные волокна) [214, 240, 241], используемый в работе состоит из следующих этапов: лепестки целлюлозы подаются в массоподающее устройство по диффузорно-конфузорному каналу. По ходу движения целлюлоза огибает ротор с лопатками, установленный в корпусе массоподающего устройства. Вращение ротора способствует разделению целлюлозы на отдельные волокна и обеспечивает интенсивное перемешивание аэровзвеси волокон, что гарантирует равномерное распределение взвешенных волокон. Сформованный однородный поток аэровзвеси целлюлозных волокон поступает по массоподающему каналу на формирующую сетку. Формирующая сетка переносит слой осаждающихся на ней волокон к сетководущему валику. С помощью сеток сформованный распушенный слой транспортируется на вальцовый пресс, осуществляющий дополнительное увлажнение слоя и его прессование. После прессования распушенный слой сушили при $105^\circ C$. Измеряли рН водной

вытяжки, капиллярную впитываемость, впитывающую способность, прочность на разрыв полученной отливки.

2.7 Методы определения физико-химических и физико-механических свойств целлюлозы

2.7.1 Определение влажности целлюлозы

Определение влажности целлюлозы проводили согласно ГОСТ 16932-93 [242]. Этот метод основан на измерении разности массы целлюлозы до и после сушки (105°C) в течение трёх часов, отнесённой к массе влажной целлюлозы.

2.7.2 Изопиестический метод определения десорбции паров воды целлюлозой

Для определения десорбции паров воды целлюлозой ранее Осовской И.И. была собрана установка. В термостатируемую ёмкость помещают герметически закрытые эксикаторы с растворами насыщенных солей. Относительная влажность пара над насыщенными растворами солей составляет: CaCl_2 – 0.32, NaBr – 0.65, KCl – 0.84, K_2SO_4 – 0.975 [243]. В эксикаторах размещают сетчатые мешочки с навесками исследуемых образцов целлюлозы 50%-ной влажности. Для предотвращения попадания конденсата на образцы целлюлозы в эксикаторы вмонтированы пропеллерные мешалки. Образцы находились в эксикаторах в течение 14 дней до достижения постоянства их массы, что свидетельствовало об установлении равновесного влагосодержания. После установления равновесия целлюлозу извлекали из эксикатора, взвешивали и сушили до абсолютно-сухого состояния. Определяли массу навески абсолютно-сухой целлюлозы и вычисляли десорбцию целлюлозы по разности массы влажной и абсолютно-сухой целлюлозы, отнесенной к массе абсолютно-сухой целлюлозы.

2.7.3 Калориметрический метод определения интегральной теплоты взаимодействия целлюлозы с водой

Для определения теплот смачивания целлюлозы использовали калориметр типа Кальве Setaram C80 с применением ампульной ячейки.

2.7.4 Определение средней степени полимеризации целлюлозы (СП_{ЖВНК})

Определение средней степени полимеризации целлюлозы проводили согласно ГОСТ 9105-74 [244]. Для растворения целлюлозы использовали железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК). Метод определения характеристической вязкости раствора целлюлозы основан на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра раствора целлюлозы и растворителя.

Приведенную вязкость растворов рассчитывали по формуле (3):

$$\eta_{\text{уд}}/c = (\eta_{\text{уд}}/c)_2 - (\eta_{\text{уд}}/c)_1 \quad (3)$$

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли по формуле (4):

$$[\eta] = (\eta_{\text{уд}}/c)_1 - (\Delta\eta_{\text{уд}}/c) \quad (4)$$

Константу Хаггинса вычисляли по формуле (5):

$$K_x = (\eta_{\text{уд}}/c) - [\eta] / C \cdot [\eta]^2 \quad (5)$$

Степень полимеризации рассчитывали, используя формулу (6):

$$[\eta] = k^1 \cdot \text{СП}^\alpha, \quad (6)$$

где $k=2.74 \cdot 10^{-2}$;

$\alpha=0.78$.

Отсюда: $\lg \text{СП} = (\lg[\eta] - \lg 2.74 + 2) / 0.78$.

СП параллельно находили графическим путем. Для этого строили график зависимости $(\eta_{\text{уд}}/c) = f(c)$ по четырем точкам (рисунок 2.1). Прямая, проведенная через эти точки, отсекает на оси ординат отрезок, равный по величине СП. По формуле вычисляли среднее значение СП.

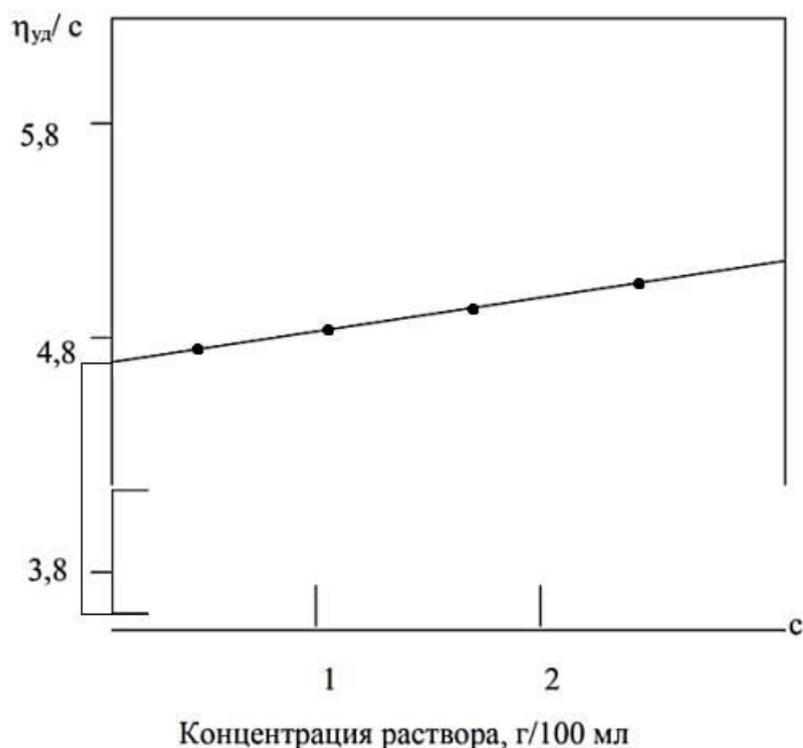


Рисунок 2.1 - График зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора

2.7.5 Рентгенографический анализ целлюлозы

Рентгенограммы образцов целлюлозы были получены на дифрактометре «ДРОН-2» в геометрии на отражение с применением пропущенного через никелевый фильтр $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов $2\Theta = 25\text{--}60^\circ$ со скоростью вращения счетчика $1^\circ/\text{мин}$. Исследуемые пробы прессовали в таблетки в кюветах диаметром 15 мм и толщиной 2-3 мм под давлением 100 кг/см^2 .

Индекс кристалличности образцов рассчитывали двумя способами:

1) по методу Сегала [70, 245] - по отношению интенсивностей рефлекса 002 (I_{002}) за вычетом интенсивности рассеяния (I_A) при 4.9 \AA или 19° (при углах дифракции 2θ) к суммарной интенсивности рефлекса 002 (I_{002}) (7):

$$I = I_{002} - I_A / I_{002}, \quad (7)$$

где I_{002} - интенсивность дифракции рентгеновских лучей при $2\theta = 22.6^\circ$.

2) по методу Руланда по формуле (8):

$$C_K = I - I_a / I, \quad (8)$$

где I - суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и

аморфной фазами;

I_a - интенсивность рассеяния аморфной фазой.

2.7.6 Расчет термодинамических функций сорбции воды целлюлозой

Значение дифференциальной теплоты сорбции находили путем графического дифференцирования кривых зависимости теплового эффекта от влагосодержания.

Изменение дифференциального химического потенциала определяли из изотерм сорбции водяного пара по уравнению (1):

$$\Delta \bar{G} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/К·моль);

P – равновесное давление;

P_0 – давление насыщенного пара при заданной температуре.

Дифференциальную энтропию находили из уравнения (2):

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} \quad (2)$$

2.7.7 Определение растворимости целлюлозы в 10% и 17.5% растворах гидроксида натрия

Определение растворимости целлюлозы в водных растворах щелочи различной концентрации проводили согласно ГОСТ 23646-79 [246, 247]. Метод основан на обработке 10% и 17.5% растворами гидроксида натрия и определении нерастворившегося осадка после промывки и высушивания.

1 грамм воздушно-сухой целлюлозы вносили в 10% -й раствор гидроксида натрия "осч". Растворение проводили при 25°C при постоянном перемешивании в течение 30 минут (предварительные опыты показали: при увеличении времени растворения повышения растворимости не происходит). Щелочную целлюлозу отфильтровывали и отмывали дистиллированной водой под вакуумом на фильтре Шотта с диаметром пор 0.56 мм до нейтральной реакции по метилоранжу. Растворимость определяли по разности массы а.с.ц. до и после растворения отнесённой к массе а.с.ц. до растворения.

2.7.8 Метод определения плотности целлюлозы

Ранее Акимом Э.Л. и Осовской И.И. разработан метод определения плотности целлюлозы в градиентной колонке с иммерсионными жидкостями. В качестве градиентной колонки использовали стеклянный градуированный по плотности цилиндр, который заполняли растворами из двух жидкостей (ортоксилол, четыреххлористый углерод). В цилиндр помещали стеклянные шарики с известной плотностью и создавали градиент плотности от 0,45 до 0,52 г/см³. Образцы целлюлозы погружали в раствор с двумя иммерсионными жидкостями разной плотности. Плотность целлюлозы определяли по плотности, которой соответствовал исследуемый образец целлюлозы.

2.7.9 ИК-спектры

Спектры образцов снимались на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием «Vertex»-70 фирмы «Bruker» с применением приставки однократного отражения. При этом вводилась поправка, учитывающая зависимость глубины проникновения луча от длины волны. Разрешение 4 см⁻¹, число сканов 40.

Интегральные интенсивности рассчитывали по формуле (9):

$$I = \frac{A_{1642}}{A_{2895}}, \quad (9)$$

где A_{1642} – колебания С=О-связи;

A_{2895} – валентные колебания СН-групп.

2.7.10 Фракционирование целлюлозных волокон

Дисперсный состав целлюлозных волокон определяли на аппарате «PENTAKTA L100». Погрешность измерений не превышала 5%.

2.7.11 Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота

Удельную площадь поверхности и пористость целлюлозы исследовали на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e с программным обеспечением NOVA Win 2.1. Предварительно проводили дегазацию образца при температуре 150°C для удаления воды из целлюлозы.

Система обработки данных NOVA рассчитывает распределение пор по размерам, используя метод, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой – ВЖН (Barrett, Joyner и Halenda).

2.7.12 Метод определения впитывающей способности распушенной целлюлозы при полном погружении

Определение впитывающей способности целлюлозы проводили согласно ГОСТ 23646-79 [246]. Метод определения впитывающей способности основан на определении массы дистиллированной воды, впитываемой распушенным слоем целлюлозы при полном погружении его в воду в течение определенного времени.

Впитывающую способность распушенной целлюлозы при полном погружении в процентах вычисляли по формуле (10):

$$G_{в.п.} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (10)$$

где m_1 – масса воздушно-сухого образца, г;

m_2 – масса образца после извлечения из жидкости, г.

2.7.13 Метод определения капиллярной впитываемости распушенной целлюлозы (метод Клемма)

Определение капиллярной впитываемости целлюлозы проводили согласно ГОСТ 12602-93 [249, 250]. Метод определения капиллярной впитываемости заключается в испытании полоски материала, один конец которой закреплен в вертикальном положении, а другой погружен в воду.

2.7.14 Определение рН водной вытяжки распушенной целлюлозы

рН водной вытяжки распушенной целлюлозы определяли с помощью лабораторного иономера И-160МИ по ГОСТ 12523-77 [251].

2.7.15 Определение сопротивления бумаги разрыву на вертикальной разрывной машине

Сопротивление бумаги разрыву определяли на вертикальной разрывной машине Hounsfield, состоящей из силоизмерительного датчика 250 Н (~25 кг),

траверсы, зажимов, датчика, фиксирующего перемещение (экстензометр), дисплея и пульта управления [250]. Прибор соответствует требованиям стандарта ГОСТ ИСО 1924-1-96 [252] для определения прочности и удлинения при растяжении при постоянной скорости нагружения. Ширина испытуемых образцов 15.0 мм. Расстояние между зажимами разрывной машины – 100 мм.

Индекс прочности при растяжении рассчитывали по формуле (11):

$$I = \frac{F}{g \cdot w} \cdot 10^3, \quad (11)$$

где g - масса 1 м², г;

w - ширина испытуемого образца, мм.

Разрывную длину бумаги рассчитывали по формуле (12):

$$L = \frac{Pp}{9.8 \cdot g \cdot w} \cdot 10^3, \quad (12)$$

где Pp - разрушающее усилие, Н;

9.8 – значение ускорения свободного падения, м/с².

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическая и структурная модификация полимеров с целью улучшения и придания им новых свойств является одним из основных современных направлений исследования в области химии высокомолекулярных соединений, в том числе в химии природных полимеров. Преобладающее действие реагентов и условий выделения растительных полимеров, в частности целлюлозы, заключается в изменениях, которые претерпевает структура полимера. Сложная морфология кристаллических и разупорядоченных зон, а также наличие энергетически неравноценной системы водородных связей, в значительной степени определяют сорбционные и гидрофильные свойства целлюлозных материалов.

3.1 Влияние термо-, влагообработки на восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы

В литературе практически отсутствуют исследования, посвященные восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы. В работе разработан способ такого воздействия – обработка целлюлозы насыщенным паром высоких параметров состояния. Выявление особенностей структуры и свойств целлюлозы при термо-, влагообработке целлюлозного материала открывает перспективу использования производственной целлюлозы в технологических процессах получения продуктов ее переработки. В частности, в настоящее время применение неразмолотых волокон для получения бумаги альтернативным (аэродинамическим) способом формования опубликовано в ряде работ [214, 240, 241, 253-256].

В основе понимания происходящих явлений при гидротермическом воздействии лежат экспериментальные данные, полученные методами калориметрии и сорбции, степени полимеризации, прочности бумаги и моноволокна. Влагопоглощение воды в разном фазовом состоянии определяется особенностями структуры целлюлозы, состоянием поверхности волокна, релаксационными свойствами [41, 132, 135, 213, 257-259]. Нельзя недооценивать и структуру самой воды [131].

Влияние времени и температуры обработки паром высоких параметров

состояния на десорбцию паров воды при различных относительных давлениях насыщенного водяного пара целлюлозой представлено на рисунках 3.1- 3.3.

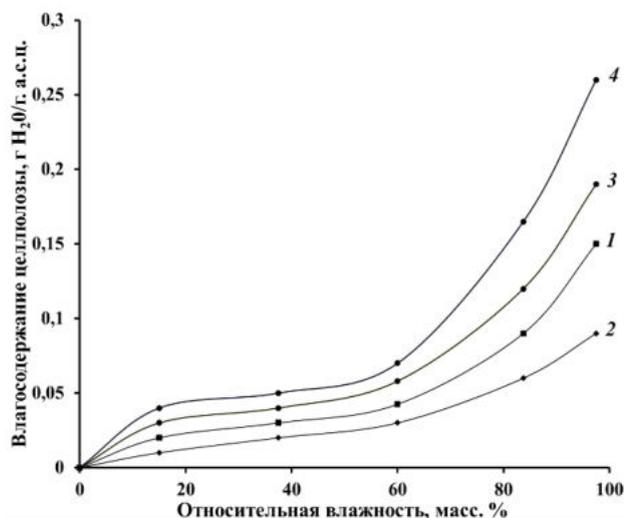


Рисунок 3.1 – Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 6 суток, $T=25^{\circ}\text{C}$ (1); 20 мин, $T=85^{\circ}\text{C}$ (2); 40 мин, $T=85^{\circ}\text{C}$ (3); а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (4)

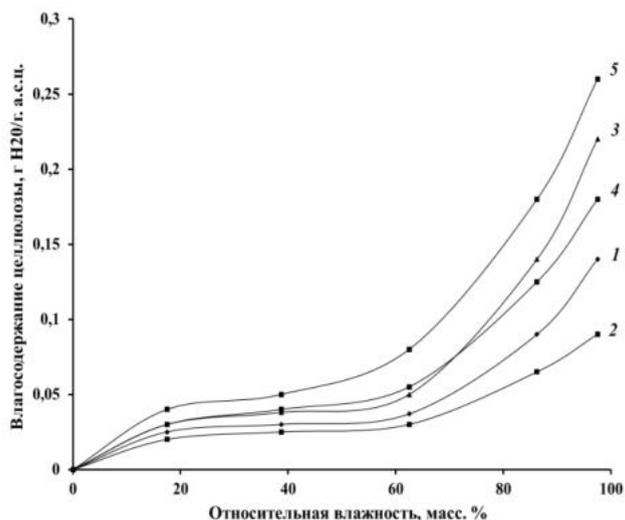


Рисунок 3.2 – Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 6 суток, $T=25^{\circ}\text{C}$ (1); 5 мин, $T=125^{\circ}\text{C}$ (2); 25 мин, $T=125^{\circ}\text{C}$ (3); 40 мин, $T=125^{\circ}\text{C}$ (4); а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (5)

Повышение сорбции воды при высоких значениях параметров состояния насыщенного пара способствует разрыву водородных связей, набуханию целлюлозного волокна и, как следствие, дополнительному «раскрытию» сомкнувшихся при сушке пор и капилляров. Об увеличении сорбирующей поверхности, обусловленной восстановлением капиллярно-пористой структуры целлюлозы, свидетельствует рост содержания капиллярной воды при десорбции (рисунок 3.1, кривая 3, рисунок 3.2, кривая 3). Обработка сухого целлюлозного материала насыщенным паром при высокой температуре и малом времени воздействия приводит к раскрытию сомкнувшихся при сушке пор и капилляров, к увеличению сорбирующей поверхности целлюлозы. Полное восстановление капиллярно-пористой структуры происходит при воздействии насыщенным паром, температура 165°C , время воздействия 4 мин (рисунок 3.3, кривая 1), о чем свидетельствует равное содержание капиллярной влаги при десорбции образца, обработанного в указанном режиме, и производственной целлюлозы, не

прошедшей стадию сушки (рисунок 3.3, кривые 1 и 6).

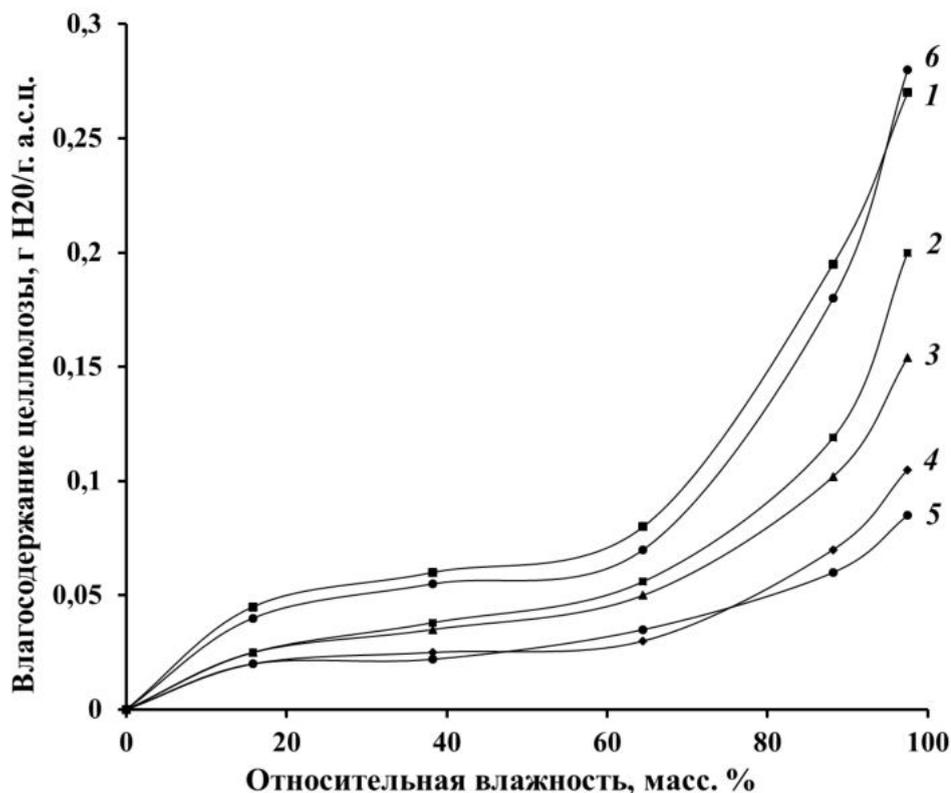


Рисунок 3.3 – Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 4 мин (1); 8 мин (2); 12 мин (3); 15 мин (4) и 20 мин (5), а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (6). $T=165^{\circ}\text{C}$

Гидрофильность целлюлозы оценивали по измерению теплот смачивания. Содержание активных центров, доступных к взаимодействию с водой, определяли из зависимости теплот смачивания от влагосодержания целлюлозы (рисунок 3.4).

Предельное насыщение гидроксильных групп молекулами воды, при котором тепловой эффект приближается к нулю, определяет количество доступных к взаимодействию с водой функциональных групп в аморфной части целлюлозы. Для целлюлозы, подвергнутой термо-, влагообработке при 165°C в течение 4 и 15 минут содержание доступных ОН-групп максимально при влажности 16 масс.% и 10 масс.% соответственно (рисунок 3.4).

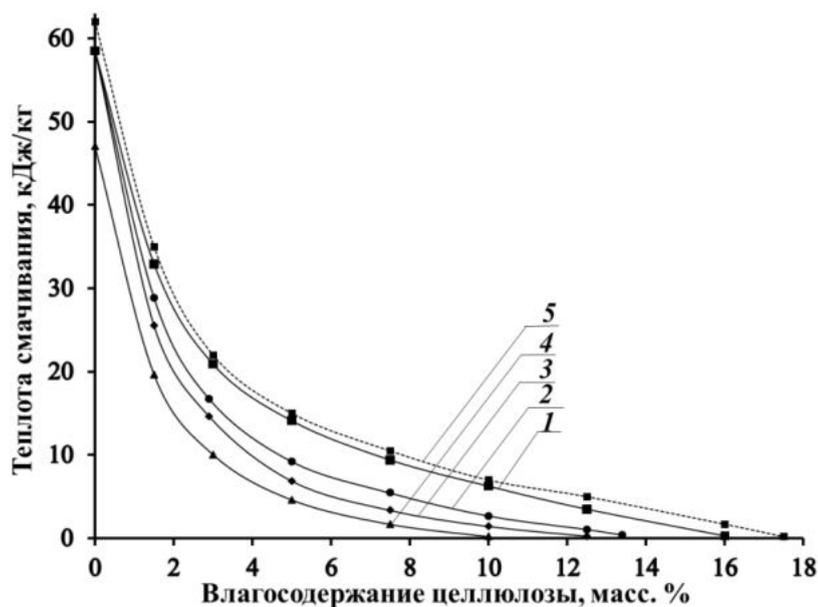


Рисунок 3.4 – Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы, обработанной насыщенным паром в течение 4 мин (1); 8 мин (2); 12 мин (3) и 15 мин (4), а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (5). $T=165^{\circ}\text{C}$

Исследования показали, что повышенное количество сорбционных центров определяется не только значительным ослаблением водородных связей и увеличением роли термического движения молекул и звеньев с возрастанием температуры насыщенного пара, но и с образованием в процессе обработки коротких цепей макромолекул целлюлозы (рисунок 3.5).

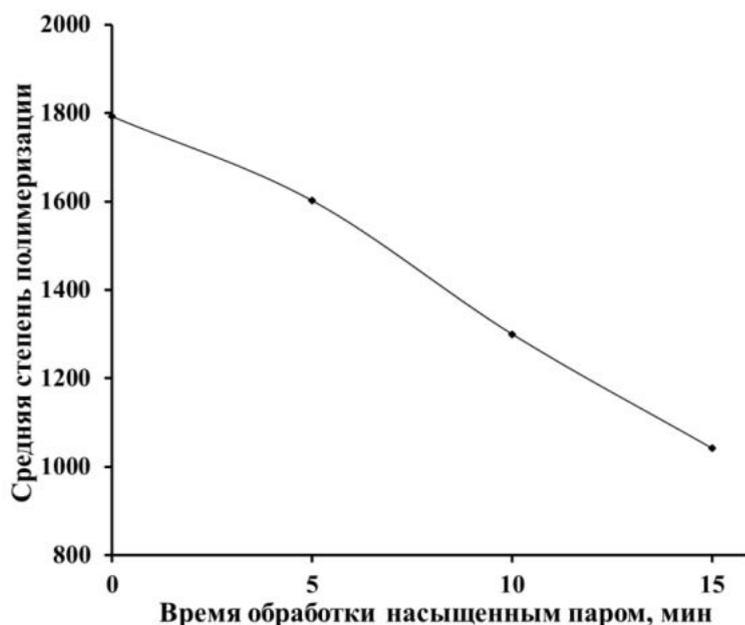


Рисунок 3.5 – Влияние времени обработки насыщенным паром ($T=165^{\circ}\text{C}$) на среднюю степень полимеризации целлюлозы

Гипотеза о влиянии коротких цепей на поверхностные активные водородные связи высказывается в монографии Э.З. Файнберга [41], которая впервые экспериментально подтверждена в работе [257]. Причем, как следует из рисунков 3.1-3.4 (рисунок 3.1, кривая 3, рисунки 3.2-3.4, кривые 4), интенсивная деструкция целлюлозы при длительном воздействии насыщенным паром снижает сорбционную способность, что, по-видимому, указывает на протекание процесса вторичной кристаллизации, которое типично для полимеров в высокоэластическом состоянии [260]. Вторичная кристаллизация может проявляться в возрастании количества закристаллизованного вещества вследствие кристаллизационных процессов, происходящих в аморфной фазе, либо в совершенствовании уже имеющихся кристаллитов. Это связано с упорядочением концов молекулярных цепей, которые разрываются в аморфных областях и могут свободно кристаллизоваться, приводя к увеличению размеров кристаллитов. Можно предположить, что процессы деструкции и кристаллизации взаимно ускоряют друг друга. Кристаллизация создает напряжение в цепях, снижая энергию активации разрыва, вследствие этого облегчается деструкция гликозидных связей макромолекул целлюлозы. С другой стороны, разрыв цепей облегчает процесс кристаллизации, ускоряя его протекание. Индекс кристалличности по данным рентгенографии для целлюлозы, обработанной насыщенным паром при 165°C в течение 15 минут составляет 0.68 и 0.54 для необработанного образца (рисунок 3.6). Следовательно, максимальное увеличение гидрофильности указывает на протекание двух противоположно направленных процессов, каждый из которых влияет на гидрофильные свойства целлюлозы. С повышением температуры и продолжительности обработки в оптимальных условиях возрастает подвижность макромолекул, существенно реорганизуется система водородных связей в сторону уменьшения их энергии, что и приводит к повышению гидрофильности целлюлозы и соответственно к увеличению измеряемых величин.

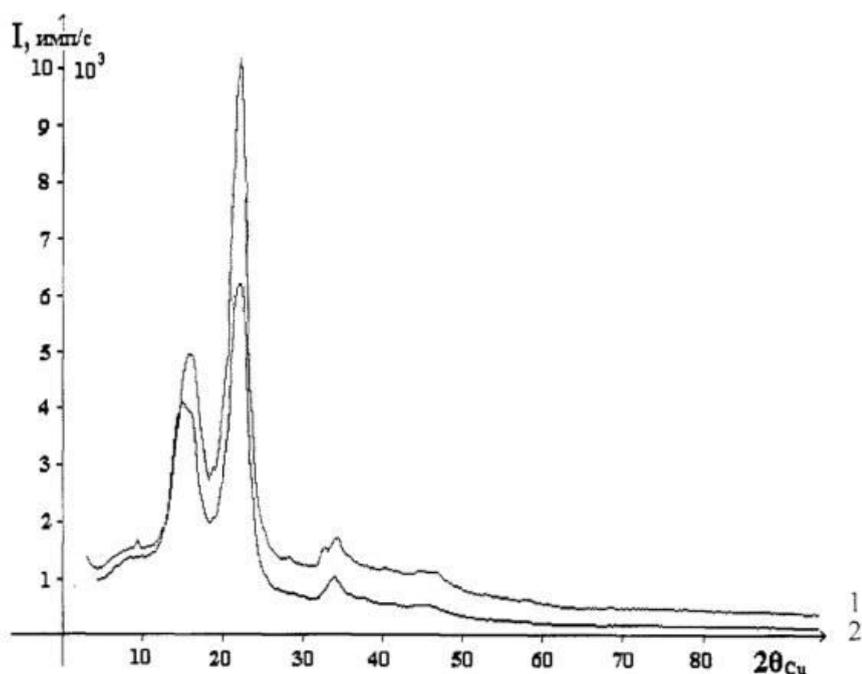


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма целлюлозы. 1 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии; 2 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром (165°C, 15 мин)

На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции сорбции воды целлюлозой, взятой из потока во влажном состоянии, и целлюлозой, полученной в оптимальном режиме термо-, влагообработки (165°C, 4 мин). Значение $\Delta \bar{H}$ (рисунок 3.7) находили путем графического дифференцирования кривых зависимости теплового эффекта от влагосодержания. С повышением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции для исследуемых целлюлоз непрерывно уменьшаются, и при влажности 12.5-16 масс.% теплота сорбции приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации. Изменение дифференциального химического потенциала $\Delta \bar{\mu}$ (рисунок 3.8) определяли по изотермам сорбции паров воды в широком интервале p/p_0 по уравнению $\Delta \bar{\mu} = -RT \ln P/P_0$. Дифференциальную энтропию (рисунок 3.9) находили из уравнения $\Delta \bar{\mu} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$.

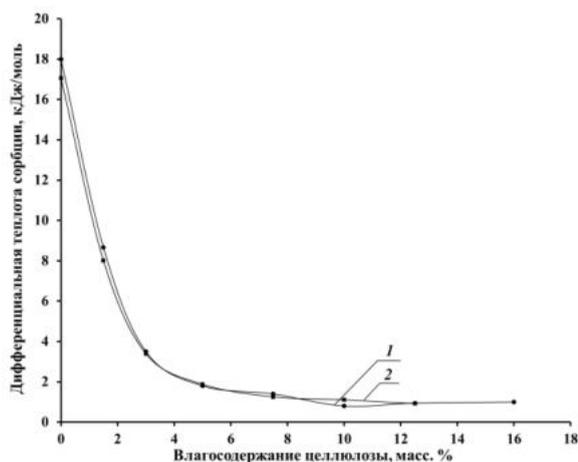


Рисунок 3.7 – Зависимость дифференциальной теплоты сорбции паров воды от содержания воды в образцах целлюлозы. 1 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром (165°C, 4 мин); 2 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии

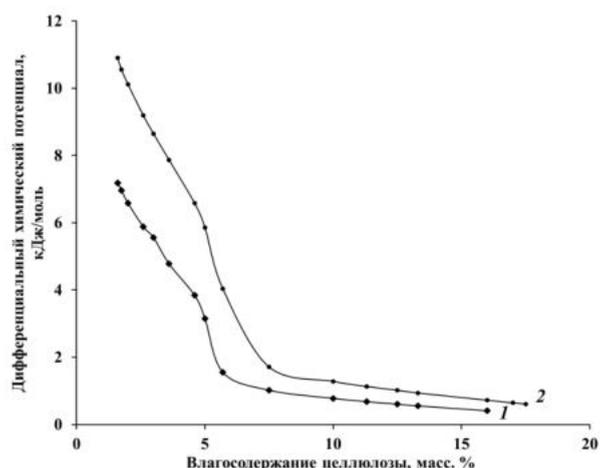


Рисунок 3.8 – Зависимость дифференциального химического потенциала от содержания воды в образцах лиственной целлюлозы. 1 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром (165°C, 4 мин); 2 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии

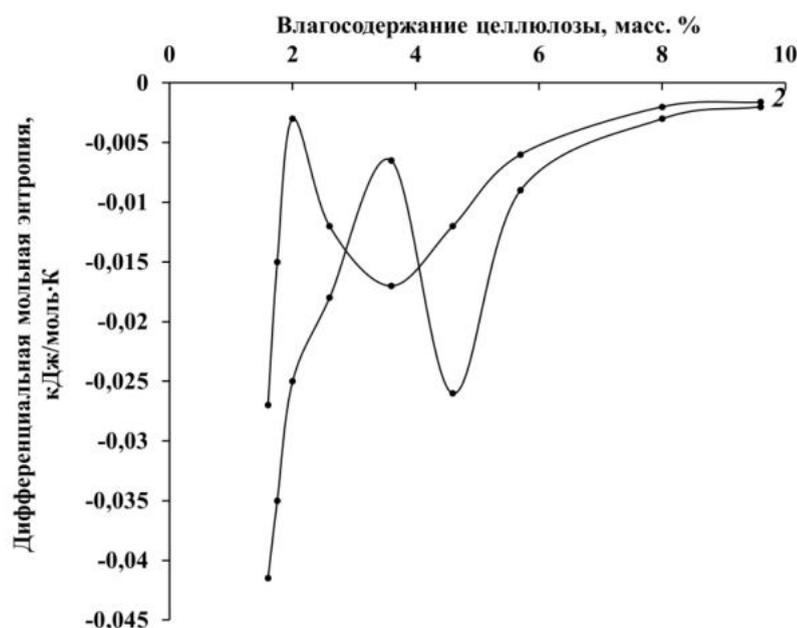


Рисунок 3.9 – Изменение дифференциальной мольной энтропии в процессе сорбции паров воды. 1 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром (165°C, 4 мин); 2 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии

Из рисунка 3.9 видно, что изменение дифференциальной мольной энтропии для целлюлозы, обработанной насыщенным паром при оптимальных условиях, смещается в область более высокого содержания воды в образцах, а максимум на кривой дифференциальной энтропии для обработанной целлюлозы лежит в области

более высоких влажностей. Это указывает на увеличение количества доступных функциональных групп в результате раскрытия пор и капилляров при оптимальном режиме термо-, влагообработки. С увеличением времени обработки происходит снижение всех измеряемых параметров, обусловленное вторичной кристаллизацией, типичной для полимеров в высокоэластическом состоянии [260].

На взаимосвязь между условиями термо-, влагообработки и капиллярно-пористой структурой целлюлозы указывают также экспериментальные данные, полученные методом сорбции прямого зеленого триазокрасителя (ПЗТ). Увеличение количества сорбируемого ПЗТ подтверждает восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы при обработке насыщенным паром в оптимальных температурно-временных условиях. Сорбция (ПЗТ) повышается с $3.2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ для товарной целлюлозы до $6.2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ для целлюлозы, обработанной насыщенным паром в оптимальном режиме (165°C , 4 мин).

С прогрессирующей деструкцией связано также снижение прочности волокон при длительном воздействии насыщенным паром. Это является причиной снижения прочности бумаги (таблица 3.1), в то время как частичная поверхностная деструкция целлюлозы при кратковременном воздействии паром не приводит к снижению прочности волокна и способствует восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы и образованию связей при получении бумаги (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Показатели разрывной длины и нулевой разрывной длины в зависимости от времени обработки паром ($T=165^\circ\text{C}$)

Время обработки паром ($T=165^\circ\text{C}$), мин	Разрывная длина, м	Нулевая разрывная длина, м
0	1500	4250
4	2350	3930
15	2200	3090
20	1700	2583

Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности может происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и

гидрофобизация полимера в зависимости от времени гидротермических воздействий.

Выявлены оптимальные условия термо-, влагообработки целлюлозного волокна из хвойных/лиственных пород древесины для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры целлюлозы, утраченных ею при сушке производственной целлюлозы.

3.2 Низкотемпературная обработка целлюлозы

Другим способом развития капиллярно-пористой структуры является низкотемпературная обработка влажной целлюлозы. Характер изменений физической структуры целлюлозы подвергнутой низкотемпературной обработке изучался в ряде работ [261-263]. Методами низкотемпературной калориметрии [261] и ЯМР [262] показано, что гидратация целлюлозы, содержащей более 100 % воды при многократном замораживании повышается, в то время как гидрофильные и бумагообразующие свойства целлюлозной массы с влагосодержанием менее 100% при однократной низкотемпературной обработке резко снижаются [261-263]. Неудачные попытки исследователей улучшить гидрофильность целлюлозы посредством низкотемпературной обработки влажных целлюлозных волокон связаны с отсутствием роли фактора времени на данный процесс. Исследования [261-263] проводились при постоянном времени (которое не указывалось), поэтому весь комплекс структурных, физико-химических и физико-механических свойств, изменяющихся во времени, оставался неизученным, поскольку все стадии льдообразования: зарождение центров кристаллизации, образование и рост кристаллов протекают во времени: от нескольких секунд до 25-30 суток в зависимости от температуры замораживания. Впервые влияние продолжительности низкотемпературной обработки на гидрофильность и бумагообразующие свойства целлюлозы было рассмотрено и опубликовано в работах [264, 265]. Измерения теплот смачивания и снятие изотерм десорбции паров воды выявили прямую зависимость измеряемых величин от условий низкотемпературной обработки: времени (τ), температуры (T), влажности (W)

(рисунки 3.10, 3.11). Рассмотрим влияние каждого из этих параметров на свойства целлюлозы. Содержание воды в системе целлюлоза-вода оказывает существенное влияние на структуру целлюлозы при замораживании, поскольку от содержания воды зависит количество замерзающей воды, размеры и формы кристаллов, состояние пограничного слоя на границе раздела и формы полимер-лед, состояние поверхности раздела вода-полимер.

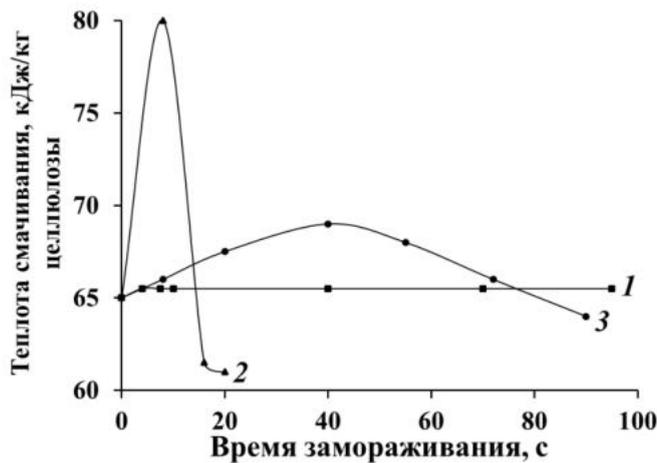


Рисунок 3.10 – Зависимость теплоты смачивания сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины от времени замораживания при значениях влажности: 32.5% (1); 45.5% (2) и 60.0% (3). $T = -196^{\circ}\text{C}$

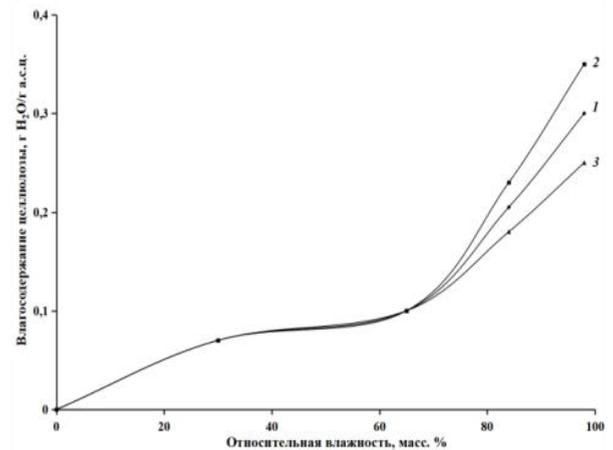


Рисунок 3.11 – Изотермы десорбции паров воды сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины до замораживания (1) и при времени замораживания 8 с (2) и 16 с (3). Влажность целлюлозы – 45.2%, $T = -196^{\circ}\text{C}$

Как видно из рисунка 3.10, наибольшее увеличение теплоты гидратации характерно для высокоскоростного замораживания ($T = -196^{\circ}\text{C}$, время замораживания – 8 с), при котором образование множества микрокристаллов при замерзании кластеров способствует «разрыхлению» аморфной части целлюлозного волокна, доступной для проникновения воды, реагирующей с целлюлозой с выделением тепла. Увеличение сорбции капиллярной влаги (рисунок 3.11) свидетельствует о повышении удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна [41, 266, 267], это согласуется с данными электронной микроскопии (рисунок 3.12, таблица 3.2). Как видно из таблицы 3.2, площадь поверхности целлюлозы увеличилась на 10%, объем пор увеличился на 12.5%, радиус пор не изменился в пределах погрешности. Снижение тепловых эффектов при времени замораживания больше оптимального свя-

зано с протекающей одновременно миграцией молекул воды к центрам льдообразования, способствующей образованию крупнопористой структуры волокна. По мнению Акима Э.Л. [268] релаксационное состояние целлюлозы во многом зависит от содержания влаги и температурных условий.

Таблица 3.2 – Характеристика целлюлозного волокна по размерам пор

Показатель	Исходная целлюлоза	Целлюлоза после низкотемпературной обработки (T= -196°C, 8 с)
Площадь поверхности, м ² /г	5.989	6.565
Объем пор, см ³	0.008	0.009
Радиус пор, нм	1.59	1.60

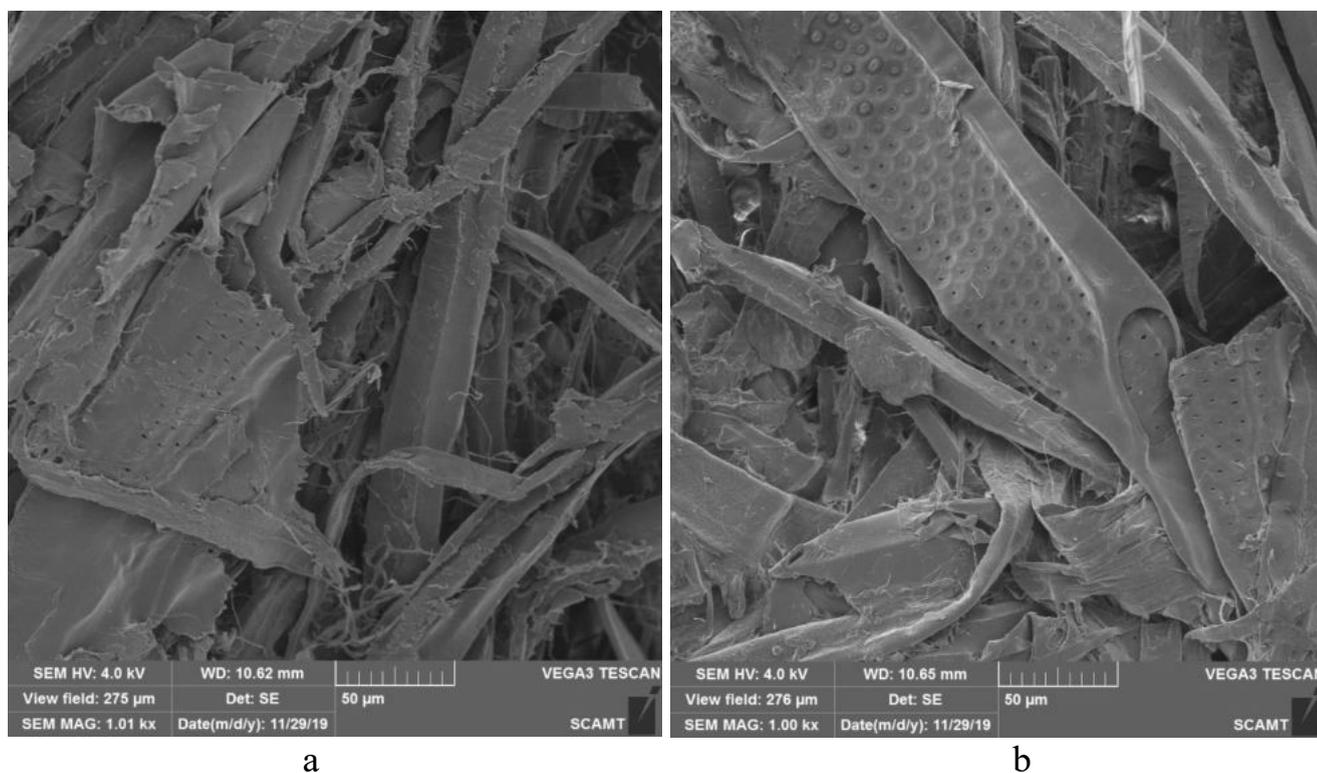


Рисунок 3.12 – Исходная целлюлоза (а) и целлюлоза после низкотемпературной обработки (б). T= -196°C, τ = 8 с

Естественно предположить, что кристаллизация воды, различающаяся по характеру взаимодействия с целлюлозой, по-разному будет влиять на структурные и химические превращения полимера в процессе замораживания. Известно, что связанная вода (время релаксации 10 с) замерзает при температуре много ниже 0°C,

а связанная вода не может кристаллизоваться при любой температуре [262, 269, 270]. Термохимические исследования показали, что в области влажности 20-22 масс.% все свободные функциональные группы блокированы молекулами воды, т.е. вся вода является энергетически связанной (рисунок 3.13).

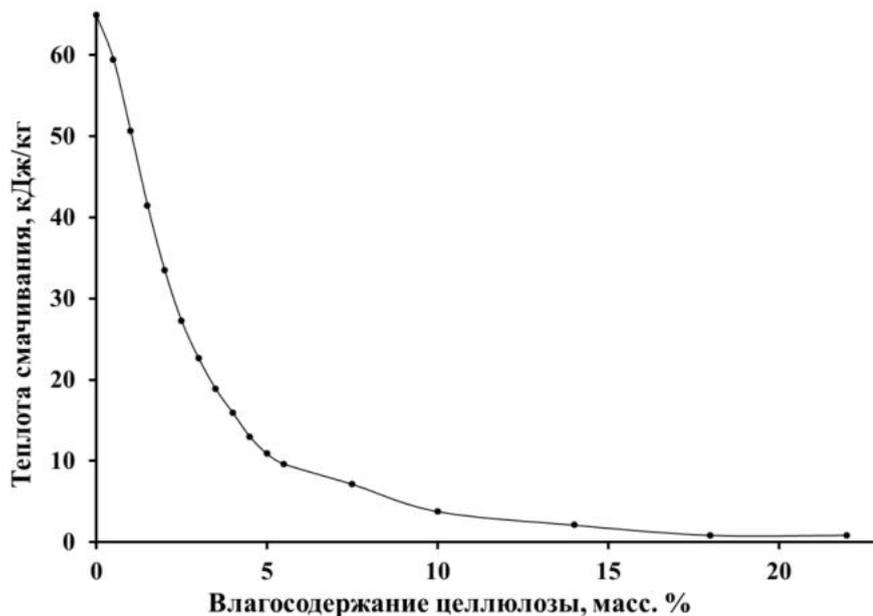


Рисунок 3.13 – Влияние влажности целлюлозы на теплоты гидратации

При оптимальных условиях температуры и времени обработки (-196°C , 8 с) установлено минимальное содержание воды до замораживания (40.0-46.0%), необходимое, чтобы подвижность полимерных цепей была высока, а промежутки между цепями достаточными для образования кластеров и зарождения льда. Известно, что при этой концентрации воды аморфная фаза полимера находится в высокоэластическом состоянии [268]. При влажности ниже 40.0%, вследствие снижения внутримолекулярной подвижности звеньев целлюлозы и уменьшения пространства для образования тетраэдрической структуры льда, увеличения объема пор не происходило (рисунок 3.11).

Впервые на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции гидратации воды целлюлозой, подвергнутой шоковой заморозке в широком диапазоне влажности и времени обработки (таблица 3.3). При расчете термодинамических функций использовалось уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Значение ΔH находили путем графического дифференцирования

зависимости теплового эффекта от влагосодержания. Изменение дифференциальной свободной энергии ΔG определяли по изотермам сорбции водяного пара по уравнению $\Delta G = -RT \ln P/P_0$, где R – универсальная газовая постоянная; P – равновесное давление; P_0 – давление насыщенного пара при данной температуре.

Таблица 3.3 – Зависимость дифференциальных термодинамических функций от содержания воды в образцах обработанной целлюлозы ($T = -196^\circ\text{C}$, $\tau = 8$ с)

Влагосодержание целлюлозы, масс. %	$-\Delta \bar{H}$, кДж/моль		$-\Delta \bar{G}$, кДж/моль		$-\Delta \bar{S}$, кДж/моль·К	
	Исходная целлюлоза	Целлюлоза после замораживания	Исходная целлюлоза	Целлюлоза после замораживания	Исходная целлюлоза	Целлюлоза после замораживания
1.6	16.0	10.9	9.14	2.36	0.053	0.281
1.8	18.8	17.6	7.97	2.06	0.046	0.252
2.0	18.6	18.4	6.97	1.80	0.039	0.216
2.6	13.6	15.9	6.26	1.62	0.045	0.256
3.6	12.2	12.6	5.70	1.47	0.049	0.284
4.6	8.8	9.2	5.29	1.37	0.042	0.262
5.7	12.0	7.5	4.92	1.27	0.034	0.181
8.0	8.4	5.9	4.60	1.19	0.023	0.162
9.6	8.8	5.9	4.30	1.11	0.015	0.142
11.3	2.4	4.2	4.01	1.04	0.013	0.121
13.3	0.6	2.5	3.75	0.97	0.011	0.110
17	0.2	1.3	2.67	0.69	0.008	0.097
18.3	-	1.3	1.07	0.28	0.003	0.064

Как видно из таблицы 3.3, максимальные значения теплот смачивания и энергии Гиббса наблюдаются при малых величинах поглощения влаги. С увеличением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции для исследуемых целлюлоз непрерывно уменьшаются, и при влажности равной 17 и 18,3 масс.% целлюлозы теплота сорбции приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации. О резком различии сродства воды к целлюлозе и, соответственно, об

особенности механизмов сорбции на отдельных участках изотермы можно судить по изменению дифференциальной энтропии в зависимости от количества поглощенной влаги. При влагосодержании около 2 масс.% целлюлозы начинается резкое изменение дифференциальной энтропии, что свидетельствует о смене одного механизма сорбции другим. На первой стадии, когда идет энергичное связывание первых порций воды гидроксильными группами целлюлозы, упорядочение молекул воды вносит свой вклад в понижение мольной энтропии системы. Но одновременно, особенно после насыщения этих гидроксильных групп молекулами воды, начинает протекать процесс обычного растворения воды в полимере, связанный с возрастанием энтропии.

При увеличении влажности свыше 46.0% возрастающая миграция воды к центрам льдообразования способствует росту кластеров и кристаллов. При высоких концентрациях полимера образуется раствор низкомолекулярного вещества в полимере. Если оставить набухать полимер в капилляре, ограниченном жесткими стенками, то появляется давление набухания, которое может привести к разрушению проходных цепей, что отражается на средней степени полимеризации целлюлозы (рисунок 3.14) и разрывной длине опытных отливок (рисунок 3.15). Зависимость разрывной длины опытной отливки от времени замораживания имеет ярко выраженный экстремальный характер, отражающий наличие противоположно протекающих процессов, а именно, улучшение связеобразующей способности волокна (увеличение разрывной длины на 21%), обусловленное увеличением объема субмикроскопических капилляров, ранее недоступных для воды, и снижение связеобразующей способности целлюлозы с увеличением времени замораживания, когда за счет разной скорости релаксации напряжений в поверхностных и внутренних слоях волокна образуются трещины, понижающие его прочность.

Результаты измерений плотности (ρ) методом градиентной колонки (четырёххлористый углерод – бензол) показали, что при оптимальных условиях замораживания ρ понижается с 1.55 до 1.45 г·см⁻³, и сорбция прямого зеленого триазокрасителя повышается с 3.7 до 5.8 мг·г⁻¹. Эти результаты согласуются с

закономерностями, выявленными при измерении теплот смачивания и десорбции целлюлозы.

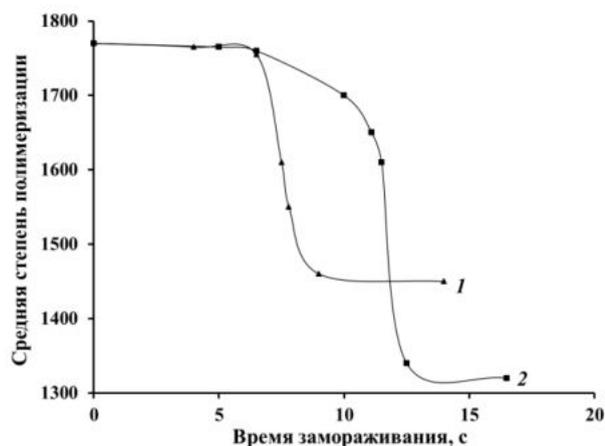


Рисунок 3.14 – Зависимость степени полимеризации от времени замораживания целлюлозы при влажности 42.0% (1) и 49.0% (2). $T = -196^{\circ}\text{C}$

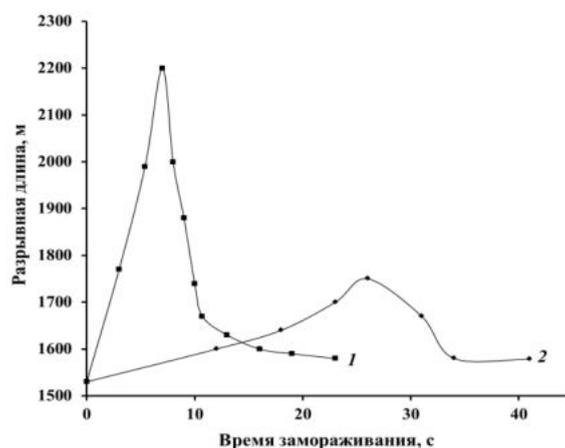


Рисунок 3.15 – Зависимость разрывной длины опытных отливок от времени замораживания целлюлозы при влажности 42.0% (1) и 49.0% (2). $T = -196^{\circ}\text{C}$

Полученные закономерности развития капиллярно-пористой структуры целлюлозы при низкотемпературной обработке выявили оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон. Впервые показано влияние фактора времени на гидрофильные свойства целлюлозы при замораживании.

3.3 Кислотный гидролиз целлюлозы

Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и «шероховатость», определяющие полноту смачивания водой; химическая неоднородность, которая зависит от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, которые приводят к изменению условий адгезионно-когезионного взаимодействия.

Увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, некоторой аморфизации, увеличению числа активных центров, а именно, карбонильных и карбоксильных групп [108, 254, 257].

Рациональным способом активации поверхности волокна при аэродинамическом способе формования бумаги в отсутствие фибриллирования при дефиците воды является образование на поверхности волокна низкомолекулярных фракций путем химических или физических воздействий. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция в результате воздействия водных растворов кислот. Степень гидролиза зависит от природы кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности воздействия. Меняя концентрацию, температуру активирующего агента и продолжительность реакции можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна. Необходимо заметить, что поскольку гидролиз ведется в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва глюкозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал [271]. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать условия гидролиза, при которых гидролиз происходит, в основном, только на поверхности целлюлозного волокна. Образование при этом низкомолекулярных фракций (НМФ) контролировали по изменению растворимости в водных растворах гидроксида натрия (рисунок 3.16), измерением средней степени полимеризации (рисунки 3.17 и 3.18) и методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Полученные результаты (рисунок 3.16) показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. Известно [108, 247], что в 10% растворе NaOH растворяется деструктированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации ($СП_{ЖВНК}^{298}$) не более 100-150.

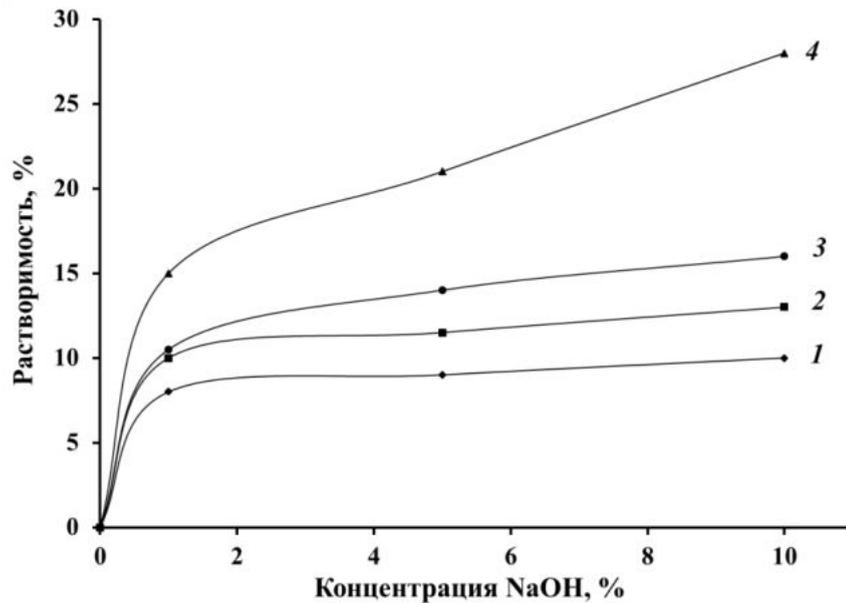


Рисунок 3.16 - Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций. 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=60$ с); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с)

Из рисунка 3.15 видно, что в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ составляет 12%, 16% и 28% для целлюлозы, обработанной 2Н раствором H_2SO_4 в течение 40 с, 60 с и 300 с, соответственно.

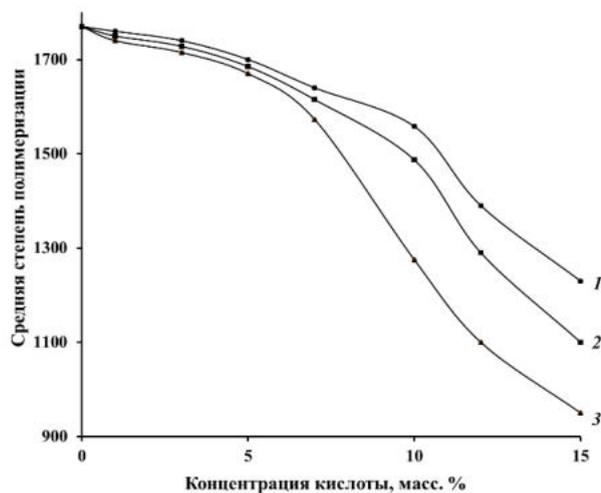


Рисунок 3.17 – Зависимость степени полимеризации от концентрации серной кислоты. Время обработки 40 с (1), 60 с (2) и 300 с (3)

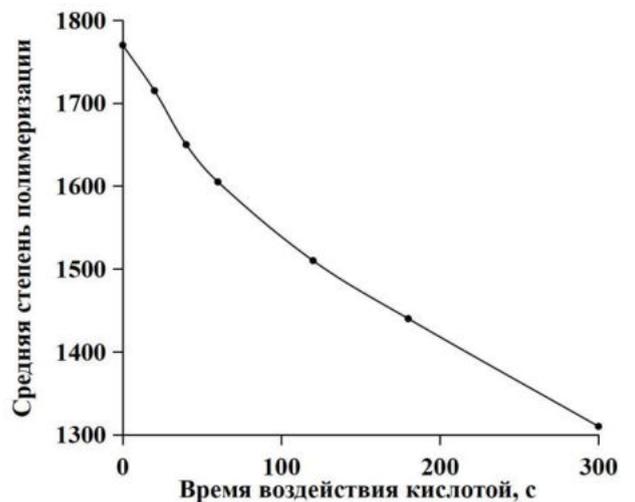


Рисунок 3.18 – Зависимость степени полимеризации от времени воздействия серной кислоты. Концентрация кислоты 2Н

Способность целлюлозы к взаимодействию с водой определяли на калориметре типа Кальве Setaram C80. На рисунке 3.19 и в таблице 3.4 представлены интегральные энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой.

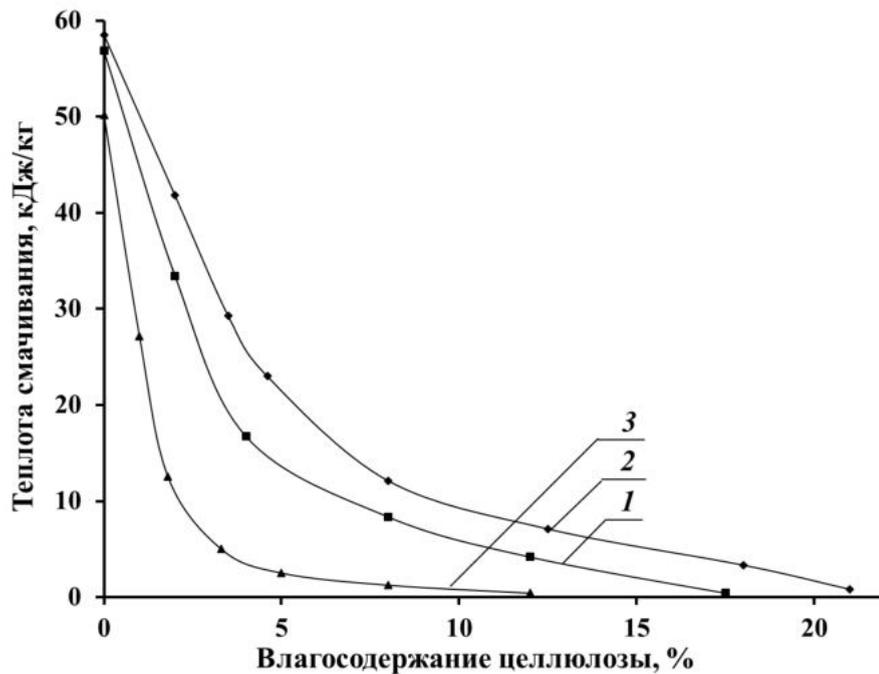


Рисунок 3.19 – Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания – исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с (2) и 300 с (3)

Таблица 3.4 – Влияние времени воздействия серной кислотой на теплоту смачивания целлюлозы

Время воздействия серной кислотой, с	0	40	60	180	300
Теплота смачивания, кДж/кг	58.5	57.4	56.3	41.9	33.4

Анализируя полученные экспериментальные данные (рисунок 3.19, таблица 3.4), можно заметить, что влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, показывает увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой с выделением тепла при времени воздействия 40 с. При этом теплота смачивания целлюлозы уменьшается незначительно; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект резко снижается. Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гидрофильные свойства целлюлозы. Однако повышение кристалличности при длительном воздействии (300 с) вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе снижает теплоту смачивания. Конкуренция двух названных процессов

отражается на теплоте смачивания (рисунок 3.19, таблица 3.4). Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рисунок 3.20).

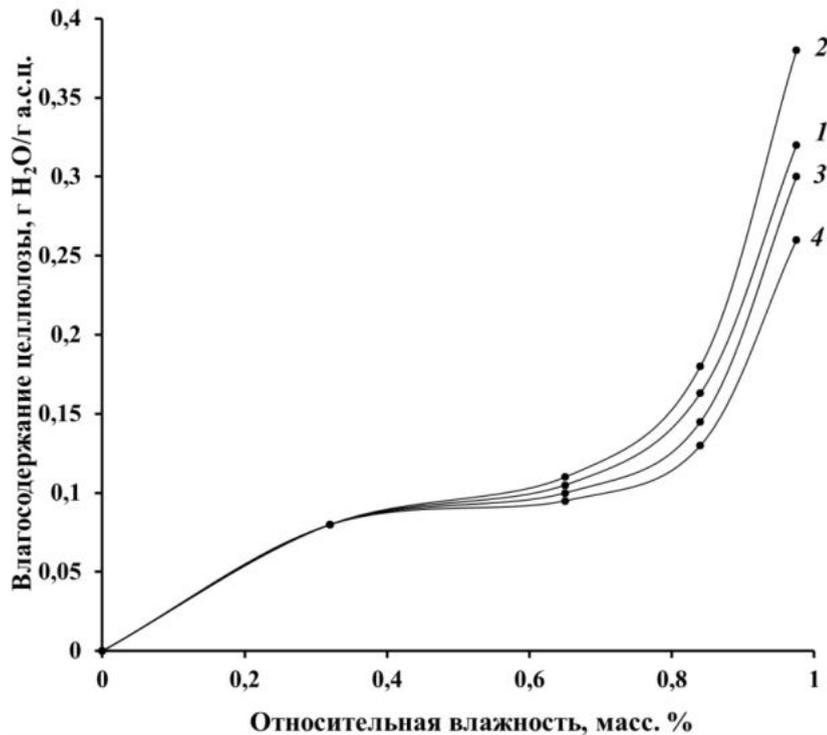


Рисунок 3.20 - Изотермы десорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=60$ с); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с)

Сорбция паров воды при $P/P_0 = 97.5$ масс.% увеличивается с 0.33 до 0.38 г. $H_2O/г.$ а.с.ц. при времени гидролиза – 40 с, при более длительном гидролизе ($\tau=300$ с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0.26 г $H_2O/г.$ а.с.ц.

Полученные результаты термодинамического анализа и средней СП согласуются с результатами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рисунок 3.21).

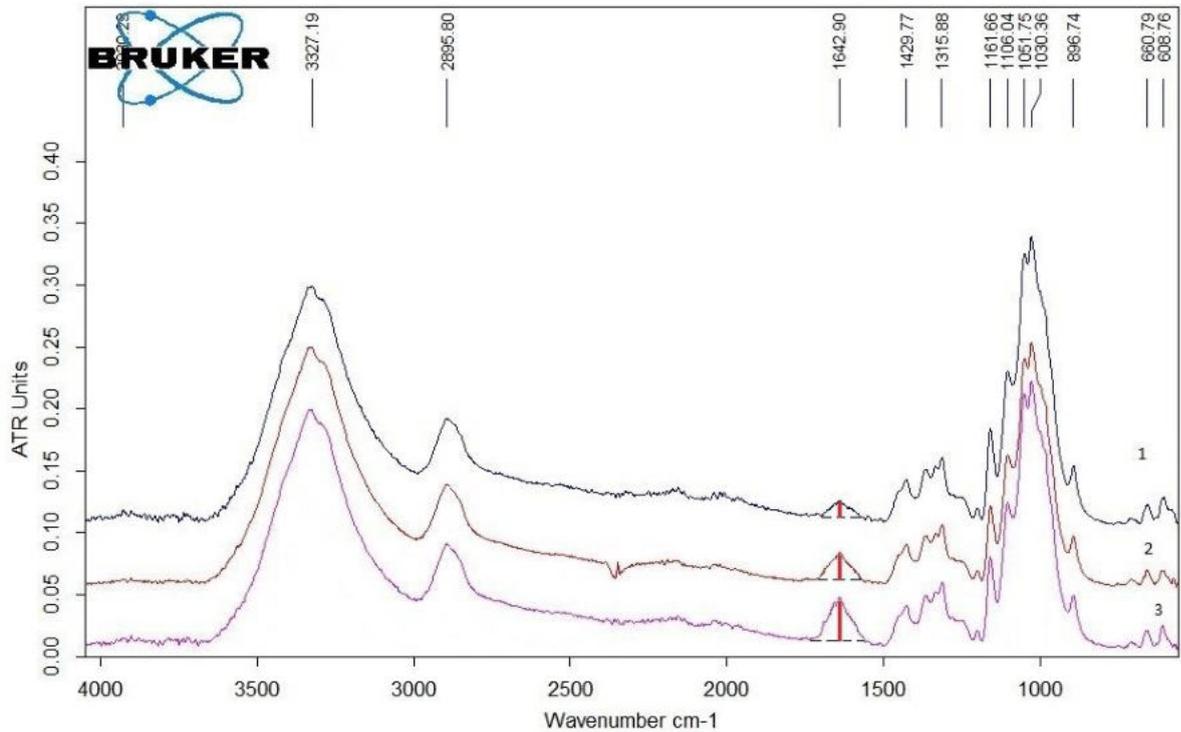


Рисунок 3.21 – ИК-спектры отражения исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с (2) и 300 с (3)

В таблице 3.5 соотнесения полос области ИК-спектра целлюлозы [272-277]. Из рисунка 3.21 видно, что количество карбонильных групп в целлюлозе ($\nu=1642 \text{ см}^{-1}$) возрастает с увеличением продолжительности гидролиза, что согласуется с результатами растворения в щелочи (рисунок 3.16).

На рисунке 3.22 представлены результаты измерений разрывной длины опытных отливок. Как видно из рисунка 3.22, частичный кислотный гидролиз ($\tau=40 \text{ с}$) способствует увеличению разрывной длины на 40% при холодном (25°C) прессовании. В процессе высушивания отливки на сушильных цилиндрах (105°C) образовавшийся гель из растворимых НМФ осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Это способствует повышению прочности опытных отливок (рисунок 3.22, кривая 1). Обработка частично гидролизованных волокон натрий боргидридом (рисунок 3.22, кривая 2) с целью блокирования карбонильных групп целлюлозы, показала снижение разрывной длины опытных отливок из гидролизованных волокон.

Таблица 3.5 – Отнесение полос отражения в ИК-спектрах целлюлозы [272-277]

Частота, ν , см ⁻¹	Функциональные группы
608, 660	Внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп
896	Асимметричное колебание кольца в противофазе и колебание атома С1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур
1030	Валентные колебания С–О-связи в первичной спиртовой группе в различных конформациях
1051	Валентное колебание С–О-связи в С ₃ Н-ОН-группе
1106	Валентное колебание глюкопиранозного кольца
1161	Асимметричным валентным колебаниям моста С–О–С, однако ряд авторов [278] соотносят ее с С–О валентным или О–Н-деформационным колебаниям С–ОН-группы
1315	Деформационные СН ₂ веерные колебания
1429	Ножничные колебания метиленовой группы
1642	Н–О–Н колебания адсорбированной воды и С=О- и С=C-связи в различных группах, возникающих в результате деструкции и окисления целлюлозы
2895	Валентные колебания С–Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы
3327	Свободные и связанные внутри- и межмолекулярными Н-связями ОН-группы

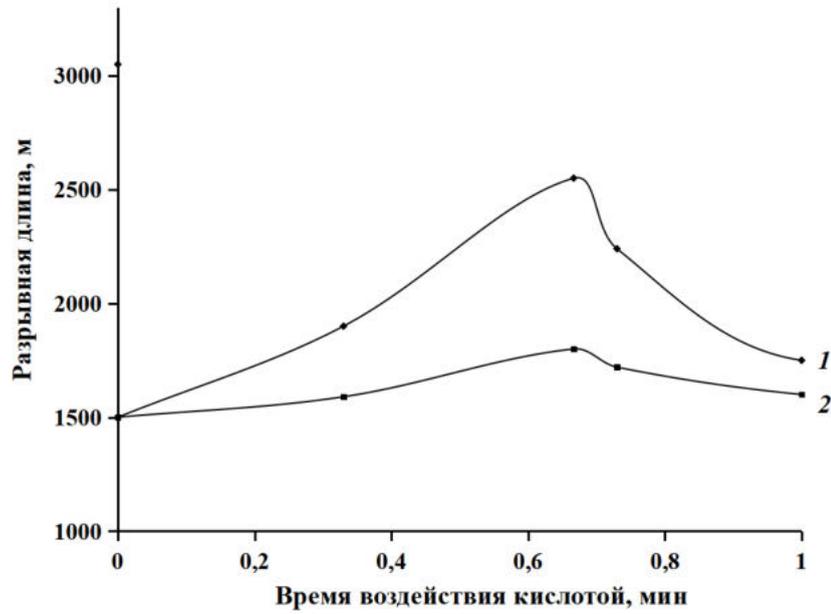


Рисунок 3.22 – Зависимость разрывной длины гидролизованной целлюлозы (1) и гидролизованной целлюлозы, обработанной NaBH₄ (2), от времени гидролиза

Гидролизованное волокно оказывается более или менее поврежденным в зависимости от времени гидролиза. Результаты измерения нулевой разрывной длины представлены на рисунке 3.23.

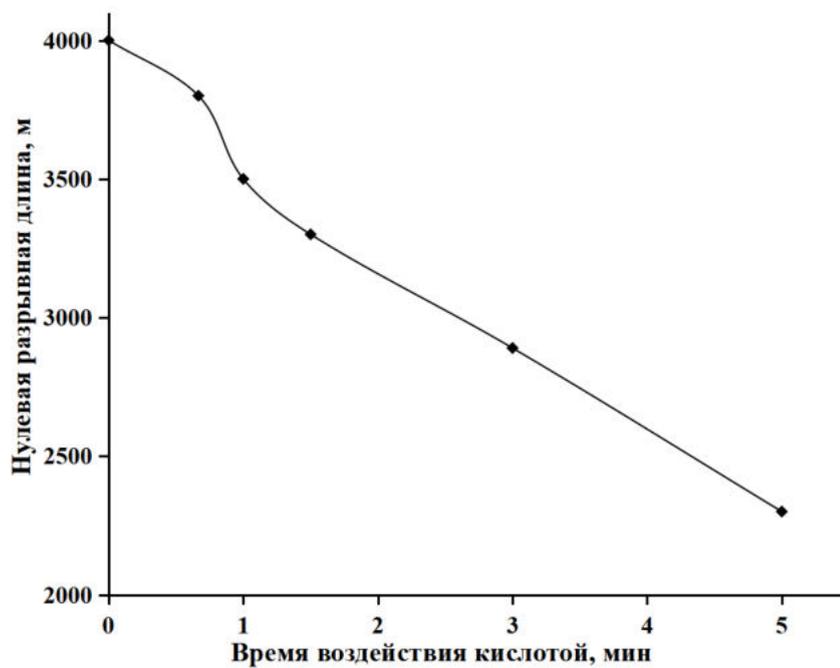


Рисунок 3.23 – Зависимость прочности нулевой разрывной длины от времени воздействия кислотного гидролиза

Как видно из рисунка 3.23, нулевая разрывная длина изменяется незначительно при оптимальном времени воздействия. При длительном воздействии происходит резкое снижение прочности моноволокна, которое снижает прочность опытной отливки.

На рисунке 3.24 представлены кривые распределения волокон по размерам для исходной и гидролизованной целлюлозы после диспергирования.

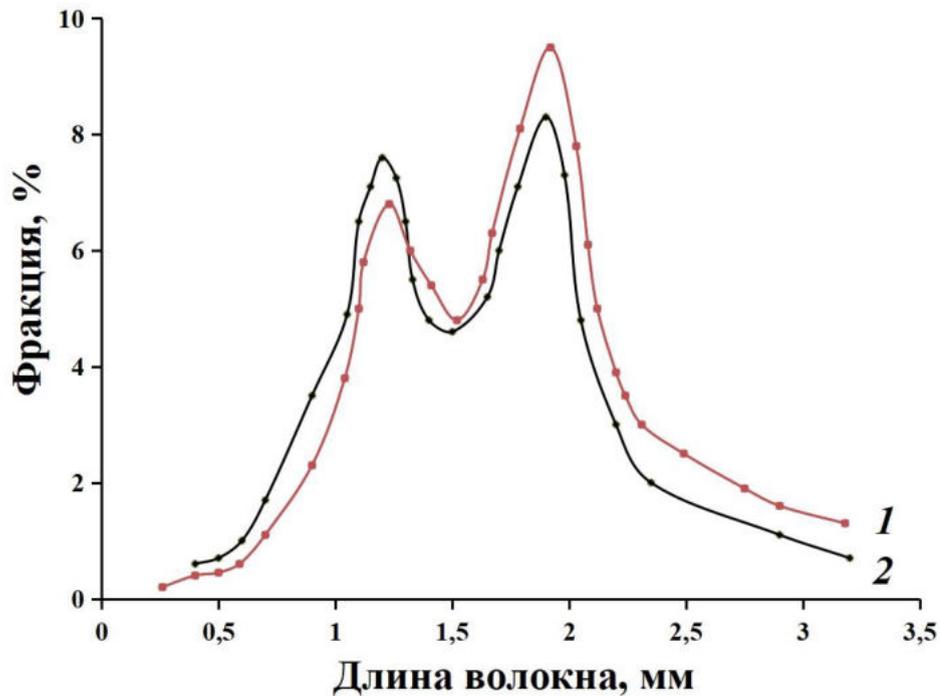


Рисунок 3.24 – Кривая распределения волокон целлюлозы по размерам после диспергирования. 1 – исходная целлюлоза, 2 – гидроцеллюлоза ($\tau = 40$ с)

Таким образом, кислотный гидролиз, увеличивая разрывную длину опытной отливки, снижает при этом содержание фракции волокон со средней длиной более 1,5 мм. В связи с этим актуальна и требует решения проблема сохранения длины волокна при роспуске целлюлозы на волокна.

3.4 Ферментативная обработка

Для получения санитарно-гигиенических изделий необходимо обеспечить гидрофильность целлюлозы и водоудержание.

При получении бумаги аэродинамическим способом формования в условиях дефицита воды вопросы пластификации целлюлозы приобретают особое значение.

Эффективным средством повышения пластичности и снижения жесткости

целлюлозных волокон является увлажнение с добавками пластификатора. В работе [279] в качестве пластификатора целлюлозы использовали водные растворы глицерина. Применение для данной цели многоатомных спиртов обусловлено их малой летучестью и высокой гигроскопичностью. Анализ класса многоатомных спиртов показал, что глицерин наиболее соответствует этой цели, хотя аналогичными свойствами обладают этиленгликоли, но по гигиеническим условиям глицерин является наиболее благоприятным. При этом большую роль играет способ введения глицерина. В работе [280] показано влияние нанесения 1.5-2%-ного раствора водно-глицериновой смеси на поверхность распушенного слоя на качество распушенной целлюлозы. В работе [279] обработка целлюлозы 5%-ным водным раствором глицерина проводилась на стадии массоподготовки волокна перед подачей его в диспергатор. Однако при всех преимуществах данного способа, он имеет существенный недостаток – не сохраняет требуемую длину волокон при диспергировании. Укорочение волокон приводит к деструкции и появлению дополнительных активных функциональных групп, способствующих при дальнейшей сушке к образованию прочных водородных связей, понижающих впитывающую способность распушенного материала.

В связи с этим, в работе для сохранения длины волокна до разделения на отдельные волокна проводили биохимическую обработку. Ферментативный гидролиз в зависимости от концентрации и времени воздействия на целлюлозное волокно сначала оголяет фибриллы, при дальнейшей обработке начинается деструкция макромолекул целлюлозы.

Влияние ферментативной обработки на длину целлюлозного волокна контролировали по изменению фракционного состава волокон и измерению степени полимеризации целлюлозы. На рисунках 3.25, 3.26 показано влияние расхода фермента на степень полимеризации целлюлозы хвойных и лиственных пород древесины. Как видно из рисунков 3.25, 3.26 при расходе фермента менее 0,15 г/кг а.с.ц. изменение степени полимеризации незначительно. Незначительное снижение $СП_{ср}$ при времени обработки 10 мин можно объяснить быстрым ферментативным гидролизом присутствующих в образцах более доступных

низкомолекулярных фракций, доля которых невелика. Увеличение расхода фермента свыше 0,15 г/кг а.с.ц. и увеличение времени обработки приводит к деструкции целлюлозы и значительному снижению $СП_{ср}$. Как видно из этих рисунков, ферментативный гидролиз при расходе фермента 0.15 г/кг а.с.ц. и времени воздействия 10 мин является оптимальным для распуска целлюлозного волокна в воздушном потоке. Потери волокна при ферментативной обработке в оптимальных условиях составили 1.0%. Потери волокна, обработанного ферментом в оптимальных условиях, при диспергировании в воздушном потоке составили 3.7% для лиственной и 4.5% для хвойной целлюлоз, а для необработанного волокна – 9.8% для лиственной и 11.5% для хвойной целлюлоз.

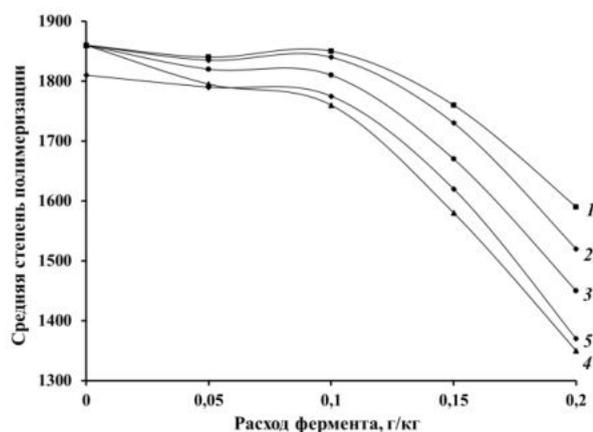


Рисунок 3.25 – Зависимость средней СП хвойной целлюлозы от расхода фермента для необработанной целлюлозы (1), целлюлозы до диспергирования при времени обработки 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4) и, целлюлозы после диспергирования при времени обработки 10 мин (5)

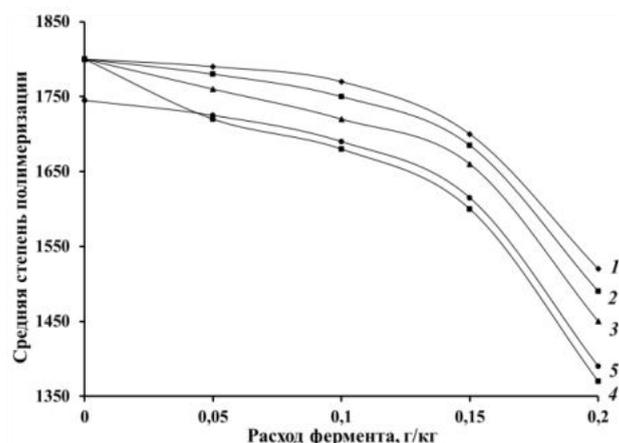


Рисунок 3.26 – Зависимость средней СП лиственной целлюлозы от расхода фермента для необработанной целлюлозы (1), целлюлозы до диспергирования при времени обработки 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4) и, целлюлозы после диспергирования при времени обработки 10 мин (5)

3.5 Роспуск целлюлозы на волокна аэродинамическим и традиционным (мокрым) способами формования

Роспуск целлюлозы на волокна, обработанной ферментом при оптимальных условиях, происходит за 7.3 с для лиственной и 8.8 с для хвойной целлюлоз (рисунок 3.27). Сокращение времени диспергирования гидролизованной целлюлозы почти в 2 раза в сравнении с исходной необработанной целлюлозой обеспечивает сохранение длины целлюлозного волокна и позволяет сохранить

влажность целлюлозы на уровне 32.5% для лиственной и 30.7% для хвойной целлюлоз (рисунок 3.28).

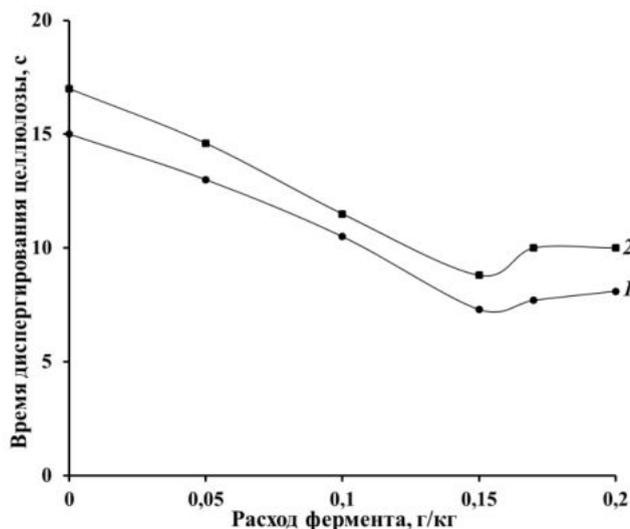


Рисунок 3.27 – Зависимость времени диспергирования целлюлозы от расхода фермента. 1 – лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза

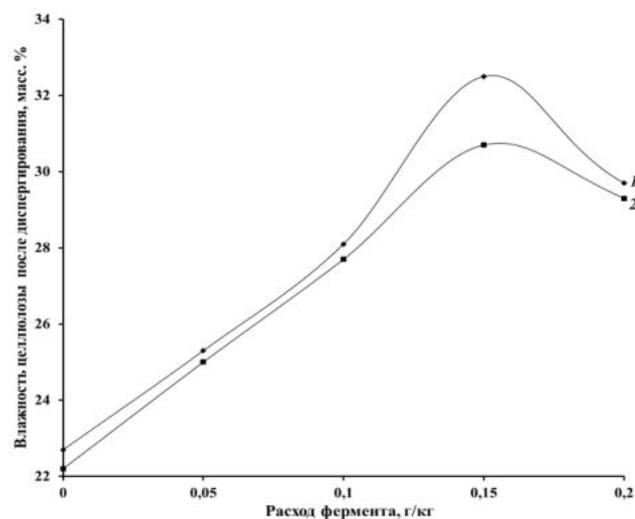


Рисунок 3.28 – Влияние расхода фермента на влажность целлюлозы после диспергирования. 1 – лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза

Влияние ферментативного гидролиза на фракционный состав по длине волокон представлено на рисунках 3.29, 3.30. Содержание длинных волокон более 1.5 мм целлюлозы составляет 35% для лиственных и 43% для хвойных пород древесины. После диспергирования содержание длинных волокон более 1.5 мм составляет 32% для лиственной и 28% для хвойной целлюлоз. Более короткие волокна лиственной целлюлозы предпочтительнее, так как в меньшей степени подвержены укорочению при диспергировании [281].

Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод равновесной сорбции. Изотермы сорбции представлены на рисунке 3.31. Сорбция паров воды при относительном давлении насыщенного пара $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 0.31 до 0.38 г H_2O /г а.с.ц., в то время как при более длительном гидролизе поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна снижается.

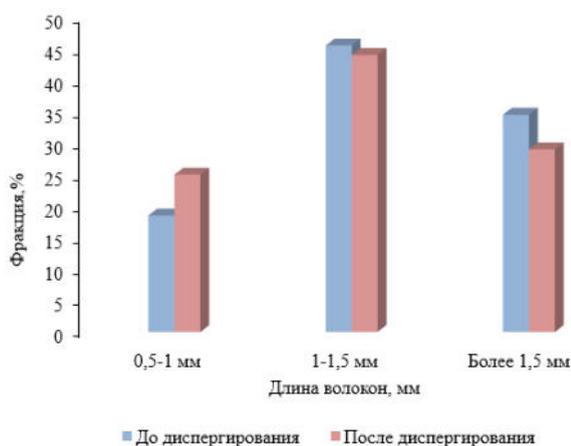


Рисунок 3.29 - Диаграмма распределения волокон лиственной целлюлозы по размерам

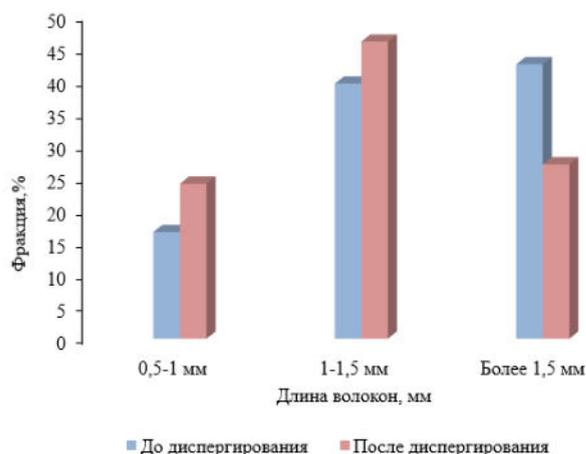


Рисунок 3.30 - Диаграмма распределения волокон хвойной целлюлозы по размерам

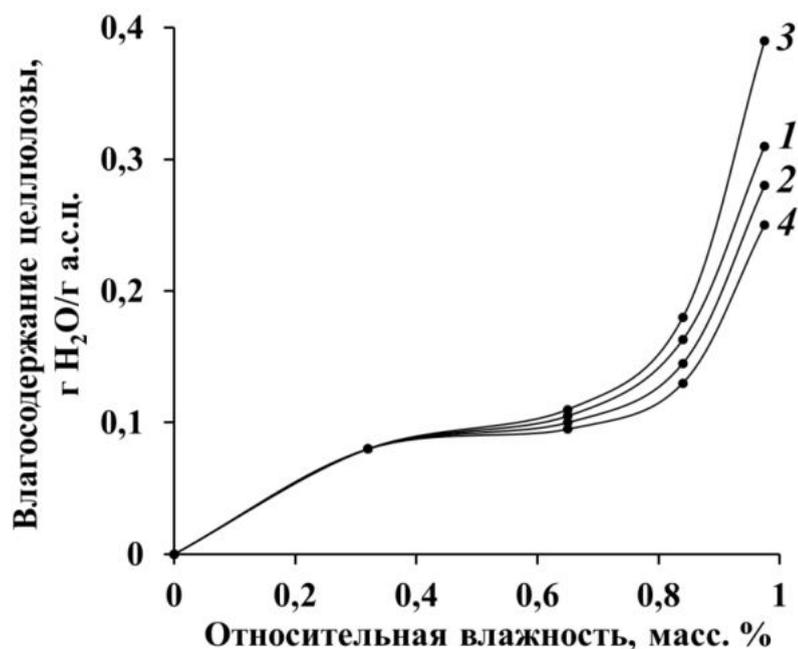


Рисунок 3.31 – Изотермы сорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после ферментативного гидролиза ($\tau = 5$ мин); 3 – целлюлоза после гидролиза ($\tau = 10$ мин); 4 – целлюлоза после гидролиза ($\tau = 15$ мин)

На основании исследований свойств целлюлозы до и после ферментативного гидролиза выявлены закономерности влияния ферментативного воздействия на получение и свойства распущенной целлюлозы, изучены условия ферментативного гидролиза целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины.

Ранее, в третьей части обсуждения результатов диссертационной работы, было показано влияние кислотного гидролиза на разрывную длину опытных

отливок, которая увеличивается с 1500 м для исходной целлюлозы до 2500 м для гидролизованной, что является недостатком при получении распушенной целлюлозы для санитарно-гигиенических изделий разового пользования, поскольку высокая разрывная длина – это результат образования большого числа доступных функциональных групп, способных к связеобразованию. В результате, при роспуске увеличивается время диспергирования, что приводит к нарушению длины целлюлозного волокна. Этот недостаток устраняется последовательным воздействием кислотного и ферментативного гидролиза. Это проявляется в быстром роспуске на волокна в воздушном потоке, в сохранении влажности и длины волокон. Результаты определения фракционного состава целлюлозы после кислотного гидролиза показали: содержание фракции лиственной целлюлозы со средней длиной волокна менее 1.5 мм – 32%, более 1.5 мм – 68%. При оптимальных условиях ферментативного гидролиза фракция распушенной лиственной целлюлозы содержит 20% волокон со средней длиной менее 1.5 мм, а более 1.5 мм – 80%.

Таким образом, разработан способ получения fluff-целлюлозы аэродинамическим методом роспуска на волокна. В настоящее время этот метод не перспективен с точки зрения использования на практике.

В связи с этим нами разработан метод получения распушенного материала традиционным (мокрым) способом формования. Активацию целлюлозу проводили аналогично предобработке для роспуска на волокна в воздушном потоке. Предварительная обработка целлюлозы позволяет сократить время размола при мокром способе формования почти в 2 раза: 8 мин для лиственной и 9 мин для хвойной целлюлоз (рисунок 3.32).

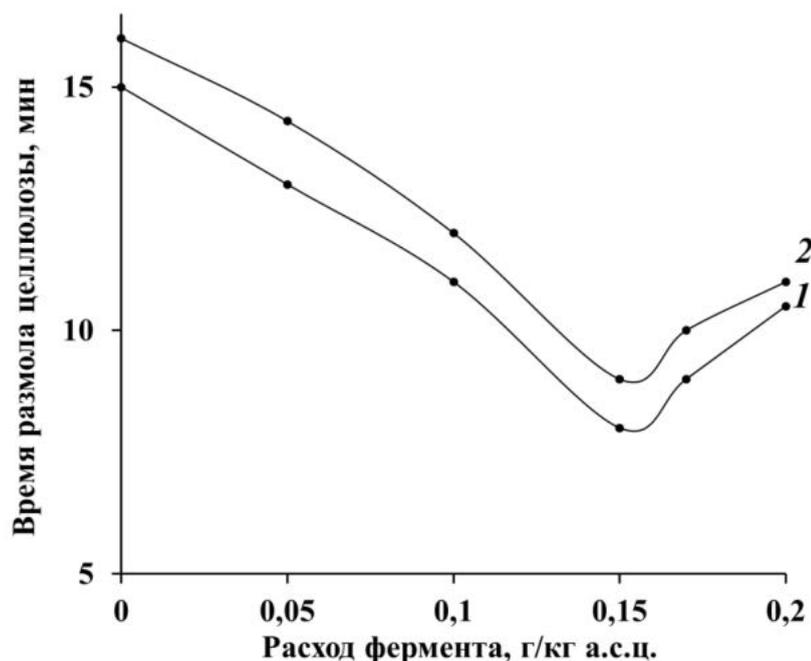


Рисунок 3.32 – Зависимость времени размола целлюлозы от расхода фермента. 1 – лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза

Распушенная целлюлоза, полученная традиционным способом, имела такие же показатели качества, как и целлюлоза, полученная методом аэроформования.

Распушенная целлюлоза (fluff-целлюлоза) не имеет запаха и посторонних примесей, имеет необходимые впитывающую способность, капиллярную впитываемость, разрывную длину, нейтральный рН водной вытяжки, белизну, что обеспечивает возможность её использования в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования: подгузников, прокладок, впитывающих пеленок (таблица 3.6).

Таким образом при оптимальных условиях подготовки целлюлозы получена распушенная целлюлоза с показателями, отвечающими требованиям нормативных документов [226, 228, 231, 282-284], по свойствам водопоглощения, капиллярной впитываемости, впитывающей способности не уступающая импортным аналогам (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Свойства распущенной целлюлозы после последовательной обработки кислотным и ферментативным гидролизом

Показатели	Исходная целлюлоза	Распушенная целлюлоза, полученная методом аэроформования	Распушенная целлюлоза, полученная традиционным методом	Импортный аналог (патент RU 2641136 от 16.01.2018)
Впитывающая способность распущенной целлюлозы, г	4.1	4.5	4.4	4.6
Капиллярная впитываемость опытной отливки, мм	24.6	29.0	28.0	28.0
Разрывная длина опытной отливки, м	980	1590	1470	1300
рН водной вытяжки	7.0	6.0	7.0	6.0
Белизна, % ISO	88.5	88.5	88.5	88.5

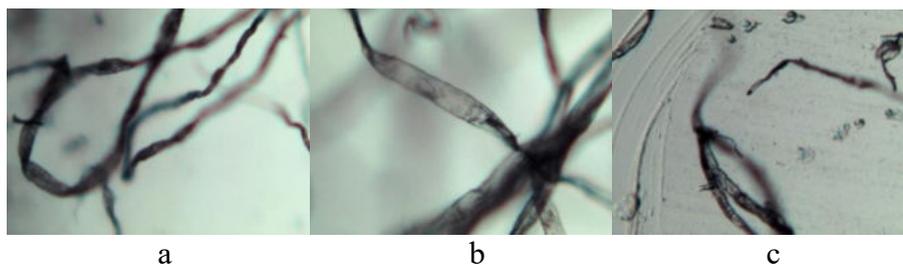


Рисунок 3.33 – Микроскопические фотографии распущенной целлюлозы: а - без обработки, б - после кислотного и ферментативного гидролиза в оптимальных условиях, с - после кислотного и ферментативного гидролиза в течение 15 мин

Как видно из рисунка 3.33 лучшими свойствами обладает полученная распущенная целлюлоза, обработанная в оптимальных условиях (b).

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1. С использованием экспериментального термодинамического подхода обосновано восстановление и развитие капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы при воздействии насыщенным паром с высокими параметрами состояния. На основании полученных результатов выявлены оптимальные условия термо-, влагообработки ($T = 165^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ мин) целлюлозного волокна для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы. Для целлюлозы, подвергнутой термо-, влагообработке, содержание доступных ОН-групп максимально при влажности 16 масс.%.

2. Рассчитаны и обоснованы термодинамические функции низкотемпературной обработки древесного волокна. Обоснованы оптимальные условия ($T = -196^{\circ}\text{C}$, $\tau = 8$ с) замораживания влажных целлюлозных волокон для развития капиллярно-пористой структуры. Увеличение сорбции капиллярной влаги свидетельствует о повышении удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна (площадь поверхности увеличилась на 10%, объем пор - на 12.5%).

3. Рассчитаны и обоснованы условия воздействия частичного кислотного гидролиза на древесную целлюлозу для снижения температуры стеклования. Экспериментальные данные выявили оптимальные время (40 с) и концентрацию раствора H_2SO_4 (2Н) для активации поверхности целлюлозного волокна. Влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, показывает увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой, на 20% при времени воздействия 40 с. Расчет интегральных интенсивностей по ИК-спектрам отражения показал увеличение содержания карбонильных групп на 30% в целлюлозе при времени гидролиза 40 с.

4. Обоснованы условия обработки целлюлозы ферментативным гидролизом для сохранения ее степени полимеризации с целью получения распушенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением. Впервые показана эффективность последовательного воздействия химического и биохимического методов обработки целлюлозы. Это проявляется в сохранении влажности на уровне 32.5% для лиственной и 30.7% для хвойной целлюлоз,

сохранении длины волокон при роспуске в воздушном потоке (аэродинамическим) и традиционным (мокрым) способом формования и сокращении времени разделения на волокна гидролизованной целлюлозы почти в 2 раза в сравнении с исходной необработанной целлюлозой.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

СГИ – санитарно-гигиенические изделия

СП – степень полимеризации

НМС – надмолекулярная структура

а.с.ц. – абсолютно-сухая целлюлоза

БЭТ – Брунауэр–Эммет–Теллер

ХЦ – хлопковая целлюлоза

МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза

НЦ – наноцеллюлоза

ФГ – ферментативный гидролиз

ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность

в.с.ц. – воздушно-сухая целлюлоза

ЖВНК – железовиннонитриевый комплекс

ПЗТ – прямой зеленый триазокраситель

НТО – низкотемпературная обработка

НМФ – низкомолекулярный фракции

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фенгел, Д. Древесина (Химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер; под ред. А.А. Леоновича. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.
2. Богомолов, Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б.Д. Богомолов. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 400 с.
3. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
4. Роговин, З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 519 с.
5. Гальбрайт, Л.С. Целлюлоза и ее производные / Л.С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №1. – 47-53.
6. Granström, M. Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications / M. Granström // Academic dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki. – 2009. – 120 p.
7. O'Sullivan, A.C. Cellulose: the structure slowly unravels / A.C. O'Sullivan // Cellulose. – 1997. – Vol. 4. – P. 173-207.
8. Евстигнеев, Э.И. Химия древесины / Э.И. Евстигнеев. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2007. – 148 с.
9. Серков, А.Т. Вискозные волокна / А.Т. Серков. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
10. Уайз, Л.Э. Химия древесины / Л.Э. Уайз, Э.С. Джан. – М.: Гослесбумиздат, 1959. – 608 с.
11. Терентьева, Э.П. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие / Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова, Р.Г. Алиев. – СПб.: ГОУВПО СПбГТУРП, 2010. – 23 с.
12. Леонович, А.А. Химия древесины и полимеров: учебник для техникумов / А.А. Леонович, А.В. Оболенская. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 152 с.
13. Klemm, D., Heublein B., Fink H-P., Bohn A. Cellulose: Fascinating

Biopolymer and Sustainable Raw Material / D. Klemm, B. Heublein, H-P. Fink, A. Bohn // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – P. 3358-3393.

14. Ioelovich, M. Supramolecular structure of native and isolated cellulose / M. Ioelovich // *Acta Polymerica*. – 1992. – Vol. 43. – P. 110-113.

15. Marx-Figini, M. Über die kinetik und den mechanismus der biosynthese der cellulose in höheren pflanzen / M. Marx-Figini, G.V. Schulz // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1966. – Vol. 112, N 1. – P. 81-101.

16. Комаров, В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов / В.И. Комаров. – Архангельск: Издательство Архангельского государственного технического университета, 2002. – 440 с.

17. Bergenstrahle, M. Crystalline cellulose in bulk and at interfaces as studied by atomistic computer simulations / M. Bergenstrahle // *KTH School of Chemical Science and Engineering*. – 2008. – P. 67.

18. Chinga-Carrasco, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view / G. Chinga-Carrasco // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6. – P. 417-423.

19. Роговин, З.А. О фазовом состоянии целлюлозы / З.А. Роговин // *Высокомолекулярные соединения*. – 1960. – Т.2, № 10. – С. 1588-1592.

20. Andersen, N. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose / N. Andersen: ... Ph.D. Thesis, BioCentrum. – DTU Technical University of Denmark. – 2007. – 254 p.

21. Brodin, M. Shapeable cellulosic materials / M. Brodin. – Göteborg: Organic Chemistry Department of Chemical and Biological Engineering Chalmers University of Technology, 2013. – 65 p.

22. Kukle, S. The effect of steam explosion treatment on technical hemp fibres / S. Kukle, J. Gravitis, A. Putnina, A. Stikute // *Environment. Technology. Resources Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference*. – 2011. – Vol. 1. – P. 230-237.

23. Химия древесины / Пер. с англ. под ред. Б.Л. Браунинга. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 415 с.

24. Брэгг, Г. Уильям. Строение целлюлозы в свете рентгеновского анализа / Уильям Г. Брэгг // Успехи физических наук. – 1930. – Т.10, Вып. 3. – С. 325-345.
25. Meyer, K.H. 31. Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose / K.H. Meyer, L. Misch // Helvetica Chimica Acta. – 1937. – Vol. 20. – P. 232-245.
26. Zugenmaier, P. Contribution to the historical development of macromolecular chemistry – exemplified on cellulose / P. Zugenmaier // Cellulose Chem. Technol. – 2009. – Vol. 43. – P. 351-378.
27. Wellard, H.J. Variation in the lattice spacing of cellulose / H.J. Wellard // J. Polymer Sci. – 1954. – Vol. 13. – P. 471-476.
28. Hess, K. Die ultratextur bei fortisan. Elektronenmikroskopische Darstellung grosser Längsperioden in Zellulosefasern / K. Hess, E. Gutter, H. Mah // Kolloid-Zeitschrift. – 1958. – Vol.158. – P.115-119.
29. Грунин, Ю.Б. Надмолекулярная структура целлюлозы / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.24, №4. – С. 35-52.
30. Nishiyama, Y. Structure and properties of the cellulose microfibril / Y. Nishiyama // Journal of Wood Science. – 2009, Vol. 55. – P. 241-249.
31. Manley, R. St. John. Fine Structure of Native Cellulose Microfibrils / R. St. John Manley // Nature. – 1964. – Vol.204. – P.1155-1157.
32. Manley, R. The molecular morphology of native cellulose / R. Manley // Trend. – 1965. – Vol. 5. – P.4-7.
33. Никонович, Г.В. Современные представления о структурной организации целлюлозы / Г.В. Никонович // Методы исследования целлюлозы. – 1981. – С.7-19.
34. Fray-Wissling, A. The ultrastructure and biogenesis of native cellulose / A. Fray-Wissling // Fortschr. Chem. Org. Naturst. – 1963. – Vol.27. – P. 1-30.
35. Gardner, K.H. The substructure of crystalline cellulose and chitin microfibrils / K.H. Gardner // J. Polymer Sci.: Part C. – 1971. – Vol.36. – P.327-340.
36. Okuda, K. Cellulose microfibril assembly in *Erythrocladia subintegra* Rosen V.: an ideal system for understanding the relationship between synthesising complexes

(TCs) and microfibril cristallisation / K. Okuda, L. Tsekos, Brown R.M.Jr. // *Protoplasma*. – 1994. – Vol.180. – P.49-58.

37. Hermans, P.H. X-ray studies on the crystallinity of cellulose / P.H. Hermans // *J. Polymer Sci.* – 1949. – Vol.4. – P.135-144.

38. Mühlethaler, R. Fine structure of natural polysaccharide systems / R. Mühlethaler // *J.Polymer Sci.: Part C.* – 1969. – Vol.28. – P.305-316.

39. Rowland, S.O. The nature of accessible surfaces in the microstructure of native cellulose / S.O. Rowland, E.J. Roberts // *J. Polymer Sci., Part AI.* – 1972. – Vol.10. – P.2447-2461.

40. Horn, S.J. Novel enzymes for the degradation of cellulose / S.J. Horn, G. Vaaje-Kolstad, B. Westereng [et al]. // *Biotechnol. Biofuels.* – 2012. – Vol. 5. – P. 45-56.

41. Папков, С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой / С.П. Папков, Э.З. Файнберг. – М.: Химия, 1976. – 232 с.

42. Ioelovich, M. Accessibility and supermolecular structure of cellulose / M. Ioelovich, A. Leykin // *Cellulose Chem. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – P. 379-385.

43. Прусов, А.Н. Взаимосвязь степени кристалличности и влагопоглощения полисахаридов / А.Н. Прусов, С.М. Прусова, М.В. Радугин, А.Г. Захаров // *Журнал физической химии.* – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 830-835.

44. Habibi, Y. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications / Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 3479–3500.

45. Ioelovich, M. Optimal Conditions for Isolation of Nanocrystalline Cellulose Particles / M. Ioelovich // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 2, N 2. – P. 9-13.

46. Иоелович, М.Я. Изучение температурных переходов целлюлозы в жидких средах / М.Я. Иоелович, И.Ф. Кайминь // *Высокомолекулярные соединения.* – 1979. – Сер. Б. – Т. 21, № 8. – С. 621-625.

47. Джонс, Д.В. Дифракция рентгеновских лучей и электронов. Структурные исследования / Д.В. Джонс // *Целлюлоза и ее производные.* – М.: 1974. – 119-154.

48. Houseman, R. Molecular and supramolecular paracrystalline structure of

linear synthetic high polymers / R. Houseman // *J. Polymer Sci. Part C.* – 1967. – Vol.20. – P. 1-17.

49. Tønnesen, B. Chain folding – a possibility to be considered in connection with the cellulose molecule? / B. Tønnesen // *Norsk Skoging.* – 1960. – Vol.14, N.7. – P.266-269.

50. Трип, В.У. Определение кристалличности / В.У. Трип. – М.: Целлюлозы и её производные, 1974. – 500 с.

51. Каргин, В.А. Структура целлюлозы и ее место среди других полимеров / В.А. Каргин // *Высокомолекулярные соединения.* – 1960. – Т. 2, № 3. – С. 466-468.

52. Аким, Э.Л. Влияние пластифицирующих жидких сред на температуру стеклования целлюлозных материалов / Э.Л. Аким, Н.И. Наймарк, Б.В. Васильев [и др.] // *Высокомолекулярные соединения.* – 1971. – Сер. А. – Т. 13, № 10. – С. 2244-2250.

53. Наймарк, Н.И. Температура стеклования целлюлозы, предельно пластифицированной водной в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы / Н.И. Наймарк, Б.А. Фоменко, Э.В. Игнатъева // *Высокомолекулярные соединения.* – Сер. Б. – 1975. – Т. 17, № 5. – С. 355-358.

54. Кайминь, И.Ф. Температурные переходы целлюлозы и их изменение в присутствии низкомолекулярных веществ / И.Ф. Кайминь, В.П. Карливан, М.Я. Иоелович // *Известия АН Латв. ССР.* – 1979. – № 8. – С. 112-123.

55. Иоелович, М.Я. Процесс кристаллизации аморфизованной целлюлозы / М.Я. Иоелович, И.Ф. Кайминь, Г.П. Веверис // *Высокомолекулярные соединения.* – Сер. А. – 1982. – Т. 24, № 6. – С. 1224-1228.

56. Paes, S.S. The glass transition and crystallization of ball milled cellulose / S.S. Paes, S. Sun, W. MacNaughtan [et al.] // *Cellulose.* – 2010. – Vol. 17. – P. 693-709.

57. Hearle, J.W.S. The Fine Structure of Fibers and Crystalline Polymers. I. Fringed Fibril Structure / J.W.S. Hearle // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1963. – Vol. 7. – P. 1175-1192.

58. Калиновски, Е. Химические волокна / Е. Калиновски, Г.В. Урбанчик. – М.: Изд-во Легкая индустрия, 1966. – 320 с.

59. Усманов, Х.У. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон / Х.У. Усманов, Г.В. Никонович. – Ташкент: ФАН Узбекской ССР, 1974. – 362 с.
60. Verlhac, C. Availability of surface hydroxyl groups in Valonia and bacterial cellulose / C. Verlhac, J. Dedier, H. Chanzy // *Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry*. – 1990. – Vol.28. – P.1171-1177.
61. Gardner, K.H. The hydrogen bonding in native cellulose / K.H. Gardner, J. Blackwell // *Biochim Biophys Acta*. – 1974. – Vol. 343, № 1. – P. 232-237.
62. Sarko, A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 3. Valonia cellulose and cellulose II / A. Sarko, R. Muggli // *Macromolecules*. – 1974. – Vol. 7, № 4. – P. 486-494.
63. Krässig, H.A. Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity / H.A. Krässig // Gordon and Breach Science Publishers. – 1993. – P. 307-314.
64. Ioelovich, M. Cellulose Nanostructured Natural Polymer / M. Ioelovich. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. – 100 p.
65. Роговин, З.А. Химия целлюлозы и ее спутников / З.А. Роговин, Н.Н. Шорыгина. – М.; Л.: Госхимиздат, 1953. – 680 с.
66. Алешина, Л.А. Современные представления о строении целлюлоз (Обзор) / Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, Л.А. Луговская [и др.] // *Химия растительного сырья*. – 2001. – № 1. – С. 5-36.
67. Иоелович, М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы / М.Я. Иоелович // *Высокомолекулярные соединения*. – Серия А. – 2016. – Т. 58, № 6. – С. 604-624.
68. Ioelovich, M. Nanocellulose – Fabrication, Structure, Properties and Application in the Health Care and Cure / M. Ioelovich // *Fabrication and Self-Assembly of Nano-Biomaterials: Applications of Nano-Biomaterials*. Elsevier, 2016. – P. 243-288.
69. Battista, O.A. Level-Off Degree of Polymerization, Relation to Polyphase Structure of Cellulose Fibers / O.A. Battista, S. Coppick, J.A. Howsmon [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1956. – Vol. 48. – P. 333-335.
70. Роговин, З.А. Целлюлоза и ее производные: пер. с англ. / З.А. Роговин. Под ред. П. Байкльза, Л. Сегала. – М.: Мир, 1974. – 510 с.

71. Thoorens, G. Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment – A review / G. Thoorens, F. Krier, B. Leclercq [et al.] // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2014. – Vol. 473. – P. 64-72.
72. Грунин, Ю.Б. Надмолекулярные перестройки в целлюлозе в ходе гидратации / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев [и др.] // *Биофизика*. – 2015. – Т. 60, Вып. 1. – С. 53-64.
73. Kazakova, E.G. IR Spectral Study and X-Ray Structural Analysis of the Supramolecular Structure of Cellulose Powder / E.G. Kazakova, L.A. Aleshina, L.A. Lugovskaya [et al.] // *Fibre Chemistry*. – 2016. – N48. – P. 342-348.
74. Leppänen, K. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering / K. Leppänen, S. Andersson, M. Torkkeli [et al.] // *Cellulose*. – 2009. – Vol. 16. – P. 999-1015.
75. Щербакова, Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительные изучения образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов / Т.П. Щербакова, Н.Е. Котельникова, Ю.В. Быховцова // *Химия растительного сырья*. – 2012. – № 2. – С. 5-14.
76. Бартунек, Р. *Das Papier*. – 1958. – Bd. 12. – S. 14.
77. Грунин, Ю.Б. Сорбционные процессы в биополимерах и спектроскопические методы их исследования: монография / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Т.В. Смотрина [и др.]; под общ. ред. Ю.Б. Грунина. – Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет, 2010. – 212 с.
78. Современная теория капиллярности: К 100-летию теории капиллярности Гиббса. [Сб. статей] / Под ред. А.И. Русанова, Ф.Ч. Гудрича –Л.: Химия, 1980. – 343 с.
79. Колосовская, Е.А. Физические основы взаимодействия древесины с водой / Е.А. Колосовская, С.Р. Лоскутов, Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 216 с.
80. Кленкова, Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Н.И. Кленкова. – Л.:Наука, 1976. – 367 с.

81. Тагер, А.А. Влияние пористой структуры и плотности молекулярной упаковки целлюлозы на скорость ее нитрования и степень замещения нитратов целлюлозы / А.А. Тагер, М.В. Цилипоткина, И.С. Тюкова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Серия Б. – 1985. – Т. 27, №3. – С. 194-197.
82. Тагер, А.А. Роль пористой структуры целлюлозы в реакции нитрования / А.А. Тагер, В.Ф. Сопин, М.В. Цилипоткина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Серия Б. – 1987. – Т. 29, №5. – С. 371-373.
83. Юрбергс, К.А. Полимерная наука. – 1969. – № 28. – С. 169.
84. Frey-Wyssling, A. Die pflanzliche Zellwand / A. Frey-Wyssling. – Berlin: Springer-Verlag Berlin, 1959. – 367 p.
85. Кратки, Д., Шоссбергер В. – 1939. – Vol. 39. – P. 145.
86. Аггебрандт, Л. Прил. Полимер. наук. / Л. Аггебрандт, О.-Дж. Самуэльсон. – 1964. – Вып. 8. – С. 2813.
87. Кратки, О. Электрохимия / О. Кратки, С.-З. Пород. – 1954. – N 58. – С.918.
88. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел: труды второго совещания 13-18 июня 1956 г. / кол. авт. Академия наук СССР, Институт физической химии; отв. ред. М.М. Дубинин. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1958. – 296 с.
89. Assaf, A.G. A Study of the Amorphous Portion of Dry, Swollen Cellulose by an Improved Thallous Ethylate Method / A.G. Assaf, R.H. Haas, C.B. Purves // Journal of the American Chemical Society. – 1944. – Vol.66(1). – P. 59-65.
90. Хант, С.М., Блейн Р.Л., Роуэн Л. // Рез. Ж. – 1950. – Вып. 20. – С. 43.
91. Форзиати, Ф.Н., Браунелл Н.Н., Хант К.М.-Дж. // Рез. Нат. Бур. Стандарты. – 1953. – Вып. 50. – С. 139.
92. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – М.: Изд. иностр. лит., 1948. – 781 с.
93. Кленкова, Н.И., Ивашкин Г.П. // Журнал прикладной химии. – 1963. – Т. 36. – С. 398-404.
94. Кленкова, Н.И. Влияние набухания в воде и уксусной кислоте на внутреннюю поверхность и капиллярную структуру набивной и мерсеризованной

хлопковой целлюлозы / Н.И. Кленкова // Журнал прикладной химии. – 1963. – Т. 36, № 4. – С. 836-842.

95. Кленкова, Н.И. О некоторых особенностях активации целлюлозы / Н.И. Кленкова, О.М. Кулакова, Н.А. Матвеева, Л.А. Волкова // Журнал прикладной химии. – 1965. – Т. 38. – С. 919-924.

96. Кленкова, Н.И. Пути активации целлюлозы и повышения ее реакционной способности в процессах глубокой химической модификации: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.00 / Кленкова Нина Ивановна. – Л., 1966. – 490 с.

97. Кулакова, О.М. Активация целлюлозы аминами и ее роль в интенсификации процессов получения качественно новых сложных эфиров целлюлозы: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Кулакова Ольга Михайловна. – Л., 1972. – 164 с.

98. Макова, Л.И. Изучение изменений структуры и реакционной способности некоторых древесных целлюлоз под влиянием этилендиамина: дисс. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / Макова Любовь Ивановна. – Л., 1973. – 198 с.

99. Авакова, О.Г. Растительная клетчатка: структура, свойства, применение / О.Г. Авакова, К.Г. Боголицин // Известия Вузов. Лесной журнал. – 2004. – № 4. – С. 122-131.

100. Kontturi, E.J. Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces / E.J. Kontturi // Technische Universiteit Eindhoven. – 2005. – P. 145.

101. Sen, S.K. Cellulose microfibril-water interaction as characterized by isothermal thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy / S.K. Sen, V.K. Baheti, R.A. Venditti [et al.] // BioResources. – 2012. – Vol. 7(4). – P. 4683-4703.

102. Рузиев, Ф.И. Сорбционные и термодинамические свойства хлопковой целлюлозы, полученной из различного хлопкового линта / Ф.И. Рузиев, М.Ю. Юнусов, А.А. Атаханов [и др.] // Химия растительного сырья. – 2009. – №4. – С. 59-62.

103. Де-Бур, Я.Х. Динамический характер адсорбции / Я.Х. Де-Бур. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – 291 с.

104. Поляков, Н.С. Современное состояние теории объемного заполнения микропор / Н.С. Поляков, Г.А. Петухова // Российский химический журнал. – 1995. – Т. 39, №6. – С. 7-13.
105. Товбин, Ю.К. Объем микропор и уравнение Дубинина - Радужкевича / Ю.К. Товбин // Известия РАН. Серия химическая. – 1998. – №4. – С. 659-664.
106. Чалых, Т.П. Сорбция воды целлюлозой и целлюлозными материалами / Т.П. Чалых, В.К. Герасимов // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей IV Всерос. конф. – Йошкар-Ола, Казань, М., 1997. – Ч.1. – С. 52-57.
107. Чалых, Т.И. Роль теорий в формировании представлений о структуре растворов и механизме растворения воды в полимерах / Т.И. Чалых, В.К. Герасимов // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей V Всерос. конф. – Йошкар-Ола, Казань, М., 1998. – Ч.2. – С. 109-114.
108. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб, 1999. – 627 с.
109. Li, Y. Ab Initio Studies of Cellulose I: Crystal Structure, Intermolecular Forces, and Interactions with Water / Y. Li, M. Lin, J. W. Davenport // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 11533-11539.
110. Maréchal, Y. The Hydrogen Bond and the Water Molecule / Y. Maréchal // The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media. – 2007. – P. 318.
111. Hailwood, A.J. Absorption of water by polymer: Analysis terms of a simple model / A.J. Hailwood, S. Horrobin // Trans Faraday Sei. – 1946. – Vol. 42 B. – P. 84-102.
112. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е изд. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
113. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
114. Roig, F. Influence of hydrogen bonds of glass transition and dielectric relaxations of cellulose / F. Roig, E. Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44, № 4. – P. 045403-045410.
115. Дулькин, Д.А. Научные основы переработки макулатуры / Д.А. Дулькин, Л.А. Южанинова [и др.] // Известия Вузов. Лесной журнал. – 2005. – № 1 – 2. – С.

104-122.

116. Атаханов, А.А. Сравнительные исследования сорбционных свойств и капиллярно-пористой структуры целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы / А.А. Атаханов, М.Ю. Юнусов, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова // Химия растительного сырья. – 2012. – № 3. – С. 45-48.

117. Гордеев, М.Е. Взаимодействие воды с целлюлозой по данным адсорбции и ЯМР релаксации / М.Е. Гордеев, И.Г. Тымбаева, М.А. Лебедева // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62, №2. – С. 170-174.

118. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 208 с.

119. Петропавловский, Г.А. Свойства целлюлозы с деструктированной формой волокон / Г.А. Петропавловский, Н.Е. Котельникова, Т.Е. Погодина // Химия древесины. – 1983. – №6. – С.78-82.

120. Якунин, Н.А. Изменение надмолекулярной структуры хлопковых волокон при сорбции паров воды / Н.А. Якунин, А.Е. Завадский, А.П. Морыганов // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2003. – Т. 45, №5. – С. 767-772.

121. Якунин, Н.А. Изменение структуры аморфной фазы хлопковой целлюлозы при взаимодействии с парами воды / Н.А. Якунин, А.Е. Завадский, А.П. Морыганов // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2004. – Т. 46, №6. – С. 1023-1029.

122. Grunin, Yu.B. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study / Yu.B. Grunin, L.Yu. Grunin, E.A. Nikol'skaya, V.I. Talantsev // Polymer Science, Ser. A. – 2012. – Vol. 54, N 3. – P. 201-208.

123. Grunin, Yu.B. Features of the sorption of water vapor and nitrogen on cellulose / Yu.B. Grunin, L.Yu. Grunin, E.A. Nikol'skaya [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 87, N 1. – P. 100-103.

124. Грунин, Ю.Б. Характер вариации надмолекулярной структуры и гидрофильных свойств целлюлозы в процессе аквасорбции / Ю.Б. Грунин, М.С. Иванова, Д.С. Масас, Л.Ю. Грунин // Биофизика. – 2019. – Т. 64, № 6. – С. 1066-1070.

125. Tanaka, F. Is the folder-chain structure possible in cellulose molecule? / F.

Tanaka, N. Fukui // Transaction. – 2000. – Vol. 56, N 8. – P. 402- 409.

126. Tanaka, F. The behavior of cellulose molecules in aqueous environments / F. Tanaka, N. Fukui // Cellulose. – 2004. – N 11. – P. 33-38.

127. Tanaka, F. Characterization of cellulose molecules in bio-system studied by modeling methods / F. Tanaka, K. Okamura // Cellulose. – 2005. – Vol. 12. – P. 243-252.

128. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

129. Цветков, В.Г. Энтальпии смешения целлюлозы и ее производных с низкомолекулярными веществами / В.Г. Цветков // Методы исследования целлюлоз, Рига: "Зинатне", 1981. – 257 с.

130. Гребенников, С.Ф. Сорбция низкомолекулярных веществ полимерами / С.Ф. Гребенников // Современные проблемы теории адсорбции. – 1995. – Т.2. – С.204-211.

131. Мищенко, К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1968. – 352 с.

132. Осовская, И.И. Влияние солей-электролитов KJ и MgSO₄ в системе целлюлоза-вода-электролит на термодинамические свойства целлюлозы / И.И. Осовская, Г.М. Полторацкий // Известия ВУЗ. Лесной журнал. – 1999. – № 1. – С.102-106.

133. Ossovskaja, I.I. Alteration of cellulose thermodynamic prperties during activation / I.I. Ossovskaja, G.M. Poltoratsky // Abstracts of VI-th ECIS Conference, Graz, Austria. – 1992. – P.43.

134. Ossovskaja, I.I. Alteration of cellulose thermodynamic prperties during activation / I.I. Ossovskaja, G.M. Poltoratsky, I.A. Uliashenko // Colloid & Polymer Science. – 1993. – Vol. 93. – P. 85.

135. Роуленд, С. Вода в полимерах / С. Роуленд. – М.: Мир, 1984. – 555 с.

136. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 567 с.

137. Рейзиньш, Р.Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных

волокон / Р.Э. Рейзиньш. – Рига: Зинатне, 1987. – 208 с.

138. Рэмсен, Э.Н. Начала современной химии / Э.Н Рэмсен; пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 784 с.

139. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 185 с.

140. Грунин, Ю.Б. Анализ системы целлюлоза-вода модифицированными методами протонного резонанса: дисс. ... докт. хим. наук: 05.21.03 / Грунин Юрий Борисович. – Йошкар-Ола, 1989. – 452 с.

141. Сырников, Ю.П. Исследование некоторых вопросов молекулярной физики воды и водных растворов: дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.00.00 / Сырников Юрий Павлович. – Л., 1972. – 231 с.

142. Гуриков, Ю.В. Статистическая термодинамика двухструктурной модели многокомпонентного водного раствора неэлектролитов / Ю.В. Гуриков // Физика жидкого состояния. – 1974. – Вып.2. – С. 142-152.

143. Гуриков, Ю.В. К вопросу об обосновании двухструктурной модели воды / Ю.В. Гуриков // Журнал структурной химии. – 1971. – Т.12. – С. 208-212.

144. Габуда, С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы / С.П. Габуда. – Новосибирск: Наука Сиб. отд-е, 1982. – 160 с.

145. Успехи химии целлюлозы и крахмала / Под ред. проф. Роговина З.А. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 448 с.

146. Сырников, Ю.П. Взаимодействие воды с целлюлозой (молекулярные аспекты и проблемы): обзор / Ю.П. Сырников // Химия древесины. – 1988. – №4. – С.3-9.

147. Гамаюнов, Н.И. Сорбция в гидрофильных материалах / Н.И. Гамаюнов, С.Н. Гамаюнов. – Тверь: ТГТУ, 1997. – 160 с.

148. Heiner, P. Interface between Monoclinic Crystalline Cellulose and Water: breakdown of the odd/even duplicity / P. Heiner, O. Teleman. // J. Langmuir. – 1997. – Vol.13, N.3. – P. 511-518.

149. Luck, W.A.P. Water Desorption Isotherms of Cellulose-Acetate Membranes / W.A.P. Luck, K. Rangsiwatananon // Colloid Polymer Sci. – 1997. – Vol. 275. – P.964-

971.

150. Манк, В.В. Оценка количества связанной воды в дисперсных системах по данным ЯМР / В.В. Манк // Коллоидный журнал. – 1984 – Т. XLVI, № 5. – С.1029-1031.

151. Квливидзе, В.И. Изучение адсорбированной воды методом ЯМР / В.И. Квливидзе // Связанная вода в дисперсных системах. – 1970. – №1. – С. 41-55.

152. Рейзиньш, Р.Э. Микрофотометрическое исследование граничных слоев воды на поверхности целлюлозных волокон / Р.Э. Рейзиньш, Я.А. Долацис, С.А. Черняевская, Н.А. Миронова // Химия древесины. – 1986. – №5. – С. 106-108.

153. Дубинин, М.М. Новое в области физической адсорбции паров микропорами адсорбентов / М.М. Дубинин // Журнал физической химии. – 1987. – Т. LXI, №5. – С. 1301-1305.

154. Гребенников, С.Ф. Измерение изотерм сорбции на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами: методические указания к выполнению учебно-исследовательской работы по физической и коллоидной химии / С.Ф. Гребенников, Ю.И. Пахомов. – Л., 1982. – 28 с.

155. Child, J.F. Pulsed n.m.r. study of molecular motion and environment of sorbed water on cellulose / J.F. Child // Nirrai, Cheshire L62, 4XN, VK Polymer. - 1972.

156. Volkov, V.I. The self-diffusion of water and ethanol in cellulose derivative membranes and particles with the pulsed field gradient NMR data / V.I. Volkov, S.A. Korotchkova, I.A. Nesterov [et al.] // J. Of Membrane Science. – 1996. – Vol.110. – P.1-12.

157. Никитин, В.М. Физика и химия высокомолекулярных соединений и химия древесины и целлюлозы. Часть 2. Химия древесины / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – Л.: РИО ЛТА, 1975. – 175 с.

158. Шубин, Г.С. Некоторые термодинамические характеристики древесины / Г.С. Шубин // Химия древесины. – 1990. – №6. – С.97-103.

159. Исириян, А.А. Энергетические характеристики природы поверхности и пористости адсорбентов / А.А. Исириян // Современные проблемы теории адсорбции. – 1995. – Т.1. – С.72-79.

160. Иоелович, М.Я. Термодинамика системы аморфные области целлюлозы-

вода / М.Я. Иоелович // Химия древесины. – 1985. – №5. – С. 3-8.

161. Аким, Э.Л. Исследование процесса синтеза волокнообразующих ацетатов целлюлозы: дисс. ... докт. тех. наук: 05.00.00 / Аким Эдуард Львович. – Л., 1971. – 491 с.

162. Гребенников, С.Ф. Гигроскопические свойства химических волокон / С.Ф. Гребенников, К.Е. Перепелкин, А.Т. Кынин. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 85 с.

163. Петропавловский, Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г.А. Петропавловский. – Л: Наука, 1988. – 298 с.

164. Saeman, J.F. Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature / J.F. Saeman // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1945. – Vol. 37, N 1. – P. 43-52.

165. Grethlein, H.E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials / H.E. Grethlein // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* – 1978. – Vol. 28. – P. 296-308.

166. Thomas, M. Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose / M. Thomas, G. Chauvelon [et al.] // *Carbohydrate Research*. – 2003. – Vol. 338. – P. 761-770.

167. Wang, Q. Synthesis and application of carbohydrate-containing polymers / Q. Wang, J.S. Dordick, R.J. Linhardt // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 3232-3244.

168. Beguin, P. The biological degradation of cellulose / P. Beguin, J.P. Aubert // *FEMS Microbiology Reviews*. – 1994. – Vol. 13. – P. 25-28.

169. Шубаков, А.А. Продуцирование целлюлаз аскомицетным грибом *Trichoderma viride* после длительного хранения в коллекции / А.А. Шубаков, С.О. Володина, В.В. Мартынов [и др.] // *Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова*. – 2021. – Т. 17, № 4. – С. 48-54.

170. Новожилов, Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография / Е.В. Новожилов. – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. – 364 с.

171. Yang, B. Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass / B. Yang, Z. Dai, S.-Y. Ding [et al.] // *Biofuels*. – 2011. – Vol. 2, N 4. – P. 421-450.

172. Рабинович, М.Л. Производство этанола из целлюлозосодержащих материалов: потенциал российских разработок / М.Л. Рабинович // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 5-32.

173. Клесов, А.А. Ферментативный гидролиз целлюлозы III. Закономерности образования глюкозы и целлобиозы при действии полиферментных целлюлазных систем на нерастворимую (природную) целлюлозу / А.А. Клесов, С.Ю. Григоращ // Биоорганическая химия. – 1981. – Т. 7, № 10. – С. 1538-1552.

174. Шубаков, А.А. Биоконверсия целлюлозосодержащего сырья. Ферментативный гидролиз целлюлозы (обзор литературы) / А.А. Шубаков, Е.А. Михайлова, В.В. Мартынов // Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Серия «Экспериментальная биология и экология». – 2022. – № 4 (56). – С. 27-38.

175. Saake, B. Enzymunterstützte Charakterisierung von Cellulosederivaten Forschungsbericht zum Antrag auf kumulative Habilitation / B. Saake. – Fachbereich Biologie der Universität Hamburg, 2004. – 88 с.

176. Грачева, И.М. Технология ферментных препаратов / И.М. Грачева, А.Ю. Кривова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Элевар, 2000. – 512 с.

177. Martins, L.F. Comparison of *Penicillium echinulatum* and *Trichoderma reesei* cellulases in relation to their activity against various cellulosic substrates / L.F. Martins, D. Kolling, M. Camassola [et al.] // Bioresource technology. – 2008. – Vol. 99. – P. 1417-1424.

178. Ikeda, Y. Efficient cellulose production by the filamentous fungus *Acremonium cellulolyticum* / Y. Ikeda, H. Hayashi, N. Okuda, E.Y. Park // Biotechnology progress. – 2007. – Vol. 23. – P. 333-338.

179. Gusakov, A.V. Design of highly efficient cellulase mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose / A.V. Gusakov, T.N. Salanovich, A.I. Antonov [et al.] // Biotechnology and bioengineering. – 2007. – Vol. 97. – P. 1028-1038.

180. Skomarovsky, A.A. Studies of hydrolytic activity of enzyme preparations of *Penicillium* and *Trichoderma* fungi / Skomarovsky A.A., Gusakov A.V., Okunev O.N. [et al.] // Applied biochemistry microbiology. – 2005. – Vol. 41. – P. 182-184.

181. Чекушина, А.В. Сравнение эффективности процессов биоконверсии

растительного сырья с использованием биокатализаторов на основе ферментных препаратов *Trichoderma* и *Penicillium verruculosu* / А.В. Чекушина, Г.С. Доценко, А.П. Сеницын // Катализ в промышленности. – 2012. – № 6. – С. 68-76.

182. Proskurina, O.V. Application of the “fusion” approach for the production of highly efficient biocatalysts based on recombinant strains of the fungus *Penicillium verruculosum* for the conversion of cellulose-containing biomass / Proskurina O.V., Korotkova O.G., Rozhkova A.M. [et. al.] // Catalysis in Industry. – 2013. – Vol. 5, N. 4. – P. 327.

183. Sajth, S. An overview on fungal cellulases with an industrial perspective / S. Sajth, P. Priji, S. Sreedevi [et al.] // J. Nutr. Food Sci. – 2016. – Vol. 6, N 1. – P. 1-13.

184. Mandels, M. Enzymatic hydrolysis of waste cellulase / M. Mandels, L. Hontz, J. Nystrom // Biotachnology and Bioengineering. – 1974. – Vol. 16. – P. 1471-1493.

185. Gupta, R. Mechanism of cellulase reaction on pure cellulosic subctrates / R. Gupta, Y. Lee // Biotechnology and Bioengineering. – 2009. – Vol. 102. – P. 1570-1581.

186. Yeh, An. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose / An. Yeh, Yi. Huang, Sh. Chen // Carbohydrate Polymers. – 2010. – Vol. 79, Issue 1. – P. 192-199.

187. Сеницын, А.П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: учеб. пособие / А.П. Сеницын, А.В. Гусаков, В.М. Черноглазов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.

188. Рабинович, М.Л. Прогресс в изучении целлюлолитических ферментов и механизм биодegradации высокоупорядоченных форм целлюлозы / М.Л. Рабинович, М.С. Мельник // Успехи биологической химии. – 2000. – Т. 40, № 1. – С. 205-266.

189. Гусаков, А.В. Биокатализаторы на основе грибных целлюлаз: фундаментальные и прикладные аспекты: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.15, 03.00.23 / Гусаков Александр Васильевич. – М., 2005. – 385 с.

190. Сеницын, А.П. Методы изучения и свойства целлюлолитических ферментов / А.П. Сеницын, В.М. Черноглазов, А.В. Гусаков [и др.] // Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. – 1993. – Т. 25. – 254 с.

191. Рабинович, М.Л. Структура и механизм действия целлюлолитических

ферментов / М.Л. Рабинович, М.С. Мельник, М.С. Болобова // Биохимия. – 2002. – Т. 67, № 8. – С. 1026-1050.

192. Рабинович, М.Л. Целлюлазы микроорганизмов (Обзор) / М.Л. Рабинович, М.С. Мельник, М.С. Болобова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 355-373.

193. Gusakov, A.V. Purification, cloning and characterization of two forms of thermostable and highly active cellobiohydrolase I (Cel7A) produced by the industrial strain of *Chrysosporium lucknowense* / A.V. Gusakov, A.P. Sinitsyn, T.N. Salanovich [et al.] // Enzyme and Microbial Technology. – 2005. – Vol. 36. – P. 57-69.

194. Рабинович, М.Л. Хвостатые целлюлазы / М.Л. Рабинович, М.С. Мельник, М.С. Болобова // Природа. – 2003. – Т. 67, № 5. – С. 24-31.

195. Рабинович, М.Л. Механизм переноса фермента, адсорбированного на поверхности нерастворимого субстрата / М.Л. Рабинович, А.А. Клесов, И.В. Березин // Доклады АН СССР. Сер. Биохимия. – 1984. – Т. 274, № 3. – С. 758-763.

196. Сеницын, А.П. Изучение синергизма в действии ферментов целлюлазного комплекса / А.П. Сеницын, О.В. Миткевич, С.В. Калюжный, А.А. Клесов // Биотехнология. – 1987. – № 1. – С. 39-46.

197. Болобова, А.В. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов: В 2 кн. Кн. II: Ферменты, модели, процессы / А.В. Болобова, А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко, М.Л. Рабинович. – М.: Наука, 2002. – 343 с.

198. Сеницын, А.П. Различия в кинетических свойствах прочно и слабо адсорбирующихся на целлюлозе целлюлолитических ферментов / А.П. Сеницын, О.В. Миткевич // Биотехнология. – 1987. – Т. 3, № 2. – С. 227-233.

199. Гусаков, А.В. Сравнение осаживающей и тополитической активности различных препаратов целлюлаз / А.В. Гусаков, Н.Н. Попова, А.П. Сеницын и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1999. – Т. 35, № 2. – С.137-140.

200. Пат. US2280307А США. МПК D01C1/00, D21C5/00. Process of manufacturing paper / Diehm Robert A.; патентообладатель: РОНМ & НААС. Заявлено 25.11.1938; опубл. 21.04.1942.

201. Болотова, К.С. Применение ферментных технологий для повышения

экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства / К.С. Болотова, Е.В. Новожилов // Химия растительного сырья. – 2015. – № 3. – С. 5-23.

202. Клесов, А.А. Инженерная энзимология и биоорганический катализ / А.А. Клесов, М.Л. Рабинович // Итоги науки и техники, сер. Биол. химия. – 1978. – Т. 12. – С. 49-91.

203. Тиунова, Н.А. Ферментативное расщепление целлюлозы / Н.А. Тиунова, Н.А. Родионова // В сб.: Успехи биологической химии: сб. статей. – М. – 1983. – Т. 13. – С. 179-200.

204. Sygmund, C. Characterization of the two *Neurospora crassa* cellobiose dehydrogenases and their connection to oxidative cellulose degradation / C. Sygmund, D. Kracher, S. Scheiblbrandner [et al.] // Applied and environmental microbiology. – 2012. – Vol. 78, N.17. – P. 6161-6171.

205. Pommier, J-C. Using enzymes to improve the product quality in the recycled paper industry Part II. Industrial applications / J-C. Pommier, G. Goma, J-L. Fuentes [et al.] // Tappi J. – 1990. – Vol. 73, N12. – P. 197-200.

206. Jackson, L. Enzymatic modification of secondary fiber / L. Jackson, J. Heitmann, T. Joyce // Tappi J. – 1993. – Vol. 76, N 3. – P. 147-154.

207. Mansfield, S. Enhancing Douglas-fir pulp properties with a combination of enzyme treatments and fiber fractionation / S. Mansfield, D. Swanson, N. Roberts // Tappi J. – 1999. – Vol. 82, N 5. – P. 152-158.

208. Geng, X. Deinking of recycled mixed office paper using two endo-glucanases, CelB and CelE, from the anaerobic fungus *Orpinomyces* PC-2 / X. Geng, K. Li // Tappi J. – 2003. – Vol. 2, N 7. – P. 29-32.

209. Mansfield, S. The effects of recombinant *Cellulomonas fimi* β -1-4glycanases on softwood kraft pulp fibre and paper properties / S. Mansfield, N. Glikes, R. Warren, D. Kilburn // Biotechnology in Pulp and Paper Industry. – 2002. – P. 301-310.

210. Pere, J. Effects of purified *Trichoderma reesei* cellulases on the fiber properties of kraft pulp / J. Pere, M. Siika-aho, J. Buchert, L. Viikari // Tappi J. – 1995. Vol. 78, N 6. – P. 71-78.

211. Mansfield, S. Modification of Douglas-fir mechanical and kraft pulps by

enzyme treatments / S. Mansfield, K. Wongg, Ed de Jong, J. Saddler // Tappi J. – 1996. Vol. 79, N 8. – P. 125-132.

212. Cao, Y. Effect of cellulose on the modification of cellulose / Y. Cao, H. Tan // Carbohydrate Research. – 2002. – Vol. 337, issues 14. – P. 1291-1296.

213. Мидуков, Н.П. Сухой способ диспергирования волокон для последующего производства картона / Н.П. Мидуков, Д.С. Ефремов, В.С. Куров, А.С. Смолин // Химия растительного сырья. – 2018. – №3. – С. 279-286.

214. Дробосюк, В.М. Аэродинамическое формование бумаги санитарно-гигиенического назначения / В.М. Дробосюк, Г.К. Малиновская, Л.В. Литвинова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2015. – № 1. – С. 126-132.

215. Midukov, N.P. Combination of Aerodynamic and Traditional methods of forming in the Production of a multi-Layer white-liner / N.P. Midukov, A.S. Smolin, Kurov V.S. [et al.] // Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme “Michail Lomonosov” und „Immanuel Kant III“. – M. – 2017. – P. 68-71.

216. Schrinner, T. Dry defibration – A waterless preparation process for difficult-to-recycle paper and board products / T. Schrinner, T. Gailat, H. Grossmann // TAPPI Paper Con, Proceedings, Atlanta, Georgia, USA. – 2015.

217. Schrinner, T. Selected pulp properties after dry defibration of several paper products / T. Schrinner, T. Gailat, S. Heinemann, M. Lundberg // PTS Pulp Symposium. München. – 2015.

218. Kleinert, R. New Application Areas for Cellulose Fibres / R. Kleinert, H. Großmann, T. Gailat [et al.] // Paper and Paper Converting Industry. – 2016. – N15. – P.43-46.

219. Шрайннер, Т. Влияние сухого диспергирования макулатуры на свойства многослойного картона / Т. Шрайннер, Х. Гроссманн, Н.П. Мидуков [и др.] // Химия растительного сырья. – 2020. – №4. – С. 251-260.

220. Tissue Paper Market Size, Share & Trend Analysis Report By Application (At Home, Away From Home), By Product Type (Paper Tissues, Wet Wipes, Facial Tissue), By Distribution Channel, By Region, And Segment Forecasts, 2022 – 2028.

221. Бондаренко, А. Так уж случилось / А. Бондаренко // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2012. – № 7. – С. 26-27.
222. Пат. 2641136 РФ. МПК D21H 21/22, D21H 17/37, D21H 17/36, D21H 11/00. Распушенная целлюлоза и сердцевина с высоким содержанием САП / СИЛИ Джеймс Е., ФИЛДС Брент А., ФРОАСС Питер М.; патентообладатель: Интернэшнл Пэйпа Кампани. Заявлено 12.08.2013; опубл. 16.01.2018. Бюл. № 2.
223. Пат. 2019169799 США. МПК D21H 11/04, D21H 11/20, D21H 15/02, D21H 25/00, D21H 27/00, D21H 27/02. Low coarseness southern softwood pulps / Neogi Amar N., West Hugh, Heineman JR Richard W.; патентообладатель: INT PAPER CO. Заявлено 20.02.2015; опубл. 06.06.2019.
224. ТЕХПРОМА-2018: как оборудовать производство гигиенических изделий [Электронный ресурс] – Режим доступа <https://cosmetic-industry.com/tehproma-2018-kak-oborudovat-proizvodstvo-gigienicheskikh-izdelij.html>. – (21.03.2024).
225. Аким, Э.Л. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы / Э.Л. Аким, И.Н. Абрамов, М.В. Коваленко, Н.А. Сазонова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2012. – №6. – С. 38-44.
226. ГОСТ Р 52557-2020. Подгузники детские. Общие технические условия. Дата введения 2020-11-01. – М.: Стандартиформ, 2020. – 12 с.
227. Белявская, А.А. Исследование качества детских подгузников / А.А. Белявская, И.Г. Леонтьева, Е.А. Заец // Безопасность городской среды: материалы VII Международной научно-практической конференции. Минобрнауки России. – Омск: ОмГТУ. – 2020. – С. 508-511.
228. ГОСТ Р 52483-2020. Прокладки (пакеты) женские гигиенические. Общие технические условия. Дата введения 2020-11-01. – М.: Стандартиформ, 2020. – 13 с.
229. Nanko, Hiroki. The World of Market Pulp / Hiroki Nanko, Allan Button, Dave Hillman. – Appleton, WI, USA: WOMP, LLC, 2005. – 274 p.
230. Gupta, H. Parallel Diffusion of Moisture in Paper. Part 2: Transient Conditions / H. Gupta, S.G. Chatterjee // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – Vol. 42. – P.6593-6600.

231. ГОСТ Р 58080-2018. Материал композиционный на основе целлюлозы для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия. Дата введения 2018-08-01. – М.: Стандартинформ, 2018. – 4с.
232. Смолин, А.С. Основы технологии санитарно-гигиенических видов бумаги / А.С. Смолин // Современные технологии и оборудование в производстве санитарно-гигиенических материалов и изделий: сборник трудов Международной научно-практической конференции. – СПб. – 2011. – С. 60-61.
233. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – СПб.: Политехника, 2006. – 499 с.
234. Shitanda, I. Self-Powered Diaper Sensor with Wireless Transmitter Powered by Paper-Based Biofuel Cell with Urine Glucose as Fuel / I. Shitanda, Y. Fujimura, T. Takarada [et al.] // ACS Sens. – 2021. – Vol. 6, N 9. – P. 3409-3415.
235. Li, X. Smart Diaper Based on Integrated Multiplex Carbon Nanotube-Coated Electrode Array Sensors for In Situ Urine Monitoring / X. Li, C. Zhan, Q. Huang [et. al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2022. – Vol. 5, N 4. – P. 4767-4778.
236. Liang, Q. Self-Stretchable Fiber Liquid Sensors Made with Bacterial Cellulose/Carbon Nanotubes for Smart Diapers / Q. Liang, D. Zhang, Y. Wu [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – Vol. 14, N 18. – P. 21319-21329.
237. Ma, H. Advances and challenges of cellulose functional materials in sensors / H. Ma, Z. Cheng, X. Li [et al.] // Journal of Bioresources and Bioproducts. – 2023. – Vol. 8, N 1. – P. 15-32.
238. Duan, Z. Facile, Flexible, Cost-Saving, and Environment-Friendly Paper-Based Humidity Sensor for Multifunctional Applications / Z. Duan, Y. Jiang, M. Yan [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol. 11, N 24. – P. 21840-21849.
239. ГОСТ 7500-85. Бумага и картон. Методы определения состава по волокну. Дата введения 1987-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 48 с.
240. Дробосюк, В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом / В.М. Дробосюк. – СПб.: СПбГТУРП, 2011. – 56 с.

241. Смолин, А.С. О развитии технологии бумаги и картона / А.С. Смолин // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2013. – № 2. – С. 3-9.
242. ГОСТ 16932-93 (ИСО 638-78). Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества. Дата введения 1995-01-01. – Минск: Издательство стандартов, 1995. – 6 с.
243. Справочник химика. 2-е изд., перераб. и доп. Т. 1. – Л.: изд-во Химия, 1968. – 508 с.
244. ГОСТ 9105-74. Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации. Дата введения 1975-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 6 с.
245. Segal, L. An impirical method for estimating the of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractiometer / L. Segal, J. Greely, A. Martin, C. Conrad // Text. Res. J. – 1959. –V. 29, N10. – P. 786-794.
246. ГОСТ 23646-79. Полуфабрикаты волокнистые целлюлозно-бумажного производства и их показатели качества. Дата введения 1980-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 28 с.
247. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.И. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 512 с.
248. ГОСТ 12604-77. Бумага. Метод определения впитываемости при полном погружении. Дата введения 1978-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1999. – 3 с.
249. ГОСТ 12602-93 (ИСО 8787-86). Бумага и картон. Определение капиллярной впитываемости. Метод Клемма. Дата введения 1995-01-01. – Минск: Издательство стандартов, 1995. – 5 с.
250. Шабиев, Р.О. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья: учебно-методическое пособие / Р.О. Шабиев, А.С. Смолин, Л.Л. Парамонова. – СПб.: СПбГТУРП, 2013. – 66 с.
251. ГОСТ 12523-77. Целлюлоза, бумага, картон. Метод определения величины рН водной вытяжки. Дата введения 1978-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1999. – 4 с.

252. ГОСТ ИСО 1924-1-96. Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью. Дата введения 2000-01-01. – Минск: Издательство стандартов, 1999. – 6 с.

253. Малиновская, Г.К. Изготовление упаковочной бумаги методом аэродинамического формования / Г.К. Малиновская, Л.В. Литвинова, В.М. Дробосюк // Тара и упаковка. – 2011. – №1. – С. 35-39.

254. Мидуков, Н.П. Получение трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон методом аэродинамического формования / Н.П. Мидуков, П.А. Ефремкина, Г.К. Малиновская [и др.] // Химические волокна. – 2017. – №1. – С. 22-26.

255. Мидуков, Н.П. Исследование поперечного среза многослойного картона с использованием технологии ионной резки / Н.П. Мидуков, В.С. Куров, К.Х. Эрматова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2019. – №4. – С. 387-397.

256. Пат. 1779081 РФ, МПК D21H 23/28, D21H 27/00, D21H 17/07. Способ изготовления бумаги. / Осовская И.И., Граудынь Е.М., Ульяшенко И.А., Мозговая А.Н. Заявитель ЛТИЦБП. - № 90 4906998; заявл. 25.12.1990; опубл. 10.02.1996.

257. Байкова, В.С. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон / В.С. Байкова, И.И. Осовская, Г.В. Ракитина // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. – 2015. – №6. – С. 74-78.

258. Антонова, В.С. Влияние гидротермических воздействий на термодинамические свойства целлюлозы / В.С. Антонова, И.И. Осовская // XXIV Каргинские чтения: тезисы докладов. – Тверь: ТвГУ, 2017. – С. 10.

259. Файнберг, Э.З. Исследование теплот взаимодействия целлюлозных волокон с растворами оснований / Э.З. Файнберг, Н.В. Михайлов, С.П. Папков // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т. 9, №7. – С. 1483-1488.

260. Аким, Э.Л. Обработка бумаги (основы химии и технологии обработки и переработки бумаги и картона) / Э.Л. Аким. – М.: Лесная пром-сть, 1979. – 232 с.

261. Кленкова, Н.И. Замораживание целлюлозных волокон / Н.И. Кленкова // Журнал прикладной химии. – 1954. – Т. 27, № 4 – С. 433-437.

262. Фляте, Д.М. Исследование влияния замораживания на состояние связанной воды в волокнах целлюлозы / Д.М. Фляте, Ю.Б. Грунин // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т. 47, № 12 – С. 2739-2741.
263. Рейзиньш, Р.Э. Влияние замораживания на предел сдвиговой прочности суспензий древесной целлюлозы / Р.Э. Рейзиньш, М.Г. Лака // Химия древесины. – 1980. – №5. – С. 16-21.
264. Осовская, И.И. Влияние низких температур на гидрофильные свойства целлюлозных волокон / И.И. Осовская // Химия древесины. – 1991. – №1 – С.43-45.
265. Osovskaya, I. Effect of Low-temperature pretreatment of celluloses on their / I. Osovskaya // Cellucon-93. – Lund, 1993.
266. Ioelovich, M. Heat effect of interaction between cellulose and various polar liquids / M. Ioelovich // SITA. – 2011. – Vol. 13, N 1. – P. 35-44.
267. Malm, E. The surface structure of well-ordered native cellulose fibrils in contact with water / E. Malm, V. Bulone, K. Wickholm [et al.] // Carbohydrate Research. – 2010. – Vol. 345. – P. 97-100.
268. Аким, Э.Л. Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении композиционных материалов упаковочного назначения / Э.Л. Аким, А.С. Смолин // Химические волокна. – 2018. – №4. – С. 81-89.
269. Грунина, Н.Г. Анализ влияния низкотемпературных воздействий на состояние связанной воды в целлюлозе / Н.Г. Грунина, Р.И. Винокурова // Вестник МарГТУ. Лес. Экология. Природопользование. – 2007. – №1. – С. 52-54.
270. Грунин, Ю.Б. Исследование влияния замораживания на состояние связанной воды в волокнах древесной целлюлозы / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 1. – С. 46-48.
271. Kanchanalai, P. Reaction kinetics of concentrated-acid hydrolysis for cellulose and hemicellulose and effect of crystallinity / P. Kanchanalai, G. Temani, Y. Kawajiri, M. J. Realff // BioResources. – 2016. – 11(1). – P. 1672-1689.

272. Garside, P. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy I: Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance / P. Garside, P. Wyeth // *Studies in Conservation*. – 2003. – 48(4). – P. 3-10.

273. Oh, S. Y. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide / Sang Youn Oh, Dong Il Yoo, Younsook Shinb, Gon Seo // *Carbohydrate Research*. – 2005. – 340. – P. 417-428.

274. Ciolacu, D. Amorphous cellulose – structure and characterization / D. Ciolacu, F. Ciolacu, V.I. Popa // *Cellulose Chem. Technol.* – 2011. – 45 (1-2). – P. 13-21.

275. Oh, S. Y. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy / Sang Youn Oh, Dong Il Yoo, Younsook Shin [et al.] // *Carbohydrate Research*. – 2005. – 340. – P. 2376–2391.

276. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160 с.

277. Януш, О.В. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ: учебное пособие / Януш О.В., Деркачева О.Ю., Гусарова Т.С. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 46 с.

278. Nelson, M.L. Relation of Certain Infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and of amorphous cellulose / Nelson M.L., O'Connor R.T. // *Journal of applied polymer science*. – 1964. – Vol. 8. – P. 1311–1324.

279. Антонова, В.С. Особенности диспергирования целлюлозы для получения распушенного материала / В.С. Антонова, А.Ю. Добош, И.И. Осовская // *Химические волокна*. – 2023. – №1. – С.17-21.

280. Пат. 2755985 РФ. МПК D21H 11/04, D21H 11/08. Способ получения распушенной целлюлозы / Осовская И.И., Антонова В.С., Малиновская Г.К., Добош А.Ю., Литвинов М.Ю., Смолин А.С.; патентообладатель: ФГБОУ ВО СПбГУПТД. Заявлено 03.04.2020; опубл 23.09.2021. Бюл. № 27.

281. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3-х томах. – СПб.: ЛТА, 2002. – 425 с.

282. ГОСТ Р 52354-2005. Изделия из бумаги бытового и санитарно-гигиенического назначения. Общие технические условия. Дата введения 2006-01-01. – М.: Стандартиформ, 2005. – 11 с.

283. ГОСТ Р 57762-2021. Белье абсорбирующее. Общие технические условия. Дата введения 2022-01-01. – М.: Стандартиформ, 2021. – 18 с.

284. ГОСТ Р 55082-2012. Изделия бумажные медицинского назначения. Подгузники для взрослых. Общие технические условия. Дата введения 2014-01-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 19 с.