

АНТОНОВА ВЕРОНИКА СЕРГЕЕВНА

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре физической и коллоидной химии

Научный **Осовская Ираида Ивановна**

руководитель: кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», доцент кафедры физической и коллоидной химии

Официальные **Боголицын Константин Григорьевич**

оппоненты: доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», профессор кафедры теоретической и прикладной химии

Вураско Алеся Валерьевна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров

Ведущая федеральное государственное бюджетное образовательное организация: учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова», г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится 23.12.2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.2.385.07, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 437.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.385.07
доктор технических наук,
профессор

Витковская Раиса Федоровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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, pH 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 (Φ 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 «PENTAKTA L100». Разрывную длину образцов целлюлозы определяли на вертикальной разрывной машине Hounsfield. Роспуск целлюлозы на волокна проводили на лабораторной установке аэродинамического формирования 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-, влагообработке, 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, RAP-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.

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.

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.

Структура и объём диссертации. Диссертация включает следующие разделы: введение, аналитический обзор литературы, методическую часть, результаты и их

обсуждение, выводы по диссертационной работе, библиографический список из 284 наименований. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором оценивается современное состояние заявленной научной проблемы, показана роль физического состояния, надмолекулярной и капиллярно-пористой структуры целлюлозы на ее гидрофильные и сорбционные свойства. Представлен критический анализ публикаций по разработке различных способов модификации целлюлозы.

Во **второй главе** (методическая часть) приведены объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны образцы сульфатной беленой целлюлозы из лиственных и хвойных пород древесины Архангельского ЦБК: образцы воздушно-сухой целлюлозы и образцы во влажном состоянии. Характеристика лиственной целлюлозы: содержание α -целлюлозы – 90.2 масс. %, содержание лигнина – следы, массовая доля смол и жиров – 0.2 масс. %, зольность – 0.4%, белизна – 89% ISO. Характеристика хвойной целлюлозы: содержание α -целлюлозы – 88.9 масс. %, содержание лигнина – следы, массовая доля смол и жиров – 0.25 масс. %, зольность – 0.5%, белизна – 86% ISO.

Третья глава, состоящая из 5-ти разделов, раскрывает результаты изучения закономерностей модификации целлюлозы, направленных на получение распушенной целлюлозы с улучшенным влагопоглощением.

Первый раздел. В диссертации разработан способ восстановления капиллярно-пористой структуры целлюлозы и выявлены закономерности влияния термо-, влагообработки на восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы. Обработку водяным паром воздушно-сухой целлюлозы проводили в автоклаве в условиях постоянной относительной влажности 100% при температуре 165°C и времени воздействия 4-20 мин. Показано влияние параметров обработки на сорбцию целлюлозой паров воды при различных относительных давлениях насыщенного водяного пара (рис.1), на интегральные теплоты смачивания целлюлозы с водой (рис. 2).

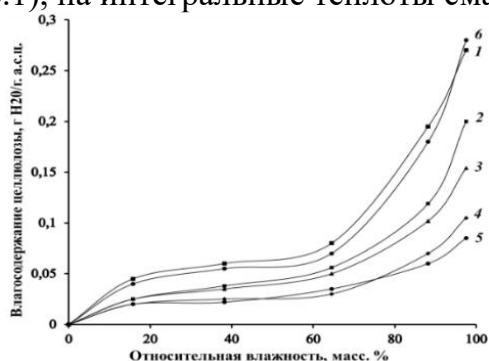


Рисунок 1 – Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 4 мин (1); 8 мин (2); 12 мин (3); 15 мин (4) и 20 мин (5), а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (6). $T=165^{\circ}\text{C}$.

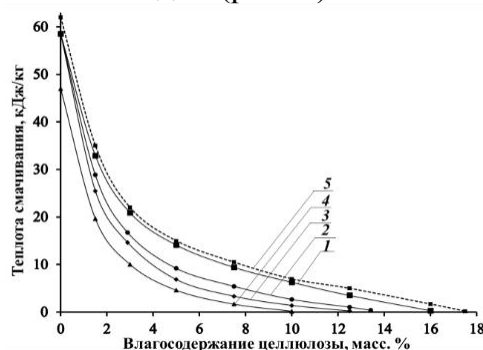


Рисунок 2 – Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы, обработанной насыщенным паром в течение 4 мин (1); 8 мин (2); 12 мин (3) и 15 мин (4), а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (5). $T=165^{\circ}\text{C}$.

Как показали наши исследования, средняя степень полимеризации снижается с 1700 до 1100 при увеличении времени воздействия обработки насыщенным паром с 4 до 15 мин, что снижает теплоту смачивания и сорбционную способность.

Индекс кристалличности по данным рентгенографии для целлюлозы, обработанной насыщенным паром при 165°C в течение 15 мин составляет 0.68 и 0.54 для необработанного образца, что подтверждает влияние времени воздействия насыщенным паром на структуру целлюлозы.

Вывод. Расчет термодинамических функций подтверждает восстановление капиллярно-пористой структуры воздушно-сухой целлюлозы при температуре 165°C, времени воздействия 4 мин, о чем свидетельствует равное содержание капиллярной влаги при десорбции образца, обработанного в указанном режиме и производственной целлюлозы, взятой во влажном состоянии. При этих условиях достигается максимальное содержание активных центров, доступных к взаимодействию с водой.

Второй раздел. Низкотемпературную обработку влажной целлюлозы проводили в сосуде Дьюара, заполненном охлаждающим агентом (жидким азотом). Результаты измерений плотности целлюлозы градиентным методом (ортотоксил, четыреххлористый углерод) показали снижение плотности с 1.55 до 1.45 г·см⁻³ при оптимальных условиях замораживания (-196°C, 8 с), определенных на основании предварительных опытов. При этом содержание свободных активных центров, определенных сорбцией прямого зеленого триазокрасителя, повышается с 3.7 до 5.8 мг·г⁻¹. Измерения теплот смачивания и снятие изотерм десорбции паров воды выявили прямую зависимость измеряемых величин от условий низкотемпературной обработки: времени, температуры и влажности (рис. 3 и 4).

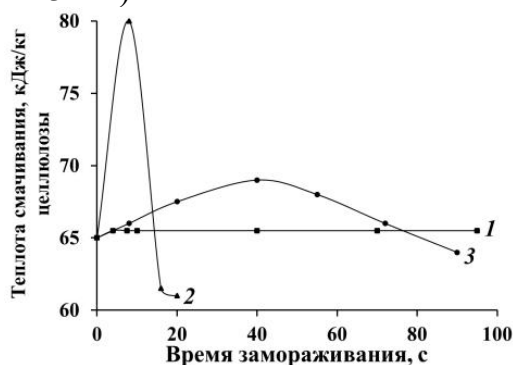


Рисунок 3 — Зависимость теплоты смачивания сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины от времени замораживания при значениях влажности: 32.5% (1); 45.5% (2) и 60.0% (3). T= -196°C.

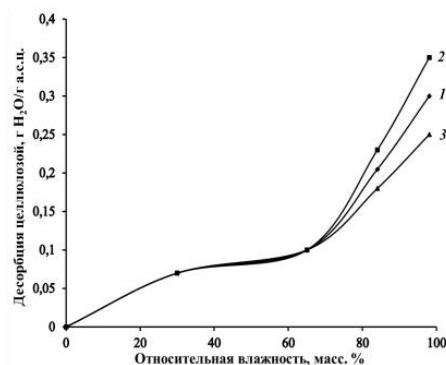


Рисунок 4 — Изотермы десорбции паров воды сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины до замораживания (1) и при времени замораживания 8 с (2) и 16 с (3). Влажность целлюлозы — 45.2%, T= -196°C.

Как видно из рис. 3, наибольшее увеличение теплоты смачивания характерно для высокоскоростного замораживания (T= -196°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 (рис. 4) свидетельствует о повышении удельной поверхности целлюлозного волокна, что согласуется с данными электронной микроскопии (табл. 1). Увеличение времени замораживания приводит к образованию крупнопористой структуры волокна. При влажности менее 32.5% аморфная фаза полимера находится в

стеклообразном состоянии (рис. 3 кривая 1), что отражается на свойствах целлюлозного волокна. Согласно С.Ф. Гребенникову, большое содержание пор с малым радиусом увеличивает удельную поверхность целлюлозы, а, следовательно, увеличивает капиллярную впитываемость и впитывающую способность распушенной целлюлозы.

На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции гидратации воды целлюлозой, подвергнутой шоковой заморозке в широком диапазоне влажности и времени обработки образцов. При этом значение ΔH находили путем графического дифференцирования кривых зависимости теплового эффекта от влагосодержания. При увеличении влажности свыше 45.0% возрастающая миграция молекул воды к центрам льдообразования способствует росту кластеров и кристаллов. При низких концентрациях полимера, образуется раствор низкомолекулярного вещества в полимере. В условиях набухания полимера в капилляре, ограниченном жесткими стенками, появляется давление набухания, которое может привести к разрушению проходных цепей, что отражается на средней степени полимеризации целлюлозы (рис. 5) и разрывной длине образцов целлюлозы (рис. 6). Зависимость разрывной длины от времени замораживания имеет ярко выраженный экстремальный характер, отражающий наличие противоположно протекающих процессов, а именно, увеличение гидрофильных и гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей (увеличение разрывной длины на 21%), обусловленное увеличением объема пор и капилляров, ранее недоступных для проникновения 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.

Таблица 1 – Характеристика площади поверхности и размера пор целлюлозного волокна

Показатель	Исходная целлюлоза	Целлюлоза после низкотемпературной обработки ($T = -196^{\circ}\text{C}$, 8 с)
Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	5.99	6.57
Объем пор, см^3	0.008	0.009
Радиус пор, нм	1.59	1.60

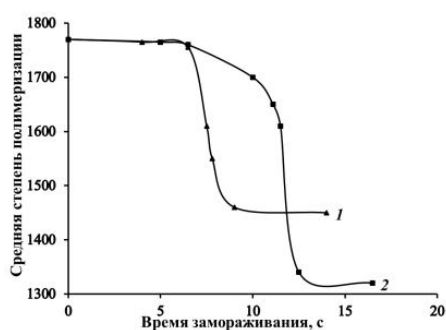


Рисунок 5 – Зависимость степени полимеризации от времени замораживания целлюлозы при влажности 42.0% (1) и 49.0% (2). $T = -196^{\circ}\text{C}$.

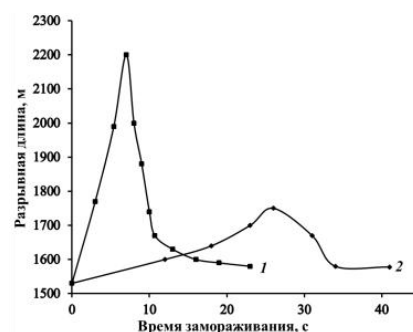


Рисунок 6 – Зависимость разрывной длины опытных отливок от времени замораживания целлюлозы при влажности 42.0% (1) и 49.0% (2). $T = -196^{\circ}\text{C}$.

Вывод. При оптимальных условиях (-196°C , 8 с) выявлено минимальное содержание воды до замораживания, необходимое, чтобы подвижность полимерных цепей была высока, а промежутки между цепями были достаточными для образования кластеров и зарождения льда. При влажности ниже 40.0%, вследствие снижения

внутримолекулярной подвижности звеньев целлюлозы и уменьшения пространства для образования тетраэдрической структуры льда, объем пор не увеличивается.

Третий раздел. Рассматривается активация поверхности неразмолотых целлюлозных волокон для формирования активных центров путем направленной поверхностной деструкции целлюлозы, которую осуществляли гидролизом раствора серной кислоты при 90°C в течение 15-300 с. 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) со степенью полимеризации ($СП_{ЖВНК}^{298}$) не более 100-150 контролировали по изменению растворимости в растворах гидроксида натрия, измерением средней степени полимеризации ($СП_{ЖВНК}^{298}$) (рис. 7 и 8) и методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. В результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ составляет 12, 16 и 28% для целлюлозы при фиксированной концентрации раствора H_2SO_4 10% в течение 40 с, 60 с и 300 с, соответственно.

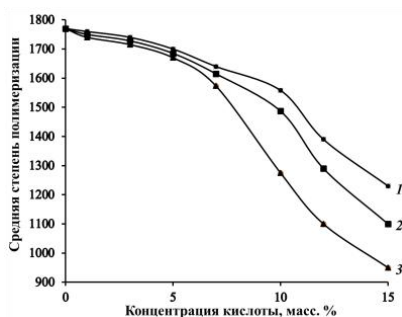


Рисунок 7 – Зависимость степени полимеризации от концентрации серной кислоты. Время обработки 40 с (1), 60 с (2) и 300 с (3).

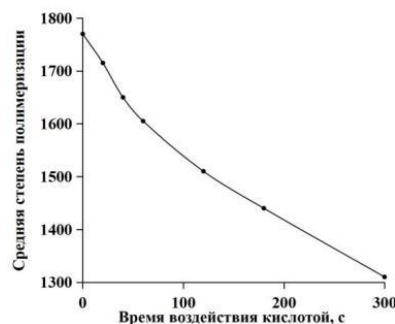


Рисунок 8 – Зависимость степени полимеризации от времени воздействия серной кислоты. Концентрация кислоты 10%

Выявлено влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды и указывающее на увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой с выделением тепла при оптимальных условиях гидролиза (90°C, 40 с). Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гидрофильные свойства целлюлозы; с другой стороны, вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе повышение кристалличности при длительном воздействии (300 с) снижает теплоту смачивания. Конкуренция двух названных процессов отражается на теплотах смачивания (рис. 9). Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции. Сорбция паров воды при $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 0.33 до 0.38 г H_2O /г а.с.ц. при времени гидролиза 40 с, при более длительном гидролизе (300 с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0.26 г H_2O /г а.с.ц. Изучено влияние кислотного гидролиза на разрывную длину образцов целлюлозы, которая зависит от структуры целлюлозы. На рис. 10 представлены результаты измерений разрывной длины образцов целлюлозы в зависимости от времени гидролиза.

Полученные результаты термодинамического анализа и средней СП согласуются с результатами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рис. 11).

Расчет интегральных интенсивностей в спектрах отражения показал увеличение содержания карбонильных групп в целлюлозе (длина волны 1642 см^{-1}) на 30 % при оптимальных условиях гидролиза.

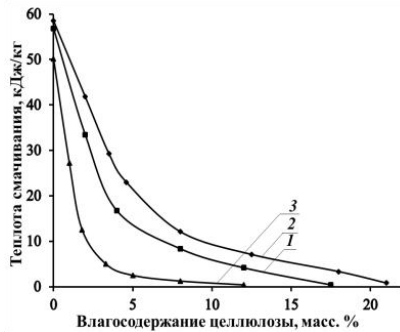


Рисунок 9 – Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания – исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с (2) и 300 с (3).

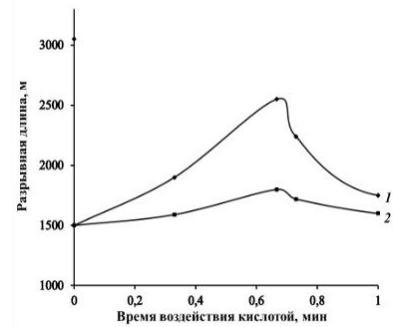


Рисунок 10 – Зависимость разрывной длины гидролизованной целлюлозы (1) и гидролизованной целлюлозы, обработанной NaBH_4 (2), от времени гидролиза.

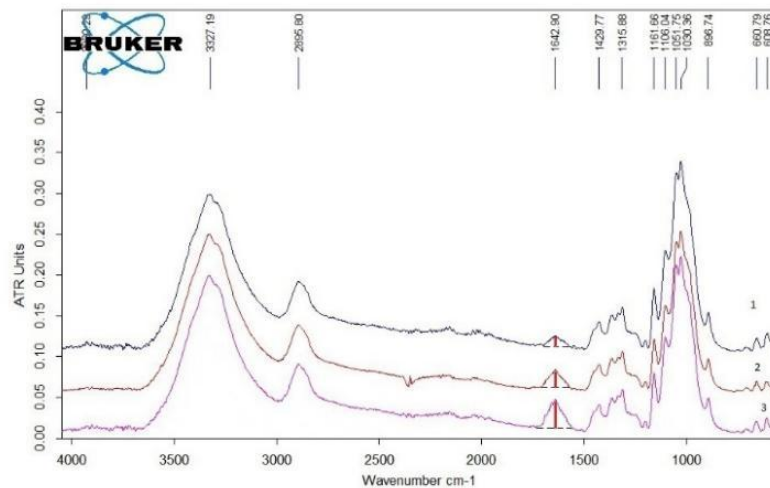


Рисунок 11 – ИК-спектры отражения исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с (2) и 300 с (3).

Вывод. Результаты исследования направленной поверхностной деструкции целлюлозы кислотным гидролизом с использованием методов калориметрии, десорбции паров воды, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и вискозиметрии выявили оптимальные параметры кислотного гидролиза: 10%-ный раствор H_2SO_4 , время 40 с, температура 90°C . Кислотный гидролиз, способствуя увеличению разрывной длины образцов целлюлозы, снижает при этом содержание фракции волокон со средней длиной более 1.5 мм (по результатам измерения фракционного состава целлюлозы). В связи с этим актуальна проблема сохранения степени полимеризации с целью получения распущенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением.

Четвертый раздел. Приведены результаты исследования закономерностей биохимической обработки на получение целлюлозы с повышенным влагопоглощением.

В качестве фермента использовали целлюлазный ферментный препарат BANZIME L90, произведенный с использованием генетически модифицированных штаммов *Trichoderma reesei*. При расходе фермента менее 0.15 г/кг воздушно-сухой целлюлозы (в.с.ц.) изменение степени полимеризации оказалось незначительным. Однако увеличение расхода фермента свыше 0.15 г/кг в.с.ц. приводит к деструкции целлюлозы и

значительному снижению СП в зависимости от времени обработки ферментом (рис. 12 и 13). Потери волокна при ферментативной обработке в оптимальных условиях составили 1.0%.

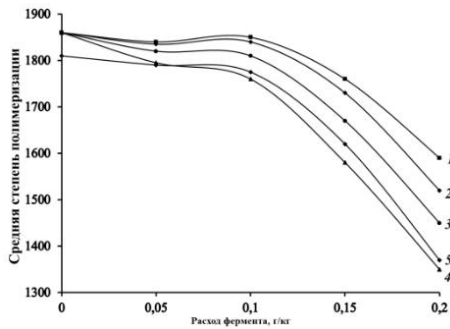


Рисунок 12 – Зависимость средней СП хвойной целлюлозы от расхода фермента для необработанной целлюлозы (1), целлюлозы до диспергирования при времени обработки 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4) и, целлюлозы после диспергирования при времени обработки 10 мин (5).

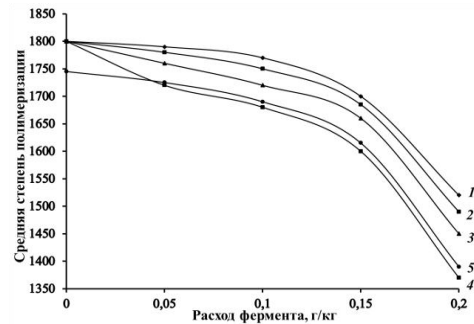


Рисунок 13 – Зависимость средней СП лиственной целлюлозы от расхода фермента для необработанной целлюлозы (1), целлюлозы до диспергирования при времени обработки 5 (2), 10 (3) и 15 мин (4) и, целлюлозы после диспергирования при времени обработки 10 мин (5).

Вывод. На основании экспериментальных данных определены оптимальные условия ферментативного воздействия на целлюлозу (время 10 мин, расход фермента 0.15 г/кг в.с.ц.).

Пятый раздел. Роспуск целлюлозы на волокна, обработанной ферментом в оптимальных условиях (время 10 мин, расход фермента 0.15 г/кг в.с.ц.), происходит за 7.3 с для лиственной и за 8.8 с для хвойной целлюлоз (рис. 14). Сокращение времени диспергирования лиственной и хвойных целлюлоз почти в 2 раза в сравнении с исходной необработанной целлюлозой максимально обеспечивает сохранение длины целлюлозного волокна и позволяет сохранить влажность целлюлозы после диспергирования на уровне 32.5% для лиственной, и 30.7% для хвойной целлюлоз (рис. 15).

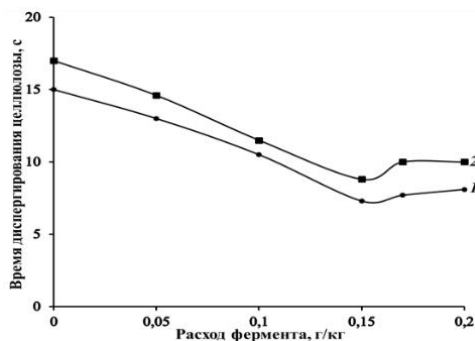


Рисунок 14 – Зависимость времени диспергирования лиственной (1) и хвойной (2) целлюлоз от расхода фермента.

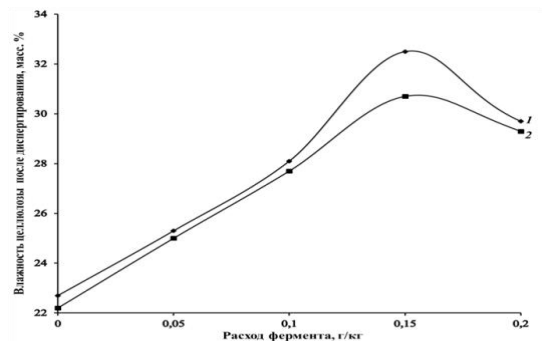


Рисунок 15 – Влияние расхода фермента на влажность лиственной (1) и, хвойной (2) целлюлоз после диспергирования.

На рис. 10 показано влияние кислотного гидролиза на разрывную длину образцов целлюлозы, которая увеличивается с 1500 м для целлюлозы после кислотного гидролиза до 2500 м, что является недостатком при получении целлюлозы, поскольку высокая разрывная длина – это результат образования большого числа доступных функциональных групп, способных к связеобразованию. В результате увеличения разрывной длины на 40% при роспуске целлюлозы увеличивается время размола, что

приводит к уменьшению длины целлюлозного волокна. Этот недостаток устраняется последовательным воздействием кислотного и ферментативного гидролиза. Последовательность химического и биохимического воздействий проявляется в быстром распуске на волокна в воздушном потоке, а также в сохранении влажности после диспергирования и длины волокон. При оптимальных условиях листовая целлюлоза содержит 20 % волокон со средней длиной менее 1.5 мм и 80% волокон со средней длиной более 1.5 мм (по результатам измерения фракционного состава целлюлозы).

На основании полученных физико-химических закономерностей модификации целлюлозы впервые предложен способ получения распушенной целлюлозы с улучшенным влагопоглощением аэродинамическим методом формования, который в настоящий момент считается неперспективным с точки зрения его использования на практике.

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

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

Таблица 2 – Свойства распушенной 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 распушенной 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

Как показали физико-химические исследования, распушенная целлюлоза с улучшенным влагопоглощением имеет необходимые впитывающую способность, капиллярную впитываемость, разрывную длину, нейтральное значение рН водной вытяжки для использования ее в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования: подгузников, прокладок и впитывающих пеленок (ГОСТ Р 52483-2005, ГОСТ Р 52557-2011, ГОСТ Р 57762-2017) (табл. 2).

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.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Осовская, И.И. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Байкова (Антонова), Г.М. Полторацкий // Химия растительного сырья. 2015. – №1. – С. 175-180.
2. Байкова (Антонова), В.С. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон / В.С. Байкова (Антонова), И.И. Осовская, Г.В. Ракитина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. – №6. – С. 74-78.
3. Антонова, В.С. Влияние гидротермических воздействий на термодинамические свойства целлюлозы / В.С. Антонова, И.И. Осовская, Н.П. Новоселов // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2017. – №2. – С. 81-87.

4. Осовская, И.И. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации и структурные свойства целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Антонова // Химия растительного сырья. 2019. – №4. – С. 359-364.
5. Осовская, И.И. Влияние поверхностной деструкции на гидрофильность и связеобразующую способность целлюлозных волокон / И.И. Осовская, В.С. Антонова // Химия растительного сырья. 2020. – №1. – С. 315-320.
6. Осовская, И.И. Особенности диспергирования целлюлозы для получения распушенного материала / И.И. Осовская, В.С. Антонова, А.Ю. Добош // Химические волокна. 2023. – № 1. – С. 17-21.
7. Осовская, И.И. Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом / И.И. Осовская, В.С. Антонова // Бутлеровские сообщения. 2023. – Т.76. – №10. – С.111-118.

Патенты РФ

8. Пат. 2755986 РФ. МПК D21H 11/04. Способ получения распушенной целлюлозы / Осовская И.И., Антонова В.С., Смолин А.С.; опубл. 23.09.2021 Бюл. № 27.

Прочие публикации

9. Антонова, В.С. Восстановление бумагообразующих свойств целлюлозы / В.С. Антонова // Материалы 55-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2017: Физические методы в естественных науках. - Новосибирск: Новосиб. ГУ. – 2017. – С. 5.
10. Антонова, В.С. Влияние гидротермических воздействий на процесс гидратации целлюлозы / В.С. Антонова // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых «Инновации молодежной науки» – СПб.: СПбГУПТД. – 2017. – С. 233-234.
11. Antonova, V.S. The effect of acid hydrolysis on the physico-chemical properties of kraft pulp / V.S. Antonova, I.I. Osovskaja, K.S. Shitikova, S.A. Gorbachev // 13th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science" – Saint-Petersburg. – 2017. – P. 82.
12. Антонова, В.С. Влияние замораживания целлюлозных волокон на бумагообразующие свойства целлюлозы / В.С. Антонова // Материалы 56-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2018: Физические методы в естественных науках. - Новосибирск: Новосиб. ГУ. – 2018. – С. 22.
13. Антонова, В.С. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на гидрофильные и сорбционные свойства целлюлозного волокна / В.С. Антонова, И.И. Осовская // Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов в области ЦБП, посвященной памяти В.А. Чуйко. -СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. – 2018. – Часть II. – С. 13-17.
14. Антонова, В.С. Влияние гидротермических воздействий на удельную поверхность целлюлозного волокна / В.С. Антонова // XXV Каргинские чтения: тезисы докладов. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2019. – С. 98.
15. Антонова, В.С. Гидрофильность влажных целлюлозных волокон после замораживания-оттаивания при 77 К / В.С. Антонова, Осовская И.И. // Дни науки-2019: сборник материалов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и преподавателей с международным участием, ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2019. – С. 14-16.
16. Антонова, В.С. Влияние низкотемпературной обработки на удельную поверхность целлюлозного волокна / В.С. Антонова, И.И. Осовская // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии в 6 т. Т. 26.: тез. докл. – СПб. – 2019. – С. 75.

17. Антонова, В.С. Разработка способа получения распушенной целлюлозы для получения санитарно-гигиенических изделий специального назначения / В.С. Антонова, Г.К. Малиновская, И.И. Осовская. // PAPER-FOR. Материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения», ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2020. – Том I. – С. 91-96.
18. Осовская, И.И. Влияние влажности на бумагообразующие свойства целлюлоз различной надмолекулярной организации в процессе формования бумаги / И.И. Осовская, В.С. Антонова, А.Ю. Добош // Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей «StudNet». – 2020. – №7. – С. 179-185.
19. Антонова, В.С. Измерение удельной поверхности при низкотемпературной обработке целлюлозы / В.С. Антонова // Сборник материалов всероссийской научно-технической конференции молодых учёных в рамках Каргинских чтений "Физика, химия и новые технологии». – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2020. – С. 15.
20. Антонова, В.С. Особенности диспергирования целлюлозы для получения распушенного материала. / В.С. Антонова, И.И. Осовская, А.Ю. Добош // IV Международная научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения». В рамках международной выставки-форума «PulpForExpo2022», ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2022. – С. 35.
21. Антонова, В.С. Модификация целлюлозы для получения распушенного волокнистого материала по альтернативной технологии / В.С. Антонова, И.И. Осовская // Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». – СПб.: СПбГЛТУ. – 2022. – С. 273-275.
22. Антонова, В.С. Эффективность последовательного воздействия кислотного и ферментативного гидролиза на целлюлозу / В.С. Антонова, И.И. Осовская // Материалы V Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. – 2023. – С. 105-113.
23. Осовская, И.И. Влияние диспергирования целлюлозы на свойства распушенного материала санитарно-гигиенического назначения / И.И. Осовская, В.С. Антонова, А.Ю. Добош // Материалы X международной конференции «Физикохимия растительных полимеров». – Архангельск: САФУ имени М.В. Ломоносова», РАН. – 2023. – С. 163-166.
24. Осовская, И. И. Влияние последовательного воздействия кислотного и ферментативного гидролиза на механические свойства целлюлозных волокон / И.И. Осовская, В.С. Антонова // Материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». – Архангельск: САФУ имени М.В. Ломоносова», РАН. – 2023. – С. 147-151.
25. Антонова, В.С. Влияние низкотемпературных воздействий на термодинамические функции взаимодействия целлюлозы с водой / В.С. Антонова, И.И. Осовская // Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика». – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2024. – С. 41-42.