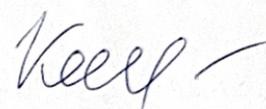


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»

На правах рукописи



Каплёв Евгений Вячеславович

**ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ
БИОПОВРЕЖДЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
канд. техн. наук, доцент
Юртаева Лариса Владимировна

Красноярск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Аналитический обзор	11
1.1 Современное состояние биоповрежденных лесных массивов Сибири.....	11
1.2 Способы подготовки целлюлозы из биоповрежденной древесины для получения микрокристаллической целлюлозы.....	16
1.3 Свойства, применение и способы получения микрокристаллической целлюлозы.....	21
1.4 Влияние размола растительных полимеров на разработку волокнистой массы	33
Выводы к первой главе	37
ГЛАВА 2. Методы исследования	39
2.1 Характеристика сырья	39
2.2 Проведение варки и отбелки волокнистых материалов.....	40
2.3 Планирование эксперимента.....	45
2.4 Гидролиз волокнистых полуфабрикатов	47
2.5 Получение композитов	52
2.6 Определение структурно-морфологических свойств целлюлозы из биоповрежденной древесины.....	59
2.7 Предгидролизный размол волокнистых материалов	61
ГЛАВА 3. Результаты эксперимента	63
3.1 Физико-химические свойства целлюлозы из биоповрежденной древесины	63
3.2 Структурно-морфологические свойства волокнистой массы	71
3.3 Получение микрокристаллической целлюлозы.....	79
3.4 Композиционные материалы с добавлением микрокристаллической целлюлозы.....	92
Выводы к третьей главе	102
ГЛАВА 4. Оценка экономической эффективности производства микрокристаллической целлюлозы из биоповрежденной древесины.....	104

Выводы к четвертой главе.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	119
Библиографический список.....	120
Приложение А	148
Приложение Б	151
Приложение В.....	157
Приложение Г	163
Приложение Д.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования.

Перспективным направлением развития российской целлюлозно-бумажной промышленности является глубокая переработка древесного сырья с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) [1]. МКЦ – природный полимер, получаемый из древесины и других целлюлозосодержащих материалов, который имеет высокую степень чистоты и мелкодисперсности, что делает ее идеальным материалом для применения в фармацевтической, пищевой, химической, косметической и других отраслях промышленности.

Крупнейшими производителями МКЦ являются DowDuPont (США), AsahiKaseiChemicals Corporation (Япония), Rayonier Advanced Materials (Финляндия), Roquette (Франция), DFE Pharma GmbH & Co.KG (Германия), JRS Pharma GmbH & Co.KG (Германия), Avantor Performance Materials Inc. (США), Gujarat Microwax Limited (Индия), Sigachi Industrial Pvt. Ltd. (Индия) и Huzhou City LinghuXinwang Chemical Co., Ltd. (Китай) [2]. Исходя из Отчета маркетингового исследования потребление МКЦ с 2010 по 2022 гг. выросло приблизительно в четыре раза и было оценено в размере около 80,1 млрд. руб., а, по прогнозам, к 2030 г. достигнет 119,4 млрд. руб. [3, 4]. В России ведутся исследования по процессу получения МКЦ в Санкт-Петербурге (СПбГУПТД), Казани (КНИТУ), Архангельске (САФУ), Красноярске (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва). При этом в России МКЦ практически не выпускается, а весь объем потребления импортируется, что подчеркивает необходимость организации отечественного производства.

В связи с увеличением растущего спроса при производстве новых типов материалов на основе МКЦ в промышленных масштабах и снижения энергоемкости производства, актуальной задачей становится разработка альтернативных, ресурсосберегающих способов её получения.

Существующие мировые практики производства МКЦ основаны преимущественно на применении деловой древесины, характеризующейся

постоянным ростом стоимости, дефицитом качественных древесных ресурсов и ужесточением экологических требований к лесопользованию, а также хлопковой целлюлозы, ресурсная база которой в России практически отсутствует [5].

Перспективным решением данной задачи является использование биоповрежденной древесины в качестве альтернативного сырья для получения МКЦ. Данный подход полностью соответствует мировым принципам устойчивого развития и ресурсосбережения, поскольку способствует рациональному использованию лесных ресурсов, снижению объемов неиспользуемой древесины и создает основу для разработки инновационных материалов с заданными свойствами [6].

В лесных фондах России накапливаются значительные объемы биоповрежденной древесины, теряющей товарную стоимость из-за воздействия насекомых-вредителей (короеда-типографа, уссурийского полиграфа, сибирского шелкопряда) и грибковых поражений. По данным Рослесхоза, ежегодные потери древесины от вредных организмов составляют 25-30 тыс. га в год [7]. Например, по данным на май 2025 г. только в Сибирском федеральном округе очаги вредителей охватывают площади почти в 350 тыс. га, что приводит к потере сотен миллионов кубометров древесных ресурсов [8]. Такая древесина (биоповрежденная) традиционно считается отходом или низкосортным сырьем, ее сложно реализовать для лесопильных или целлюлозно-бумажных производств, что приводит к ее накоплению на лесных участках формированию обширных зон сухостоя.

Биоповрежденная древесина создает серьезные экологические и экономические угрозы, главной из которых является резкое повышение пожарной опасности в лесной экосистеме. Высохшая поврежденная древесина, порубочные остатки и сухостой представляют собой легковоспламеняемый материал, способствующий быстрому распространению лесных пожаров. Согласно статистике ФБУ «Авиалесоохрана», до 70 % лесных пожаров возникают и распространяются именно на участках, где присутствует значительное количество биоповрежденной древесины [9]. Возгорания на таких участках характеризуются высокой интенсивностью и сложностью тушения, нанося колоссальный ущерб лесным

экосистемам, приводя к гибели флоры и фауны, загрязнению атмосферы и экономическим потерям.

Таким образом, разработка эффективных и экономически оправданных методов получения МКЦ из биоповрежденной древесины позволяет не только создать новые направления для устойчивого развития в сфере глубокой переработки биоповрежденной древесины, но и снизить экологическую нагрузку на лесные экосистемы, уменьшив пожарную опасность и очаги распространения вредителей.

Степень разработанности темы.

Производство МКЦ, являющееся важным направлением экономики, представляет собой многостадийную технологию, где каждый этап определяет ключевые свойства конечного продукта.

Вопросами получения МКЦ занимались в своих работах Ю.Д. Алашкевич, Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова, Т. П. Щербакова, С. А. Аутлов, В. Н. Сунайт, С. Д. Пименов, А. М. Кряжев, Ю. В. Мартакова, Ф. Х. Хакимова и другие. Основное внимание авторы уделяли расширению ресурсной базы и внедрению эффективных технологий синтеза МКЦ. При этом влияние степени помола волокнистой массы, полученной из биоповрежденной древесины, на качественные характеристики МКЦ остаётся малоизученным и требует дальнейших научных исследований.

Цель исследования.

Получение МКЦ из биоповрежденной древесины с предварительным размолотом растительных волокнистых полуфабрикатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Использовать в качестве сырья биоповрежденную древесину хвойных и лиственных пород для получения МКЦ.
2. Разработать технологические параметры варки целлюлозы из биоповрежденной древесины.
3. Внедрить в технологию получения МКЦ предгидролизный размол волокнистых полуфабрикатов на безножевой установке типа «струя-преграда».

4. Изучить влияние технологических режимов получения МКЦ на ее структурно-морфологические свойства.

5. Исследовать включение МКЦ при получении композиционных материалов в различных отраслях промышленности.

6. Провести оценку экономической эффективности производства МКЦ из биоповрежденной древесины.

Объект исследований.

Получение МКЦ и её практическое применение в промышленности.

Предмет исследований.

Способ получения МКЦ из биоповрежденной древесины с предгидролизным размолом волокнистой массы.

Научная новизна работы.

Впервые для получения МКЦ в качестве сырья предложено использовать биоповрежденную древесину.

Разработан новый способ получения МКЦ с использованием предгидролизного размола на безножевой установке типа «струя-преграда» при обработке полуфабрикатов из биоповрежденной пихтовой, лиственничной и осиновой древесины (патент RU 2797202 C1).

Получены регрессионные уравнения, описывающие влияние технологических параметров процесса гидролиза на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ из биоповрежденной древесины хвойных (пихта, лиственница) и лиственных (осина) пород. Это позволило определить условия проведения процесса гидролиза и повысить структурно-морфологические свойства получаемой МКЦ.

Впервые получены композиционные материалы с добавлением МКЦ из биоповрежденной древесины с различной степенью помола волокнистой массы. Установлено, что введение 30 мас.ч. МКЦ из биоповрежденной лиственницы в вулканизируемые резиновые смеси повышает их физико-механические характеристики в среднем в 2 раза.

Теоретическая и практическая значимость.

Получены уравнения регрессии, которые позволяют оценить влияние степени помола волокнистой массы, концентрации соляной кислоты, температуры и продолжительности гидролиза на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ.

Установлены оптимальные технологические режимы процесса гидролиза при получении микрокристаллической целлюлозы с использованием предгидролизного размола волокнистой массы.

Разработаны и защищены патентами способы использования МКЦ в целлюлозно-бумажном производстве (патенты RU 2813723 C1, RU 2797202 C1) и при получении вулканизируемой резиновой смеси (патент RU 2828592 C1).

Разработана технология получения МКЦ из биоповрежденной древесины — сырья, не имеющего эффективных способов утилизации. Её применение позволяет снизить себестоимость продукта и вовлечь в хозяйственный оборот низколиквидные лесные ресурсы.

Материалы диссертационного исследования используются при подготовке специалистов по направлению 15.03.02 - Технологические машины и оборудование.

Методология и методы исследования.

Анализ химического состава и морфологических свойств волокнистых полуфабрикатов, структурно-морфологических свойств МКЦ и физико-механических характеристик вулканизируемых резиновых смесей проводили в соответствии с принятыми стандартами и методами: определение массовой доли лигнина в целлюлозе по ГОСТ 11960-79; массовой доли альфа-целлюлозы по ГОСТ 6840-78; влажности в соответствии с ГОСТ 16932-93; измерение степени помола в градусах по шкале Шоппер-Риглера (°ШР) в соответствии с ISO 5267-1 (1999); средневзвешенную длину волокна определяли на приборе для измерения показателя средней длины волокон бумажной массы СДВ-Т (Россия); определение внешней удельной поверхности целлюлозы по методу Е. Я. Винецкой с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2; измерение фракционного состава волокнистой массы по

ГОСТ 13425-93; получение отливок в соответствии с ISO 5269-1 (2005); определение физико-механических характеристик готовых отливок, среди которых разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию в соответствии со стандартами ISO 5270 (2012), ISO 1924-2 (2008), ISO 1974 (2012); степень полимеризации МКЦ по ГОСТ 9105-74; степень кристалличности МКЦ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3; размеры образцов МКЦ на сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi SU3500; определение упругопрочностных свойств вулканизированной резиновой смеси при растяжении по ГОСТ 270-75; определение динамического модуля и модуля внутреннего трения при ударном растяжении вулканизированной резиновой смеси в соответствии с ГОСТ 23326-78; определение сорбционных характеристик резиновых смесей по ГОСТ Р ISO 1817-2009. Планирование и обработка экспериментальных данных проводились с использованием программы STATGRAPHICS® Centurion.

Положения, выносимые на защиту:

- способ получения МКЦ из целлюлозы биоповреждённых хвойных и лиственных пород древесины с применением предгидролизного размола волокнистой массы;
- оптимальные технологические параметры проведения процесса гидролиза при получении МКЦ из биоповрежденной древесины;
- результаты исследований структурно-морфологических свойств МКЦ, полученной при разной степени помола волокнистой массы;
- результаты исследований, отражающие влияние добавки МКЦ из биоповрежденной древесины на физико-механические характеристики композиционных материалов.

Достоверность результатов диссертационной работы основана на многократном повторении опытов и статистической обработке данных, применении методов исследований с использованием современного лабораторного и полупромышленного оборудования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и обсуждениями представленных результатов на международных и российских конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на всероссийских и международных конференциях: «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 2020), «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2021, 2022, 2023, 2024), «Решетневские чтения» (Красноярск, 2021, 2022, 2023), «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (Красноярск, 2021, 2022, 2023, 2024), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023), «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (Архангельск, 2021, 2023), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Санкт-Петербург, 2021), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2022), «IOP Conference Series: Earth and Environmental Science» (2023), «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021), «Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации» (Красноярск, 2024).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 35 печатных работ, из них 4 – в изданиях перечня ВАК, 4 – в базах данных Scopus и Web of Science, четыре патента Российской Федерации на изобретение № 2797202 C1, № 2813723 C1, № 2828592 C1, № 2803626 C1.

Личный вклад автора.

Сбор и анализ литературных данных, участие в постановке и решении задач, проведение исследований, анализ полученных результатов, формулирование выводов по проделанной работе, подготовка и написание публикаций по теме исследования.

Соответствие паспорту специальности

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

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние биоповрежденных лесных массивов Сибири

Индекс производства в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) является наиболее высоким по сравнению с другими обрабатывающими отраслями. Отрасль ЦБП признана стратегически значимой для развития экономики, науки, образования и культуры нашей страны. Используя возобновляемое древесное сырьё, ЦБП полностью отвечает приоритетному направлению современной мировой экономики – принципам устойчивого развития [11].

Основным видом сырья для целлюлозно-бумажной промышленности служит древесина хвойных и лиственных пород. Для производства сульфатной целлюлозы пригодны все породы. Из древесины хвойных пород наибольшее применение имеет древесина сосны, пихты, ели и лиственницы, среди лиственных – берёза, второе место принадлежит осине [12].

Лиственная древесина отличается от хвойной меньшей длиной основных волокнистых клеток. Поэтому она считается менее ценным сырьём, чем хвойная для производства целлюлозы, предназначенной для выработки бумаги и картона. В древесине лиственных пород содержится больше трудногидролизуемых гемицеллюлоз, чем в хвойной древесине, поэтому она реже используется для получения растворимой целлюлозы.

При переработке древесины лиственных пород надо учитывать следующие её особенности по сравнению с хвойной древесиной [13]:

- повышенную склонность к загниванию;
- более высокий выход целлюлозы из древесины;
- более низкую прочность бумажного листа, особенно во влажном состоянии;
- невозможность получения таких побочных продуктов, как скипидар, пониженный выход таллового масла;

– имеют более короткие волокна, которые, кроме того, менее однородны по своему анатомическому строению.

Химический состав древесины зависит от породы и возраста деревьев, части дерева, эколого-климатических условий. Компонентный состав древесины различных пород представлен в таблице 1.1 [14].

Таблица 1.1 – Компонентный состав древесины

Порода древесины	Содержание, % а.с.с.			
	целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы	зольность
Ель	46,1	29,0	21,8	0,27
Лиственница	43,7	30,7	22,3	0,22
Пихта	45,2	29,9	20,6	0,43
Осина	43,6	20,1	31,0	0,26

Строение исходных волокон во многом определяет их свойства. В таблице 1.2 представлены средние значения морфологических свойств основных пород, применяемых в ЦБП [15].

Таблица 1.2 – Морфологические свойства волокон

Порода древесины	Длина волокна, мм	Ширина волокна, мм	Толщина стенки волокна, мм
Ель	2,5 – 3,8	0,04	0,002 – 0,006
Лиственница	2,0 – 4,7	0,045	0,003 – 0,009
Пихта	2,5 – 4,5	0,046 – 0,053	0,0033
Осина	0,77 – 1,18	0,026	0,0035 – 0,0043

Волокна хвойных пород деревьев в отличие от лиственных длиннее и имеют широкую лентовидную форму, широкий канал, который часто бывает покрыт косой, решетчатой поверхностью. Поэтому волокна этих пород более прочные, легче размалываются, но меньше укорачиваются и быстрее проходит гидратация, благодаря чему повышаются механические свойства готовой бумаги. Техническая

целлюлоза, полученная из лиственных пород древесины, отличается от полуфабрикатов хвойных пород тем, что имеет короткие и менее однородные по своему анатомическому строению волокна. В связи с этим они требуют больше времени на фибрилляцию, а укорачиваются – напротив быстрее. При этом волокна лиственных пород древесины имеют трубчатое строение, что способствует получению бумаги с повышенной впитывающей способностью.

Целлюлозно-бумажная промышленность, несмотря на высокий спрос на свою продукцию, сталкивается с типичными для химического сектора экологическими проблемами. Основные из них – высокое водопотребление, химическое загрязнение сточных вод, выбросы в атмосферу и образование значительных объемов отходов производства.

Целлюлоза, являясь основным структурным полимером биосферы, обладает аморфно-кристаллической структурой и повсеместно встречается в растительных волокнах – от древесины до отходов агропромышленного комплекса. Несмотря на значительный потенциал, её основное применение по-прежнему сосредоточено в целлюлозно-бумажной отрасли, где она служит основным сырьём для производства бумаги, картона и иной волокнистой продукции. Однако растущий спрос на продукцию и обострение экологических проблем, вызванных обезлесением, актуализируют поиск альтернативных источников сырья [16, 17].

По данным Минприроды ежегодная вырубка лесов в России достигает 120 тыс. га леса [10]. Это приводит к масштабным экологическим последствиям, включая климатические изменения, увеличение уровня двуокси углерода в атмосфере, нарушение водного баланса, эрозию почв и утрату биоразнообразия. Значительный вклад в деградацию лесов также вносят биоповреждения от насекомых-вредителей [5].

Например, вредители, такие как грибы, насекомые или грызуны, могут атаковать древесину и вызвать ее гниение или разрушение. Грибы, например, могут проникнуть в древесину через микроскопические трещины и начать процесс гниения. Это может привести к потере прочности и изменению структуры древесины.

Одним из факторов, который создает дефекты древесины, являются вредители. Деревьям любого вида угрожают множество вредоносных насекомых и грибов. Насекомых, повреждающих древесину, обычно подразделяют на две большие группы:

а) короеды, повреждающие кору и отчасти поверхностный слой бревен и других неокоренных сортиментов;

б) жуки, технические вредители древесины, повреждающие круглые, пиленные и другие лесоматериалы, а также мебель и отдельные элементы зданий.

Короеды представляют серьезную угрозу для жизни дерева, поэтому считаются самыми опасными вредителями. Они способны уничтожить даже крупные взрослые деревья всего за один сезон. Причина гибели дерева в том, что короеды протачивают многочисленные ходы по лубу – особом месте между корой и древесиной. Питание любого дерева происходит именно в этой части дерева. Вода и все полезные материалы постепенно поступают к кроне, а различные вещества, которые образуются во время процесса фотосинтеза – к корням. Таким образом, очевидно, что после повреждения жуками древесных сосудов, к кроне не проникают жизненно необходимые вещества.

По наблюдениям А. С. Бондарцевой, А.Т. Вакина, В.А. Соловьева [18, 19] деятельность насекомых часто связана с развитием грибов. Они могут поражать не только растущие стволы, но и уже заготовленные пиломатериалы, а также изделия из них. К самым распространённым вредоносным насекомым относятся такие виды как: уссурийский полиграф, хермес, сибирский шелкопряд [20].

За последние десять лет уссурийский полиграф является главной причиной деградации пихтарников на территориях Новосибирской, Кемеровской, Томской областях, а также в Красноярском и Алтайском краях [21].

Симптомы поражения уссурийским полиграфом выглядят следующим образом: появляются изменения окраски хвои усыхающих деревьев, смоленые натёки, в местах этих натёков могут находиться некрозы (отмирание) флоэмы (ткань растений, по которой проходит транспорт продукта фотосинтеза к частям растения), их вызывают деревоокрашивающие грибки, вносимые вредителями.

Жуки оставляют многочисленные летные отверстия, маточные горизонтальные ходы, которые в среднем достигают до 8 см в длину, а вдоль ствола дерева до 7 см в длину.

К тому же климатические условия последнего десятилетия сложились, таким образом, что произошло досрочное наступление вегетационного периода, что способствовало и раннему вылету жуков различных видов стволовых вредителей, распространенных на территории края, в том числе опаснейших из них: полиграфа уссурийского и шестизубчатого короеда. Уссурийский полиграф повреждает именно пихтовые насаждения. Масштабы распространения данного вредителя способны привести к полной гибели пихтовых насаждений на огромных площадях Красноярского края и других регионов РФ. На 2023 г. общая площадь установленных карантинных фитосанитарных зон по уссурийскому полиграфу составляла 606,71 тыс. га (это 44 зоны на территории 14 районов края), площадь очагов составляла 164,08 тыс. га [22]. Больше всего пострадали Кодинское, Мотыгинское и Северо-Енисейское лесничества, где степень усыхания поврежденного леса превысила 40 % [5]. Приуроченность очагов массового размножения вредителя определяется уровнем теплообеспеченности региона, геоморфологическими, лесорастительными и биоценозными условиями. Среди них первостепенное значение имеют рельеф и экспозиция местности, состав, структура и возраст насаждений, особенности почв, характер лесной подстилки и напочвенного покрова [24].

Изучение состава и свойств фауны древесины с целью оценки возможности ее использования в качестве промышленного сырья начато давно О. В. Морозовой, Р. П. Ивановой, Д. С. Добровольским, Н. И. Ушаковым и другими авторами [24-28]. Однако проблемы повреждения насекомыми-вредителями и усыхания лесов сохраняет свою актуальность в последнее время [29-31].

В. В. Воронин, Ю. В. Севастьянова, Г. Е. Коротаев, А. П. Матюшкина [32-34] утверждают, что усыхающая и сухостойная древесина могут быть использованы для производства целлюлозы.

Одним из перспективных направлений ЦБП является глубокая переработка древесины. Одним из высокотехнологичных продуктов такой переработки является МКЦ – высокочистый природный полимер с мелкодисперсной структурой, что обуславливает его широкие возможности для применения в различных отраслях (фармацевтической, пищевой, химической, косметической). В условиях глобального стремления к сокращению углеродного следа и переходу к «зеленой» экономике переработка отходов, включая биоповрежденную древесину, становится важным направлением. Получение МКЦ из такого сырья соответствует мировым тенденциям в области устойчивого развития и ресурсосбережения.

1.2 Способы подготовки целлюлозы из биоповрежденной древесины для получения микрокристаллической целлюлозы

Биоповрежденная древесина представляет собой потенциальный ресурс для целлюлозного производства, однако её переработка требует адаптации технологических параметров для получения целлюлозы: температуры, давления, продолжительности и химического состава сред. Это обусловлено структурно-химическими изменениями, вызванными биодеструкцией: частичным снижением степени полимеризации целлюлозы, разложением лигнина и гемицеллюлоз, а также изменение микроструктуры волокна. Данные факторы оказывают комплексное влияние на выход и качество целлюлозы, кинетику процессов делигнификации, требуя корректировки стандартных режимов варки биоповрежденной древесины [35].

Использование биоповрежденной древесины для получения целлюлозы изучается с XX века. Например, Д. С. Добровольский изучал возможность получения технической целлюлозы, полуцеллюлозы из хвойной древесины, пораженной сибирским шелкопрядом [25]. В своей работе он проводил сульфатную варку по двум режимам: первый – температура 172 – 174 °С, продолжительность 150 мин, при жидкостном модуле – 6; второй – температура 167 – 169 °С, продолжительность 360 мин, при жидкостном модуле – 5. Выход

целлюлозы варьировался (35 ± 5) % в зависимости от степени загнивания древесины. В результате было выявлено, что химический состав и морфологическое строение свежесушеной от повреждений гусеницами сибирского шелкопряда древесины незначительно отличаются от химического состава свежесрубленного здорового леса, а с повышением количества гнили в древесине выход целлюлозы снижается.

Л. П. Майорова [35], доказала, что содержание гнили в щепе до 15 – 20 % не оказывает существенного влияния на показатели механической прочности сульфатной целлюлозы. Варку проводили при температуре 172 – 175 °С, продолжительность 150 минут, жидкостный модуль – 4,5. Выход целлюлозы составил (46 ± 1) % в зависимости от степени загнивания и породы древесины.

Ю. В. Севастьянова, Н. Н. Фетюкова и И. М. Невзорова [31] установили, что разница между выходами целлюлозы из нормальной и усыхающей древесины составляет примерно 10 – 12 % по всей длине ствола, в связи с этим использование сухостойной и усыхающей древесины в производственных условиях для получения бисульфитной целлюлозы экономически не выгодно из-за существенной разницы в выходе полуфабрикатов. Варку хвойной сухостойной и усыхающей древесины проводили по следующему режиму: температура варки – 160 °С; гидромодуль – 5; расход SO_2 – 12 %; продолжительность варки – 5 ч, продолжительность стоянки на конечной температуре – 1,5 ч.

Г.Е. Коротаев, Ю.В. Севастьянова, Н.Н. Фетюкова при исследовании свойств сульфатной небеленой целлюлозы, полученной из нормальной, усыхающей и сухостойной древесины ели [33] установили, что выход полуфабриката из сухостойной древесины на 2 % ниже, основные структурно-размерные характеристики волокон отличаются незначительно, большая грубость волокон целлюлозы из сухостойной древесины обусловлена замедленными процессами делигнификации.

Полученная в результате варки целлюлоза из биоповрежденной древесины требует дальнейшей отбеливания для достижения необходимых показателей белизны и чистоты, особенно при её использовании в производстве МКЦ.

Промышленные способы отбелки представляют собой многоступенчатые процессы, специально предназначенные для определенных готовых полуфабрикатов. Вследствие многочисленности отбеливающих реагентов и схем отбелки факторы, влияющие на процесс отбелки волокнистых полуфабрикатов, очень разнообразны, но, в общем, все процессы зависят от расхода химикатов, концентрации целлюлозной массы, продолжительности и температуры отбелки [36].

Существующие технологии отбелки целлюлозы можно условно разделить на способы с применением хлора и хлорсодержащих соединений, и без их применения (отбелка без хлорсодержащих реагентов – TCF, и отбелка без молекулярного хлора – ECF) [37]. Как утверждает Ф. Х. Хакимова, несмотря на высокую эффективность делигнификации, технологии отбелки целлюлозы с применением хлора вызывают загрязнение окружающей среды токсичными хлорорганическими соединениями, поэтому современные технологии отбелки предполагают снижение или полную замену хлорирования отбелкой пероксидами, кислородом или озоном, что значительно уменьшает загрязнение окружающей среды [38].

Однако каждый из этих бесхлорных методов обладает рядом технологических ограничений. Кислородная делигнификация требует проведения процесса в условиях повышенного давления и температуры, что обуславливает необходимость использования дорогостоящего реакционного оборудования, обеспечивающего взрывобезопасность [38]. Кроме того, несмотря на применение защищающих добавок (соли магния), процесс может сопровождаться значительным снижением вязкости целлюлозы из-за неселективного окисления углеводной части волокна, что недопустимо при получении целлюлозы для её дальнейшей химической переработки, в частности, для производства МКЦ [13].

Широкое применение озона в промышленности ограничивается высокой стоимостью его получения и отсутствием генератора озона высокой производительности. Кроме того, отбелка озоном, является одним из наиболее агрессивных по отношению к целлюлозе методов. Окислительное действие озона имеет недостаточную селективность – при озонировании окислению подвергается

как лигнин, так и целлюлоза. Дополнительным существенным недостатком является высокая коррозионная активность озона, предъявляющая особые требования к конструкционным материалам оборудования, а также энергоемкость генерации озона [39-41].

Пероксид водорода, являясь более мягким окислителем, не позволяет достичь высокой степени белизны в качестве самостоятельного реагента и требует комбинации с другими стадиями, а его эффективность критически зависит от стабилизации системы против каталитического разложения ионами переходных металлов [42].

В связи с этим, современные исследования и технологические разработки сфокусированы на создании комбинированных схем отбеливания, в которых недостатки одних методов компенсируются преимуществами других. Наибольший практический интерес представляют комбинации, где в начальной стадии глубокой кислородной делигнификации подготавливают целлюлозу для последующей обработки селективными реагентами, такими как диоксид хлора (по ЕСФ-технологии).

Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова, К. А. Синяев утверждают, что традиционно ЕСФ-отбеливание целлюлозы включает кислородно-щелочную делигнификацию (КЩД), отбеливание диоксидом хлора, щелочение с кислородом и пероксидом водорода. Использование КЩД вместо хлорно-щелочной обработки в некоторой степени снижает отрицательное воздействие на окружающую среду в результате исключения из отбеливания молекулярного хлора и устранения из отработанных щелоков токсичных соединений хлора и хлорлигнина [43].

Основное преимущество ЕСФ-отбеливания заключается в высокой селективности действия диоксида хлора на молекулы лигнина. В отличие от элементарного хлора, который неселективно атакует как лигнин, так и углеводную матрицу целлюлозы, диоксид хлора избирательно окисляет и разрушает остаточный лигнин, практически не повреждая волокна.

С экологической точки зрения ЕСФ-технология является значительным шагом вперед по сравнению с хлорной отбеливкой. Хотя процесс не является

полностью бесхлорным, использование диоксида хлора приводит к образованию на несколько порядков меньшего количества адсорбируемых органических галогенов (АОХ), причем образующиеся соединения представлены в основном низкомолекулярными хлорароматическими структурами, которые обладают значительно большей биологической разлагаемостью и не образуют стойких токсичных диоксинов [44].

Согласно ИТС 1-2023 «Целлюлозно-бумажное производство» В тех случаях, когда варка целлюлозы проводится до высоких чисел Каппа, снижение содержания лигнина в целлюлозе перед отбельной установкой обеспечивается за счет кислородной делигнификации небеленой целлюлозы. В процессе кислородной делигнификации осуществляется удаление лигнина за счет обработки небеленой целлюлозы кислородом в щелочной среде при повышенной температуре под избыточным давлением. За счет снижения жесткости целлюлозы, поступающей на отбелку, обеспечивается сокращение расхода химикатов на отбелку и сброса загрязняющих веществ от отбельной установки на очистные сооружения.

По данным исследования А. М. Кряжева сульфатцеллюлозных предприятий [45] выявлено, что степень биологической очистки стоков от отбелки хлором и гипохлоритом составляет 30 %, а для фильтратов от отбелки диоксидом хлора 80 %. Кроме того, при использовании кислородно-щелочной делигнификации от 50 % до 65 % растворённого остаточного лигнина поступает на сжигание вместе с чёрным щёлком в содорегенерационном котлоагрегате, а не на биологическую очистку стоков. Такое снижение поступления загрязнений приводит к повышению эффективности биологической очистки до 90 %.

Перекись водорода действует как окислитель, разлагаясь на воду и кислород, что делает её предпочтительным выбором в рамках переработки биоповрежденной древесины, где сохранение структурно-морфологических свойств волокна и снижение вредного влияния на окружающую среду являются критическими факторами.

А. М. Кряжев [45] считает, что технология отбелки целлюлозы соответствует наилучшим доступным технологиям производства (НДТ), если в ней перед

отбелкой целлюлозы используется установка кислородно-щелочной делигнификации (КЩД), кислород, пероксид водорода, которые сокращают расход диоксида хлора (отбелка – ЕСФ).

Таким образом, получение целлюлозы из биоповрежденной древесины является технически осуществимым, но сопряжено с проблемами, главной из которых является снижение выхода полуфабриката с увеличением степени повреждения древесины. Эффективность переработки в значительной степени зависит не только от степени повреждения, но и от выбранного способа варки и отбелки, что указывает на необходимость тщательного подбора технологических режимных параметров (температура, время, состав химических реагентов) для биоповрежденного древесного сырья. Наиболее эффективным и экономически оправданным методом переработки биоповрежденной древесины является сульфатная варка сырья со степенью повреждений 15 – 25 % с последующей отбелкой целлюлозы по ЕСФ-технологии которая соответствует НДТ.

1.3 Свойства, области применения и способы получения микрокристаллической целлюлозы

1.3.1 Свойства МКЦ

Порошковые целлюлозные материалы (ПЦМ) являются одним из наиболее распространённых продуктов глубокой переработки волокнистых целлюлоз-содержащих полуфабрикатов из различного вида сырья [46].

ПЦМ подразделяют на:

– порошковую целлюлозу (ПЦ) – это очищенная, механически дезинтегрированная целлюлоза, полученная обработкой пульпы α -целлюлозы, из волокнистого растительного сырья. Степень полимеризации ПЦ 1000 и более [47];

– микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – это частично деполимеризованная целлюлоза, получаемая преимущественно кислотным гидролизом с последующим диспергированием. Предельная степень

полимеризации (СП) МКЦ по разным источникам находится в пределах от 50 до 350 [48-50]. Величина предельной степени полимеризации зависит от размеров микрокристаллитов исходной целлюлозы и от условий получения МКЦ [51]. Кроме того, МКЦ характеризуется высокой степенью кристалличности (СК), значения которой составляют от 55 до 81 %;

– микрофибриллярная целлюлоза (МФЦ) – это диспергированная целлюлоза, состоящая из микрофибрилл длиной менее 100 мкм диаметром 0,1-1,0 мкм, получаемая интенсивным механическим воздействием [46].

– нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) – это наноразмерные кристаллиты целлюлозы размером 2 – 70 нм в диаметре и 10 – 500 нм в длину, получаемые кислотным гидролизом [52];

– нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ) – это сеть нанофибрилл диаметром 1 – 100 нм, получаемая методами интенсивной механической обработки под давлением [46];

МКЦ обладает рядом преимуществ по сравнению с другими порошковыми целлюлозными материалами. О. Баттистой в середине прошлого века [53] были определены специфические свойства МКЦ и установлены области ее практического применения. Во-первых, она имеет более высокую степень чистоты (содержание альфа-целлюлозы ≥ 92 %, зольность $\leq 0,1$ %), что позволяет использовать ее в фармацевтической и пищевой промышленности. Во-вторых, МКЦ имеет более однородную структуру – гораздо плотнее, более полимеризована, содержит большой процент кристаллических образований; в ней почти полностью разрушена структура целлюлозных волокон, что обеспечивает стабильное качество продукта, например, МКЦ используют в качестве стабилизатора и загустителя для соусов, десертов, низкокалорийных изделий [54].

МКЦ характеризуется некоторыми особенностями межмолекулярного взаимодействия с другими веществами, это не приводит к их химическому преобразованию. Благодаря этому свойству, она стала широко использоваться при изготовлении различных суспензий и синтезе твердых лекарственных средств.

Есть и другая особенность МКЦ – она способна диспергироваться в воде и в органических растворителях, что приводит к образованию гелеобразных коллоидов (иначе называемых дисперсиями). В своих работах Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова, Т. П. Щербакова, С. А. Аутлов и другие авторы [55-57] доказали, что МКЦ способна образовывать в воде устойчивые гели даже при совсем небольшой ее концентрации в смеси. МКЦ активно впитывает влагу и ее поверхность увеличивается в десятки раз – образуется гель, который прочно удерживает воду. Причем наибольшее количество воды удерживается при низкой концентрации МКЦ в геле – в этом случае каждый микрокристалл «связывает» максимальное количество молекул воды. Это делает этот материал эффективным адсорбентом.

Н. Е. Котельникова, Г. А. Петропавловский, В. А. Шевелев, Л. А. Волкова, Г. Г. Васильева [56] при изучении состояния воды в гелях МКЦ методом протонной магнитной релаксации установили, что количество прочносвязанной воды очень велико при низкой концентрации МКЦ в геле; с увеличением концентрации МКЦ оно уменьшается, достигая предельных значений при концентрации 20 %. Значительное количество «связанной» воды в разбавленных дисперсиях объясняется влиянием частиц МКЦ (дисперсной фазы) на агрегатную устойчивость молекул воды (дисперсионной среды). В концентрированных дисперсиях имеет место сильное взаимодействие между частицами МКЦ, поэтому «связывание» молекул воды осуществляется агрегатами частиц.

Благодаря своей СП, размерам частиц и структурной упорядоченности МКЦ обладает высокой реакционной способностью. Н. Е. Котельникова, Г. А. Петропавловский, З. Д. Чернова, Л. А. Волкова [56-59] изучили реакционную способность МКЦ при взаимодействии с различными веществами и установили, что в гетерогенных реакциях реакционная способность МКЦ значительно выше, чем исходной целлюлозе.

Высокая реакционная способность и низкая молекулярная масса МКЦ позволяют проводить её химическое модифицирование при малых жидкостных модулях, более эффективно используя реагенты в течение более короткого времени

и в более мягких условиях. Кроме того, высокая реакционная способность МКЦ позволяет получать ее производные в коллоидной форме, что и дает преимущества её широкого применения в различных отраслях промышленности [48].

1.3.2 Области применения МКЦ

Исходя из Отчета маркетингового исследования потребление МКЦ в РФ с 2010 по 2022 гг. выросло приблизительно в 4 раза (до 3760 т – объем рынка 920 млн. руб.) [3]. Более половины ($\approx 56\%$) произведенной МКЦ на сегодняшний день используется в фармацевтической промышленности [60-62]. Помимо фармацевтической промышленности МКЦ используют и во многих других отраслях промышленности.

МКЦ используется для получения композиционного материала, который может применяться для формования одноразовых жестких изделий санитарного назначения – подкладных суден, приемников мокроты и т. п. С. З. Умаров утверждает, что использованные изделия легко утилизировать с помощью машины для переработки отходов (под действием воды и механического размола) [63].

Благодаря своим разнообразным функциональным свойствам МКЦ находит все более широкое применение в пищевой промышленности. МКЦ не влияет на калорийность продукта и не участвует в обмене веществ, поскольку практически не усваивается человеческим организмом, поэтому в основном используется как наполнитель при получении низкокалорийных продуктов. МКЦ демонстрирует высокую эффективность при производстве низкокалорийных продуктов (конфет, легких закусок и др.) – с пищевой ценностью менее 1 ккал на 100 г, причем при употреблении таких продуктов в пищу возникает чувство насыщения и подавляется аппетит. М. Ш. Бегеулов и Е. О. Кармашова [64] исследовали влияние МКЦ на хлебопекарные свойства муки и физико-химические показатели качества хлеба. Результаты позволили рекомендовать МКЦ, полученную из древесной пульпы, как заменитель пшеничной или ржаной муки в количестве от 3 % до 30 % при производстве диетического хлеба. Кроме того, применение МКЦ значительно повышает экономичность продуктов питания, позволяет улучшить товарный вид, сохранность, вкус, аромат и другие потребительские свойства.

МКЦ рекомендована для использования в производстве парфюмерных изделий [65, 66]. Способность МКЦ образовывать стабильные и устойчивые коллоидные гели и дисперсии позволяет применять их для приготовления косметических и туалетных препаратов. Kamel S. исследовал способность МКЦ быстро образовывать на поверхности кожного покрова прочную, при необходимости легко отслаиваемую пленку, и рекомендовал ее для получения косметических препаратов защитного действия [67].

Высокая удельная поверхность МКЦ определяет эффективность её использования в качестве сорбентов масел и жиров, носителя для получения катализаторов; фильтровального материала; в смазочных композициях для покрытия электродов; наполнителей, применяемых в производстве фенопластов, аминопластов и поливинилхлоридных пластиков [68].

Ш. М. Миркамилов, Б. М. Султанова, А. А. Сарымская и Д. С. Набиев [69, 70] установили, что гели на основе МКЦ, полученные из древесной, хлопковой регенерированной и других целлюлоз, пригодны для изготовления искусственного шелка, пленок, составов для пропитки и клеящих средств. Такие гели могут сохраняться месяцами, они не чувствительны к действию кислорода воздуха, не имеют запаха, из них легко регенерируется целлюлоза.

И. Н. Пугачева, М. В. Енютина, С. С. Никулин, В. А. Седых [71] исследовали добавление МКЦ в полимерную матрицу резины. Введение МКЦ в резину на основе полиуретана приводит к увеличению сопротивления изгибу и модуля эластичности, а также некоторому росту сопротивления разрыву (при наполнении > 40 % по объему) [72].

МКЦ с успехом применяют в качестве наполнителя для пластмасс, резин и искусственных кож. В. Н. Сюткин, А. Г. Николаев, С. А. Сажин, В. М. Попов, А. А. Заморянский [73] показали эффективность использования МКЦ для адсорбционного удаления следовых количеств металлов (Cu, Pb, Fe и Al) из смазочных масел.

С целью разработки ионообменных материалов для выделения и очистки биологически активных веществ в биотехнологии, очистки воды от ионов тяжелых

металлов Д. А. Елатонцев и А. П. Мухачев [74] провели исследования по получению ионообменника на основе кислых эфиров МКЦ.

МКЦ применяют в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве сорбента, наполнителя, добавки. В работе А. М. Михаилиди, К. С. Шахриара и В. И. Маркина [75] доказано, что введение в бумажную массу МКЦ в количестве 0,1 – 2 % повышает механическую прочность, непрозрачность, степень белизны бумаги, объясняемые «проклеивающим» свойствами МКЦ в результате ее набухания и образования гелей в воде в процессе размола. Введение в композицию бумажной массы в качестве связующих окисленной формы МКЦ с СП 180 – 200 и степенью замещения 13 – 23 % или оксаэтилцеллюлозы с СП 180 – 250 и степенью замещения 32 – 37 % (от 0,5 до 2 частей) увеличивает разрывную длину бумажного листа в 2 – 2,6 раза и повышает его упруго-эластические характеристики.

Упрочнение бумажного полотна достигается также путем введения МКЦ в композицию бумажной массы в виде суспензии либо в виде гидрогеля. В работе J. Kunze [76] обработку волокнистой массы проводили гелем микрокристаллитов целлюлозы при концентрации 0,4 – 12 % под вакуумом с дальнейшим прессованием и сушкой. Упрочняющий эффект достигался за счет того, что гель МКЦ обладает высоким водоудержанием и, как следствие, большим количеством ОН-групп, способных к образованию дополнительных водородных связей, обеспечивающих увеличение механической прочности материала.

Kadir Karakuş, İlkaç Atar и Fatma Bozkurt [77] для получения формовочного материала к ненасыщенному полиэфиру добавляли 10 – 20 % МКЦ с размером частиц 100 – 200 мкм и 30 – 70 % МКЦ с размером частиц 30 – 70 мкм. Данный материал хорошо заполнял форму при переработке литьем под давлением. Изделия имели гладкую блестящую поверхность, высокую прочность.

МКЦ может составить достойную альтернативу асбесту. Г. А. Белицкий, К. И. Кирсанов, Е. А. Лесовая и М. Г. Якубовская [78] доказали, что стекловолокно, минеральные и синтетические волокна не могут полностью заменить асбест в разнообразных его применениях, поскольку последний относительно дешев и обладает тиксотропными и усиливающими свойствами, что важно при получении

кроющих композиций и адгезивов. Перспективным заменителем асбеста в этом отношении становится МКЦ. Более того, МКЦ токсикологически и физиологически безвредна.

А. М. Оев, С. А. Оев, К. М. Махкамов и Р. М. Марупов [79] исследовали применение МКЦ в щебнемастичных асфальтах. К преимуществам использования МКЦ относят: исключительно высокое сгущающее действие как результат присутствия волокон; меньшая плотность; хорошие противоподвижные свойства, что делает возможным ее применение в толстослойных системах. Использование МКЦ в щебнемастичных асфальтах приводит к фиксации заметного процентного содержания битума и изготовлению таким образом покрытия с очень большим содержанием связующего вещества, имеющего, тем не менее, превосходную механическую стабильность и обладающего повышенной устойчивостью к ползучести. Большое содержание связующего вещества (МКЦ) приводило к хорошей непроницаемости, хорошей гибкости, повышению усталостной прочности и устойчивости к старению.

МКЦ самостоятельно, в модифицированном виде или вместе с ионитами успешно использована в лабораторной практике для хроматографического разделения и очистки различных смесей [80]. Улучшение процесса хроматографического разделения нескольких смесей: аминокислот; сахаров; красителей; ненасыщенных жирных кислот или содержащих примеси маслянистых материалов достигается за счет применения хроматографической колонки, заполняемой МКЦ с предельно низкой СП (от 30 до 350).

1.3.3 Способы получения МКЦ

В настоящее время существует несколько способов получения МКЦ:

1. Механический способ. Волокна целлюлозы механически разделяются на мелкие частицы с помощью различных видов механического воздействия (размалывание и истирание в специальных мельницах) [46]. Такой способ приводит к образованию МКЦ с широким распределением частиц по размерам и низкой степенью кристалличности, что негативно сказывается на ее физико-химических свойствах.

2. Химический способ. Химическая обработка волокон целлюлозы с использованием различных реагентов и процессов. Например, Ю. К. Святкин в работе беленую сульфатную или натронную целлюлозу последовательно обрабатывал 5 %-м раствором HNO_3 , 2 %-м раствором щелочи и 3 %-м раствором HCl при температуре 70 – 100 °С в течение 30 – 120 мин [81]. Недостатком данного способа является многостадийность процесса и его усложнённый процесс, низкие эффективность и технологичность.

3. Комбинированный способ. Совмещение механического и химического способов, при котором сначала происходит химическая обработка волокон, а затем диспергирование на отдельные частицы. Например, Р. Копески, А. Дж. Цай и Т. А. Русзкай в работе [82] обрабатывали реакционную смесь, состоящей из целлюлозы, пероксида водорода (или другого реагента, содержащего активный кислород) и воды, в экструдере при повышенном давлении от 137,9 кПа до 10342,1 кПа в течение времени, эффективного для деполимеризации целлюлозного материала до средней СП 400 и при значении рН реакционной смеси в процессе экструзии в интервале от 8 до 2. Недостатком является применение специального экструзионного оборудования и высоких температур (до 160 °С).

Самым распространённым способом получения МКЦ является гидролиз бленой целлюлозы (древесной или хлопковой) различными минеральными кислотами (азотной, серной, соляной и др.). В условиях кислотного гидролиза происходит деструкция химических связей преимущественно в аморфных участках волокон целлюлозы. При этом качество и выход МКЦ зависят как от вида исходного сырья, так и условий его гидролиза – природы и концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса. Достоинствами метода получения МКЦ минеральными кислотами является технологическая надежность и воспроизводимость процесса, возможность использования различных видов целлюлозосодержащего сырья.

В настоящее время существует множество нетрадиционных способов получения МКЦ.

Известен способ получения МКЦ, который включает автогидролиз измельченного древесного сырья [83]. Автогидролиз ведут водяным паром при 180 – 240 °С в течение 2 – 3 мин. Автогидролизованную древесину обрабатывают кипящей водой при гидромодуле 50 в течение 3 ч, затем делигнифицируют, отбеливают. Затем гидролизуют раствором, содержащим 20 – 30 мас. % CH_3COOH , 4,2 – 10,2 мас. % H_2O_2 , 1,5 – 3 мас. % H_2SO_4 , при температуре 100 – 110 °С в течение 2,5 – 3 ч. Недостатки данного способа получения МКЦ обусловлены необходимостью применения большого числа технологических операций.

Существует способ получения МКЦ путем обработки целлюлозы раствором азотной кислоты при нагревании, отличающийся тем, что беленую сульфатную или натронную целлюлозу последовательно обрабатывают при 70 – 100 °С 5 %-м раствором азотной кислоты в течение 30 – 120 мин, 2 %-м раствором NaOH или KOH в течение 30 – 120 мин и 3 %-м раствором соляной кислоты в течение 30 – 120 мин [84]. Недостатками способа являются его усложнённый процесс, низкие эффективность и технологичность.

Е. Ю. Кушнир, С. А. Аутлов и Н. Г. Базарнова [85] исследовали способ получения МКЦ с использованием микроволнового излучения (МВИ). Древесное сырье обрабатывали растворами надуксусной кислоты (НУК) под воздействием МВИ с частотой 2450 МГц и мощностью 700 Вт при жидкостном модуле 50 и продолжительности 1 – 2 ч. По окончании обработки остаток отделяли фильтрованием и промывали горячей 70 – 80 °С дистиллированной водой. Недостатком данного способа является большой расход реагентов и использование дорогостоящего оборудования.

Е. Г. Казакова и В. А. Демин разработали способ получения МКЦ [86], включающий гидролиз исходного целлюлозного материала белизной до 65 % в растворе серной кислоты концентрацией 5 – 10 % при атмосферном давлении и температуре 100 – 105 °С в течение 0,5 – 3 ч с последующей отбелкой полученного материала до полного поглощения диоксидом хлора 0,5 – 3,0 масс. % в течение 1 – 3 ч при температуре 70 °С. Недостатками данного способа являются применение высокотоксичных реагентов и высоких температур.

В работе Е. Г. Казаковой и В. А. Демина [87] показан способ получения МКЦ из небеленой лиственной сульфатной целлюлозы производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК». Гидролиз небеленой целлюлозы проводили 10 %-й серной кислотой и смесью, содержащей 10 % серной кислоты и 1 % пероксида водорода (пероксимоносерной кислотой). Обработку проводили при температуре 100 °С в течение 120 мин. После гидролитической обработки небеленой лиственной сульфатной целлюлозы получали лигноцеллюлозный порошок (ЛЦП), который подвергали отбелке диоксидом хлора для получения МКЦ. Отбелку ЛЦП диоксидом хлора проводили при следующих условиях: концентрация суспензии ЛЦП 10 мас. %, продолжительность обработки 60 – 120 мин, температура 70 °С, расход окислителя варьировали в пределах 3 – 3,5 % ClO_2 от абсолютно сухого вещества. После проводили щелочную экстракцию проводили с расходом NaOH 2 % от абсолютно сухого материала при температуре 70 °С в течение 60 мин. Недостатками способа являются большие потери продукта (выход 78 – 83 %) и неоднородность по фракционному составу МКЦ.

А.В. Кучин, В.А. Демин, Б.Ф. Куковицкий, М.В. Сазонов получали МКЦ [88] с помощью обработки лиственной сульфатной целлюлозы белизной 65 – 84 % в одну ступень, сочетающей гидролиз и отбелку, раствором серной кислоты концентрацией 2,5 – 10 % и раствором пероксимоносерной кислоты с концентрацией 0,48 – 3 % соответственно в качестве гидролизующего и отбеливающего реагента. Обработку ведут при атмосферном давлении и температуре кипения смеси 100 – 105 °С в течение 0,5 – 3,0 ч. Полученный продукт сушат и подвергают сушке и при необходимости размолу. Недостатками способа является: использование относительно дорогой беленой целлюлозы; использование большого расхода пероксида водорода; большой расход окислительного реагента на стадии окислительно-гидролитической обработки (пероксимоносерной кислотой).

При получении МКЦ, особенно из ЛЦМ, перспективно применение парового взрыва [89], при котором исходный материал обрабатывается под давлением, создаваемым паром, при температуре 170 – 200 °С в течение непродолжительного

времени с последующим быстрым сбросом давления до атмосферного (эффект парового взрыва). В таких условиях происходит гидролиз гемицеллюлоз, волокнистые аморфные части полимерных цепей целлюлозы гидролизуются, оставляя в неизменном состоянии кристаллические сегменты цепей. После гидролиза степень полимеризации снижается от 1000 до 100 – 400. Быстрая декомпрессия материала при такой обработке способствует разделению целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина в исходном целлюлозном материале, что позволяет более эффективно проводить последующую экстракцию гемицеллюлоз и лигнина. Важным преимуществом этого способа является также осуществление процесса без внесения катализаторов. Основные недостатки – сложность аппаратного оформления и трудность контроля технологических условий для оптимизации выхода и качества МКЦ, необходимость подготовки специалистов для работы за особым оборудованием. Полученную МКЦ необходимо затем подвергать отбеливанию пероксидом водорода или другим реагентом.

Милфорд Ханна, Джеральд Биби и Весселин Миладинов исследовали способ получения МКЦ методом реактивной экструзии [90]. Кислотный гидролиз целлюлозы осуществляется в экструдере при температуре 80 – 200 °С. Гидромодуль кислотного раствора варьируется от 5 : 1 до 10 : 1 (количество кислоты : абсолютно сухое вещество). Однако остаточная кислота должна вымываться из продукта и подвергаться нейтрализации. Это загрязняет сточные воды. После нейтрализации и промывки продукт также может отбеливаться различными реагентами. Необходимо отметить, что МКЦ, полученная с использованием физических методов воздействия, обладает неоднородной химической структурой и в ней значительно больше карбоксильных, карбонильных групп.

Таким образом, анализ научной литературы и патентных источников показал, что выбор способов получения МКЦ существенно зависит от вида исходного сырья, а многие из них не являются в достаточной степени эффективными и экономически целесообразными и характеризуются следующими недостатками: необходимостью дополнительной очистки или

технологической предобработки (отбелка, облагораживание) исходной целлюлозы; большой продолжительностью и многостадийностью процесса; значительным количеством растворов реагентов и необходимостью их отделения, очистки и/или регенерации, что снижает эффективность процессов и качество продукта, использование дорогого сырья (беленой целлюлозы лиственных или хвойных пород).

Несмотря на большой потенциал МКЦ, в России производство этого продукта практически отсутствует [91].

Одной из ключевых причин такой ситуации является недостаток качественного сырья, необходимого для производства МКЦ. Важно отметить, что целлюлоза, как сырьё для получения МКЦ, сильно варьируется в зависимости от места произрастания растений, из которых она извлекается. Различия в химических характеристиках деревьев постоянно влияют на конечное качество и свойства получаемого продукта. Например, содержание лигнина, зольности и гемицеллюлозы являются критически важными факторами, определяющими характеристики для сырья при производстве МКЦ. Эти компоненты могут заметно изменяться в зависимости от климатических условий, почвы, времени года и других факторов, связанных с местом произрастания.

Согласно ГОСТ 32770-2014 «Добавки пищевые. Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения» для получения высококачественной МКЦ необходимо, чтобы количественное содержание альфа-целлюлозы перед химической обработкой составляло не менее 92 %, зольность менее 0,1 %. Как считают Ю.Д. Алашкевич и Л.В. Юртаева, это можно добиться путем включения стадии предгидролизного размола волокнистой массы [92-95]. Кроме того, модификация структуры целлюлозы при размоле включает частичную деструкцию длинных полимерных цепей, разрушение внешней поверхности оболочки волокон и увеличение их активной поверхности, что положительно сказывается на процессе получения МКЦ.

1.4 Влияние размола растительных полимеров на разработку волокнистой массы

Целлюлозное волокно представляет собой сложную структуру. Состав и распределение различных компонентов целлюлозных волокон меняется в зависимости от вида сырья, условий его произрастания и процесса получения целлюлозы, что подтверждается исследованиями морфологического строения клеточной стенки, проведенными С. Н. Ивановым, Д. М. Фляте, Н. П. Перекальским, В. Ф. Фмалтенковым и другими учеными [13, 96, 97]. Для морфологической структуры целлюлозного волокна характерна вытянутая форма стенки клетки, наличие в ней внутренней полости (люмена), слоистость и фибриллярная структура [98-101].

Включение этапа предгидролизного размола волокнистой массы позволит решить трудности теплообменных процессов при кислотном гидролизе целлюлозного сырья различного происхождения, обеспечивая эффективное проникновение реагентов вглубь волокна и равномерный прогрев материала при получении МКЦ. Модификация структуры целлюлозы при размоле включает частичную деструкцию длинных полимерных цепей, разрушение внешней поверхности оболочки волокон и увеличение их активной поверхности (фибрилляция волокна) [102-106].

В процессе размола за счет образования микротрещин внутри клеточной стенки происходит частичное удаление лигнина из волокон, а также вымывание гемицеллюлозы и остатков неорганических веществ. Это позволяет снизить технологические расходы на химическую обработку целлюлозы и энергоемкость процесса получения МКЦ.

В. В. Гораздова, В. И. Комаров, Я. В. Казаков, С. С. Пузырев, Дж. Кларк и другие исследователи [107-113] доказали, что в процессе размола происходит внешняя и внутренняя фибрилляция волокна. Внешняя фибрилляция заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных

групп на их поверхности. Вместе с тем внешняя фибрилляция ослабляет прочность самого волокна. Внутренняя фибрилляция приводит к необратимым перегруппировкам структурных элементов внутри набухшей вторичной стенки волокна, не уменьшая его прочности. Процессы внешнего и внутреннего фибрилляции трудно разделить, так как они тесно взаимосвязаны. Косвенно степень внешней фибрилляции оценивают обычно по изменению наружной поверхности волокон, внутренней – по их гибкости.

С. Н. Иванов [114] утверждает, что в процессе размола происходит разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки и образование зон смещения структурных элементов в волокнах, в результате чего возникают микротрещины, в которые проникает вода, в дальнейшем вступающая во взаимодействие со свободными гидроксильными группами целлюлозного комплекса. Расклинивающее действие воды приводит к более глубокому расщеплению волокон при размоле, увеличивая их гибкость и пластичность. Образование зон смещения в волокнах осуществляется вдоль клеточной стенки и может закончиться расщеплением ее на отдельные фрагменты.

В настоящее время размалывающие машины в зависимости от характера воздействия на волокна классифицированы на две большие группы: машины с механическим и гидродинамическим воздействием [115-118]. В машинах с механическим воздействием передача энергии волокнам осуществляется за счет прямого силового контакта противоположащих жестких рабочих элементов на защемленный между ними деформируемый слой волокнистого материала. В машинах второго типа передача энергии осуществляется за счет силового воздействия на свободно движущиеся в жидкой среде (не защемленные) волокна. К силовым факторам подобного типа воздействий можно отнести: напряжения сдвига в градиентном потоке, кавитацию, пульсации гидродинамического давления, удары и трения волокон друг о друга и о твердые элементы машин, турбулентные напряжения.

Из безножевых способов механического воздействия на волокно определенный интерес представляет размол, волокнистых полуфабрикатов в

комбинированной установке типа «струя-преграда», в которой может присутствовать как ножевой, так и безножевой способы размола. Для выделения безножевого способа обработки, воздействие ножевой гарнитуры в установке можно исключить.

В. Г. Васютин и Р. А. Марченко [115, 119] выявили, что на качественные показатели обрабатываемых волокнистых материалов оказывают существенное влияние следующие основные конструктивные и технологические параметры работы экспериментальной безножевой установки типа «струя-преграда»: скорость истечения струи, диаметр насадки и угол конусности внутреннего сечения насадки, расстояние от насадки до преграды, количество лопастей.

В. В. Майер в своем исследовании взаимодействия струи с преградой [120] доказал образование волн сжатия на поверхности раздела сред, которые могут достигать высоких давлений и действовать очень короткое время, которое зависит от отражения волны от поверхности преграды. При этом радиальное течение жидкости по поверхности преграды, как, указывается в работе Ю. В. Козулина, В. Г. Пивоварова, В. М. Дробосюк и С. Л. Талмуд [121], превышает начальную скорость удара. Также было отмечено, что при скорости удара около 60 м/с уже вполне достаточно для того, чтобы вызвать начало размола. Кроме того, Ю. В. Козулин [122] утверждает, что на эрозию образцов, испытываемых в струе ударной установкой, будет влиять диаметр струи, ее скорость и частота ударов струи по испытываемому образцу, причем количество воды, которое остается на поверхности между ударами, влияет на интенсивность разрушения.

Ю. Д. Алашкевичем, Р. А. Марченко, Л. В. Юртаевой и другими авторами [122, 123] установлено, что при размоле на безножевой установке типа «струя-преграда» волокна подвергаются преимущественно фибрилляции при незначительном их укорочении [124].

При использовании установок данного типа разработка волокнистой суспензии происходит за счет:

- удара струи суспензии о преграду при истечении ее из насадки;
- кавитационного эффекта при течении жидкости по преграде.

Механическое воздействие на волокно производится при ударе струи суспензии о преграду. При этом происходит расщепление пучков волокон. Однако при лобовом ударе струя-преграда и при растекании жидкости по преграде возникающие усилия недостаточны для деформации волокна. Вместе с тем разрушение волокна происходит. Основным фактором, влияющим на разрушение волокон, могут быть кавитационные явления, возникающие за счет ультразвуковых колебаний на поверхности преграды [121, 125-130].

Эффект кавитации заключается в образовании разрывов сплошности в некоторых участках потока движущейся капельной жидкости. Разрывы происходят в тех частях потока, где возникает значительное локальное падение давления в результате перераспределения давления, вызванного движением жидкости. Для размола волокнистой массы этот эффект является позитивным от которого зависит степень обработки волокна. За счет кавитационного воздействия волокна подвергаются фибрилляции вдоль их оси, в результате оказывается положительное влияние на формирование микротрещин внутри клеточной стенки. Благодаря этому происходит частичное удаление лигнина из волокон, а также вымывание гемицеллюлозы и остатков неорганических веществ. При взаимодействии струи с подвижной или неподвижной преградами на поверхности раздела двух сред возникают волны сжатия и образуются локальные чередующиеся высокие ударные давления, действующие в очень короткий период, которые обуславливают возникновение кавитации. Последняя в свою очередь будет оказывать решающее влияние на процесс разработки волокна для последующего гидролиза волокнистых полуфабрикатов [131, 132].

Таким образом, ожидается, что предгидролизный размол будет способствовать не только повышению степени разработки волокнистой массы, но и в дальнейшем приведет к снижению технологических затрат на гидролиз целлюлозы и уменьшению энергоемкости процесса при получении МКЦ за счет частичной деструкции внешней поверхности оболочки волокон и увеличения их активной поверхности.

Выводы к первой главе

1. В настоящее время отсутствует информация по получению МКЦ из биоповрежденной древесины.

2. Получение целлюлозы из биоповрежденной древесины является технически осуществимым, но сопряжено с проблемами, главной из которых является снижение выхода полуфабриката при увеличении степени повреждения древесины. Наиболее эффективным и экономически оправданным методом переработки биоповрежденной древесины является сульфатная варка сырья со степенью повреждений 15 – 25 %.

3. Выбор способов получения МКЦ существенно зависит от вида исходного сырья, а многие из них не являются в достаточной степени эффективными и экономически целесообразными и характеризуются недостатками: необходимостью дополнительной очистки или технологической предобработки исходной целлюлозы; большой продолжительностью и многостадийностью процесса; значительным количеством растворов реагентов.

4. Предгидролизный размол позволит сократить технологические расходы на проведение гидролиза целлюлозы и энергоемкость процесса получения МКЦ за счет разрушения внешней поверхности оболочки волокон и увеличения активной поверхности волокон.

В связи с этим в работе поставлены следующие задачи:

- использовать в качестве сырья биоповрежденную древесину хвойных и лиственных пород для получения МКЦ;
- разработать технологические параметры варки целлюлозы из биоповрежденной древесины;
- внедрить в технологию получения МКЦ предгидролизный размол волокнистых полуфабрикатов на безножевой установке типа «струя-преграда»;
- изучить влияние технологических режимов получения МКЦ на ее структурно-морфологические свойства;

- исследовать включение МКЦ при получении композиционных материалов в различных отраслях промышленности;
- провести оценку экономической эффективности производства МКЦ из биоповрежденной древесины.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика сырья

В качестве сырья использовались целлюлозы, полученные из древесины хвойных пород – ели обыкновенной (*Picea abies*); пихты сибирской (*Abies sibirica*); лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), поврежденные уссурийским полиграфом; лиственной породы - осины (*Populus tremula*), поврежденной осиновым трутовиком (*Phellinus tremulae*). Отбор сырья проводился в апреле 2020 г. и 2022 г. на территории Енисейского района Красноярского края.

Перед варкой образцы древесины, высушенные на открытом воздухе, измельчали ручным способом (размер щепы 20 × 55 мм).

В процессе варки использовался варочный раствор, основными компонентами которого являлись гидроксид натрия NaOH, хч («База №1 Химреактивов», Москва) и сульфид натрия $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - натрий сернистый 9-вод. (сульфид натрия), чда («ХимГТ», Екатеринбург).

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

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

Определение содержания остаточного лигнина осуществляли прямым методом с использованием раствора 72 %-й серной кислоты H_2SO_4 , хч ("Реахим", Москва).

Для контроля процесса размола волокнистой массы использовали следующие лабораторные методы:

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

- средневзвешенную длину волокна определяли на приборе для измерения показателя средней длины волокон бумажной массы СДВ-Т (Россия);
- определение внешней удельной поверхности целлюлозы по методу Е. Я. Винецкой с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2;
- измерение фракционного состава проводилось по ГОСТ 13425-93;
- получение отливок в соответствии с ISO 5269-1 (2005);
- определение физико-механических характеристик готовых отливок, среди которых разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию в соответствии со стандартами ISO 5270 (2012), ISO 1924-2 (2008), ISO 1974 (2012).

В процессе получения МКЦ использовались: раствор 72 %-й соляной кислоты HCl, хч («Каустик», Волгоград).

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

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

Индекс кристалличности МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

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

Размеры полученных образцов МКЦ замеряли на сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi SU3500 (ускоряющее напряжение – 0,3 – 30 кВ, детектор – вторичных и обратно рассеянных электронов).

2.2 Проведение варки и отбелики волокнистых материалов

Варка сырья проводилась в лабораторном автоклаве при жидкостном модуле – 4,5; начальная температура варки – 100 °С, продолжительность 60 мин,

максимальная температура 165 °С, продолжительность 90 мин, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. Расход варочных реагентов (гидроксид и сульфид натрия в соотношении NaOH : Na₂S = 5,5 : 1). Промывку и сортирование целлюлозы проводили в лабораторной ссече, имеющей сетку с отверстиями 3 – 5 мм, которая служит для задержания непровара [133, 134].

Выход целлюлозы (В, %) рассчитывали по формуле

$$B = \frac{M_c \cdot 100}{M_{a.c}}, \quad (2.1)$$

где В – выход целлюлозы, мас. %,

M_c – масса абсолютно сухой целлюлозы, г,

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

Выход непровара (Н, %), определяли по формуле

$$H = \frac{M_n \cdot 100}{M_{a.c}}, \quad (2.2)$$

где M_n – масса сухого непровара, г;

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

Определение влажности целлюлозы проводили путем сушки навески в сушильном шкафу до постоянной массы при (105 ± 2) °С не менее 3 ч в соответствии с ГОСТ 16932–93. По окончании сушки сосуд с испытуемым образцом закрывали крышкой и охлаждали в эксикаторе в течение 30 мин до достижения комнатной температуры.

Влажность (W, %) вычисляли по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1 - m}, \quad (2.3)$$

где m – постоянная масса бюкса, г;

m_1 - масса бюкса с навеской до высушивания, г;

m_2 - масса бюкса с навеской после высушивания, г.

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

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

$$\alpha = \frac{(m_1 - m) \cdot 100}{m_2 \cdot (100 - W)} \cdot 100, \quad (2.5)$$

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

m_2 – масса воздушно-сухой целлюлозы, г;

W – влажность воздушно-сухой целлюлозы, %.

Определение содержания лигнина в целлюлозе проводили прямым методом путем обработки воздушно-сухого сырья 72 %-й серной кислотой при температуре 20 – 25 °С в течение 2,5 ч. К смеси лигнина с кислотой приливали 200 см³ дистиллированной воды и кипятили в колбе с обратным холодильником продолжительностью 1 ч на электрической плитке согласно методике [135]. Раствор с осадком лигнина фильтровали через сложенные вместе два уравновешенных на аналитических весах бумажных фильтра (фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 150 мм). Осадок лигнина и фильтры тщательно промывали горячей водой до полного удаления кислоты (проба с индикатором метилоранжем промывных вод и краев фильтра). Фильтр с лигнином сушили в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы.

Массовую долю лигнина (L , %) рассчитывали по формуле

$$L = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где m_2 – масса фильтра с лигнином, г;

m_1 – масса исходного фильтра, г;

m – масса воздушно-сухого образца, г.

Определение содержания золы в целлюлозе проводили согласно ГОСТ Р 56881-2016 в муфельной печи марки СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И5. Сжигали навеску целлюлозы в тигле на плитке при температуре 250 °С в течение 30 мин и далее в муфельной печи при температуре (575 ± 25) °С до полного обугливания (о чем свидетельствует отсутствие черных частичек).

Массовую долю золы (З, %) рассчитывали по формуле

$$З = \frac{(m_1 - 100)}{m(100 - W)} \cdot 100, \quad (2.7)$$

где m_1 – масса золы, г;

m – масса воздушно-сухой целлюлозы, г;

W – влажность воздушно-сухой целлюлозы, %.

Кислородную делигнификацию проводили во вращающемся автоклаве для хвойной целлюлозы в две ступени, для лиственной в одну ступень в соответствии с технологическими параметрами, указанными в таблицах 2.1 и 2.2.

Отбелку целлюлозы диоксидом хлора проводили в полиэтиленовых банках с крышками емкостью 500 мл, установленными в электрический водный термостат марки УТ-4334, ступень ЩОП осуществляли во вращающемся автоклаве. Параметры технологических режимов стадий отбелки представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Технологические параметры КЩД по схеме О-О для целлюлозы из биоповрежденной хвойной древесины

Наименование параметра	1-ая ступень	2-ая ступень
1	2	3

Окончание таблицы 2.1

1	2	3
Концентрация целлюлозы, %	10	10
Продолжительность обработки, мин	20	60
Температура, °С	90	100
Давление O ₂ , МПа	1,0	0,5
NaOH, кг/т а.с.ц.	30	-

Таблица 2.2 – Технологические параметры КЩД для целлюлозы из биоповрежденной лиственной древесины

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

Таблица 2.3 – Технологические параметры отбелки по схеме Д₀-(ЩОП)-Д₁-Д₂

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

1	2	3	4	5
NaOH, кг/т а.с.ц.	–	9	–	–
Давление O ₂ , МПа	–	0,2	–	–

Навеска целлюлозы в одной банке составила 20 г а.с.ц. Концентрация волокнистой суспензии во время процесса отбелки – 10 %. После отбелки для увеличения содержания альфа-целлюлозы проводилось холодное облагораживание (ХО) в течение 60 мин. Концентрация волокнистой суспензии во время процесса облагораживания – 12 %, концентрация щелочи в реакционной массе – 8 %, расход гидроксида натрия – 670 кг/т а.с.ц.

Кисловку массы после отбелки проводили 2 % раствором SO₂ для стабилизации белизны полуфабриката. Затем проводили промывку волокнистой массы дистиллированной водой. Режимы отбелки приведены в таблице 2.1, 2.2.

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

2.3 Планирование эксперимента

Для получения уравнений математического описания процесса гидролиза применяли метод полнофакторного планирования эксперимента (design of experiments) из пакета программ STATGRAPHICS® Centurion [136]. Матрица планирования эксперимента приведена в приложении А

Для построения математической модели процесса гидролитической деструкции целлюлозы использовали регрессионный анализ, который позволяет устанавливать значения факторов и диапазоны их варьирования, не нарушая хода технологического процесса, согласно техническим характеристикам применяемого оборудования, требованиям стандартов к готовой продукции и тому подобное.

На основании литературного анализа и теоретических расчетов, были выявлены основные технологические параметры процесса гидролиза, оказывающие наибольшее влияние на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ.

Входные и выходные параметры представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Параметры полнофакторного эксперимента

Параметр	Обозначение	
	натуральное	нормализованное
Входные параметры (управляемые факторы)		
Концентрация кислоты, кг/м ³	c	X ₁
Температура, °С	t	X ₂
Продолжительность гидролиза, мин	τ	X ₃
Степень помола, °ШР	°ШР	X ₄
Выходные параметры (контролируемые факторы)		
Степень полимеризации	СП	Y ₁
Степень кристалличности, %	СК	Y ₂

В таблице 2.5, согласно плану эксперимента, показаны интервалы и уровни варьирования входных (управляемых) факторов.

Таблица 2.5 – Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

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

Изменение независимых переменных в нормализованных значениях осуществляется для унификации планов. Перевод натуральных значений факторов (X_i) в нормализованные производится по формуле

$$X_i = \frac{X_i + X_i^0}{\lambda}, \quad (2.8)$$

где X_i – i -тая переменная в натуральном масштабе;
 X_i^0 – центр эксперимента для i -того фактора, его основной уровень (0).
 λ – интервал варьирования i -той переменной.

$$X_i^0 = \frac{X_{i \max} + X_{i \min}}{2}, \quad (2.9)$$

где $X_{i \max}$ – наибольшая i -тая переменная;
 $X_{i \min}$ – наименьшая i -тая переменная.

$$\lambda = \frac{X_{i \max} - X_{i \min}}{2}, \quad (2.10)$$

Наиболее наглядно значимость эффектов отражается на картах Парето, представленных в приложении В на рисунках В1 – В6. Длина горизонтальных полос равна частному от деления величины эффектов на их стандартные ошибки. Вертикальная линия соответствует границе статистической значимости эффектов при уровне значимости 5 %. Все эффекты, пересекающие границу статистической значимости, принимаются как значимые, остальные при расчете не учитывали.

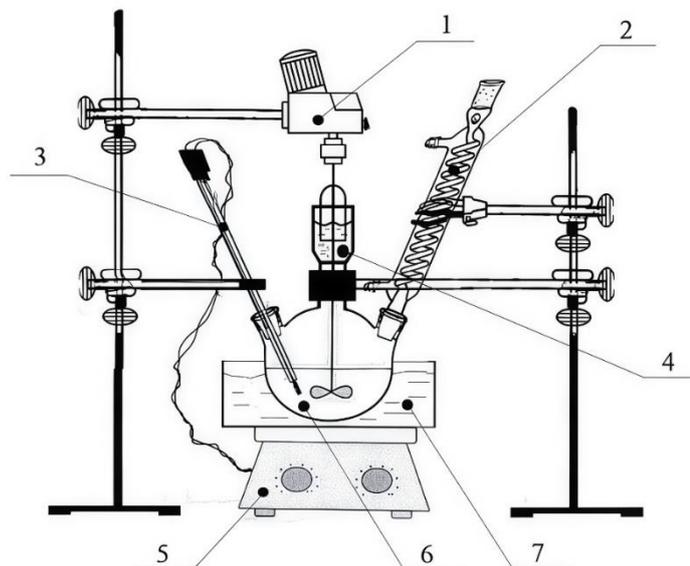
Значимость коэффициентов регрессии была проведена по методике с помощью t-критерия Стьюдента, адекватность полученных математических моделей была определена с помощью критерия Фишера [137, 138].

2.4 Гидролиз волокнистых полуфабрикатов

Для проведения гидролиза отбирались образцы целлюлозы с сухостью от 93 % до 98 %. Навеску целлюлозы подвергали гетерогенному гидролизу при

атмосферном давлении с использованием соляной кислоты HCl с концентрацией $54,69 - 91,15 \text{ кг/м}^3$ с целью деструкции волокнистой структуры целлюлозы.

Для проведения процесса гидролиза использовали лабораторную установку, изображенную на рисунке 2.1.



1 – электрическая лопастная мешалка, 2 – обратный холодильник, 3 – реостат,
4 – гидрозатвор, 5 – электронагревательный элемент, 6 – колба с варочным раствором,
7 – ванна с глицерином

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для сульфатной варки

Гидролиз проводили при гидромодуле 1:15 (на 1 г а.с.ц. использовали 15 см^3 соляной кислоты) при постоянном перемешивании 120 об/мин.

Температуру и продолжительность проведения процесса гидролиза регулировали в соответствии с планом эксперимента (приложение А).

По окончании процесса гидролиза получившуюся суспензию фильтровали через стеклянные фильтры и промывали ванной водой до нейтральной реакции по метилоранжу.

Гидролизованную целлюлозу высушивали на открытом воздухе до сухости 93 – 98 % и подвергали механическому размолу на шаровой мельнице марки МШК-20 до мелкодисперсного состояния.

2.4.1 Определение физико-химических свойств микрокристаллической целлюлозы

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

Степень полимеризации (СП) рассчитывали по формуле

$$СП = \frac{[\eta]}{K_m}, \quad (2.11)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость;

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

Индекс кристалличности МКЦ определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Излучение $Cu\alpha$, сканирование 1 град./мин, шаг сканирования 0,02 град.

Расчет степени кристалличности ($C_{кр}$, %) образцов определяли по методу Сегала [139, 140] и рассчитывали по формуле

$$C_{кр} = \frac{(I - I_a)}{I} \quad (2.12)$$

где I – интенсивность рассеяния при углах 16-18°, отн. ед.;

I_a – интенсивность рефлекса, отн. ед.

Насыпную плотность определяли через массу МКЦ в единице объема, заполненного ею в мерном цилиндре.

Насыпную плотность (Y , г/см³) рассчитывали по формуле

$$Y = \frac{g_1 - g}{V}, \quad (2.13)$$

где g – масса мерного цилиндра, г;

g_1 – масса мерного цилиндра с МКЦ, г;

V - объем мерного цилиндра, занимаемый МКЦ, см³.

Белизну МКЦ [141] определяли с помощью лейкометра BGD 584. Метод основан на измерении в синей области спектра при эффективной длине волны 457 нм коэффициента диффузного отражения поверхности светонепроницаемой стопы образцов по отношению к коэффициенту отражения абсолютного рассеивателя, принимаемого за 100 %. Коэффициент диффузного отражения в синей области спектра, или белизна, – собственный коэффициент диффузного отражения, определяемый при эффективной длине волны 457 нм на приборе (ГОСТ 30116-94).

Белизну (K , %) вычисляли по формуле

$$K = \frac{W_{пл}}{n}, \quad (2.14)$$

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

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

2.4.2 Растворение микрокристаллической целлюлозы

Растворение навески воздушно сухой МКЦ в системе ДМАА/LiCl проводилось в реакционной колбе, снабженной обратным холодильником на магнитной мешалке при двухкратном нагревании до температуры 55 °С, при этом каждый этап нагревания составлял (2 ÷ 4) мин (в зависимости от степени помола) с последующим охлаждением до температуры 20 °С.

Раствор разливали в чашки Петри и выдерживали в течение 72 – 120 ч при комнатной температуре до окончания реакции. Образовавшиеся гели промывали дистиллированной водой до полного удаления растворителя.

Метод приготовления системы растворителя ДМАА/LiCl включает предварительное растворение соли LiCl в ДМАА при температуре 55 °С при перемешивании в течение 2 мин. Концентрация LiCl, равна 7 масс. %.

Растворимость МКЦ в ДМАА/LiCl составляла $(99,7 \pm 0,2)$ %. Гидрогели получали из растворов методом спонтанного гелирования.

Завершение цикла промывки контролировали по реакции промывных вод на присутствие ионов Cl⁻ с помощью раствора AgNO₃. Готовые гидрогели хранили под слоем дистиллированной воды в закрытых емкостях при атмосферных условиях.

Пористость гидрогеля - объем, занимаемый порами (P_t , %), рассчитывали по формуле [142]

$$P_t = 1 - \frac{W}{P \cdot L \cdot \rho} \cdot 100, \quad (2.15)$$

где W – вес сухого гидрогеля, определенный гравиметрически;

P – площадь поверхности гидрогеля, см²;

L – толщина гидрогеля, см;

ρ – плотность целлюлозы ($\rho = 1,561$ кг/м³).

Величины равновесного содержания воды в гелях (PCB) в набухшем состоянии и процент гелирования, который выражается как отношение массы набухшего геля или гидрогеля к массе высушенного геля, определяли гравиметрически. Навеску гелеобразного образца взвешивали и сушили лиофильно до постоянной массы [143].

Величины равновесного содержания воды (PBC, масс. %) рассчитывали по формуле

$$PCB = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (2.16)$$

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

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

Процент гелирования (G , %) рассчитывали по формуле

$$G = \frac{m_2}{m_3} \cdot 100, \quad (2.17)$$

где m_2 – масса набухшего геля или гидрогеля, г;

m_3 – масса высушенного лиофильно образца, г.

Величины набухания МКЦ и гидрогелей (S , масс. %) рассчитывали по формуле [144]

$$S = \frac{W_4 - W_5}{W_5} \cdot 100, \quad (2.18)$$

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

W_5 – вес высушенных после набухания образцов, г.

Для выявления влияния гидрогелей, синтезированных химическим путем, изготавливали суспензии (концентрация 5 %) и вводили их в волокнистую массу в качестве армирующей добавки в образцах отливок.

2.5 Получение композитов

2.5.1 Изготовление бумажных отливок

Изготовление лабораторных образцов бумажных проводили на листоотливном аппарате системы «PL6-C». Аппарат предназначен для формования отливок из волокнистых полуфабрикатов в соответствии со стандартом ГОСТ 14363.4–89.

Масса отливок соответствовала массе волокна в готовой бумаге с массой 75 г/м². Прессование отливок осуществлялось с помощью прессового валика

аппарата. Сушка велась при температуре (93 ± 5) °С в вакуум-сушилках листоотливного аппарата.

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

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

Разрывную длину определяли в соответствии с ГОСТ 13525.1-79. Образцы для испытаний (полоски) вырезали в продольном и поперечном направлениях (длина полоски – 180 мм, ширина – $(15 \pm 0,1)$ мм) и устанавливали в зажимы машины марки РМБ-30-2М, чтобы полоски были закреплены ровно, без перекосов и без натяжения.

Разрывную длину бумаги (L, м) рассчитывали по формуле

$$L = \frac{l}{g} \cdot G, \quad (2.19)$$

где l – длина полоски, м;

g – масса испытываемой полоски, г;

G – масса разрывного груза, г.

Определение величины показателя сопротивления бумаги раздиранию проводилось согласно ГОСТ 13525.3-97 на аппарате РБ. Для каждого листа пробы подготавливали по четыре образца размером 63×75 мм (вырезанных из одного листа пробы), до упора их закрепляли в зажимах, производили надрез длиной 20 мм и освобождали маятник.

Величину сопротивления раздиранию (E, гс) рассчитывали по формуле

$$E = \frac{a \cdot 16}{n} \quad (2.20)$$

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

n – количество образцов одновременно подвергнутых испытанию.

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

Перед началом проведения испытаний из каждого листа пробы вырезали по два образца размером 70×70 мм. Сущность метода заключается в определении давления, необходимого для разрушения зажатого по кольцу образца бумаги. За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов всех испытаний.

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

2.5.2 Изготовление вулканизированной резиновой смеси

Образцы МКЦ из биоповрежденной древесины добавляли в синтетический каучук бутадиен-стирольный (СКС-30АРК) на валковом смесителе ЛБ 320 160/160 Л в размере 10 – 30 мас. ч. Полученную резиновую смесь вулканизировали в течение 50 мин, в вулканизационных пресс-формах при температуре $(145 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, глубина ячейки $(2 \pm 0,2)$ мм.

Определение упругопрочностных свойств при растяжении проводилось по ГОСТ 270-75. Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва.

Образцы для испытания имели форму двусторонней лопатки. Толщину образцов измеряли толщиномером марки ТР 10-60 по ГОСТ 11358 с нормированным измерительным усилием. Толщину образцов лопаток измеряли в трех точках на узкой части.

Испытания проводились при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и скорости движения активного захвата (500 ± 50) мм/мин. Образец в форме лопатки закрепляли в захватах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с

направлением растяжения. В ходе непрерывного растяжения образца фиксировали силу, соответствующую заданным удлинениям. В момент разрыва образца фиксируют силу и расстояние между метками для образцов лопаток или расстояние между центрами роликов для образцов колец.

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

$$f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0}, \quad (2.21)$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, МН;

d – среднее значение толщины образца до испытания, м;

b_0 – ширина образца до испытания, м.

Относительное удлинение (ε_p , %) при разрыве образцов лопаток рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (2.22)$$

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

l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм.

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

$$f_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{d \cdot b_0}, \quad (2.23)$$

где P_ε – сила при заданном удлинении, МН;

d – среднее значение толщины образца до испытания, м;

b_0 – ширина образца до испытания, м.

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

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

Определение динамического модуля и модуля внутреннего трения при ударном растяжении проводилось в соответствии с ГОСТ 23326-78.

Метод заключается в определении динамического модуля и модуля внутреннего трения и основан на растяжении образца под действием удара маятника. Образцы имели форму прямоугольных полос шириной $(14 \pm 0,5)$ мм, толщиной $(2 \pm 0,3)$ мм и длиной (155 ± 10) мм. Толщину образца измеряли с точностью до $\pm 0,01$ мм в трёх не перекрывающих друг от друга местах рабочего участка. За результат принимали среднее арифметическое значение показателей всех испытанных образцов из одной пластины резиновой смеси.

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

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

$$E = \frac{W}{V \cdot \theta}, \quad (2.24)$$

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

θ – функция динамической деформации;

V – рабочий объем образца, см³.

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

$$K = \frac{\Delta W}{V \cdot \theta}, \quad (2.25)$$

где ΔW – потеря энергии, кгс·см.

$$\Delta W = W - W_1, \quad (2.26)$$

где W_1 – энергия отскока маятника, кгс·см.

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

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

Каждый образец для испытания взвешивали на весах ВЛР-200, погружали в дистиллированную воду, 23 %-й раствор NaCl, толуол, изооктан-толуол (3:2) на 48 ч. Избыток жидкости с поверхности образца удаляли путем промокания влаги фильтровальной бумаги и взвешивали.

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

$$\Delta m = \frac{m_{\text{наб}} - m_0}{m_0}, \quad (2.27)$$

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

m_0 – масса образца до испытания, г.

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

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

$$\Delta m_{\text{вт}} = \frac{m_2 - m_3}{m_3}, \quad (2.28)$$

где m_2 – масса образца после вторичного набухания, г;

m_3 – масса высушенного образца, г.

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение показателя трех испытанных образцов.

Определение сопротивления сжатию пробок из резиновой смеси проводили согласно ГОСТ 20014-83. Сущность метода заключается в определении силы, требуемой для сжатия образца на заданную величину деформации.

Образец помещали по центру сжимающей площадки. Проводили трехразовое предварительное сжатие на 70 %, а затем сжимали его на 40 %. После выдержки образца в течение (60 ± 6) с в сжатом состоянии записывали силу сжатия.

Сопротивление сжатию (σ , кПа) вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{P}{S_0} 10, \quad (2.29)$$

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

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

За результат испытания принимали среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов.

Определение упругопрочностных свойств пробок из резиновой смеси при сжатии проводили согласно ГОСТ ISO 7743-2013. Сущность метода заключается в том, что образец для испытания (с использованием смазки или приклеенный) сжимают между сжимающими пластинами с постоянной скоростью до достижения заданной деформации.

Образец помещали в центре машины для испытания на сжатие и сжимали со скоростью 10 мм/мин до достижения деформации, равной 25 %. Снимали деформацию с той же скоростью 10 мм/мин и повторяли цикл сжатия - снятия деформации еще три раза. Проводили четыре цикла сжатия. Регистрировали кривую зависимости силы от деформации.

Модуль сжатия (σ_c , МПа) вычисляли по формуле

$$\sigma_c = \frac{F}{A \cdot \varepsilon}, \quad (2.30)$$

где F – сила, приложенная к образцу для получения деформации при сжатии, Н;
 A – первоначальная площадь поперечного сечения образца для испытания, мм²;
 ε – деформация сжатия.

2.6 Определение структурно-морфологических свойств целлюлозы из биоповрежденной древесины

Средневзвешенную длину волокна определяли при помощи прибора СДВ-Т. Показатель средневзвешенной длины волокон представлял собой массу волокон, осевших на ножах специальной рамки, установленной на пути движения испытываемой бумажной массы. Погрешность измерения $\pm 0,01$ мм.

Определение фракционного состава проводили в соответствии с ГОСТ 13425-93 в аппарате ФДМ № 102. Волокнистую суспензию объемом (325 ± 25) см³ (из расчета содержания в ней 5 г абсолютно сухого волокна) помещали в аппарат ФДМ № 102 на 5 мин для фракционирования. Использовали сита с параметрами: сито № 1 – число ячеек в 1 см² - 81 (отверстие 0,610 мм), сито № 2 – число ячеек в 1 см² - 300 (0,250 мм), сито № 3 – число ячеек в 1 см² - 1020 (0,130 мм). По истечению 5 мин собирали все фракции с сит и высушивали в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С до постоянной массы.

За окончательный результат измерений длинного, среднего и мелкого волокна принималось среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 1 %.

Содержание длинного волокна (X_d , %) рассчитывали по формуле

$$X_d = \frac{M_d}{M_H} \cdot 100, \quad (2.31)$$

где M_d – масса абсолютно сухого волокна длинной фракции, г;

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

Содержание среднего волокна (X_c , %) рассчитывали по формуле

$$X_c = \frac{M_c}{M_H} \cdot 100, \quad (2.32)$$

где M_c – масса абсолютно сухого волокна средней фракции, г;

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

Содержание мелкого волокна (X_m , %) рассчитывали по формуле

$$X_m = \frac{M_m}{M_H} \cdot 100, \quad (2.33)$$

где M_m – масса абсолютно сухого волокна мелкой фракции, г;

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

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

Водоудерживающую способность определяли по методу, предложенному Джайме. Навеску целлюлозы подвергали набуханию в воде в течение 6 ч, а затем центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин. Пробу взвешивали и сушили в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С до постоянной массы, затем взвешивали высушенный образец.

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

$$W = \frac{B_B - B_C}{B_C} \cdot 100\%, \quad (2.34)$$

где V_B – масса влажного волокна после центрифугирования, г;

V_C – масса сухого волокна, г.

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

Внешнюю удельную поверхность волокон определяли абсорбционным методом, разработанным Е. Я. Винецкой [145].

Удельная внешняя поверхность (S , м²/г) определялся по формуле

$$S = \frac{\frac{x}{m} \cdot N \cdot S_0}{M} \cdot K, \quad (2.35)$$

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

M – молекулярный вес коллоидной частицы конго;

N – число Авогадро;

S_0 – площадь коллоидной частицы, м².

Равновесное количество адсорбированного раствора конго красного определялось с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2 по величине коэффициента пропускания. При пределах измерения коэффициентов пропускания от 100 % до 1 % точность составляет ± 1 %.

2.7 Предгидролизный размол волокнистых материалов

Волокнистую массу из биоповрежденной пихты, лиственницы и осины после варки, отбели и облагораживания размалывали на экспериментальной безножевой установке типа «струя-преграда» для снижения количества лигнина, неорганических веществ, повышения альфа-целлюлозы. Кроме того, модификация структуры целлюлозы при размолке включает частичную деструкцию длинных полимерных цепей, разрушение внешней поверхности оболочки волокон и

увеличение их активной поверхности. Это положительно сказывается на процесс получения МКЦ.

Для проведения размола использовали 1 кг сухой целлюлозы, которую предварительно замачивали на 24 ч в воде для получения массы 1 %-й концентрации. Суспензию 10 мин размешивали в гидроразбивателе, начальный градус помола, составлял 15 °ШР.

Размол волокнистой суспензии осуществляли от 15 °ШР до 85 °ШР при параметрах, выбранных, на основании ранее проведенных на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий исследований [146] рабочее давление 13 МПа, расстояние от насадки до преграды 0,2 м, угол конусности насадки 45°.

Степень помола волокнистой массы определяли по прибору СР-2 по шкале Шоппер-Риглера согласно ГОСТ 14363.4–89 при температуре воды 20 °С.

Показания затрачиваемой мощности на размол контролировали с использованием переносного измерительного комплекта К-540.

Для определения основных структурно-морфологических свойств волокнистой массы и физико-механических характеристик готовых отливок осуществлялся забор массы при 15 °ШР, 33 °ШР, 50 °ШР и 85 °ШР. По окончании проведения размола производился контрольный замер концентрации волокнистой суспензии.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Целью работы является получение МКЦ из биоповрежденной древесины с предварительным размолотом растительных волокнистых полуфабрикатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Использовать в качестве сырья биоповрежденную древесину (пихту, лиственницу и осину) с различной степенью биodeградации для получения МКЦ.

2. Разработать технологические параметры варки, обеспечивающие получение из биоповрежденной древесины целлюлозы с качественными показателями, приближенными к целлюлозе из делового сырья.

3. Внедрить в технологию получения МКЦ предгидролизный размол волокнистых полуфабрикатов на безножевой установке типа «струя-преграда» для разрушения внешней поверхности оболочки волокон и увеличения их реакционной способности при гидролизе.

4. Провести сравнительный анализ структурно-морфологических свойств полученной МКЦ с образцом коммерческой МКЦ из деловой древесины.

5. Получить устойчивые гидрогели из МКЦ и проанализировать их физико-химические характеристики.

6. Исследовать использование МКЦ при получении композиционных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками в резиновой промышленности.

3.1 Физико-химические свойства целлюлозы из биоповрежденной древесины

В работе проведены исследования получения целлюлозы из древесины хвойных пород – ели обыкновенной (*Picea abies*); пихты сибирской (*Abies sibirica*); лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), поврежденные уссурийским полиграфом; лиственной породы - осины (*Populus tremula*), поврежденной осиновым трутовиком (*Phellinus tremulae*). Отбор сырья проводился в апреле 2020 г. и

2022 г. на территории Енисейского района Красноярского края. Степень повреждения древесины в зависимости от срока повреждения составляла 5 – 25 %.

Целлюлозу из биоповрежденной древесины выделяли варочным раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na₂S). Процесс варки проходил в лабораторном автоклаве при максимальной температуре 165 °С в течение 2,5 ч. Жидкостный модуль составлял 4,5, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. После варки целлюлозу промывали и отсортировывали в лабораторной сече.

Компонентный состав небеленой волокнистой массы из биоповрежденной древесины с различным сроком повреждения представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Компонентный состав небеленой волокнистой массы

Образец	Срок повреждения, лет	Выход, %	Содержание лигнина, %	Зольность, %	Альфа-целлюлоза, %
Биоповрежденная пихта сибирская (<i>Abies sibirica</i>)	1	50,4	5,4	0,32	87,8
	3	47,1	4,9	0,31	86,2
	5	43,0	4,2	0,29	85,3
Биоповрежденная ель обыкновенная (<i>Picea abies</i>)	1	50,6	5,1	0,26	88,0
	3	47,4	4,4	0,23	86,5
	5	43,2	3,9	0,21	85,5
Биоповрежденная лиственница сибирская (<i>Larix sibirica</i>)	1	51,5	5,6	0,28	86,0
	3	48,1	5,0	0,25	84,6
	5	43,7	4,3	0,23	83,4
Биоповрежденная осина (<i>Populus tremula</i>)	1	48,6	3,1	0,34	86,8
	3	45,6	2,6	0,32	85,9
	5	40,6	2,2	0,31	85,0
Лиственница сибирская (<i>Abies sibirica</i>)	-	54,7	5,7	0,32	89,2
Осина (<i>Populus tremula</i>)	-	53	3,3	0,35	88,1

Из таблицы 3.1 видно, что с увеличением срока повреждения у образцов снижается выход целлюлозы на 7,4 – 8,0 %, содержание лигнина на 0,9 – 1,3 %, альфа-целлюлозы на 1,8 – 2,6 %. Для исследования в работе использовались образцы древесины со сроком повреждения 5 лет, поскольку после пяти лет повреждений выход целлюлозы составляет 40 – 43 %, дальнейшие исследования образцов древесины с более длительным сроком повреждения не проводились из-за нерентабельности использования древесины с таким низким процентом выхода целлюлозы.

Альфа-целлюлоза, зольность и содержание лигнина характеризуют химическую чистоту целлюлозы и служат основой для получения продукта высокого качества. Высокое содержание лигнина может усложнить процесс очистки и снизить качество МКЦ, так как лигнин затрудняет доступ химических реагентов к целлюлозным волокнам. Зольность – это показатель минеральной примеси в целлюлозе, и её снижение способствует повышению чистоты и качества конечного продукта (МКЦ). Для получения МКЦ необходимо, чтобы количественное содержание альфа-целлюлозы перед химической обработкой составляло не менее 92 %, зольность менее 0,1 %. Исходя из таблицы 3.1 данные показатели не соответствуют ТУ 9199-005-12043303–2003 «Целлюлоза микрокристаллическая порошковая».

С целью увеличения содержания альфа-целлюлозы, снижения лигнина и зольности, после варки, проводили отбелку и холодное облагораживание целлюлозы по методикам, приведенным во второй главе. Облагороженную и отбеленную целлюлозу подвергали гетерогенному гидролизу с использованием соляной кислоты. Свойства полученной МКЦ представлены в таблице 3.2.

Анализ данных таблицы 3.2, показал, что МКЦ, полученная по первому способу, не соответствует стандарту. Получение МКЦ при других условиях (по способу 2), не всегда позволяет добиться более высоких показателей чистоты и соответствия стандарту, но при этом приводит к увеличению затрат на производство и снижению экологичности процесса.

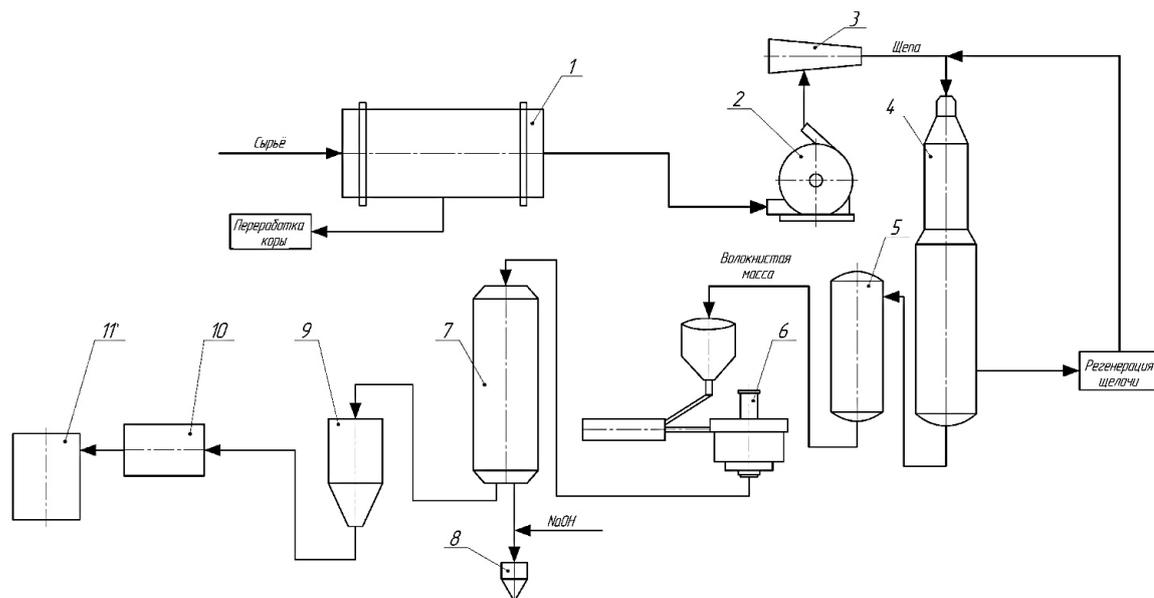
Таблица 3.2 – Свойства МКЦ из биоповрежденной целлюлозы

Технологические параметры химической обработки	Белизна, %	Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %
Биоповрежденная пихта				
Способ 1*	85,4	0,310	348	64,1
Способ 2*	84,0	0,327	112	77,5
Биоповрежденная ель*				
Способ 1*	85,6	0,303	330	64,2
Способ 2*	84,4	0,336	115	77,9
Биоповрежденная лиственница				
Способ 1*	83,4	0,295	367	63,6
Способ 2*	82,2	0,316	121	77,1
Биоповрежденная осина				
Способ 1*	90,3	0,302	275	63,5
Способ 2*	86,4	0,317	110	76,7
Коммерческий образец*				
-	Белый или почти белый	0,280 – 0,360	265	0,63 – 0,82
<p>Примечание: *Способ 1 – образцы МКЦ, полученные по следующим технологическим параметрам: концентрация кислоты 54,69 кг/м³, температура 80 °С, продолжительность гидролиза 60 мин.</p> <p>Способ 2 – образцы МКЦ, полученные по следующим технологическим параметрам: концентрация кислоты 91,15 кг/м³, температура 100 °С, продолжительность гидролиза 120 мин.</p> <p>Коммерческий образец – образец коммерческой МКЦ «Avicel», соответствующей стандарту FAO UN MCC 460 i.</p> <p>Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами.</p>				

Ожидается, что применение предгидролизного размолла волокнистой массы позволит уменьшить негативное воздействие кислот на окружающую среду и сократить расходы на химическую обработку целлюлозы. Так как при размолле разрушится внешняя поверхность оболочки волокон и увеличится активная поверхность волокон.

В соавторстве с Юртаевой Л.В., Алашкевичем Ю.Д. и другими авторами был разработан способ получения МКЦ с предгидролизным размолом волокнистой массы, результаты экспериментальных исследований апробированы на всероссийских и международных конференциях и научными публикациями [147-153].

В результате проведенного исследования предлагаемая принципиальная схема получения МКЦ из биоповрежденной древесины приведена на рисунке 3.1.



- 1 – корообдирочный барабан, 2 – рубительная машина, 3 – сортировочная установка, 4 – варочный котел, 5 – башня для отбеливания целлюлозы, 6 – безножевая размалывающая установка типа «струя-преграда», 7 – реактор для гидролиза целлюлозы, 8 – солеотделитель, 9 – распылительная сушилка, 10 – шаровая мельница, 11 – фракционатор

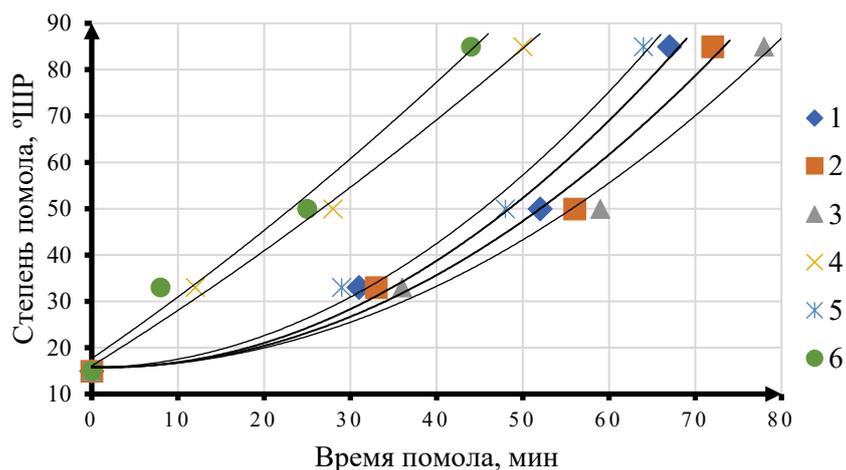
Рисунок 3.1 – Принципиальная технологическая схема получения МКЦ из биоповрежденной древесины

Воздушно-сухую древесину отправляют в корообдирочный барабан (1), где происходит удаление коры с балансов. Полученную кору отправляются на измельчитель, после чего ее или перерабатывают или сжигают. Окоренные балансы рубят в щепу в рубительной машине (2). После рубительной машины щепу отправляют на сортировочную установку (3) для удаления нестандартной по размеру щепы и опилок. Мелкую фракцию щепы сжигают вместе с опилками и корой. Крупная и толстая щепы измельчается на специальных аппаратах и

возвращается в общий поток на повторное сортирование. Далее щепу загружают в варочный котёл (4). Сульфатную варку проводят при максимальной температуре 165 °С, продолжительностью 150 мин, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. Полученную небеленую целлюлозу промывают и сортируют для отделения от целлюлозного волокна растворенных минеральных и органических веществ черного щелока для увеличения степени регенерации химикатов варки, сокращения расхода отбеливающих химикатов, отделения сучков и непровара, пучков неразделенных волокон, коры, луба, смолы и песка. Целлюлозная масса поступает в башню для отбеливания (5). Процесс многоступенчатый, без использования молекулярного хлора – ЕСФ. Отбеленную волокнистую суспензию подают в безножевую размалывающую установку типа «струя-преграда» (6). Под давлением струя суспензии ударяется о преграду, расщепляя волокна на фибриллы. Размолотая масса подается в реактор (7) для получения МКЦ. Гидролиз проводят соляной кислотой концентрацией 54,69 – 91,15 кг/м³ при температуре 80 – 100 °С, продолжительностью 60 – 120 мин. Отработанную кислоту нейтрализуют раствором едкого натра в солеотделителе (8). Влажную МКЦ подают в распылительную сушилку (9). Под действием горячего воздуха капли суспензии мгновенно высушиваются, образуя мелкодисперсный порошок. Для достижения особо тонких фракций высушенный продукт диспергируют в шаровой мельнице (10) и пропускают через фракционатор (11), в котором продукт разделяется по размеру частиц. Полученную МКЦ заданной дисперсности отправляют на упаковку.

Волокнистую массу из биоповрежденной пихты, лиственницы и осины после варки, отбели и облагораживания размалывали на экспериментальной безножевой установке типа «струя-преграда».

На рисунке 3.2 представлен график зависимости прироста степени помола волокнистой массы от продолжительности проведения размола. Величина коэффициента детерминации составила $0,98 \pm 0,01$, что указывает на достоверность полученных зависимостей.



1 – целлюлоза из биоповрежденной пихты, 2 – целлюлоза из биоповрежденной ели*, 3 – целлюлоза из биоповрежденной лиственницы, 4 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 5 – целлюлоза из лиственницы, 6 – целлюлоза из осины

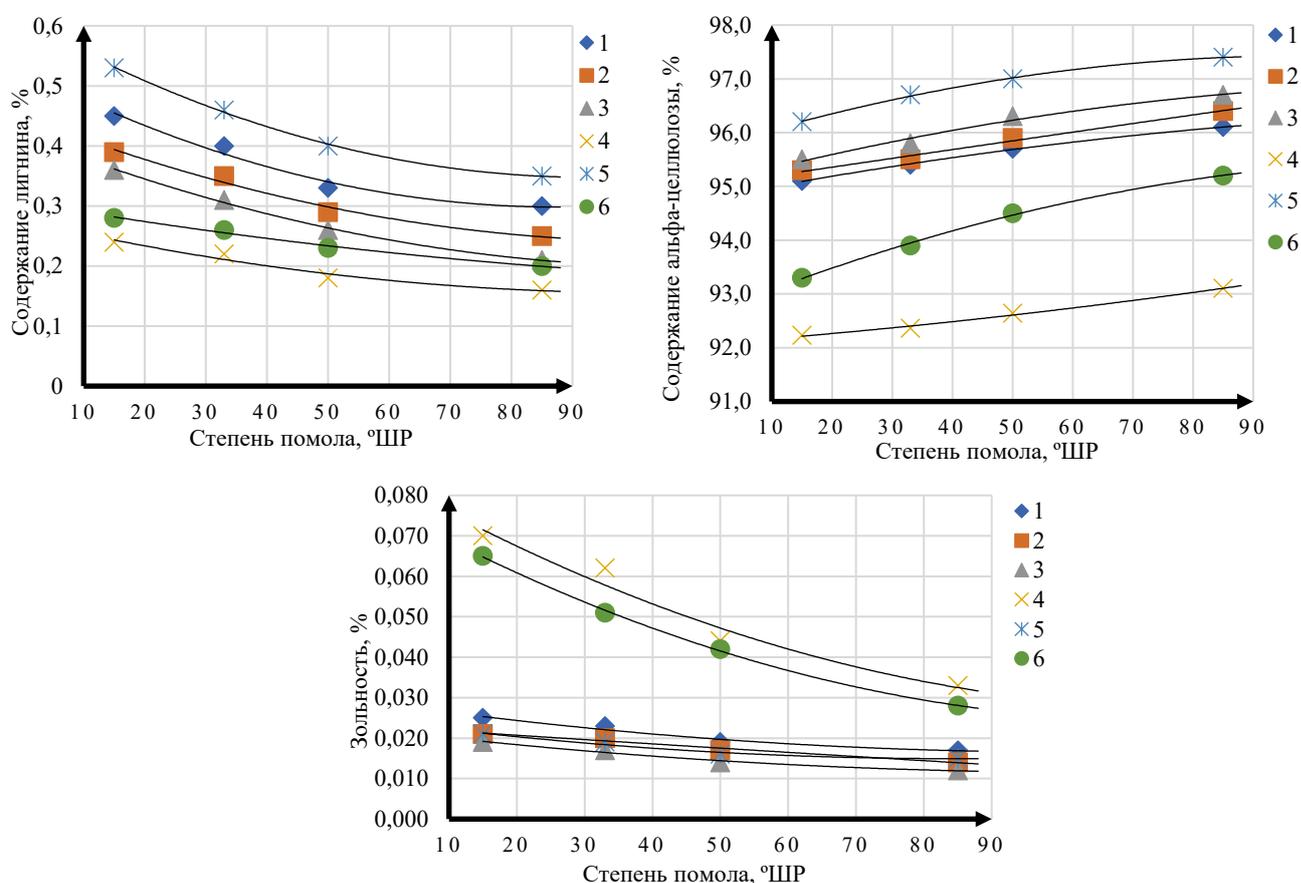
* Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л. В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

Рисунок 3.1 – Зависимость прироста степени помола волокнистой массы от времени размола

Я. В. Казаков, Х. М. Кхоа, Е. О. Окулова [154] утверждают, что время помола волокнистой массы оказывает значительное влияние на структурно-морфологические свойства целлюлозы. Из рисунка 3.1 видно, что вне зависимости от вида сырья с увеличением времени размола волокнистой массы увеличивается степень помола. Качественные и количественные характеристики протекания процесса размола волокнистой массы из хвойных и лиственных пород отличаются. Для лиственных пород (осины) характерна зависимость, близкая к линейной. В то же время для хвойных пород (пихты, ели, лиственницы) наблюдается явно выраженный нелинейный (квадратичный) характер. Волокнистая массы из лиственных пород размалывается быстрее, чем из хвойных в среднем на 42 %. Это связано с тем, что они имеют более однородную структуру, меньшую длину и ширину волокон, а также содержат меньше лигнина, который затрудняет размол и фибриллирование волокон. Волокна хвойных пород более жесткие и требуют больше усилий для их измельчения и фибриллирования. Наибольшее время размола до 85 °ШР составило у волокнистой массы из биоповрежденной

лиственницы – 78 мин, так как ее волокна имеют наибольшую длину и большое количество лигнина. Близкие значения времени размола наблюдаются у образцов из биоповрежденной пихты и ели. Разница между временем размола деловой и биоповрежденной древесины составляет $(6 \pm 2) \%$.

Для наглядного представления изменения компонентного состава целлюлозы в процессе размола на рисунке 3.3 представлены графики зависимости изменения компонентного состава волокнистой массы от степени помола. Величина коэффициента детерминации составила $0,97 \pm 0,01$, что указывает на достоверность полученных зависимостей.



1 – целлюлоза из биоповрежденной пихты, 2 – целлюлоза из биоповрежденной ели*,
 3 – целлюлоза из биоповрежденной лиственницы, 4 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 5 – целлюлоза из лиственницы, 6 – целлюлоза из осины

* Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

Рисунок 3.3 – Зависимость компонентного состава волокнистой массы от степени помола

Анализ рисунка 3.3, показал, что с ростом степени помола волокнистой массы:

– увеличивается содержание альфа-целлюлозы: у хвойных пород на $(1,2 \pm 0,2)$ %, у лиственных пород на $(1,5 \pm 0,5)$ %;

– уменьшается содержание лигнина: у хвойных пород на (30 ± 3) %, у лиственных пород на (28 ± 2) %;

– уменьшается зольность: у хвойных пород на (31 ± 2) %, у лиственных пород на (53 ± 2) %.

Из графиков видно, что лиственные породы древесины содержат меньше лигнина и альфа-целлюлозы, а также имеют более высокую зольность по сравнению с хвойными породами. Это связано с различиями в структуре и строении клеток.

Таким образом, в процессе размола за счет образования микротрещин внутри клеточной стенки и расщепления волокон вдоль ее на фибриллы происходит частичное удаление лигнина, а также вымывание гемицеллюлозы и остатков неорганических веществ.

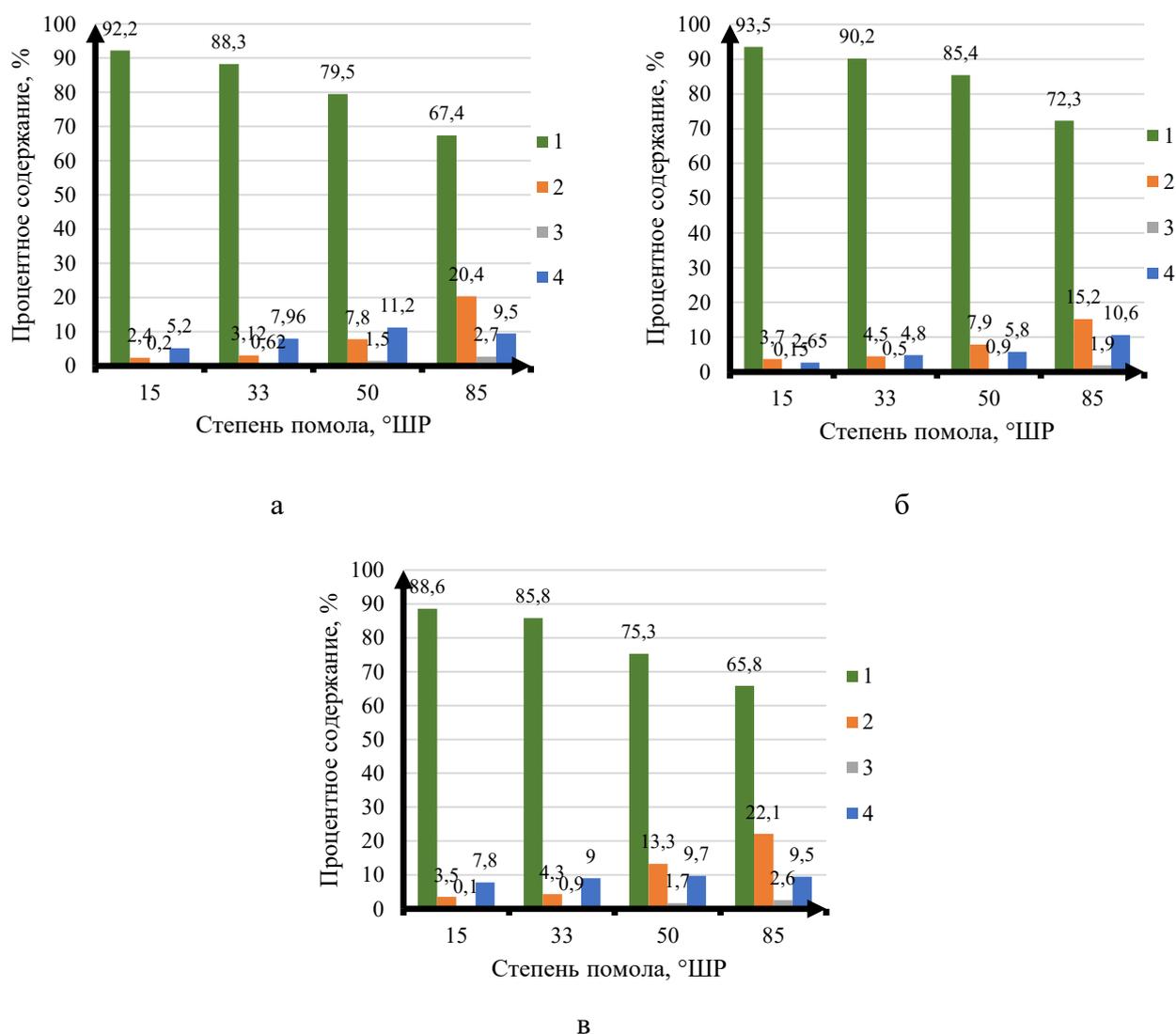
3.2 Структурно-морфологические свойства волокнистой массы

3.2.1 Фракционный состав

Для оценки влияния исходных свойств целлюлозы на процесс получения МКЦ в работе проанализированы структурно-морфологические свойства волокнистой массы (фракционный состав, длина волокна, водоудерживающая способность, внешняя удельная поверхность).

Фракционный состав волокнистой массы представляет собой распределение волокон по их размерам. Для определения фракционного состава использовали три сита со следующими параметрами: сито № 1 – число ячеек в 1 см^2 - 81 (отверстие 0,610 мм), сито № 2 – число ячеек в 1 см^2 - 300 (0,250 мм), сито № 3 – число ячеек в 1 см^2 - 1020 (0,130 мм).

Качественные характеристики изменения фракционного состава от степени помола волокнистой массы носят примерно одинаковый характер не зависимо от вида сырья, поэтому далее рассмотрен случай изменения фракционного состава для волокнистой массы, полученной из биоповрежденной ели, биоповрежденной лиственницы и биоповрежденной осины (рисунок 3.4).



а – целлюлоза из биоповрежденной пихты, б – целлюлоза из биоповрежденной лиственницы, в – целлюлоза из биоповрежденной осины,
 1 – крупная фракция (отверстие сита 0,610 мм), 2 – средняя фракция (отверстие сита 0,250 мм), 3 – мелкая фракция (отверстие сита 0,130 мм), 4 – потери волокна
 Рисунок 3.4 – Гистограмма распределения фракционного состава волокнистой массы в зависимости от степени ее помола

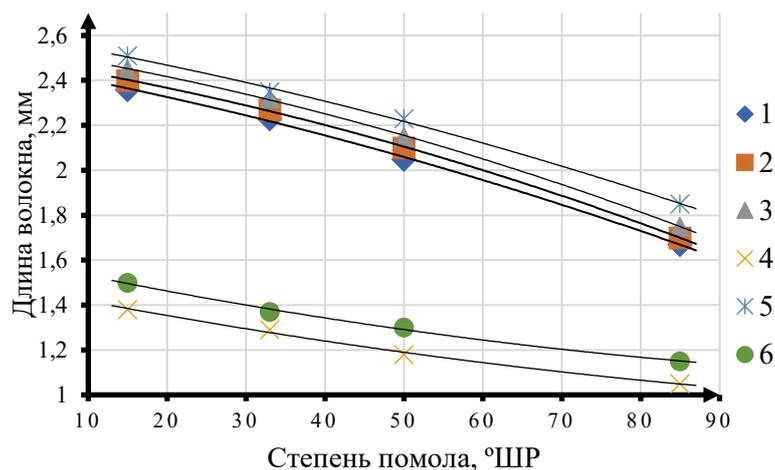
Авторы [155] утверждают, что при увеличении степени помола волокнистой массы увеличивается доля коротких волокон и уменьшается процентное содержание длинных волокон, поскольку при размоле происходит рубка волокон. Из рисунка 3.4 видно, что вне зависимости от вида сырья по мере увеличения степени помола волокнистой массы содержание длинных волокон уменьшается незначительно: для целлюлозы из ели на 24,3 %, для целлюлозы из осины на 23 %. Это объясняется характером размола на безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда».

В. Г. Васютин, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич установили [156, 157], что волокнистые полуфабрикаты, обработанные способами, исключаями ножевое воздействие на волокна, подвергаются преимущественному расщеплению (фибрилляции) вдоль их оси. Это способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп на их поверхности, что в свою очередь ускоряет процесс гидролиза и повышает реакционную способность целлюлозы.

3.2.2 Длина волокна

Д. Ю. Арсеньева, Я. В. Казаков, Е. О. Окулова, А. Ю. Лагунов [158] утверждают, что основными параметрами волокнистой массы, влияющими на процесс гидролиза при получении МКЦ являются зольность, содержание лигнина и длина волокна. Разработанные (фибриллированные) волокна легче поддаются гидролизу, что позволяет получить более однородные микрокристаллы с низкой степенью полимеризации и высокой степенью кристалличности. Это, в свою очередь, улучшает чистоту и качество конечного продукта, делая его более подходящим для использования в различных сферах производства.

На рисунке 3.5 приведен график зависимости длины волокна от степени помола волокнистой массы из различного вида сырья. Величина коэффициента детерминации составила $0,98 \pm 0,01$, что указывает на достоверность полученных зависимостей



1 – целлюлоза из биоповрежденной пихты, 2 – целлюлоза из биоповрежденной ели*,
 3 – целлюлоза из биоповрежденной лиственницы, 4 – целлюлоза из биоповрежденной
 осины, 5 – целлюлоза из лиственницы, 6 – целлюлоза из осины

*Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и
 использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

Рисунок 3.5 – Зависимость длины волокна от степени помола волокнистой массы

Из рисунка 3.5 видно, что:

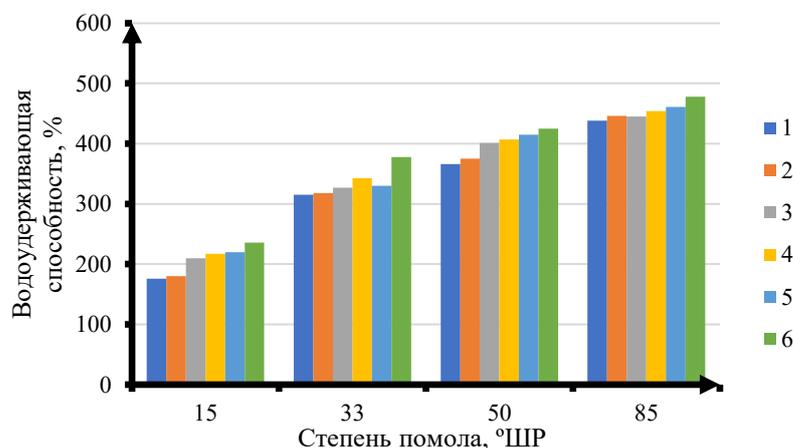
- качественные показатели всех образцов схожи и имеют близкий к линейному характер;
- с увеличением степени помола с 15 °ШР до 85 °ШР длина волокна уменьшается в среднем на 30 %;
- длины волокон из деловой древесины выше, чем длина волокон из биоповрежденной древесины на (12 ± 2) % при одинаковых степенях помола по Шоппер-Риглеру;
- длины волокна образцов из лиственных пород древесины ниже, чем из хвойных на (17 ± 2) %.

Незначительное изменение исходной длины волокна обусловлено тем, что при размоле на установке типа «струя-преграда» отсутствует воздействие ножей на волокно, а обработка волокнистой массы происходит за счет удара струи суспензии о преграду [159]. Это приводит к расщеплению пучков волокон и увеличению количества обломанных волокон. В результате повышается содержание мелких

фракций, что приводит к увеличению водоудерживающей способности волокнистой массы.

3.2.3 Водоудерживающая способность

На рисунке 3.6 приведен график зависимости водоудерживающей способности от степени помола волокнистой массы из различного вида сырья.



1 – целлюлоза из биоповрежденной пихты, 2 – целлюлоза из биоповрежденной ели*, 3 – целлюлоза из биоповрежденной лиственницы, 4 – целлюлоза из биоповрежденной осины, 5 – целлюлоза из лиственницы, 6 – целлюлоза из осины

*Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

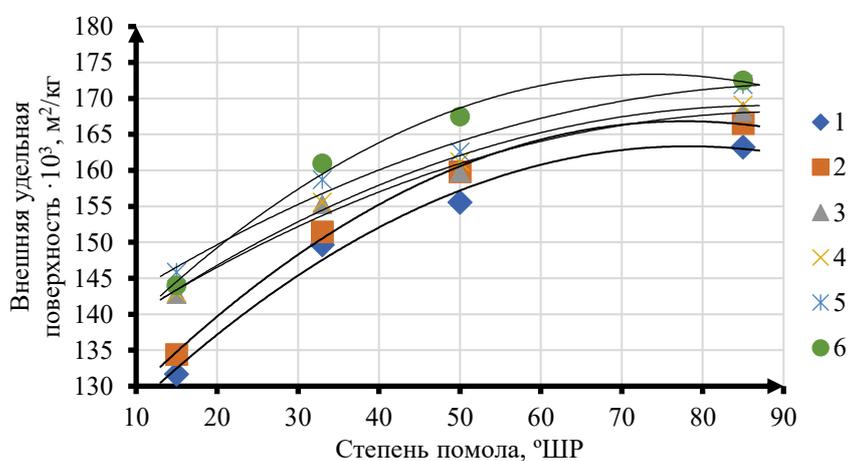
Рисунок 3.6 – Зависимость водоудерживающей способности от степени помола волокнистой массы

Считается, что с увеличением показателя водоудерживающей способности волокнистой массы увеличивается степень набухания и гидратации волокон, что, в свою очередь, повышает способность волокон к образованию свободных гидроксильных групп [160], это в свою очередь положительно сказывается при химической обработке волокнистой массы. Из рисунка 3.6 видно, что с увеличением степени помола волокнистой массы водоудерживающая способность возрастает. При чем при увеличении степени помола с 15 °ШР до 85 °ШР водоудерживающая способность увеличивается в среднем в 2,5 раза не зависимо от вида сырья.

Мы считаем, что на основании водоудерживающей способности невозможно установить взаимосвязь между свойствами целлюлозы и её реакционной способностью с кислотой при гидролизе, поскольку необходимо также учитывать фибрилляцию волокон [161]. Степень разработанности (фибрилляции) волокон можно судить по показателю внешней удельной поверхности, который оказывает прямое воздействие на взаимодействие целлюлозы с кислотой, что несомненно должно отразиться на скорости протекания гетерогенного гидролиза при получении МКЦ. Далее рассмотрим изменение показателя внешней удельной поверхности в процессе размола массы.

3.2.4 Внешняя удельная поверхность

Исследователи И. И. Осовская и А. В. Антонова [162] утверждает, что при увеличении удельной поверхности волокна возрастает площадь контакта с реагентами, участвующими в гидролизе. Это способствует более быстрому и эффективному протеканию реакции. На рисунке 3.7 приведен график зависимости внешней удельной поверхности от степени помола волокнистой массы из различного вида сырья.



- 1 – целлюлоза из биоповрежденной пихты, 2 – целлюлоза из биоповрежденной ели*,
 3 – целлюлоза из биоповрежденной лиственницы, 4 – целлюлоза из биоповрежденной
 осины, 5 – целлюлоза из лиственницы, 6 – целлюлоза из осины

*Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

Рисунок 3.7 – Зависимость внешней удельной поверхности от степени помола
 волокнистой массы

Анализ рисунка 3.7 показал, что:

– с увеличением степени помола волокнистой массы внешняя удельная поверхность увеличивается на $(25 \pm 2) \%$;

– показатели внешней удельной поверхности целлюлозы, полученной из деловой древесины, в среднем выше на 3 – 6 % показателей целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины, что находится на уровне погрешности эксперимента;

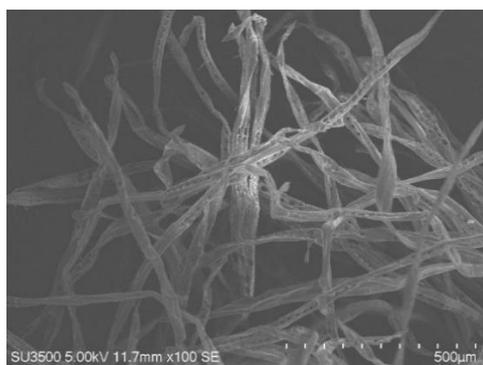
– наиболее близкие количественные значения внешней удельной поверхности к показателям деловой древесины отмечаются у целлюлозы, полученной из биоповрежденной лиственницы и осины, при этом отклонение составляет всего 3 %;

– внешняя удельная поверхность целлюлозы из хвойных пород древесины ниже, чем из лиственных на $(5 \pm 2) \%$.

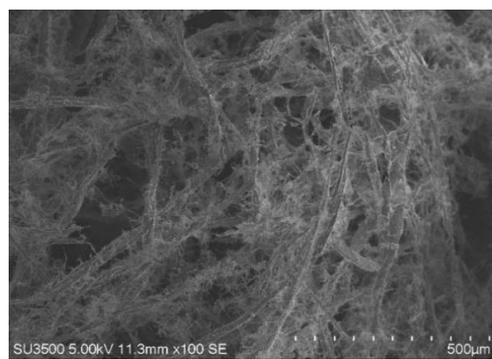
Для наглядного представления эффективности разработки волокон при размоле волокнистой массы на безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда» были сделаны снимки электронной микроскопии с помощью микроскопа SEM Hitachi SU 3500 (рисунок 3.8).

Из рисунка 3.8 видно, что после размола на безножевой установке типа «струя-преграда» целлюлозные волокна имеют длинные «распушенные» фибриллы и практически не укорачиваются, что согласуется с данными других авторов [163-165].

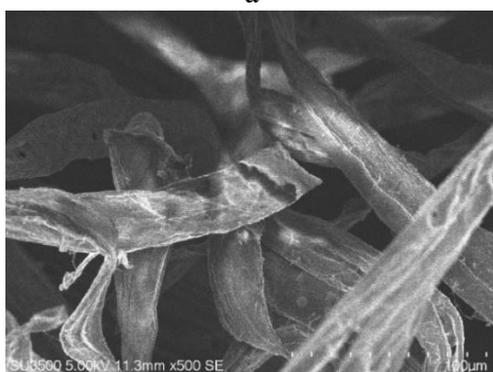
Одновременно с этим при размолу возникают микротрещины, в которые проникает вода, в дальнейшем вступающая во взаимодействие со свободными гидроксильными группами целлюлозного комплекса. Расклинивающее действие воды приводит к более глубокому расщеплению волокон при размолу, увеличивая их гибкость и пластичность. Образование зон смещения в волокнах осуществляется вдоль клеточной стенки и расщепляет ее на отдельные фрагменты – фибриллы (рисунок 3.8 б, г, е).



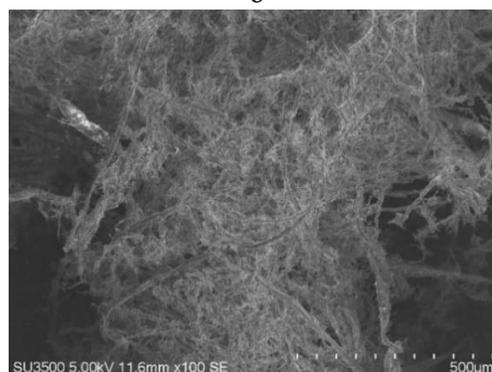
а



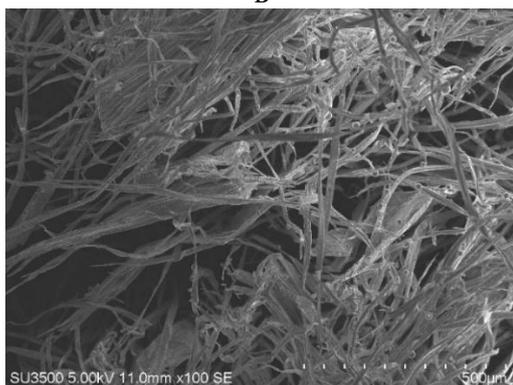
б



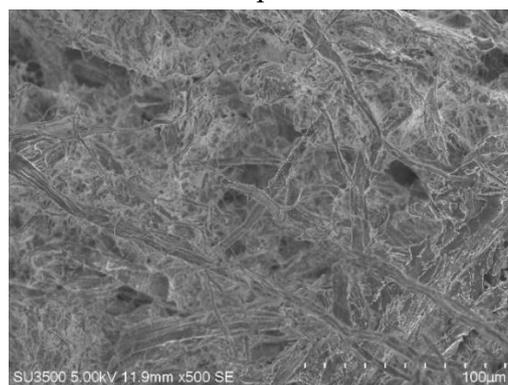
в



г



д



е

а – целлюлоза из биоповрежденной ели (15 °С), б – целлюлоза из биоповрежденной ели (85 °С), в – целлюлоза из биоповрежденной сосны (15 °С), г – целлюлоза из биоповрежденной сосны (85 °С), д – целлюлоза из биоповрежденной березы (15 °С), е – целлюлоза из биоповрежденной березы (85 °С)

Рисунок 3.8 – Снимки электронной микроскопии волокон

Как утверждают В. В. Гораздова, Е. В. Дернова, Д. А. Дулькин, И. В. Лебедев и другие авторы [166, 167] целлюлозные волокна из березы более фибриллированные по сравнению с хвойными породами, так как в березе содержится наибольшее количество гемицеллюлоз, что способствует лучшему

набуханию и гидратации волокон в процессе размола волокнистой массы. Это подтверждается данными по внешней удельной поверхности (рисунок 3.7).

Х. Карлсон, Дж. Кларк, Я. В. Казаковцев, В. И. Комаров и С. С. Пузырев [109, 111, 168, 169] установили, что в процессе размола происходит внешняя и внутренняя фибрилляция волокна. Внешняя фибрилляция заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп на их поверхности. Вместе с тем внешняя фибрилляция ослабляет прочность самого волокна. Внутренняя фибрилляция приводит к необратимым перегруппировкам структурных элементов внутри набухшей вторичной стенки волокна, не уменьшая его прочности. Процессы внешнего и внутреннего фибриллирования трудно разделить, так как они тесно взаимосвязаны. Они имеют важное значение при получении МКЦ. Увеличение наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп, обусловленное внешней фибрилляцией, способствует повышению реакционной способности целлюлозы, что благоприятно сказывается на её дальнейшей обработке и модификации. В то же время внутренняя фибрилляция, сохраняя прочность волокна, обеспечивает стабильность его структуры, что важно для получения МКЦ с заданными физико-химическими свойствами (высокой степенью кристалличности и однородностью частиц).

Далее рассмотрим возможность получения МКЦ с предгидролизным размолом из целлюлозы биоповрежденных пихты, лиственницы и осины.

3.3 Получение микрокристаллической целлюлозы

После размола волокнистую массу подвергали гидролизу с целью получения МКЦ. МКЦ – это органическое вещество растительного происхождения, представляющее собой порошок белого цвета. Она является продуктом деструкции целлюлозы под действием химических реактивов, чаще всего соляной кислоты. В результате обработки получается материал с высоким содержанием кристаллографически упорядоченных молекул. Как утверждают исследователи

[46, 170-172], в зависимости от исходного целлюлозного материала и условий ее получения средние размеры частиц МКЦ находятся в пределах от 1 мкм до 400 мкм, степень полимеризации в диапазоне до 350.

Для получения МКЦ волокна белой облагороженной целлюлозы из биоповрежденной древесины различных пород (пихты, лиственницы, осины) подвергали гидролизу с использованием соляной кислоты HCl .

Для построения математической модели процесса гидролитической деструкции целлюлозы, проверки её адекватности и для оценки влияния на процесс каждого учитываемого технологического фактора изучено влияние концентрации кислоты, температуры, продолжительности гидролиза и степени помола волокнистой суспензии на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ. Технологические параметры были выбраны с учетом выполнения требований ГОСТ 32770-2014 «Добавки пищевые. Эмульгаторы пищевых продуктов. Термины и определения», достигая при этом следующие выходные показатели: выход продукта $\geq 92,0 \%$, степень полимеризации ≤ 350 , белизна $\geq 80,0 \%$.

Для установления количественных зависимостей между параметрами процесса получения МКЦ и ее конечными характеристиками (степенью полимеризации и степенью кристалличности) были построены уравнения регрессии (3.1 – 3.6).

Уравнения регрессии для определения степени полимеризации (Y_1):

– для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной пихты:

$$Y_1 = 916,54 - 4,23 \cdot X_1 - 2,23 \cdot X_2 - 3,28 \cdot X_3 - 9,25 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_4^2, \quad (3.1)$$

– для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной лиственницы:

$$Y_1 = 952,27 - 4,35 \cdot X_1 - 2,29 \cdot X_2 - 3,36 \cdot X_3 - 9,46 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_4^2, \quad (3.2)$$

– для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины:

$$Y_1 = 650,09 - 2,36 \cdot X_1 - 1,56 \cdot X_2 - 2,63 \cdot X_3 - 3,23 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,02 \cdot X_4^2, \quad (3.3)$$

Уравнения регрессии для определения степени кристалличности (Y_2):

– для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной пихты:

$$Y_2 = 33,22 + 0,24 \cdot X_1 + 0,11 \cdot X_2 + 0,19 \cdot X_3 + 0,47 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_4^2, \quad (3.4)$$

– для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной лиственницы:

$$Y_2 = 32,28 + 0,24 \cdot X_1 + 0,11 \cdot X_2 + 0,19 \cdot X_3 + 0,48 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_4^2, \quad (3.5)$$

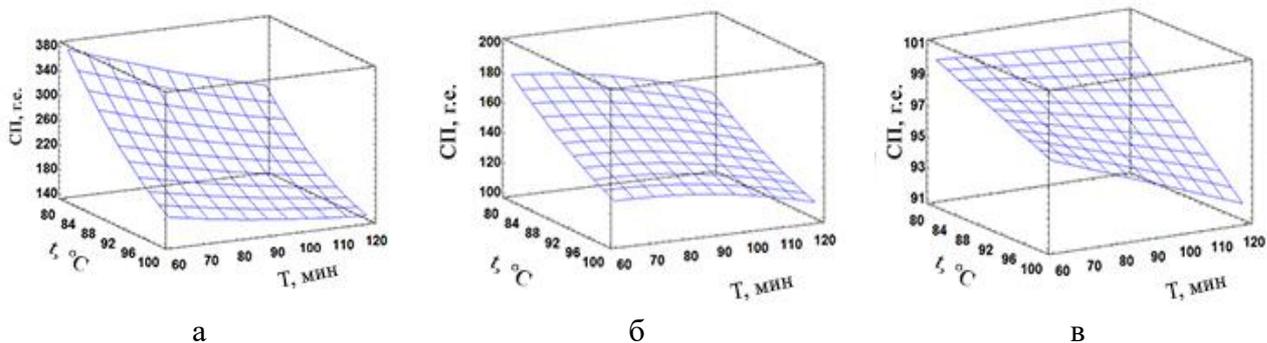
– для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной осины:

$$Y_2 = 33,68 + 0,18 \cdot X_1 + 0,12 \cdot X_2 + 0,21 \cdot X_3 + 0,26 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,002 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,002 \cdot X_4^2. \quad (3.6)$$

Полученные уравнения с достаточной степенью точности аппроксимирует искомые зависимости. Величина коэффициента детерминации для уравнений в среднем составила $0,97 \pm 0,02$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность коэффициентов полученных уравнений.

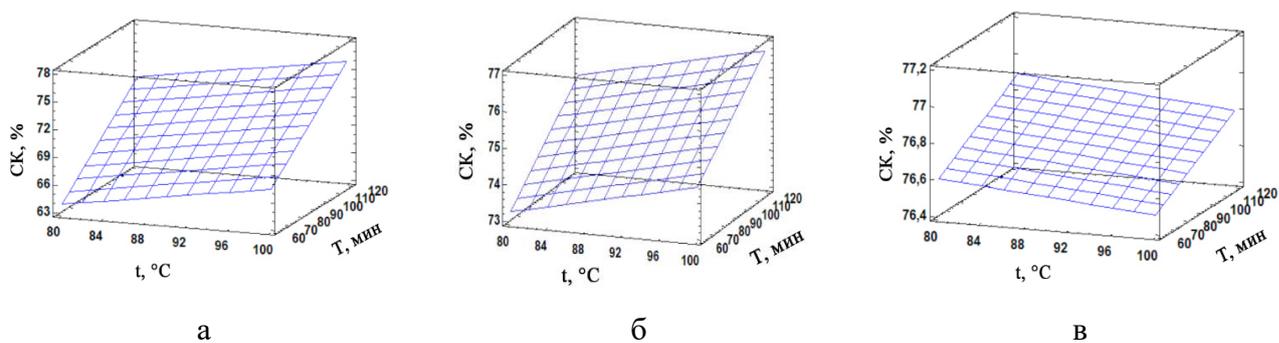
Оценку влияния исследуемых факторов (режима гидролиза) на степень полимеризации (СП) и степень кристалличности (СК) МКЦ проводили по графической интерпретации уравнений регрессии. Качественные характеристики изменения СП и СК от степени помола волокнистой массы носят примерно одинаковый характер вне зависимости от вида сырья, поэтому далее рассмотрен

случай изменения этих показателей МКЦ, полученной из биоповрежденной ели и из биоповрежденной осины (рисунки 3.9 – 3.12).



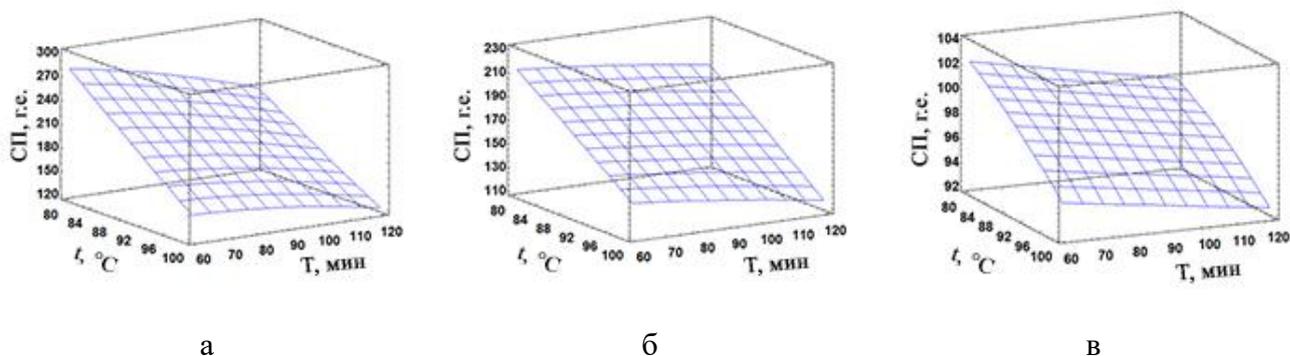
a – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

Рисунок 3.9 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



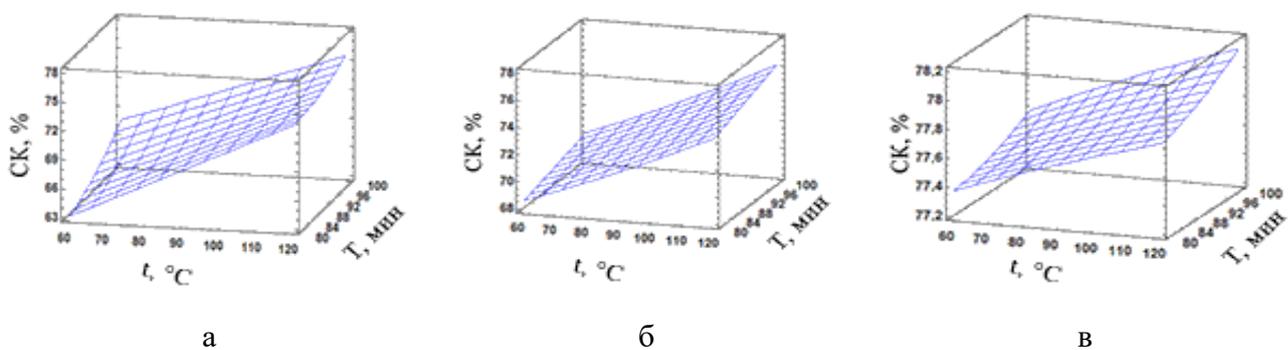
a – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

Рисунок 3.10 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



a – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

Рисунок 3.11 – Зависимость СП МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

Рисунок 3.12 – Зависимость СК МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)

В результате анализа рисунков 3.9 – 3.12, выявлено, что:

- качественные показатели всех образцов схожи и носят нелинейный характер. Поверхность отклика характеризуется значительным спадом СП и подъемом СК при повышении температуры и продолжительности гидролиза;

- с увеличением степени помола волокнистой массы степень полимеризации уменьшается – у МКЦ из биоповрежденной лиственницы в 4 раза, у МКЦ из биоповрежденной осины в 3 раза, а степень кристалличности увеличивается – на 17 % как у образцов из биоповрежденной лиственницы, так и у образцов из биоповрежденной осины. Такие изменения объясняются особенностями безножевого размола на установке типа «струя-преграда», так как в процессе обработки происходит удар струи волокнистой суспензии о металлическую преграду, в результате разрушается структура волокон и увеличивается их активная поверхность, что способствует более эффективному взаимодействию с химическими реагентами в процессе получения МКЦ;

- степень кристалличности МКЦ из биоповрежденной лиственницы выше, чем у МКЦ из биоповрежденной осины на $(2 \pm 0,5) \%$, это обусловлено различиями в химическом составе и структуре волокон этих пород древесины;

- полученные результаты подтверждают эффективность предгидролизного размола волокнистой массы для улучшения характеристик МКЦ, что позволяет снизить технологические затраты и повысить качество конечного продукта.

В приложении Б на рисунках Б1 – Б16 представлены поверхности отклика степени полимеризации и степени кристалличности от температуры, продолжительности гидролиза, концентрации кислоты и степени помола для МКЦ из биоповрежденных пихты, лиственницы и осины. Величина коэффициента детерминации составила $0,97 \pm 0,02$, что указывает на достоверность полученных зависимостей.

Для установления оптимальных режимов гидролиза волокнистых полуфабрикатов был использован метод обобщенного параметра оптимизации выходных параметров.

С помощью регрессионного анализа на основе функции обобщенного параметра оптимизации (W) от выходных факторов процесса гидролиза получается уравнение регрессии. Уравнение имеет следующий вид:

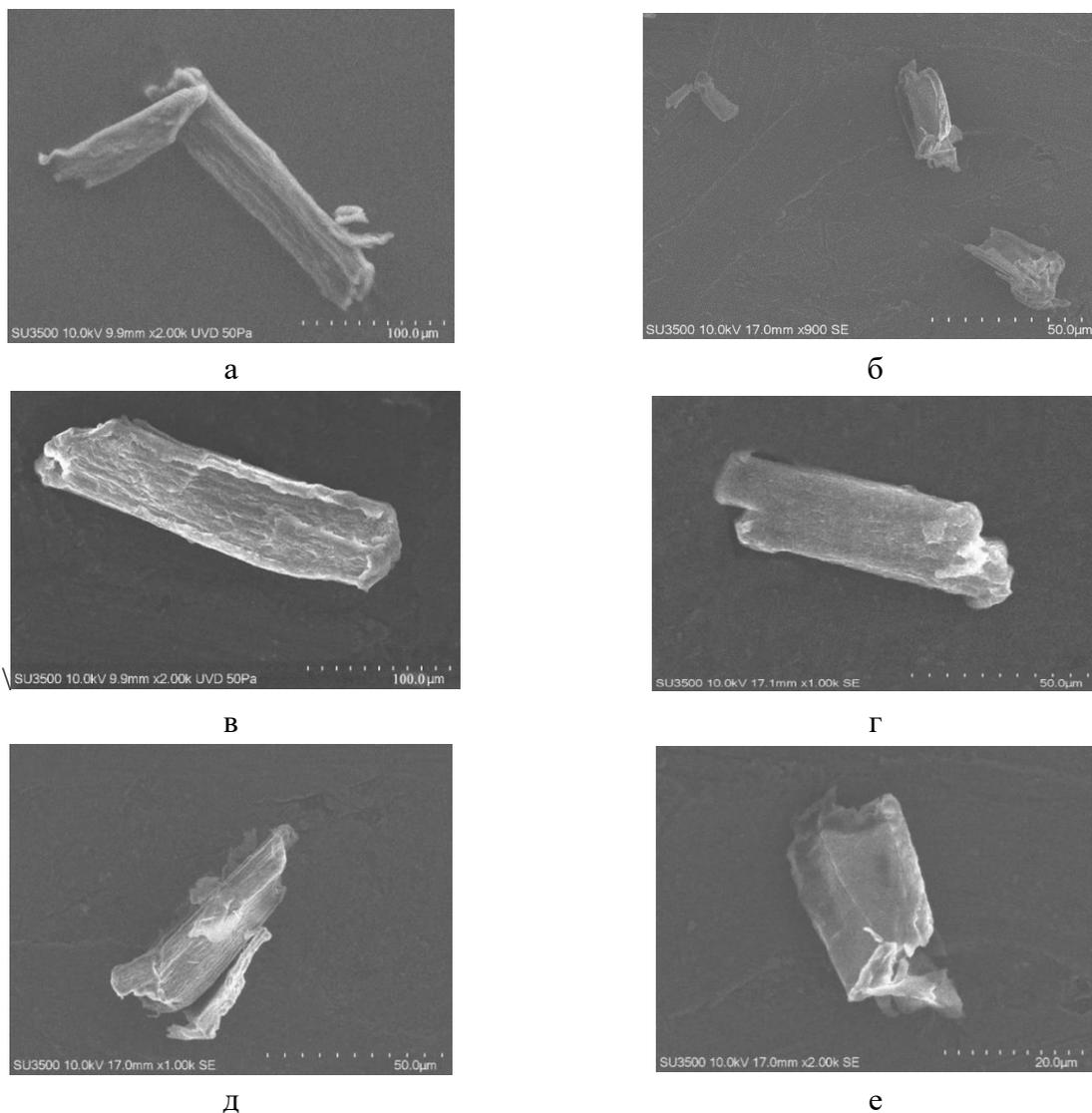
$$W = - 2,54 + 0,02 \cdot X_1 + 0,01 \cdot X_2 + 0,02 \cdot X_3 + 0,03 \cdot X_4 + 2,42 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 9,13 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_2 - 5,65 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,27 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_4 + 6,97 \cdot 10^{-5} \cdot X_2^2 - 4,33 \cdot 10^{-5} \cdot X_2 \cdot X_3 - 8,31 \cdot 10^{-5} \cdot X_2 \cdot X_4 - 2,06 \cdot 10^{-5} \cdot X_3^2 - 9,87 \cdot 10^{-5} \cdot X_3 \cdot X_4 - 3,08 \cdot 10^{-5} \cdot X_4^2. \quad (3.7)$$

Найденные по уравнению регрессии оптимальные параметры процесса гидролиза подтверждаются представленными поверхностями откликов. В приложении Г на рисунках Г1 – Г3 представлен обобщенный параметр оптимизации для всех наблюдаемых выходных параметров.

Значения обобщенного параметра оптимизации соответствуют следующим технологическим режимам процесса гидролиза: концентрация соляной кислоты - $54,69 \text{ кг/м}^3$; температура - $80 \text{ }^\circ\text{C}$; продолжительность гидролиза - 60 мин; степень помола волокнистой массы - $50 \text{ }^\circ\text{ШР}$.

Данные режимы обеспечивают оптимальное соотношение между интенсивностью процесса и сохранением структурной целостности целлюлозы, позволяя достичь требуемых показателей степени полимеризации, степени кристалличности, насыпной плотности и белизны, при этом минимизируя расход реагентов, энергозатраты и длительность процесса гидролиза.

На рисунке 3.13 представлены снимки электронной микроскопии МКЦ из биоповрежденной древесины, сделанные помощью микроскопа SEM Hitachi SU 3500.

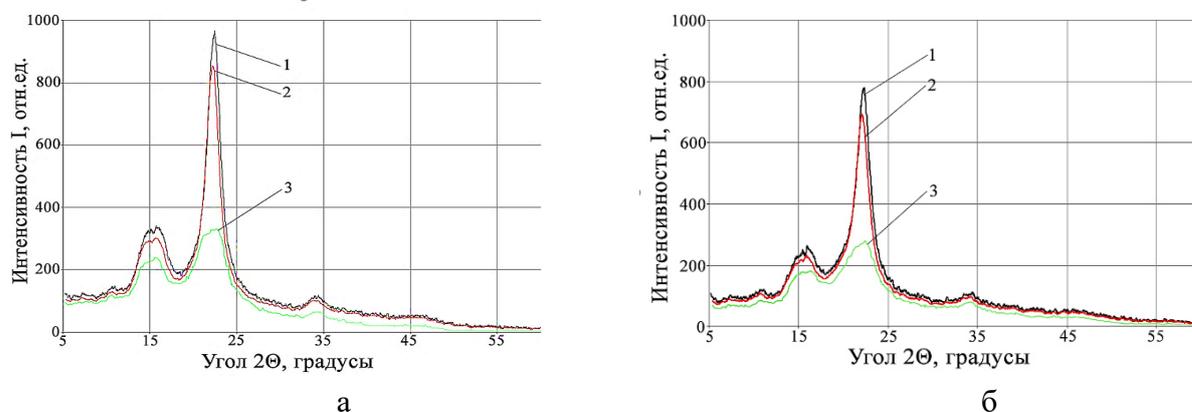


а – пихта (15 °ШР), б – пихта (85 °ШР), в – лиственница (15 °ШР),
г – лиственница (85 °ШР), д – осина (15 °ШР), е – осина (85 °ШР)

Рисунок 3.13 – Снимки электронной микроскопии МКЦ из биоповрежденной древесины

Из рисунка 3.13 видно, что с увеличением степени помола, размеры частиц МКЦ уменьшаются. Это связано с изменением структуры волокна, в частности, с уменьшением аморфной части волокна после предгидролизного размола, что, в свою очередь, приводит к повышению реакционной способности.

Для исследования структурных изменений хвойной и лиственной целлюлозы до и после кислотного гидролиза проводился рентгенофазовый анализ. На рисунке 3.14 приведены дифрактограммы для образцов из лиственницы и осины.



а – лиственница, б – осина

1 – МКЦ из деловой древесины, 2 – МКЦ из биоповрежденной древесины,
3 – исходная целлюлоза

Рисунок 3.14 – Дифрактограммы

Согласно результатам анализа, дифрактограммы образцов из хвойной и лиственной целлюлозы идентичны и соответствуют дифрактограммам для аморфно-кристаллических веществ. На типичную структуру целлюлозы указывают два сильных пика, наблюдаемых при 2θ : $16,5^\circ$ и $22,6^\circ$. Исходная целлюлоза имеет тупые пики кристаллов и низкую интенсивность, степень кристалличности составляет 65,2 %. После гидролиза степень кристалличности целлюлозы увеличилась для лиственницы до 77,9 %, для осины до 76,8 %. Это доказывает, что после кислотного гидролиза аморфные участки в целлюлозе растворились, остались преимущественно кристаллические участки, поэтому полученная МКЦ имеет более высокую степень кристалличности.

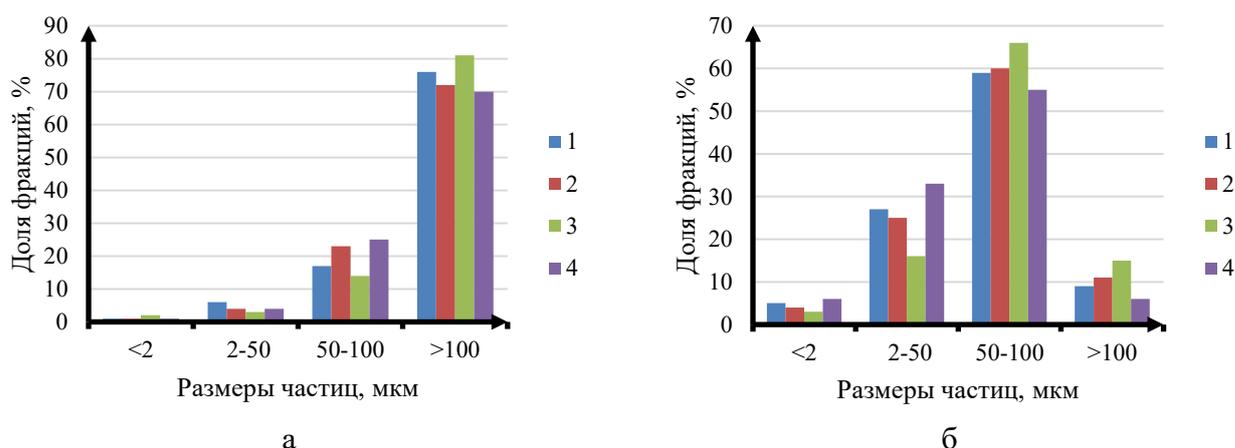
При снижении степени полимеризации и увеличении степени кристалличности МКЦ происходит увеличение доли низкомолекулярных фракций, улучшается её растворимость и повышается реакционная способность, что делает её более пригодной для использования в различных областях, таких как фармацевтика, пищевая и химическая промышленности.

Насыпная плотность (НП) – это масса единицы объема свободно насыпанного материала. Она зависит от формы и размера частиц, их плотности и пористости, влажности и температуры [150, 173]. При уменьшении размера частиц происходит увеличение удельной поверхности и насыпной плотности МКЦ.

Из таблицы 3.3 видно, не зависимо от вида сырья значения НП повышаются с увеличением технологических параметров химической обработки (концентрации кислоты, температуры и продолжительности гидролиза). Наибольшее значение НП наблюдается у МКЦ из биоповрежденной ели – 0,382 кг/м³, наименьшее – у МКЦ из биоповрежденной лиственницы – 0,342 кг/м³. С увеличением степени помола с 15 °ШР до 85 °ШР значения НП у МКЦ из хвойных пород древесины увеличиваются на (15 ± 2) %, у МКЦ из лиственной породы – на (13 ± 2) %.

Повышение насыпной плотности свидетельствует об уменьшении размера частиц и межчастичного пространства, что может улучшить технологические свойства МКЦ, такие как текучесть, сыпучесть и удобство дозирования [174]. Это особенно значимо при использовании МКЦ в качестве наполнителя, стабилизатора или компонента композиционных материалов.

Для сравнения гранулометрического состава полученных образцов МКЦ было проведено фракционирование исследуемых МКЦ по размерам частиц методом ситового анализа (рисунок 3.15).



а – 15 °ШР, б – 85 °ШР, 1 – пихта, 2 – ель*, 3 – лиственница, 4 – осина

*Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

Рисунок 3.15 – Фракционный состав МКЦ из биоповрежденной древесины

Таблица 3.3 – Свойства МКЦ из биоповрежденной целлюлозы

Технологические параметры химической обработки	15 °ШР				50 °ШР				85 °ШР			
	Белизна, %	Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %	Белизна, %	Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %	Белизна, %	Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Биоповрежденная пихта												
54,69 кг/м ³ , 80 °С, 60 мин	85,4	0,310	348	64,1	84,1	0,335	171	73,5	82,9	0,345	95	76,5
91,15 кг/м ³ , 100 °С, 120 мин	84	0,327	112	77,5	82,1	0,342	84	77,9	80,5	0,370	78	78,3
Биоповрежденная ель*												
54,69 кг/м ³ , 80 °С, 60 мин	85,6	0,303	330	65,2	84,8	0,343	158	73,8	83,2	0,363	90	77,3
91,15 кг/м ³ , 100 °С, 120 мин	84,4	0,336	115	77,9	82,1	0,354	81	78,2	80,7	0,382	73	78,6
Биоповрежденная лиственница												
54,69 кг/м ³ , 80 °С, 60 мин	83,4	0,295	367	63,6	82,1	0,321	181	73,1	80,6	0,337	100	76,6
91,15 кг/м ³ , 100 °С, 120 мин	82,2	0,316	121	77,1	81,5	0,329	88	77,4	80,1	0,342	82	77,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Биоповрежденная осина												
54,69 кг/м ³ , 80 °С, 60 мин	90,3	0,302	275	63,5	88,9	0,328	210	68,7	87,1	0,346	89	77,1
91,15 кг/м ³ , 100 °С, 120 мин	86,4	0,317	110	76,7	85,6	0,336	76	76,9	84,1	0,356	67	78,6
Коммерческий образец*												
-	Белый или почти белый	0,280 – 0,360	265	63 – 82	-	-	-	-	-	-	-	-
Примечание: *Коммерческий образец – образец коммерческой МКЦ «Avisel», соответствующей стандарту FAO UN MCC 460 i. Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами.												

Из рисунка 3.15 следует, что преобладающая доля частиц МКЦ находится: при степени помола 15 °ШР в диапазоне 50 – 100 мкм и составляет 55 – 66 % от общего количества частиц, при 85 °ШР – в диапазоне > 100 мкм составляет 70 – 81 % от общего количества частиц. Наибольшее количество мелкой фракции (2 – 50 мкм) и самой мелкой фракции (< 2 мкм) содержится в образце МКЦ из биоповрежденной осины – 33 % и 6 % соответственно. Наибольшее количество крупной фракции (> 100 мкм) содержится в образце МКЦ из лиственницы – 81 % при степени помола 15 °ШР, 15 % при степени помола 85 °ШР. Это объясняется тем, что лиственница имеет более длинную структуру волокон, что приводит к образованию крупных частиц при гидролизе. В то время как осина обладает короткими и фибриллированными волокнами, что способствует образованию большего количества мелких частиц. Это согласуется с данными по насыпной плотности, представленной в таблице 3.3.

При увеличении степени помола до 85 °ШР средний размер частиц снижается, что говорит об эффективном влиянии предгидролизного размола при получении МКЦ.

Авторы [145] утверждают, что в процессе получения МКЦ происходит снижение белизны целлюлозы при обработке ее кислотой. Это связано с прохождением параллельно процессу гидролиза целлюлозы деструкции образующихся при гидролизе сахаров с образованием темно окрашенных продуктов. При увеличении «жесткости» гидролиза (произведение температуры, концентрации кислоты и времени проведения процесса) белизна в некоторых случаях уменьшается на 20 – 50 % по сравнению с исходной целлюлозой [176].

Из таблицы 3.2 видно, что с увеличением степени помола волокнистой массы белизна МКЦ снижается в среднем на $(3 \pm 0,5)$ %. Однако при снижении «жесткости» процесса гидролиза (концентрации кислоты на 36,46 кг/м³, температуры на 20 °С, продолжительности на 60 мин), МКЦ, полученная после размола, сохраняет необходимые свойства, и при этом белизна повышается – у МКЦ из хвойных пород в среднем на $(5 \pm 0,5)$ %, у МКЦ из лиственной породы на 3 %.

Как утверждают С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова и Е. Ю. Кушнир [48] МКЦ характеризуется пористой структурой и высокой удельной поверхностью. За счет чего МКЦ эффективно поглощает жидкости, т.е. обладает высокой впитывающей (сорбционной) способностью.

В работе определяли впитывающую способность полученных образцов МКЦ. В результате выявлено, что впитывающая способность образцов МКЦ из биоповрежденных хвойных пород составила $(200 \pm 10) \%$, МКЦ из биоповрежденной осины $(250 \pm 10) \%$ при начальной степени помола исходной целлюлозы. При повышении степени помола до $85 \text{ }^\circ\text{ШР}$, этот показатель увеличился до $(300 \pm 10) \%$ для МКЦ из биоповрежденных хвойных пород и до $(350 \pm 10) \%$ для МКЦ из биоповрежденной осины, что говорит о значительном влиянии предгидролизного размола. Повышение впитывающей способности МКЦ с увеличением степени помола волокнистой массы связано с уменьшением размеров частиц, увеличением удельной поверхности и пористости, что позволяет более эффективно поглощать и удерживать жидкости. Водоудерживающая способность образцов МКЦ из биоповрежденных хвойных и лиственных пород практически одинаковая и составляет $(290 \pm 5) \%$ при $15 \text{ }^\circ\text{ШР}$ и $(325 \pm 5) \%$ при $85 \text{ }^\circ\text{ШР}$.

Ф. Х. Хакимова и О. А. Носкова утверждают, что сорбционная способность МКЦ зависит от способа получения, концентрации деструктирующего агента и среды, а также от степени полимеризации и степени кристалличности [2].

В работе определяли сорбционную способность по йоду у МКЦ из биоповрежденной древесины различных пород (пихты, ели, лиственницы, осины). В результате проведенного анализа выявлено, что сорбционная способность МКЦ с повышением степени помола с $15 \text{ }^\circ\text{ШР}$ до $85 \text{ }^\circ\text{ШР}$ снижается: из пихты с 29 до 19 мг $\text{I}_2/\text{г}$, из лиственницы с 33 до 22 мг $\text{I}_2/\text{г}$, из осины с 35 до 25 мг $\text{I}_2/\text{г}$. Снижение сорбционной способности МКЦ по йоду связано с повышением ее степени кристалличности и удельной поверхности. Как утверждает Ф. Х. Хакимова [2], йод адсорбируется в основном на поверхности пор с диаметром значительно более

1 нм, а при большой удельной поверхности возрастает доля тонких пор, которые не доступны молекулам йода.

3.4 Композиционные материалы с добавлением микрокристаллической целлюлозы

3.4.1 Физико-химические свойства гидрогелей микрокристаллической целлюлозы

Гидрогели МКЦ имеют сложную трехмерную структуру, состоящую из сети полимерных цепей. Пространственная структура гидрогеля в набухшем состоянии поддерживается образовавшейся системой физических (физическое гелирование) или химических (химическое гелирование) сшивок [177, 178]. Примером «слабых» физических сшивок являются водородные связи, мицеллы блоксополимеров и ионные ассоциаты. Химическое гелирование обычно происходит при образовании ковалентных связей, что приводит к получению «сильных» гидрогелей.

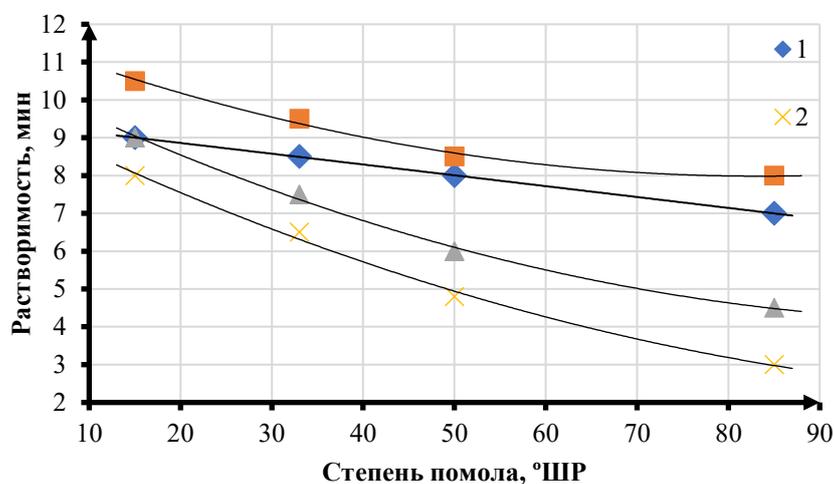
Существует значительное количество работ, посвященных растворению целлюлозы в различных растворяющих системах и использованию растворов для модификации целлюлозы или получению композиционных материалов на ее основе, в результате чего были найдены новые растворяющие системы [179-182]. Однако, большая их часть имеет ограниченное практическое применение по различным причинам, к основной из которых относят ограниченную растворяющую способность [183]. К числу известных растворителей целлюлозы и лигноцеллюлозных образцов относится растворяющая система диметилацетамид/хлорид лития (DMAA/LiCl), которая позволяет провести прямое и воспроизводимое растворение целлюлозы. Растворение целлюлозы в DMAA/LiCl имеет специфические особенности, среди которых, в первую очередь, необходимость предварительного снижения молекулярной массы целлюлозы [143, 184].

В работе гидрогели (ГГ) получали методом спонтанного гелирования: МКЦ растворяли в системе DMAA/LiCl, затем в результате процесса самоорганизации в

этой системе происходило формирование геля, после промывки которого водой получали гидрогель из системы [185]. Растворимость МКЦ в ДМАА/LiCl составляла 99,7 – 99,9 масс. %.

Анализ качественных характеристик гидрогелей, полученных из различных хвойных пород, носит примерно одинаковый характер, поэтому далее рассматривались образцы гидрогелей МКЦ, полученные из биоповрежденной лиственницы и из биоповрежденной осины.

На рисунке 3.16 представлена зависимость продолжительности растворения образцов МКЦ от степени помола по шкале Шоппер-Риглера.



1 – биоповрежденная лиственница, 2 – биоповрежденная осина, 3 – лиственница,
4 – осина

Рисунок 3.16 – Растворимость МКЦ

Из графика видно, что вне зависимости от вида сырья с увеличением степени помола продолжительность растворения снижается: для МКЦ из хвойной древесины на (22 ± 2) %, для МКЦ из лиственной древесины на (62 ± 12) %. Это связано с тем, что образцы МКЦ, прошедшие стадию предгидролизного размола, обладают пониженной степенью полимеризации и меньшими размерами частиц, что повышает реакционную способность и скорость растворения в системе ДМАА/LiCl. Образцы из деловой древесины растворяются дольше, чем из биоповрежденной: из хвойной древесины на 12 %, из лиственной – на 30 %.

В таблице 3.4 представлены физико-химические показатели полученных гидрогелей МКЦ.

Таблица 3.4 – Физико-химические показатели гидрогелей МКЦ

Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Пористость, %	Процент гелирования, %	Водоудерживающая способность, %
Гидрогель МКЦ из биоповрежденной лиственницы				
15	4330	90,7	73,4	640
85	20580	93,6	94,3	862
Гидрогель МКЦ из биоповрежденной осины				
15	4150	90,0	70,6	627
85	20020	93,2	94,1	823

В результате проведенного исследования можно заключить:

- предгидролизный размол оказывает значительное влияние на физико-химические показатели гидрогелей МКЦ;
- процент гелирования образцов гидрогелей МКЦ, полученных с предгидролизным размолом выше на $(20 \pm 4) \%$;
- растворимость образцов из различного сырья практически одинаковая и увеличивается с повышением степени помола;
- гидрогели МКЦ имеют высокие показатели водоудерживающей способности и увеличиваются с повышением степени помола с 15 °ШР до 85 °ШР: для ГГ МКЦ из лиственницы на 221 %, для ГГ МКЦ из осины на 196 %;
- разрывная длина ГГ МКЦ с предгидролизным размолом выше в среднем четыре раза.

3.4.2 Физико-механические характеристики бумажных композиций с гидрогелями МКЦ

Качество бумаги базируется не только на составе по волокну. По мнению авторов [186] существенное влияние на свойства оказывает спектр применяемых основных и вспомогательных химикатов, их расходы и точки подачи в композицию

бумажной массы. В связи с этим использование гидрогелей МКЦ в качестве добавки в бумажные отливки представляется целесообразным для совершенствования технологии массовых видов бумаги и картона – бумаги для печати; бумаги и картона для выпуска упаковочных материалов. И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк, С. Н. Никольский, С. А. Константинова, А. Н. Коротков в своей работе [186] доказали, что введение гидрогелей в композицию бумажной массы оказывает положительное влияние на степень удержания мелкого волокна и в результате повышаются физико-механические характеристики бумажных изделий. Авторы использовали гидрогели наноцеллюлозы, которая имеет высокую стоимость и сложности в производстве.

В работе исследовали влияние добавки гидрогелей МКЦ в волокнистые полуфабрикаты на физико-механические характеристики бумажных отливок. Подготовленные образцы гидрогелей МКЦ добавляли в бумажную массу из небеленой целлюлозы биоповрежденной древесины различных сортов (пихта, лиственница, осина) перед отливом на листоотливном аппарате системы «PL6-C» в размере 5 мас. % от волокнистой массы [187]. Прочность готовых бумажных изделий оценивали по основным физико-механическим характеристикам: разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию.

Результаты физико-механических характеристик полученных бумажных отливок приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Физико-механические характеристики бумажных отливок из биоповрежденной древесины с добавлением гидрогелей МКЦ

Степень помола, °ШР	Разрывная длина, км	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление раздиранию, мН
1	2	3	4
Пихта			
15	2,7	167	216
50	10,1	413	677
50 ГГ*	11,2	464	892

1	2	3	4
Лиственница			
15	2,8	186	235
50	13,5	453	745
50 ГГ*	15,0	488	932
Осина			
15	1,6	121	98
50	7,8	295	520
50 ГГ*	8,5	352	696
Показатели ГОСТ*			
М-70А	8,0	-	784
М-78А	8,3	-	853
М-78В	7,5	-	686
А	5,0	-	-
Б	-	270	-
ДБ	-	390	-
ДГ	-	200	-
Примечание: *ГГ – добавка гидрогеля МКЦ. М-70А, М-78А, М-78В – показатели ГОСТ 2228-81 Бумага мешочная. А, Б – показатели ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная. ДБ, ДГ – ГОСТ 8828-89 Двухслойная водонепроницаемая бумага.			

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

– с повышением степени помола физико-механические характеристики всех образцов значительно увеличиваются в 3 – 4 раза;

– добавление гидрогелей МКЦ значительно увеличивает прочность бумажных отливок – разрывная длина и сопротивление продавливанию увеличивается в среднем на $(11 \pm 1) \%$, сопротивление раздиранию на $(30 \pm 3) \%$;

– бумажные отливки без добавления ГГ проходят по ГОСТ для таких марок как М-78В, А, ДГ и Б (за исключением осины). Однако для марок М-70А, М-78А и ДБ их характеристики являются недостаточными;

– введение добавки в виде гидрогеля МКЦ позволяет повысить физико-механические характеристики бумажных отливок до уровня, соответствующего требованиям для марок М-70А, М-78А и ДБ.

– полученные бумажные изделия с гидрогелями МКЦ могут использоваться для получения бумаги-основы и двухслойных водонепроницаемых упаковочных бумаг, предназначенных для упаковывания промышленной продукции для защиты ее от воздействия влаги; для изготовления мешков разных типов и марок; в качестве оберточной бумаги.

3.4.3 Физико-механические характеристики вулканизируемых резиновых смесей

Смеси полимеров – это новые виды материалов, которые стали широко использоваться в последние годы. Относительная простота смешивания, низкая стоимость обработки (по сравнению с синтезом) и новые свойства являются основными преимуществами разработки комбинированных полимерных материалов [188, 189].

Эти материалы открывают широкие возможности для улучшения эксплуатационных характеристик изделий, таких как повышенная прочность, улучшенная ударная вязкость, повышенная термостойкость и улучшенная перерабатываемость.

Кроме того, смеси полимеров позволяют решать важные экологические задачи, такие как утилизация отходов и повышение биоразлагаемости. Добавление вторичных полимеров и биополимеров, например, модифицированной целлюлозы, способствует улучшению свойств конечных материалов и снижению негативного воздействия на окружающую среду.

Таким образом, смеси полимеров представляют собой перспективное направление, которое позволяет не только улучшать свойства полимерных материалов, но и способствовать решению экологических проблем, что делает их незаменимыми в современных условиях.

Как утверждает Хо Хак Нгок [190] большинство коммерческих каучуков, при использовании для разработки водонабухающей резины обеспечивают хорошее

набухание в воде, но их механические свойства значительно падают. Поэтому создание водонабухающей резины, обладающей хорошей способностью к набуханию в воде, а также достаточно хорошими физико-механическими свойствами после набухания, является важной задачей для различных отраслей (строительной, нефтегазовой, медицинской).

МКЦ, обладающая развитой удельной поверхностью и высокой сорбционной способностью, представляет собой эффективный модификатор такого типа. Кроме того, использование МКЦ, полученной из биоповрежденной древесины, позволяет не только улучшить свойства резин, но и вовлечь в хозяйственный оборот низкосортное растительное сырьё, что согласуется с принципами ресурсосбережения и рационального природопользования.

В работе исследован способ получения резиновых смесей в состав, которых входит МКЦ из биоповрежденной древесины и может быть использован в производстве водонабухающих резин, применяемых для герметизации соединений труб или блоков в строительных работах, в канализационных соединениях, в сборных железобетонных конструкциях, в нефтехимической промышленности, для сохранения воздухопроницаемости в оборудовании, для изоляции открытых и закрытых скважин в подземных сооружениях [191].

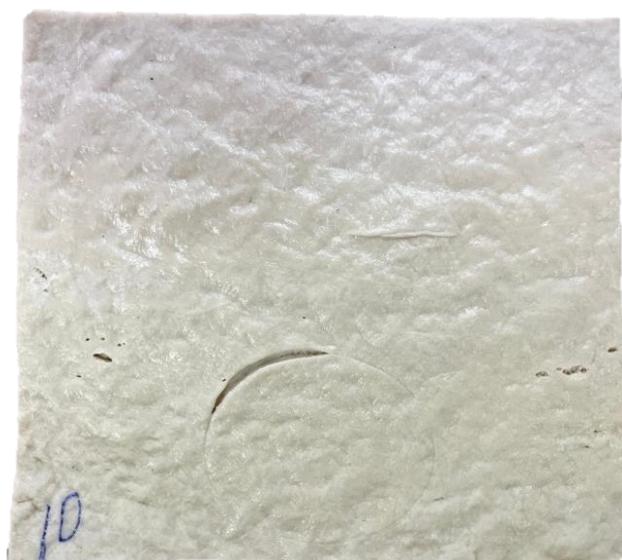
Задача исследования состояла в получении вулканизируемых резиновых смесей с повышенными физико-механическими характеристиками при одновременном увеличении их степени набухания и надежности эксплуатации.

Образцы МКЦ из биоповрежденной древесины добавляли в синтетический каучук бутадиен-стирольный (СКС-30АРК) на валковом смесителе ЛБ 320 160/160 Л в размере 10-30 мас. ч. На рисунке 3.17 приведены фотографии, иллюстрирующие влияние добавки МКЦ в состав резиновой смеси.

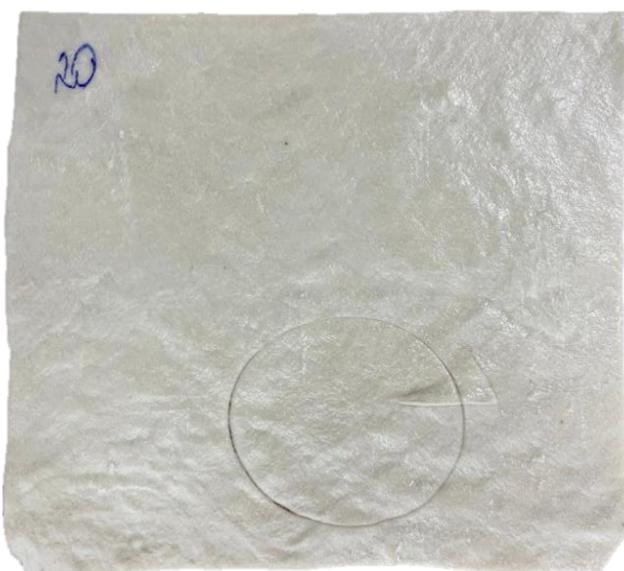
Из рисунка 3.17 видно, что при добавлении МКЦ в резиновую смесь поверхность последней становится более однородной и гладкой, что может свидетельствовать о лучшем диспергировании наполнителя в матрице. Эти изменения связаны с улучшением взаимодействия между МКЦ и полимерной матрицей, что приводит к созданию более прочной и устойчивой структуры.



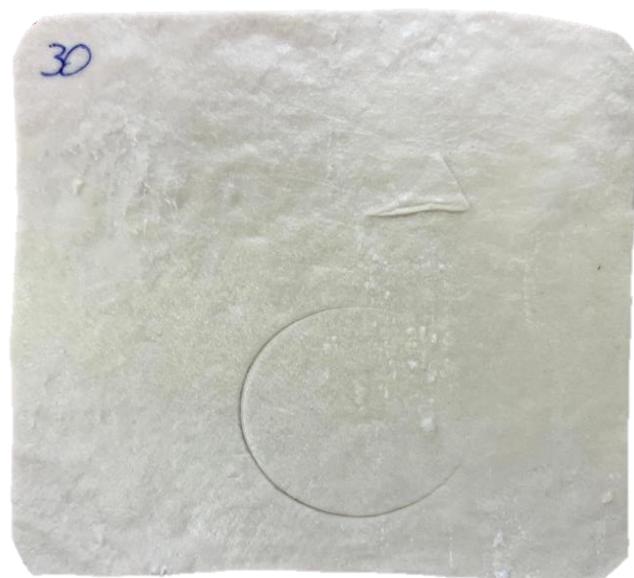
а



б



в



г

а – без добавления МКЦ; б – с добавлением 10 мас. ч. МКЦ;
в – с добавлением 20 мас. ч. МКЦ; г – с добавлением 30 мас. ч. МКЦ

Рисунок 3.17 – Резиновые смеси с добавлением МКЦ

Полученную резиновую смесь вулканизовали в течение 50 мин, в вулканизационных пресс-формах при температуре $(145 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, глубина ячейки $(2 \pm 0,2)$ мм. В таблице 3.6 приведены физико-механические характеристики и степень набухания полученных вулканизатов.

Таблица 3.6 – Физико-механические характеристики и степень набухания вулканизатов

Образец	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная работа разрушения, кДж/м ³	Равновесная степень набухания	
				в 23% растворе NaCl, %	в воде, %
Контрольный*	13,06	752,5	51,1	12,3	26,2
15 °ШР*					
10 мас.ч. МКЦ	15,63	801,3	68,43	22,0	32,2
20 мас.ч. МКЦ	17,01	919,4	87,32	30,1	41,4
30 мас.ч. МКЦ	21,08	994,1	104,12	45,6	52,9
85 °ШР*					
10 мас.ч. МКЦ	20,70	937,5	98,45	35,1	47,3
20 мас.ч. МКЦ	23,35	1058,7	142,63	42,4	53,6
30 мас.ч. МКЦ	27,49	1142,2	174,56	63,3	66,9
По прототипу* (50 масс.ч. натрий-карбоксилметилцеллюлозы)	14,7	698	-	-	21,6
По прототипу* (25 масс.ч. натрий-карбоксилметилцеллюлозы)	10,7	660	-	-	48,4
По прототипу* (75 масс.ч. натрий-карбоксилметилцеллюлозы)	5,8	651	-	-	75
Примечание: *Контрольный – образец без введения МКЦ. 15 °ШР – образцы с добавлением МКЦ из биоповрежденной лиственницы без предгидролизного размола волокнистой массы 85 °ШР – образцы с добавлением МКЦ из биоповрежденной лиственницы с предгидролизным размолом волокнистой массы По прототипу – образцы из патента № 2685350 С1 [192].					

Анализ табличных данных показал, что добавление МКЦ в состав вулканизируемой резиновой смеси повышает ее физико-механические характеристики и степень набухания, например, при введении 30 мас.ч. МКЦ (без предгидролизного размола / с предгидролизным размолем) увеличивается: условная прочность при растяжении на 61,4 % / 110,4 %, относительное удлинение при разрыве на 32,1 % / 51,8 %, удельная работа разрушения на 103,7 % / 241,6 %; и степень набухания в растворе NaCl на 33,3 % / 51 %, в воде на 26,7 % / 40,7 %. Полученные данные свидетельствуют о значительном улучшении эксплуатационных свойств вулканизируемой резиновой смеси при использовании МКЦ, что делает её перспективным наполнителем для резиновых композитов.

Таким образом, предгидролизный размол способствует увеличению площади поверхности образцов МКЦ, в следствии чего улучшается взаимодействие с полимерной матрицей. Полученные результаты подтверждают, что при введении МКЦ в резиновые смеси увеличивается длительность эксплуатации вулканизируемой резиновой смеси в среднем в 2 раза, повышается способность первичного и повторного ее набухания в различных средах с сохранением физико-механических характеристик на требуемом уровне, что согласуется с данными, представленными в работе [193]. Добавление модифицированной целлюлозы в состав резиновой смеси приводит к образованию перколяционной сетки внутри полимерной матрицы и межфазному взаимодействию между эластомером и МКЦ. В результате повышаются прочностные свойства получаемого композита.

Выводы к третьей главе

По результатам экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что с увеличением срока повреждения биоповрежденной древесины различных пород с 1 года до 5 лет у образцов снижается выход целлюлозы на 7,4 – 8,0 %, содержание лигнина на 0,9 – 1,3 %, альфа-целлюлозы на 1,8 – 2,6 %.

2. При проведении сравнительного анализа целлюлозы из биоповрежденной и деловой древесины установлено, что значения структурно-морфологических характеристик образцов, полученных из поврежденного сырья, в среднем на 4 – 8 % ниже показателей целлюлозы из деловой древесины. Это свидетельствует о возможности переработки такого сырья без ущерба для качества конечной продукции, что открывает перспективы для его полноценного промышленного использования в качестве альтернативного сырьевого ресурса.

3. Регрессионный анализ позволил оценить степень влияния технологических параметров на свойства МКЦ. Установлено, что определяющим фактором является предгидролизный размол волокнистой массы, вклад которого превышает влияние температуры, длительности гидролиза и концентрации кислоты. Полученные результаты формируют предпосылки для оптимизации производства МКЦ путем введения стадии предгидролизного размола волокнистой массы.

4. Выявлены наиболее эффективные параметры для проведения гидролиза целлюлозы из биоповрежденной древесины: степень помола волокнистой массы 50 °ШР, концентрация кислоты 54,69 кг/м³, температура 80 °С и продолжительность гидролиза 60 мин. При получении МКЦ из биоповрежденной древесины рекомендуется использовать целлюлозу из лиственницы или осины.

5. Установлено, что степень помола волокнистой массы оказывает значительное влияние на физико-химические показатели гидрогелей, полученных

на основе МКЦ. Повышение степени помола волокнистой массы приводит к четырехкратному увеличению разрывной длины гидрогеля МКЦ.

6. Введение добавки в виде гидрогеля МКЦ позволяет повысить физико-механические характеристики бумажных отливок из биоповрежденной древесины до значений, соответствующих требованиям ГОСТ 2228-81 «Бумага мешочная. Технические условия» для марок М-70А, М-78А и ГОСТ 8828-89 «Бумага-основа и бумага двухслойная водонепроницаемая упаковочная. Технические условия» для марки ДБ.

7. Показана возможность использования МКЦ для модифицирования резиновой смеси. При добавлении МКЦ увеличивается длительность эксплуатации вулканизируемой резиновой смеси в среднем в 2 раза, повышается способность первичного и повторного ее набухания в растворе NaCl на 51 %, в воде на 40,7 % с сохранением физико-механических характеристик на требуемом уровне.

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БИОПОВРЕЖДЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Производство МКЦ из альтернативного сырья становится все более актуальным в связи с необходимостью устойчивого использования природных ресурсов. Красноярский край обладает огромными потенциально доступными ресурсами биоповрежденной древесины. Совокупный объем поврежденной пожарами и лесными вредителями древесины, не включенных в производственный цикл переработки, превышает 200 млн. м³ [194]. Использование биоповрежденной древесины для производства МКЦ может существенно снизить нагрузку на здоровые лесные массивы, что делает данный подход чрезвычайно важным с точки зрения охраны окружающей среды и эффективного управления лесными ресурсами.

Расчет экономической эффективности получения МКЦ проводился на примере биоповрежденной лиственничной и осиновой древесины, так как по результатам экспериментов МКЦ из такого сырья имеет наилучшие показатели (СП, СК, насыпная плотность, белизна). Кроме того, лиственница и осина являются одними из самых распространенных пород в сибирских лесах. Значительные объемы древостоя подлежат санитарным рубкам, а их промышленная ценность для традиционных лесозаготовок резко падает.

В ходе оценки экономической эффективности были решены следующие задачи:

- экономическая оценка, включающая анализ затрат на сырьё, материалы и электроэнергию при получении МКЦ из биоповрежденной древесины;
- сравнительный анализ экономической эффективности получения МКЦ традиционным способом из деловой древесины и предлагаемым из биоповрежденной древесины;
- оценка экологических аспектов, связанных с использованием биоповрежденной древесины, включая снижение отходов и воздействия пожаров.

Проведенный анализ показывает, что базовые операции по предварительной подготовке древесины (распиливание на балансы, окорка и рубка) требуют сопоставимых затрат вне зависимости от степени повреждения деревьев. В связи с этим, в дальнейших расчетах разница в затратах на подготовку сырья не учитывается.

Согласно данным [195], стоимость биоповрежденной древесины составляет 168 – 205 руб./пл. м³.

Себестоимость производства МКЦ формируется из:

- стоимости древесного сырья;
- затрат на технологические стадии варки, отбелки и облагораживания;
- затраты на гидролиз целлюлозной массы;
- стоимость потребляемой электроэнергии и воды.

В таблицах 4.1 и 4.2 приведен расчет материальных затрат на производство одной тонны МКЦ из деловой и биоповрежденной древесины хвойной (на примере лиственничной древесины) и лиственной (на примере осиновой древесины) пород. Количественные показатели расхода реагентов определены на основании методик, описанных во второй главе на основных технологических стадиях процесса получения МКЦ:

- сульфатная варка биоповрежденной древесины;
- кислородно-щелочная делигнификация полученной целлюлозы;
- отбелка;
- холодное облагораживание;
- предгидролизный размол на безножевой установке типа «струя-преграда»;
- кислотный гидролиз волокнистой массы.

Определим величину экономии электроэнергии ($\Delta \mathcal{E}$, руб.) при получении МКЦ из биоповрежденной древесины

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_д - \mathcal{E}_б, \quad (5.1)$$

Таблица 4.1 – Расчет материальных затрат на производство МКЦ из деловой и биоповрежденной лиственничной древесины

Наименование ресурсов	Цена, руб.	МКЦ из деловой древесины		МКЦ из биоповрежденной древесины		Экономия, руб.
		Расход	Стоимость, руб.	Расход	Стоимость, руб.	
1	2	3	4	5	6	7
Сырьё						
Деловая древесина, пл. м ³ /т в.с.ц.	2000,00	4,57	9140,00	-	-	7906,00
Биоповрежденная древесина, пл. м ³ /т в.с.ц.	200,00	-	-	6,17	1234,00	
Сульфатная варка						
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	4530,00	332,00	1503,96	332,00	1503,96	1974,32
Пар 1 пл. м ³ балансов, Гкал/пл. м ³	935,00	0,002	8,55	0,002	11,54	
Электроэнергия на 1 пл. м ³ баланса, кВт·ч/пл. м ³	6,50	7,30	1084,23	7,30	731,92	
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	935,00	0,49	458,15	0,49	458,15	
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	6,50	100,00	3250,00	100,00	1625,00	

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Свежая вода, м ³ /т	19,00	25,00	475,00	25,00	475,00	1974,32
Кислородно-щелочная делигнификация						
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	21000,00	1,70	35,70	1,70	35,70	0,00
Кислород, кг/т а.с.ц.	12000,00	19,00	228,00	19,00	228,00	
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	36464,00	30,00	1093,92	30,00	1093,92	
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	935,00	0,81	757,35	0,81	757,35	
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	6,50	12,00	66,00	12,00	66,00	
Отбелка						
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	120280,00	14,00	1683,92	14,00	1683,92	0,00
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	55660,00	3,00	166,98	3,00	166,98	
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	36464,00	9,00	328,18	9,00	328,18	

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	12000,00	5,00	60,00	5,00	60,00	0,00
Серная кислота на регулирование рН на До, кг/т а.с.ц.	30000,00	3,00	90,00	3,00	90,00	
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	935,00	0,20	187,00	0,20	187,00	
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	6,50	62,00	403,00	62,00	403,00	
Свежая вода, м ³ /т	19,00	25,00	475,00	50,00	475,00	
Холодное облагораживание						
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	36464,00	670,00	24430,88	670,00	24430,88	0,00
Размол волокнистых полуфабрикатов						
Свежая вода, м ³ /т	19,00	-	-	50,00	950,00	-1275,00
Электрическая энергия на размол, кВт·ч/т	6,50	-	-	5,00	325,00	

Окончание таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Гидролиз целлюлозы						
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	22000,00	825,00	18150,00	630,00	13860,00	4772,50
Свежая вода, м ³ /т	19,00	25,00	475,00	15,00	285,00	
Электрическая энергия на гидролиз, кВт·ч/т	6,50	30,00	390,00	15,00	97,50	
Итого						13377,82

Таблица 4.2 – Расчет материальных затрат на производство МКЦ из деловой и биоповрежденной осиновой древесины

Наименование ресурсов	Цена	МКЦ из деловой древесины		МКЦ из биоповрежденной древесины		Экономия, руб.
		Расход	Стоимость, руб.	Расход	Стоимость, руб.	
1	2	3	4	5	6	7
Сырьё						
Деловая древесина, пл. м ³ /т в.с.ц.	1500,00	5,35	8025,00	-	-	6748,80
Биоповрежденная древесина, пл. м ³ /т в.с.ц.	200,00	-	-	7,09	1276,20	

1	2	3	4	5	6	7
Сульфатная варка						
Белый щелок, акт. Ед. Na ₂ O, кг/т в.с.ц.	4530,00	311,00	1408,83	311,00	1408,83	1928,94
Пар 1 пл. м ³ балансов, Гкал/пл. м ³	935,00	0,002	10,01	0,002	16,98	
Электроэнергия на 1 пл. м ³ баланса, кВт·ч/пл. м ³	6,50	5,30	921,54	5,30	610,63	
Тепловая энергия на варочный отдел, Гкал/т	935,00	0,49	458,15	0,49	458,15	
Электрическая энергия на варочный отдел, кВт·ч/т	6,50	100,00	3250,00	100,00	1625,00	
Свежая вода, м ³ /т	19,00	25,00	475,00	25,00	475,00	
Кислородно-щелочная делигнификация						
Сульфат магния, кг/т а.с.ц.	21000,00	1,70	35,70	1,70	35,70	0,00
Кислород, кг/т а.с.ц.	12000,00	19,00	228,00	19,00	228,00	
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	36464,00	23,00	838,67	23,00	838,67	

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7
Тепловая энергия на КЩД, Гкал/т	935,00	0,81	757,35	0,81	757,35	0,00
Электрическая энергия на КЩД, кВт·ч/т	6,50	12,00	66,00	12,00	66,00	
Отбелка						
Диоксид хлора, кг/т а.с.ц.	120280,00	8,50	1022,38	8,50	1022,38	0,00
Пероксида водорода, кг/т а.с.ц.	55660,00	5,00	278,30	5,00	278,30	
Гидроксид натрия на ЩОП, кг/т а.с.ц.	36464,00	9,00	328,18	9,00	328,18	
Кислород на ЩОП, кг/т а.с.ц.	12000,00	5,00	60,00	5,00	60,00	
Серная кислота на регулирование рН на Д ₀ , кг/т а.с.ц.	30000,00	3,00	90,00	3,00	90,00	
Тепловая энергия на отбелку, Гкал/т	935,00	0,20	187,00	0,20	187,00	
Электрическая энергия на отбелку, кВт·ч/т	6,50	62,00	403,00	62,00	403,00	

Окончание таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7
Свежая вода, м ³ /т	19,00	25,00	475,00	50,00	475,00	0,00
Холодное облагораживание						
Гидроксид натрия, ед. NaOH, кг/т а.с.ц.	36464,00	670,00	24430,88	670,00	24430,88	0,00
Размол волокнистых полуфабрикатов						
Свежая вода, м ³ /т	19,00	-	-	50,00	950,00	-1275,00
Электрическая энергия на размол, кВт·ч/т	6,50	-	-	50,00	195,00	
Гидролиз целлюлозы						
Соляная кислота, кг/т а.с.ц.	22000,00	825,00	18150,00	630,00	13860,00	4772,50
Свежая вода, м ³ /т	19,00	25,00	475,00	15,00	285,00	
Электрическая энергия на гидролиз, кВт·ч/т	6,50	30,00	390,00	15,00	97,50	
Итого						12175,24

где $\mathcal{E}_д$ – стоимость электроэнергии, затрачиваемой при получении МКЦ из деловой древесины, руб.;

$\mathcal{E}_б$ – стоимость электроэнергии, затрачиваемой при получении МКЦ из биоповрежденной древесины, руб.

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{лиственница}} = 6604,28 - 4662,45 = 1941,82 \text{ руб.},$$

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{осина}} = 6443,05 - 4546,61 = 1896,44 \text{ руб.}$$

Определим величину экономии материальных затрат на реагенты и сырье (ΔM , руб.) при получении МКЦ из биоповрежденной древесины

$$\Delta M = M_д - M_б, \tag{5.2}$$

где $M_д$ – материальные затраты на реагенты и сырье при получении МКЦ из деловой древесины, руб.;

$M_б$ – материальные затраты на реагенты и сырье при получении МКЦ из биоповрежденной древесины, руб.

$$\Delta M_{\text{лиственница}} = 56911,54 - 44715,54 = 12196,00 \text{ руб.},$$

$$\Delta M_{\text{осина}} = 54895,94 - 43857,14 = 11038,80 \text{ руб.}$$

Определим величину экономии затрат на воду (ΔB , руб.) при получении МКЦ из биоповрежденной древесины

$$\Delta B = B_д - B_б, \tag{5.3}$$

где $B_д$ – затраты на воду при получении МКЦ из деловой древесины, руб.;

B_6 – затраты на воду при получении МКЦ из биоповрежденной древесины, руб.

$$\Delta B_{\text{лиственница}} = 1425,00 - 2185,00 = -760,00 \text{ руб.},$$

$$\Delta B_{\text{осина}} = 1425,00 - 2185,00 = -760,00 \text{ руб.}$$

Общая экономия (ΔZ , руб.) при получении МКЦ из биоповрежденной древесины составит

$$\Delta Z = \Delta \mathcal{E} + \Delta M + \Delta B \tag{5.4}$$

$$\Delta Z_{\text{лиственница}} = 1941,82 + 12196,00 - 760,00 = 13377,82 \text{ руб.},$$

$$\Delta Z_{\text{осина}} = 1896,44 + 11038,80 - 760,00 = 12175,24 \text{ руб.}$$

Помимо экономической целесообразности использования биоповрежденной древесины для получения МКЦ, важным аспектом является минимизация экологических рисков, ключевым из которых является пожарная опасность.

Накопление биоповрежденной древесины в лесных фондах формирует значительные экологические и экономические угрозы, обусловленные резким повышением пожарной опасности. Высохшая поврежденная древесина, порубочные остатки и сухостой представляют собой легковоспламеняемый материал, способствующий быстрому распространению лесных пожаров. Согласно статистике ФБУ «Авиалесоохрана», до 70 % лесных пожаров возникают и распространяются именно на участках, где присутствует значительное количество биоповрежденной древесины [196]. Возгорания на таких участках характеризуются высокой интенсивностью и сложностью тушения, нанося колоссальный ущерб лесным экосистемам, приводя к гибели флоры и фауны, загрязнению атмосферы и экономическим потерям.

Согласно данным официальной статистике Рослесхоза [197] экономический ущерб от лесных пожаров в 2024 году на составил свыше 20 млрд. рублей. Однако, если учесть сопутствующие бюджетные расходы на ликвидацию последствий (авиационный и наземный мониторинг, привлечение сил МЧС, восстановление инфраструктуры и экологическая реабилитация территорий), совокупный объем экономических потерь приближается к 100 млрд. рублей.

Таким образом, использование биоповрежденной древесины для получения МКЦ с предгидролизным размолотом волокнистой массы позволяет не только снизить затраты на производство, но и способствует решению стратегической задачи по снижению пожарной опасности и сопутствующих бюджетных расходов.

Выводы к четвертой главе

По результатам экономической эффективности производства МКЦ из биоповрежденной древесины можно сделать следующие выводы:

1. Использование биоповрежденной древесины в качестве сырья для производства МКЦ вместо деловой древесины повысить экономическую эффективность производства и повысить рентабельность производства за счет замены сырья и внедрения предгидролизного размола, который позволяет снизить концентрацию кислоты, продолжительность и температуру проведения гидролиза.

2. Общая экономия при получении одной тонны МКЦ из биоповрежденной древесины в сравнении с деловой составляет 13378 руб. для лиственничной и 12175 руб. для осиновой, учитывая экономию в таких аспектах, таких плата за электроэнергию, материалы и воду.

3. Переработка биоповрежденной древесины в МКЦ является не только технологически и экономически обоснованной, но и экологически значимой. Утилизация данного вида сырья способствует снижению пожарной опасности в лесных массивах, что обеспечивает минимизацию антропогенного воздействия и повышает устойчивость лесных экосистем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ компонентного состава и структурно-морфологических свойств волокон различных видов биоповрежденной древесины выявил, что биоповреждение до 5 лет приводит к незначительной деградации целлюлозного компонента, сохраняя высокое содержание альфа-целлюлозы, делая ее пригодным сырьем для получения качественной МКЦ.

2. Установлены условия проведения сульфатной варки биоповрежденной древесины, обеспечивающие наилучший выход целлюлозы и ее компонентный состав сопоставимый с деловой древесиной. Показано, что технологический процесс варки следует проводить при максимальной температуре 165 °С в течение 150 мин, с жидкостным модулем – 4,5.

3. Впервые доказано, что предгидролизный размол волокнистой массы способствует повышению реакционной способности целлюлозы при гидролизе в процессе получения МКЦ. Показано, что гидролиз целлюлозы из биоповрежденной древесины после размол на безножевой установке типа «струя-преграда» следует проводить при следующих параметрах: степень помола волокнистой массы 50 °ШР, концентрация кислоты 54,69 кг/м³, температура 80 °С и продолжительность гидролиза 60 мин.

4. Изучены структурно-морфологические свойства МКЦ из целлюлозы биоповрежденной древесины. Установлено, что с увеличением степени помола волокнистой массы степень полимеризации уменьшается – у МКЦ полученной из биоповрежденных хвойных пород древесины в 4 раза, у МКЦ из биоповрежденной лиственной породы древесины в 3 раза, степень кристалличности увеличивается – на 13 %.

5. Показана возможность получения гидрогелей на основе МКЦ из биоповрежденной древесины. Установлено, что с увеличением степени помола волокнистой массы возрастает процент гелирования на (20 ± 4) %, водоудерживающая способность увеличивается на (210 ± 15) %, разрывная длина повышается в среднем в 4 раза.

6. Впервые разработан способ получения резиновых смесей в состав, которых входит МКЦ из биоповрежденной древесины. Установлено, что при добавлении МКЦ увеличиваются физико-механические характеристики вулканизируемой резиновой смеси в среднем в 2 раза, повышается способность первичного и повторного ее набухания в растворе хлорида натрия на 51 %, в воде на 40,7 %.

7. Оценка экономической эффективности производства МКЦ из деловой и биоповрежденной древесины показала, что замена сырья и введение стадии предгидролизного размола волокнистой массы обеспечивают снижение себестоимости продукции на 20 %. Экономический эффект достигается за счёт сокращения расходов на сырьё, электроэнергию, технологические реагенты и водопотребление.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- а.с.ц. – абсолютно сухая целлюлоза;
- а.с.с. – абсолютно сухое состояние;
- АОХ – адсорбируемые органические галогены;
- ГГ – гидрогель;
- КЩД – кислородно-щелочная делигнификация;
- ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал;
- ЛЦП – лигноцеллюлозный порошок;
- МВИ – микроволновое излучение;
- МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза;
- МФЦ – микрофибриллярная целлюлоза;
- НКЦ – нанокристаллическая целлюлоза;
- НП – насыпная плотность;
- НУК – надуксусная кислота;
- НФЦ – нанофибриллярная целлюлоза;
- ПЦМ – порошковые целлюлозные материалы;
- СК – степень кристалличности;
- СП – степень полимеризации;
- ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность;
- ЩОП – окислительное щелочение в присутствии пероксида водорода и кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кряжев, А. М. Проблемы производства микрокристаллической целлюлозы, продуктов химической переработки биомассы дерева в РФ и пути их решения / А. М. Кряжев. – Текст : непосредственный // Арктика – Регионы: сб. тр. III Международного форума. – Архангельск, 2025.
2. Хакимова, Ф. Х. Получение модифицированной порошковой целлюлозы : учебное пособие / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова. – Пермь : Издательство Пермского нац. исследовательского политехн. ун-та, 2021. – 70 с. – Текст : непосредственный.
3. Рынок микрокристаллической целлюлозы в России : отчёт маркетингового исследования / DISCOVERY Research Group. – Москва : Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков, 2023. – 56 с. – Текст : непосредственный.
4. Global Pharmaceutical Grade Microcrystalline Cellulose Market Size. – Текст : электронный // Verified Market Reports : [сайт]. – URL: <https://www.verifiedmarketreports.com/ru/product/pharmaceutical-grade-microcrystalline-cellulose-market/>.
5. Юртаева, Л. В. Способ получения микрокристаллической целлюлозы на основе биоповрежденной древесины / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2022. – Т. 40, № 2. – С. 158-163. – DOI 10.53374/1993-0135-2022-6-158-163.
6. Технология получения микрокристаллической целлюлозы с предгидролизным размолотом на примере образцов биоповрежденной древесины хвойных пород / Е. В. Каплев, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич [и др.]. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 5. – С. 66-73. – DOI 10.53374/1993-0135-2024-5-66-73.
7. Реестр лесных участков, занятых повреждёнными и погибшими лесными насаждениями / Федеральное агентство лесного хозяйства. – Текст : электронный // rosleshoz.gov.ru : [сайт]. – URL: <https://rosleshoz.gov.ru/documents/>.

8. Результаты государственного лесопатологического мониторинга : реестр лесных участков, занятых повреждёнными и погибшими лесными насаждениями, в разрезе лесничеств и лесопарков (Реестр УПП) за май 2025 года / Федеральное агентство лесного хозяйства. – Текст : электронный // rosleshoz.gov.ru : [сайт]. – URL: <https://rosleshoz.gov.ru/activity/forest-security-and-protection/stat/>.

9. Проблемы инвентаризации лесов и лесоустройства : тезисы докладов 6-й Междунар. науч.-практич. конф. (16–18 ноября 2022 г., Архангельск). – Москва : Федеральное агентство лесного хозяйства, 2023. – 76 с. – Текст : непосредственный.

10. Баранчиков, Ю. Н. Уссурийский полиграф – новый агрессивный вредитель пихты в Сибири / Ю. Н. Баранчиков, В. М. Петько. – Текст : непосредственный // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2020. – № 4. – С. 78-81.

11. Безлепкина, А. С. Источники выделения загрязняющих веществ и эффективность газоочистного оборудования Филиала АО «Группа „Илим“» в г. Братске / А. С. Безлепкина, О. В. Игнатенко. – Текст : непосредственный // Молодая мысль: наука, технологии, инновации : материалы XIV (XX) Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных. – Братск : Братский гос. ун-т, 2022. – С. 113–117. – Текст : непосредственный.

12. Никулин, Ф. Е. Утилизация и очистка промышленных отходов / Ф. Е. Никулин. – Ленинград : Судостроение, 1980. – 232 с. – Текст : непосредственный.

13. Иванов, Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы : учебное пособие. Ч. 1 / Ю. С. Иванов, А. Б. Никандров, А. Г. Кузнецов ; Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. – Санкт-Петербург, 2017. – 77 с. – Текст : непосредственный.

14. Тарасов, С. М. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств : учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01 / С. М. Тарасов, Г. Н. Кононов ; Московский гос. ун-т леса. – Москва : ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 122 с. – Текст : непосредственный.

15. Технологические процессы и оборудование ЦБП : учебное пособие. Ч. 1 / В. К. Дубовый, А. С. Смолин, Е. Г. Смирнова, П. М. Кейзер ; Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – 91 с. – Текст : непосредственный.

16. Переработка поврежденной древесины как фактор рационального использования природных ресурсов / Е. Р. Колосова, В. А. Патраков, Е. В. Каплёв, Д. С. Таразеев. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с Междунар. участием). – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2022. – С. 194-196.

17. Исследование механических прочностных свойств целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Д. С. Таразеев. – Текст : непосредственный // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : Материалы III Всерос. науч.-практ. конф. с участием молодых ученых. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – С. 25-28.

18. Болезни растений : вестник Отдела фитопатологии Главного ботанического сада СССР / под ред. А. С. Бондарцева. – Ленинград, 1927. – 119 с. – Текст : непосредственный.

19. Вакин, А. Т. Пороки древесины / А. Т. Вакин, О. И. Полубояринов, В. А. Соловьёв. – 2-е изд. – Москва : Лесная промышленность, 1980. – 281 с. – Текст : непосредственный.

20. Миллер, В. В. Пороки древесины / В. В. Миллер, А. Т. Вакин. – Москва – Ленинград : Каталогиздат, 1938. – 171 с. – Текст : непосредственный.

21. Дедюхин, С. В. Обнаружение уссурийского полиграфа (*Polygraphus proximus Blandford, 1894*) (*Coleoptera, Curculionidae: Scolytinae*) в Удмуртии / С. В. Дедюхин, В. В. Титова. – Текст : непосредственный // Российский журнал биологических инвазий. – 2021. – Т. 14, № 2. – С. 32–39. – DOI: 10.35885/1996-1499-2021-14-2-32-39.

22. Костенич, М. И. Анализ динамики восстановления лесных массивов, повреждённых уссурийским полиграфом на территории Красноярского края / М. И. Костенич. – Текст : непосредственный // География и образование: научные горизонты молодых исследователей : материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск : Красноярский гос. пед. ун-т им. В. П. Астафьева, 2023. – С. 48–50.
23. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2022 году» / Министерство экологии и рационального природопользования Красноярского края. – Красноярск, 2023. – С. 302. – Текст : непосредственный.
24. Кондаков, Ю. П. Массовые размножения сибирского шелкопряда в лесах Красноярского края / Ю. П. Кондаков. – Текст : непосредственный // Энтомологические исследования в Сибири : сборник статей. – Красноярск : КФ СО РЭО, 2002. – Вып. 2. – С. 25–74.
25. Добровольский, Д. С. Об использовании в бумажной промышленности хвойной древесины, поражённой сибирским шелкопрядом / Д. С. Добровольский. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 1959. – № 6. – С. 145–150.
26. Морозова, О. В. Химический состав древесины усыхающих и сухих стволов кедра корейского и ели аянской / О. В. Морозова, Р. П. Иванова, В. Н. Козлов. – Текст : непосредственный // Известия Академии наук СССР. – 1960. – № 3. – С. 45–49.
27. Bjorkman, E. The use of decayed wood from some conifers and broadleaf trees for chemical pulping purposes / E. Bjorkman, L. Forssblad, E. Malm // *Studia forestalia suecica*. – 1964. – No. 20. – 40 p. – Text : direct.
28. Ушаков, Н. И. Использование поражённой гнилью сосновой древесины при выработке сульфатной целлюлозы / Н. И. Ушаков. – Текст : непосредственный // Целлюлоза, бумага, картон. – 1971. – № 7. – С. 9–11.
29. Пен, Р. З. Сульфатная варка фаутной хвойной древесины / Р. З. Пен, Р. А. Марченко, И. Л. Шапиро [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия

растительного сырья. – 2023. – № 1. – С. 361–366. – DOI: 10.14258/jcprtm.20230111644.

30. Имамов, А. А. Фаутная древесина для химической переработки / А. А. Имамов, М. А. Лучкин, И. И. Прикатов [и др.] . – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXVI Междунар. науч.-практ. конф., посвящённой памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. – Красноярск : Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 2022. – Т. 1. – С. 809–810.

31. Севастьянова, Ю. В. О возможности использования древесины усыхающей ели для производства бисульфитной целлюлозы высокого выхода / Ю. В. Севастьянова, Н. Н. Фетюкова, И. М. Невзорова. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2014. – № 1(337). – С. 133–139.

32. Воронин, В. В. Усыхающие ельники Архангельской области, проблемы и пути их решения / В. В. Воронин. – Текст : непосредственный // Сборник статей. – Архангельск : Департамент лесного комплекса Архангельской области ; Центр защиты леса Архангельской области, 2007. – С. 111.

33. Коротаев, Г. Е. Исследование структурно-размерных и фундаментальных свойств сульфатной небелёной целлюлозы, полученной из нормальной, усыхающей и сухостойной древесины ели / Г. Е. Коротаев, Ю. В. Севастьянова, Н. Н. Фетюкова. – Текст : непосредственный // Лесной журнал. – 2013. – № 1. – С. 146–151.

34. Матюшкина, А. П. Свойства древесины и целлюлозы из сухостоя сосны / А. П. Матюшкина, М. И. Агеева. – Текст : непосредственный // Физико-химические исследования древесины и её комплексное использование : сб. науч. трудов. – Петрозаводск : Издательство Карельского филиала АН СССР ; Институт леса, 1978. – С. 24–36.

35. Майорова, Л. П. О возможности использования древесины, частично поражённой гнилью, для производства сульфатной целлюлозы / Л. П. Майорова. – Текст : непосредственный // Вестник КрасГАУ. – 2008. – № 1. – С. 247–253.

36. Пименов, С. Д. Разработка технологии получения микрокристаллической целлюлозы газофазным гидролизом с использованием газо-воздушных смесей хлористого водорода : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Пименов Сергей Дмитриевич. – 2023. – 145 с. – Текст : непосредственный.
37. Хакимова, Ф. Х. Бесхлорная отбелка сульфатной лиственной целлюлозы пероксидом водорода / Ф. Х. Хакимова, К. А. Синяев. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2019. – № 1. – С. 287–294.
38. Хакимова, Ф. Х. Отбелка целлюлозы : учебное пособие / Ф. Х. Хакимова, Т. Н. Ковтун. – Пермь : Издательство Пермского государственного технического ун-та, 2010. – 182 с. – Текст : непосредственный.
39. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – Москва : Наука, 1974. – 324 с. – Текст : непосредственный.
40. Bailey, P. S. Ozonation in Organic Chemistry. Vol. 2. Nonolefinic compounds / P. S. Bailey. – New York, 1982. – Pp. 31–37. – Text : direct.
41. Brochier, V. Overview of the use of ozone in the pulp and paper industry / V. Brochier, S. Kuligowski, S. Voiron, M. Petit-Conil // Ozone News. – 2006. – Vol. 34, No. 6. – Pp. 21–28. – Text : direct.
42. Парен, А. Использование пероксомолибдата при ЕСФ отбелке сульфатной целлюлозы / А. Парен, И. Яакара. – Текст : непосредственный // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 1–2. – С. 20–23.
43. Хакимова, Ф. Х. Разработка технологии бесхлорной отбелки сульфитной целлюлозы для химической переработки / Ф. Х. Хакимова, Ю. В. Шитикова, О. А. Носкова, К. А. Синяев. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2022. – № 3. – С. 283–290. – DOI: 10.14258/jcprm.20220310900.
44. Производство сульфатной целлюлозы : учебное пособие. Ч. II / Ю. С. Иванов, А. Г. Кузнецов, Л. Ю. Бабкина ; Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. – Санкт-Петербург, 2016. – 72 с. – Текст : непосредственный.

45. Кряжев, А. М. Наилучшие доступные технологии – основа развития целлюлозно-бумажной промышленности и лесопромышленного комплекса России в XXI веке / А. М. Кряжев. – Санкт-Петербург, 2020. – 90 с. – Текст : непосредственный.

46. Топтунов, Е. А. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения / Е. А. Топтунов, Ю. В. Севастьянова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2021. – № 4. – С. 31–45. – DOI: 10.14258/jcprm.2021049186.

47. Сунайт, В. Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Сунайт Виктория Николаевна. – Санкт-Петербург, 2019. – 143 с. – Текст : непосредственный.

48. Аутлов, С. А. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) / С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова, Е. Ю. Кушнир. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 33–41.

49. Азаров, В. И. Микрокристаллическая целлюлоза / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская // Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 578–579. – Текст : непосредственный.

50. Петропавловский, Г. А. Микрокристаллическая целлюлоза (обзор) / Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова. – Текст : непосредственный // Химия древесины. – 1979. – № 6. – С. 3–21.

51. Щербакова, Т. П. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики / Т. П. Щербакова, Н. Е. Котельникова, Ю. В. Быховцева. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2011. – № 3. – С. 33–42.

52. Безбородов, В. С. Нанокристаллическая целлюлоза в современном материаловедении / В. С. Безбородов. – Текст : непосредственный // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – № 2. – С. 119–125.

53. Battista, O. Microcrystalline cellulose / O. Battista, P. Smith // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1962. – Vol. 54. – Pp. 20–29. – Text : direct.

54. Wang, J. Synergistic effects of microcrystalline cellulose and xanthan gum on the stability of milk fat-based UHT whipping cream / J. Wang, Z. Liu, Y. Zheng, Q. Hong, Q. Wang, X. Xu // *Journal of Food Science and Technology*. – 2023. – Vol. 184. – DOI: 10.1016/j.lwt.2023.114966. – Text : direct.

55. Котельникова, Н. Е. Взаимодействие микрокристаллической целлюлозы с водой / Н. Е. Котельникова, Г. А. Петропавловский, В. А. Шевелев, Л. А. Волкова, Г. Г. Васильева. – Текст : непосредственный // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 1976. – Vol. 4, No. 10. – Pp. 391–399.

56. Петропавловский, Г. А. О некоторых эффектах структуры целлюлозы / Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова, Г. Г. Васильева, Л. А. Волкова. – Текст : непосредственный // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 1971. – Vol. 2, No. 5. – Pp. 105–116.

57. Котельникова, Н. Е. Сравнительное изучение окисления микрокристаллической и хлопковой целлюлоз надйодной кислотой / Н. Е. Котельникова, Г. А. Петропавловский. – Текст : непосредственный // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 1974. – Vol. 3, No. 8. – Pp. 203–214.

58. Петропавловский, Г. А. Полярографическое изучение кинетики частичного окисления микрокристаллической целлюлозы надйодной кислотой и свойств диальдегидцеллюлозы / Г. А. Петропавловский, З. Д. Чернова, Н. Е. Котельникова. – Текст : непосредственный // *Журнал прикладной химии*. – 1977. – Т. 50, Вып. 6. – С. 1348–1352.

59. Петропавловский, Г. А. О реакции целлюлозы с дихлоруксусной кислотой / Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова. – Текст : непосредственный // *Журнал прикладной химии*. – 1974. – Т. 47, Вып. 10. – С. 2290–2293.

60. Патент № 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2023103933 : заявл. 20.02.2023 : опубл. 18.09.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева [и др.] ;

заявитель ФГБОУ ВО "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва". – Текст : непосредственный.

61. Hoenich, N. A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future / N. A. Hoenich // BioResources. – 2006. – Vol. 1. – Pp. 270–280. – DOI: 10.15376/BIORES.1.2.270-280. – Text : direct.

62. Microcrystalline Cellulose (MCC) Market by Source Type and Application: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast 2018–2025 / Allied Market Research. – Portland, 2018. – 212 p.

63. Умаров, С.З. Медицинское и фармацевтическое товароведение : учебник / С.З. Умаров, И. А. Наркевич, Н. Л. Костенко, Т. Н. Пучинина. – Москва : ГЭОТАР-МЕД, 2003. – 368 с. – Текст : непосредственный.

64. Бегеулов, М. Ш. Эффективность использования побочных продуктов переработки растительного сырья в хлебопечении / М. Ш. Бегеулов, Е. О. Кармашова. – Текст : непосредственный // Известия ТСХА. – 2014. – № 5. – С.79–93.

65. You, S. J. Direct conversion of cellulose into polyols over Pt/Na(H)-ZSM-5 / S. J. You, I. G. Baek, Y. T. Kim, K. E. Jeong, H. J. Chae, W. Kim, C. U. Kim, S. Y. Jeong, J. Kim, Y. M. Chung, S. H. Oh, E. D. Park // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 28. – Pp. 744–750. – Text : direct.

66. Luo, C. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water / C. Luo, S. Wang, H. Liu // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46. – Pp. 7636–7639. – Text : direct.

67. Kamel, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: a mini review / S. Kamel // Express Polymer Letters. – 2007. – Vol. 1, No. 9. – Pp. 546–575. – Text : direct.

68. 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. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2012. – № 3. – С.45–48.

69. Миркамилов, Ш. М. Получение гидрогелей на основе хлопковой целлюлозы / Ш. М. Миркамилов, Б. М. Султанова. – Текст : непосредственный // Химия природных соединений. – 2000. – № 1. – С. 71–73.

70. Сарымсаков, А. А. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на её основе / А. А. Сарымсаков, М. М. Балтаева, Д. С. Набиев, С. Ш. Рашидова, С. М. Югай. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 11-16.

71. Пугачева, И. Н. Применение микрокристаллической целлюлозы в производстве каучуковых композитов / И. Н. Пугачева, М. В. Енютина, С. С. Никулин, В. А. Седых. – Текст : непосредственный // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 2. – С. 128–129.

72. Пугачева, И. Н. Усиление резин на основе бутадиен-стирольного каучука многофункциональными добавками / И. Н. Пугачева, С. С. Никулин, В. А. Седых. – Текст : непосредственный // МНИЖ. – 2014. – № 7. – С. 57–59.

73. Сюткин, В. Н. Азотсодержащие производные диальдегидцеллюлозы. 1. Диальдегидцеллюлоза высокой степени окисления / В. Н. Сюткин, А. Г. Николаев, С. А. Сажин, В. М. Попов, А. А. Заморянский. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 91–102.

74. Елатонцев, Д. А. Синтез и свойства ионообменников на основе недревесной целлюлозы / Д. А. Елатонцев, А. П. Мухачев. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2020. – № 11. – С. 88–95.

75. Михаилиди, А. М. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. I. От отходов бумаги и картона к высококачественным целлюлозным волокнам / А. М. Михаилиди, S. K. Saurov, В. И. Маркин, Н. Е. Котельникова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2018. – № 2. – С. 27–35.

76. Kunze, J. Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea / J. Kunze, H. P. Fink // *Macromolecular Symposia*. – WILEY-VCH Verlag, 2005. – Vol. 223, No. 1. – Pp. 175–188. – Text : direct.

77. Karakuş, K. Wood ash and microcrystalline cellulose (MCC) filled unsaturated polyester composites / K. Karakuş, I. Atar, F. Bozkurt // *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*. – 2017. – DOI: 10.17475/kastorman.297702.

78. Белицкий, Г. А. Механизмы канцерогенного действия наноматериалов / Г. А. Белицкий, К. И. Кирсанов, Е. А. Лесовая, М. Г. Якубовская. – Текст : непосредственный // *Успехи молекулярной онкологии*. – 2022. – № 4. – С. 8–23.

79. Оев, А. М. Физико-химические основы применения микрокристаллической целлюлозы в щебнемастичных асфальтах / А. М. Оев, С. А. Оев, К. М. Махкамов, Р. М. Марупов. – Текст : непосредственный // *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. – 2006. – № 9. – С. 823–827.

80. Нестерова, Н. В. Фитохимическое обоснование перспектив использования порошка жома плодов яблони домашней зимних сортов созревания / Н. В. Нестерова, Е. А. Абизов. – Текст : непосредственный // *Здоровье и образование в XXI веке*. – 2015. – № 1. – С. 108–112.

81. Патент № 2131885 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 3/02, D21С 3/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 96114465/04 : заявл. 19.07.1996 : опубл. 20.06.1999 / Ю. К. Святкин, В. А. Бабкин, С. Г. Дьячкова ; заявитель Иркутский институт органической химии СО РАН. – Текст : непосредственный.

82. Патент № 2343160 С2 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, С08В 16/00, С08В 15/02. Получение микрокристаллической целлюлозы : № 2005101358/04 : заявл. 24.07.2003 : опубл. 10.01.2009 / Р. Копески, А. Д. Цай, Т. А. Русзкай. – Текст : непосредственный.

83. Патент № 2395636 Российская Федерация, МПК D21В 1/36, D21С 1/04, С08В 1/00, С08В 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины : № 2009126875 : заявл. 13.07.2009 : опубл. 27.07.2010 / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов, О. В. Яценкова, Е. Ф. Ибрагимова ;

заявитель Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН.
– Текст : непосредственный.

84. Патент № 2131885 Российская Федерация, МПК C08B 15/00 (1995.01), D21C 3/02 (1995.01), D21C 3/04 (1995.01) : заявл. 19.07.1996 / Ю. К. Святкин, В. А. Бабкин, С. Г. Дьячкова ; заявитель Иркутский институт органической химии СО РАН. – Текст : непосредственный.

85. Кушнир, Е. Ю. Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения / Е. Ю. Кушнир, С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2014. – № 2. – С. 41–50.

86. Патент № 2298562 С1 Российская Федерация, МПК C08B 15/02, D21C 1/04. способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2005139690/04 : заявл. 19.12.2005 : опубл. 10.05.2007 / Е. Г. Казакова, В. А. Демин ; заявитель Государственное учреждение Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – Текст : непосредственный.

87. Казакова, Е. Г. Новый способ получения микрокристаллической целлюлозы / Е. Г. Казакова, В. А. Демин. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 3. – С. 502–505.

88. Патент № 2147057 С1 Российская Федерация, МПК D21C 1/04, C08B 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 99117051/12 : заявл. 04.08.1999 : опубл. 27.03.2000 / А. П. Карманов, Л. С. Кочева, А. А. Киселева ; заявитель Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – Текст : непосредственный.

89. Method for producing microcrystalline cellulose. — Текст : электронный // patents.google.com : [сайт]. — URL: <https://patents.google.com/patent/US5769934A>.

90. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. — Текст : электронный // patents.google.com : [сайт]. — URL: <https://patents.google.com/patent/US6228213B1/>.

91. Область применения порошковых целлюлозных материалов. Обзор / Р. В. Бандура, Е. В. Каплёв, К. А. Коваленко [и др.]. – Текст : непосредственный //

Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. участием). – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2023. – С. 191-193.

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

93. Юртаева, Л. В. Роль предгидролизного размола при получении микрокристаллической целлюлозы: на примере образцов биоповреждённой древесины *Picea abies*, *Larix sibirica* и *Populus tremula* / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв [и др.]. – Текст : непосредственный // Лесотехнический журнал. – 2024. – Т. 14, № 1(53). – С. 203–218. – DOI: 10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12.

94. Yurtayeva, L. V. Bio-damaged wood processing in microcrystalline cellulose production / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov [et al.]. – Текст : непосредственный // BioResources. – 2023. – Vol. 18, No. 4. – Pp. 8284–8295. – DOI: 10.15376/biores.18.4.8284-8295. – Text : direct.

95. Kaplyov, E. V. Obtaining microcrystalline cellulose based on biodamaged wood as a way to improve the sanitary and forest pathological state of forests / E. V. Kaplyov, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko, Yu. D. Alashkevich // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2023. – Vol. 1231, No. 1. – P. 012031. – DOI: 10.1088/1755-1315/1231/1/012031. – Text : direct.

96. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Лесная промышленность, 1986. – 680 с. – Текст : непосредственный.

97. Перекальский, Н. П. Сущность процесса размола / Н. П. Перекальский, В. Ф. Фмалтенков // Труды ЛТИ ЦБП. – 1956. – Вып. 4. – С. 5-19. – Текст : непосредственный.

98. Никитин, Н.И. Химия целлюлозы и древесины : монография / Н.И. Никитин. – Москва : Академия наук СССР, 1962. – 711 с. – Текст : непосредственный.

99. Gharekhani, S. Basic effects of pulp refining on fiber properties – a review / S. Gharekhani, E. Sadeghinezhad, S. N. Kazi [and others] // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Pp. 785–803. – Text : direct.

100. Эмертон, Х. В. Наружный слой вторичной стенки / Х. В. Эмертон. – Текст : непосредственный // Основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве : материалы симпозиума. – Москва : Гослесбумиздат, 1962. – С. 41–59.

101. Фрей-Висслинг, А. Общая структура волокон / А. Фрей-Висслинг. – Текст : непосредственный // Основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве : материалы симпозиума. – Москва : Гослесбумиздат, 1962. – С. 9–13.

102. Влияние характера размола волокнистой массы на качественные характеристики готовых бумажных изделий / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплёв [и др.]. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2025. – Т. 43, № 1. – С. 107-114. – DOI 10.53374/1993-0135-2025-1-107-114.

103. Получение аналитической зависимости прочностных свойств бумаги от бумагообразующих показателей волокнистой массы / Л. В. Юртаева, Н. С. Решетова, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 501-509. – DOI 10.14258/jcprm.2020048583.

104. Investigation of the possibility of obtaining powdered cellulose using a non-knife method of grinding fibrous semi-finished products / E. V. Kaplyov, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko [et al.] // Journal of Physics: Conference Series / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Vol. Volume 2094. – Krasnoyarsk, Russia: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 42069. – DOI 10.1088/1742-6596/2094/4/042069. – Text : direct.

105. Parameters affecting the mechanical refining process of plant raw materials using a jet-impingement method / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, R. A. Marchenko, E. V. Kaplyov [et al.] // BioResources. – 2021. – Vol. 16, No. 2. – P. 4212-4220. – DOI 10.15376/biores.16.2.4212-4220. – Text : direct.

106. Kaplyov, E. V. Production of microcrystalline cellulose from bio-damaged wood / E. V. Kaplyov. – Текст : непосредственный // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации : сб. XXIII Междунар. науч. конф. бакалавров, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск : ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 2024. – No. 23. – P. 240-242.

107. Гораздова, В. В. Влияние фибриллирования и укорочения волокон при размоле на характеристики прочности, реформативности и трещиностойкости целлюлозных материалов / В. В. Гораздова, Е. В. Дернова, Д. А. Дулькин, Е. О. Окулова. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Лесной журнал. – 2018. – No. 2. – С. 109–121.

108. Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП : справочное руководство / Х. Карлссон. – Швеция : АВ Lorentzen & Werrte, 2006. – 118 с. – Текст : непосредственный.

109. Кларк, Дж. Технология целлюлозы : наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её на бумагу, методы испытаний / Дж. Кларк. – Москва : Лесная промышленность, 1983. – 456 с. – Текст : непосредственный.

110. Комаров, В. И. Связь фундаментальных свойств (по Кларку) неразмолотой сульфатной небелёной целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности / В. И. Комаров, Я. В. Казаков. – Текст : непосредственный // Лесной журнал. – 1993. – No 2–3. – С. 112–116.

111. Комаров, В. И. Влияние размола на корреляцию фундаментальных свойств (по Кларку) сульфатной небелёной целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности / В. И. Комаров, Я. В. Казаков. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы рационального использования

природных и энергетических ресурсов Европейского Севера : сб. науч. трудов. – Архангельск : АЛТИ, 1994. – С. 105–111.

112. Лумиайнен, Д. Размол при низкой концентрации / Д. Лумиайнен, С. С. Пузырёв, Г. И. Чижов. – Москва : Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 1992. – 23 с. – Текст : непосредственный.

113. Пузырёв, С. С. Размол при низкой концентрации / С. С. Пузырёв, С. А. Коростелёв, О. П. Ковалёва. – Текст : непосредственный // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 5. – С. 54–58.

114. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – Ленинград : Гослесбумиздат, 1970. – 695 с. – Текст : непосредственный.

115. Марченко, Р. А. Интенсификация безножевого размола волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажном производстве : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук : 05.21.03 / Марченко Роман Александрович ; [место защиты: Сибирский гос. технол. ун-т]. – Красноярск, 2016. – 161 с. – Текст : непосредственный.

116. Вихарев, С. Н. Теория и конструкция машин для размола волокнистых полуфабрикатов / С. Н. Вихарев. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2014. – 31 с. – Текст : непосредственный.

117. Патент № 2616571 Российская Федерация, МПК D21D 1/00 (2006.01). Размалывающий аппарат : № 2015121418 : заявл. 04.06.2015 : опубл. 17.04.2017 / А. К. Соломаха, В. И. Макуха, В. А. Никифоров ; заявитель СТИ. – 11 с. – Текст : непосредственный.

118. Карелина, А. А. Размол волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации в размалывающих машинах / А. А. Карелина, Ю. Д. Алашкевич, А. В. Ушаков. – Текст : непосредственный // ХБЗ. – 2022. – № 6. – С. 544 – 551.

119. Васютин, В. Г. Интенсификация процесса комбинированного размола целлюлозных суспензий : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук / Васютин Виктор Григорьевич. – Красноярск, 1987. – 166 с. – Текст : непосредственный.

120. Майер, В. В. Кумулятивный эффект в простых опытах / В. В. Майер. – Москва : Наука, 1989. – 192 с. – Текст : непосредственный.

121. Козулин, Ю. В. Деформация целлюлозных волокон под действием кавитации / Ю. В. Козулин, В. Г. Пивоваров, В. М. Дробосюк, С. Л. Талмуд. – Текст : непосредственный // Автоматизация, механизация и оборудование процессов целлюлозно-бумажного производства : сборник трудов / Всесоюзное научно-производственное объединение целлюлозно-бумажной промышленности ; редкол.: Н. Е. Новиков (гл. ред.) и др. – Москва : Лесная промышленность, 1981. – С. 55–57.

122. Каплёв, Е. В. Исследование механических прочностных свойств целлюлозы, полученной из биоповреждённой древесины / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Д. С. Таразеев. – Текст : непосредственный // III Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых учёных. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский гос. ун-т промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 25–28.

123. Каплёв, Е. В. Способы получения порошковых целлюлозных материалов / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Состояние окружающей среды, проблемы экологии и пути их решения : материалы Всероссийской науч.-практ. конф. (Усть-Илимск, 20–21 декабря 2021 года). – Иркутск : Байкальский гос. ун-т, 2022. – С. 79–85.

124. Алашкевич, Ю. Д. Процесс безножевой обработки волокнистой суспензии в установке «струя-преграда» / Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко, Н. С. Решетова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2009. – № 2. – С. 157–163.

125. Каплёв, Е. В. Исследование влияния конструктивных параметров турбины на длину волокна / Е. В. Каплёв, Д. Ю. Васильева. – Текст : непосредственный // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXII Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания

Томского политехнического ун-та. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический ун-т, 2021. – С. 116-117.

126. Каплёв, Е. В. Влияние кавитации на разработку волокнистой суспензии при безножевом размоле / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей редакцией Ю. Ю. Логинова. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2020. – С. 145-147.

127. Каплёв, Е. В. Параметры турбулентности потока волокнистой суспензии / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, А. С. Фролов. – Текст : непосредственный // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VIII Всерос. конф. с междунар. участием / Под редакцией Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2020. – С. 223-226.

128. Влияние конструктивных параметров турбины на физико-механические показатели готовых отливок / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич [и др.]. – Текст : непосредственный // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы II Междунар. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов ЦБП. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. ун-т промышленных технологий и дизайна, 2020. – С. 21-25.

129. Каплёв, Е. В. Исследование роли эффекта кавитации при безножевом способе размолы волокнистой суспензии / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2020. – С. 111-112.

130. Исследование влияния конструктивных параметров безножевой размалывающей установки на процесс размолы / Е. В. Каплёв, Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева [и др.]. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXVII Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального

конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. – Красноярск: Сибирский гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 814-816.

131. Каплёв, Е. В. Влияние режима размола на физико-механические свойства сульфатной беленой целлюлозы / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения : сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. / под общей редакцией Ю. Ю. Логинова. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2021. – С. 339-343.

132. Болгов, Д. Г. Безножевой способ размола растительных полимеров / Д. Г. Болгов, Е. В. Каплёв, Е. А. Слизилова. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с междунар. участием). – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2023. – С. 197-199.

133. Каретникова, Н. В. Технология целлюлозы : методические указания к лабораторным работам для студентов бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», направленность «Химическая технология целлюлозно-бумажного производства», всех форм обучения / Н. В. Каретникова, Л. В. Чендылова ; СибГУ им. М. Ф. Решетнёва. – Красноярск, 2021. – 54 с. – Текст : непосредственный.

134. Пен, Р. З. Комплексная химическая переработка древесины. Введение в специальность : учебное пособие / Р. З. Пен, Т. В. Рязанова. – 2-е изд. – Красноярск : Сибирский гос. технол. ун-т, 2012. – 158 с. – Текст : непосредственный.

135. Амбросович, Ю. А. Химия древесины : лабораторный практикум для студентов направления 240100.62, профиль подготовки «Химическая технология переработки древесины», очной и заочной форм обучения / Ю. А. Амбросович. – Красноярск : СибГТУ, 2014. – 48 с. – Текст : непосредственный.

136. Пен, Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion / Р. З. Пен. – Красноярск : СибГТУ, 2014. – 292 с. – Текст : непосредственный.

137. Плехотин, А. П. Методы организации эксперимента и обработка его результатов / А. П. Плехотин. – Ленинград, 1982. – 60 с. – Текст : непосредственный.

138. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск : Изд-во КГУ, 1982. – 192 с. – Текст : непосредственный.

139. Methods of cellulose research / ed. V. P. Karlivan. – Riga, 1981. – 264 p. – Text : direct.

140. Шевчук, М. О. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей / М. О. Шевчук, М. А. Зильберглейт, Е. П. Шишаков. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С.43-47.

141. Технология целлюлозы : методические указания к лабораторным работам для студентов бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», направленность «Химическая технология целлюлозно-бумажного производства», всех форм обучения / сост.: Н. В. Каретникова, Л. В. Чендылова ; СибГУ им. М. Ф. Решетнёва. – Красноярск, 2021. – 54 с. – Текст : непосредственный.

142. Gregg, S.J. Adsorption, surface area and porosity / S.J. Gregg, K. S. W. Sing. – London : Academic Press, Inc., Ltd., 1967. – 371 p. – Text : direct.

143. Мартакова, Ю. В. Гидрогели на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра : диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / Мартакова Юлия Валерьевна. – Сыктывкар, 2018. – 153 с. – Текст : непосредственный.

144. Kundakci, S. Investigation of swelling/sorption characteristics of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi IPNs with PEG as biopotential sorbent / S. Kundakci, E. Karadağ, Ö. B. Üzümlü // Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences. – 2011. – No. 1. – Pp. 7–22. – Text : direct.

145. Винецкая, Е. Я. Адсорбционный метод определения внешней удельной поверхности суспензии целлюлозы в процессе размола / Е. Я. Винецкая // Бумажная промышленность. – 1958. – № 4. – С. 21–22. – Текст : непосредственный.

146. Кутовая, Л. В. Комплексный параметр процесса обработки волокнистых суспензий безножевым способом в установке типа «Струя-Преграда» : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук : 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» / Кутовая Лариса Владимировна. – Красноярск, 1998. – 178 с. – Текст : непосредственный.

147. Каплёв, Е. В. Исследование влияния безножевого способа размола волокнистых полуфабрикатов на процесс получения порошковой целлюлозы / Е. В. Каплёв. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2021. – С. 225-227.

148. Роль безножевого способа размола волокнистых полуфабрикатов в получении порошковой целлюлозы / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VI Междунар. науч.-техн. конф., посвященной памяти профессора В.И. Комарова / Министерство науки и высшего образования и Российской Федерации, ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный ун-т имени М.В. Ломоносова». – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный ун-т имени М.В. Ломоносова, 2021. – С. 308-312.

149. Каплёв, Е. В. Получение порошковой целлюлозы с использованием безножевого способа размола волокнистых полуфабрикатов / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXV Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева / Под общей редакцией Ю.Ю. Логинова. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2021. – С. 102-104.

150. Влияние размола на процесс получения микрокристаллической целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. В. Каплёв, Д. Ю. Васильева [и др.]. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения : сб.

материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2023. – С. 328-332.

151. Безножевой размол растительных полимеров при получении мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв [и др.]. – Текст : непосредственный // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VII Междунар. науч.-техн. конф. имени профессора В.И. Комарова / Министерство науки и высшего образования и Российской Федерации, ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный ун-т имени М.В. Ломоносова», 2023. – С. 380-384.

152. Способ получения порошковой целлюлозы с использованием размалывающего оборудования / Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Д. Ю. Васильева, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // Современная целлюлозно - бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов ЦБП / Отв. редактор О.В. Фёдорова. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. ун-т промышленных технологий и дизайна, 2023. – С. 25-30.

153. Исследование влияния безножевого способа размола растительных полимеров на процесс получения мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Е. В. Каплёв, Ю. Д. Алашкевич [и др.]. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки : материалы Всерос. науч.-практ. конф. / Под редакцией Ю.М. Казакова [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технол. ун-т, 2023. – С. 177-181.

154. Кхоа, Х. М. Особенности изменения структурно-морфологических свойств целлюлозы из бамбука при размолу / Х. М. Кхоа, Я. В. Казаков, Е. О. Окулова. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2023. – № 2. – С. 146–159. – DOI 10.37482/0536-1036-2023-2-146-159.

155. Сборник трудов Центрального научно-исследовательского института бумаги. Исследования в области технологии бумаги. – Москва, 1980. – 233 с. – Текст : непосредственный.

156. Кутовая, Л. В. Комплексный параметр как показатель качества обработки волокнистых материалов / Л. В. Кутовая, В. В. Еременко, Ю. Д. Алашкевич [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2005. – № 4. – С. 135–140.

157. Алашкевич, Ю. Д. Определение силы сдвига слоев течения волокнистой суспензии в полости рабочего цилиндра при ее безножевом размоле / Ю. Д. Алашкевич, А. А. Фомкина. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2023. – Т. 41, № 3. – С. 248-251. – DOI 10.53374/1993-0135-2023-3-248-251.

158. Арсеньева, Д. Ю. Закономерности процесса пероксидно-ацетатной делигнификации недревесного целлюлозосодержащего сырья в присутствии сернокислотного катализатора / Д. Ю. Арсеньева, Я. В. Казаков, Е. О. Окулова, А. Ю. Лагунов. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2019. – № 3(369). – С. 143–151. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143.

159. Алашкевич, Ю. Д. Процесс безножевой обработки волокнистой суспензии в установке «струя-преграда» / Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко, Н. С. Решетова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – Барнаул, 2009. – № 2. – С. 157–163.

160. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 2-е изд., перераб. – Москва : Лесная промышленность, 1970. – 720 с. – Текст : непосредственный.

161. Кларк, Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её на бумагу, методы испытаний) / Дж. Кларк ; пер. с англ. А. В. Оболенской, Г. А. Пазухиной. – Москва : Лесная промышленность, 1983. – 456 с. – Текст : непосредственный.

162. Осовская, И. И. Влияние поверхностной деструкции на гидрофильность и связеобразующую способность целлюлозных волокон / И. И. Осовская, В. С. Антонова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2020. – № 1. – С. 315–320. – DOI 10.14258/jcprtm.2020016269.

163. Марченко, Р. А. Интенсификация безножевого размола волокнистых материалов / Р. А. Марченко, Ю. Д. Алашкевич, В. И. Шуркина. – Текст : непосредственный // Леса России и хозяйство в них. – 2015. – № 1. – С. 60–65.

164. Конюхова, В. В. Механизм обработки вторичного волокнистого материала хвойных пород древесины при комбинированном способе размола / В. В. Конюхова, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2018. – Т. 36, № 4. – С. 371–374.

165. Марченко, Р. А. Особенности безножевой обработки волокнистых материалов с использованием подвижной преграды / Р. А. Марченко, В. И. Шуркина, Р. А. Садыков, Ю. А. Иванова. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения. – 2017. – Т. 2. – С. 151–152.

166. Гораздова, В. В. Влияние фибриллирования и укорочения волокон при размолу на характеристики прочности, реформативности и трещиностойкости целлюлозных материалов / В. В. Гораздова, Е. В. Дернова, Д. А. Дулькин, Е. О. Окулова. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2018. – № 2(362). – С. 109–121. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.109.

167. Роль поверхности волокон в развитии бумагообразующих свойств технической целлюлозы в процессе размола / И. В. Лебедев, Я. В. Казаков, Д. Г. Чухчин, К. А. Романенко. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2018. – № 2. – С. 207–216.

168. Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП : справочное руководство / Х. Карлссон. – Швеция : АВ Lorentzen & Werrte, 2006. – 118 с. – Текст : непосредственный.

169. Пузырёв, С. С. Размол при низкой концентрации / С. С. Пузырёв, С. А. Коростелёв, О. П. Ковалёва. – Текст : непосредственный // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 5. – С. 54–58.

170. Аутлов, С. А. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) / С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова, Е. Ю. Кушпир. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 33–41.

171. Момзякова, К. С. Совершенствование технологии получения целлюлозы из травянистых растений : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук : 05.17.06 / Момзякова Ксения Сергеевна. – Казань, 2021. – 150 с. – Текст : непосредственный.

172. Кушнир, Е. Ю. Получение микрокристаллической целлюлозы из лигнифицированного целлюлозосодержащего сырья / Е. Ю. Кушнир, Н. Г. Базарнова. – Текст : непосредственный // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VII Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул : Алтайский гос. ун-т, 2017. – С. 113–114.

173. Кугач, В. В. Микрокристаллическая целлюлоза в производстве таблеток / В. В. Кугач, Ж. Костантин. – Текст : непосредственный // Вестник фармации. – 2006. – № 4(34). – С. 72–79.

174. Гропянов, А. В. Порошковые материалы : учебное пособие / А. В. Гропянов, Н. Н. Ситов, М. Н. Жукова. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 74 с. – Текст : непосредственный.

175. Пименов, С. Д. Разработка способа получения гидролизат-массы из древесной целлюлозы для производства МКЦ : диссертация магистра по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» / Пименов Сергей Дмитриевич ; Санкт-Петербургский гос. лесотехн. ун-т им. С. М. Кирова. – Санкт-Петербург, 2019. – 71 с. – Текст : непосредственный.

176. Vanhatalo, K. M. Effect of mild hydrolysis parameters on properties of MCC / K. M. Vanhatalo, O. P. Dahl // BioResources. – 2014. – Vol. 9, No. 3. – Pp. 4729–4740. – Text : direct.

177. Ebara, M. Smart Hydrogels / M. Ebara, Y. Kotsuchibashi, K. Uto, T. Aoyagi, Y. J. Kim, R. Narain, J. M. Hoffman // Smart Biomaterials. – Tokyo : Springer Japan, 2014. – Pp. 9–65. – Text : direct.

178. Pandey, M. Rapid synthesis of superabsorbent smart-swelling bacterial cellulose/acrylamide-based hydrogels for drug delivery / M. Pandey, M. C. I. Mohd Amin, N. Ahmad, M. M. Abeer // International Journal of Polymer

Science. – 2013. – Vol. 2013. – Article ID 905471. – URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/905471>. – Text : direct.

179. Hudson, S. M. The solubility of unmodified cellulose: A critique of the literature / S. M. Hudson, J. A. Cuculo // Journal of Macromolecular Science. Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics. – 1980. – Vol. C187, No. 1. – Pp. 1-82. – Text : direct.

180. Turbak, A. F. Cellulose solvents / A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, H. L. Hergert // Chemical Technology. – 1980. – Vol. 10. – Pp. 51-57. – Text : direct.

181. Philipp, B. Organic solvents for cellulose / B. Philipp // Polymer News. – 1990. – Vol. 15, No. 6. – Pp. 170-175. – Text : direct.

182. Данилов, С. Н. Исследование растворов целлюлозы / С. Н. Данилов, Т. И. Самсонова, Л. С. Болотникова. – Текст : непосредственный // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, Вып. 2. – С. 336-359.

183. Cousley, H. A. The formation and structure of a new cellulosic fibre / H. A. Cousley, S. B. Smith // Lenzinger Berichte. – 1996. – Bd. 75. – Pp. 51–61. – Text : direct.

184. Патент № 2813723 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 1/04, D21С 3/00. Способ получения гидрогеля микрокристаллической целлюлозы : № 2023113733 : заявл. 24.05.2023 : опубл. 15.02.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев, Е. А. Слизикова ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный.

185. Гидрогели на основе микрокристаллической целлюлозы / Е. В. Каплёв, Д. Ю. Васильева, Р. А. Марченко, Л. В. Юртаева. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения : сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2022. – С. 370-373.

186. Воскобойников, И. В. Применение гидрогелей наноцеллюлозы при формировании бумаги и картона из различных видов волокнистого сырья / И. В. Воскобойников, В. А. Кондратюк, С. Н. Никольский, С. А. Константинова,

А. Н. Коротков. – Текст : непосредственный // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2012. – № 8(91). – С. 110–116.

187. Малова, А. С. Использование порошковых целлюлозных материалов в производстве бумаги и картона / А. С. Малова, В. Н. Сунайт. – Текст : непосредственный // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы II Междунар. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов ЦБП. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский гос. ун-т промышленных технологий и дизайна, 2020. – Т. I. – С. 46–51.

188. Многокомпонентные полимерные смеси / под ред. Р. Ф. Голда. – Москва : Химия, 1974. – 328 с. – Текст : непосредственный.

189. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг ; пер. с англ. ; под ред. Ю. К. Годовского. – Москва : Химия, 1979. – 440 с.

190. Хо Хак Нгок. Эластомерные водонефтенабухающие композиции, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой и наноцеллюлозой : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук : 2.6.11 / Хо Хак Нгок ; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический ун-т». – Казань, 2023. – 148 с. – Текст : непосредственный.

191. Патент № 2828592 С1 Российская Федерация, МПК С08L 1/00, С08К 3/06, С08К 3/10. Вулканизируемая резиновая смесь : № 2024114780 : заявл. 30.05.2024 : опубл. 14.10.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Сибирский гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва». – Текст : непосредственный

192. Патент № 2685350 С1 Российская Федерация, МПК С08L 1/00, С08L 9/06, Е21В 33/12. Водонефтенабухающая эластомерная композиция : № 2018129113 : заявл. 08.08.2018 : опубл. 17.04.2019 / С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Н. В. Сычёв [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО «Волгоградский гос. техн. ун-т» (ВолгГТУ). – Текст : непосредственный.

193. Jailudin, N. A. H. The Effect of Curing Temperature on Cellulose Nanocrystal Reinforced Natural Rubber Latex / N. A. H. Jailudin, K. N. M. Amin // Journal of Chemical Engineering and Industrial Biotechnology. – 2020. – Vol. 1. – Pp. 20-25.

194. Ковалёв, Р. Н. Анализ сырьевого потенциала повреждённых лесов Красноярского края в целях промышленного производства древесно-цементных композитов / Р. Н. Ковалёв, С. Н. Долматов. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2021. – Т. 39, № 6. – С. 483–491.

195. Третьяков, А. Г. Оценка экономической доступности лесных ресурсов и переработка низкокачественной древесины / А. Г. Третьяков. – Текст : непосредственный // Вестник Омского государственного ун-та. Серия: Экономика. – 2015. – № 1. – С. 142–149.

196. Проблемы инвентаризации лесов и лесоустройства : тезисы докладов 6-й Междунар. науч.-практ. конф. / Федеральное агентство лесного хозяйства. – Москва, 2023. – 76 с. – Текст : непосредственный.

197. Федеральное агентство лесного хозяйства. Документы по пожарной безопасности лесов : [электронный ресурс] // Официальный сайт Рослесхоза. – Текст : электронный // rosleshoz.gov.ru : [сайт]. – URL: <https://rosleshoz.gov.ru/activity/forest-security-and-protection/fires/docs/>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

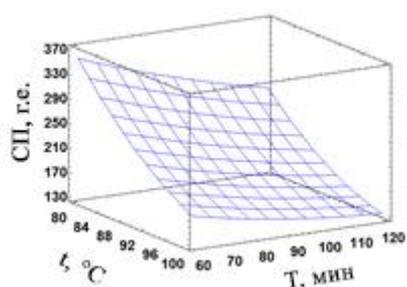
Таблица А1 – Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	X ₁ , кг/м ³	X ₂ , °С	X ₃ , мин	X ₄ , °ШР
1	2	3	4	5
1	54,69	80	60	15
2	54,69	80	90	15
3	54,69	80	120	15
4	54,69	80	60	50
5	54,69	80	90	50
6	54,69	80	120	50
7	54,69	80	60	85
8	54,69	80	90	85
9	54,69	80	120	85
10	54,69	90	60	15
11	54,69	90	90	15
12	54,69	90	120	15
13	54,69	90	60	50
14	54,69	90	90	50
15	54,69	90	120	50
16	54,69	90	60	85
17	54,69	90	90	85
18	54,69	90	120	85
19	54,69	100	60	15
20	54,69	100	90	15
21	54,69	100	120	15
22	54,69	100	60	50
23	54,69	100	90	50
24	54,69	100	120	50
25	54,69	100	60	85
26	54,69	100	90	85
27	54,69	100	120	85
28	72,92	80	60	15

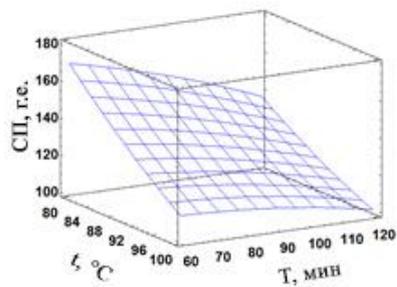
1	2	3	4	5
29	72,92	80	90	15
30	72,92	80	120	15
31	72,92	80	60	50
32	72,92	80	90	50
33	72,92	80	120	50
34	72,92	80	60	85
35	72,92	80	90	85
36	72,92	80	120	85
37	72,92	90	60	15
38	72,92	90	90	15
39	72,92	90	120	15
40	72,92	90	60	50
41	72,92	90	90	50
42	72,92	90	120	50
43	72,92	90	60	85
44	72,92	90	90	85
45	72,92	90	120	85
46	72,92	100	60	15
47	72,92	100	90	15
48	72,92	100	120	15
49	72,92	100	60	50
50	72,92	100	90	50
51	72,92	100	120	50
52	72,92	100	60	85
53	72,92	100	90	85
54	72,92	100	120	85
55	91,15	80	60	15
56	91,15	80	90	15
57	91,15	80	120	15
58	91,15	80	60	50
59	91,15	80	90	50

1	2	3	4	5
60	91,15	80	120	50
61	91,15	80	60	85
62	91,15	80	90	85
63	91,15	80	120	85
64	91,15	90	60	15
65	91,15	90	90	15
66	91,15	90	120	15
67	91,15	90	60	50
68	91,15	90	90	50
69	91,15	90	120	50
70	91,15	90	60	85
71	91,15	90	90	85
72	91,15	90	120	85
73	91,15	100	60	15
74	91,15	100	90	15
75	91,15	100	120	15
76	91,15	100	60	50
77	91,15	100	90	50
78	91,15	100	120	50
79	91,15	100	60	85
80	91,15	100	90	85
81	91,15	100	120	85

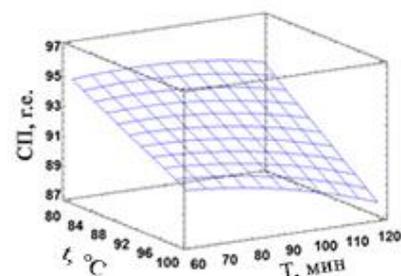
ПРИЛОЖЕНИЕ Б



а



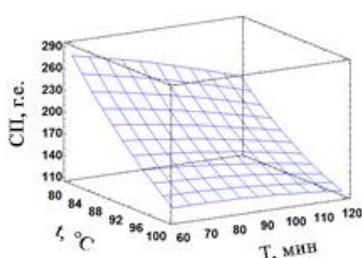
б



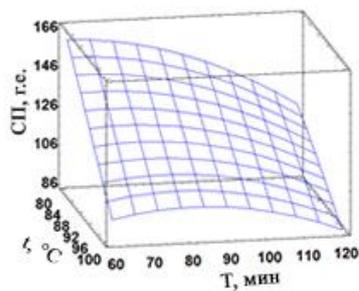
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

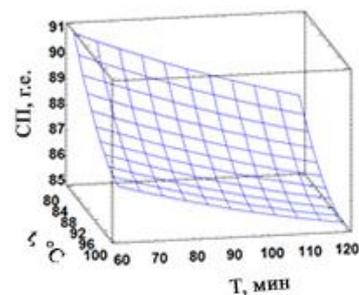
Рисунок Б1 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной пихты от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а



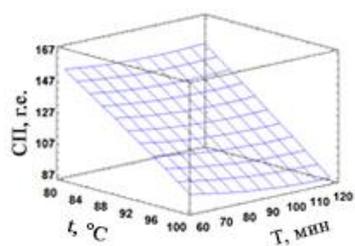
б



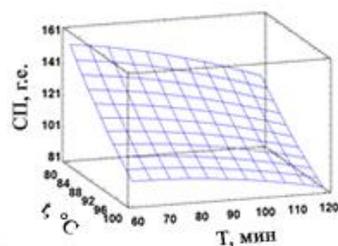
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

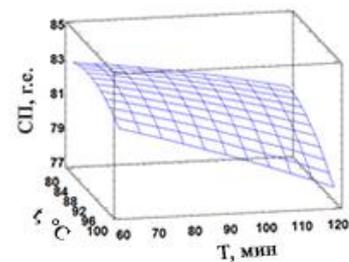
Рисунок Б2 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной пихты от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



а



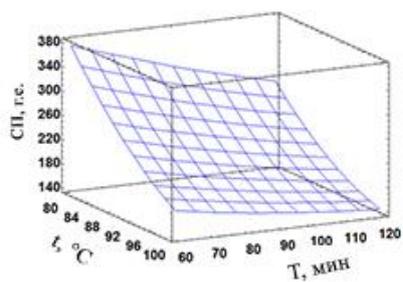
б



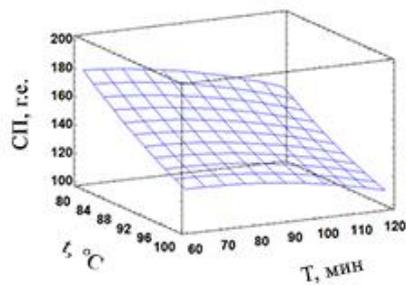
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

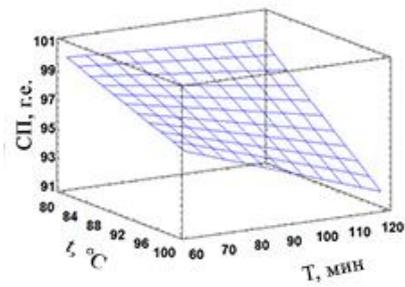
Рисунок Б3 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной пихты от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)



а



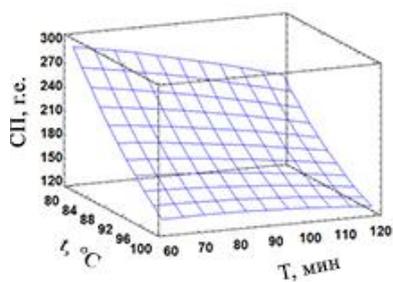
б



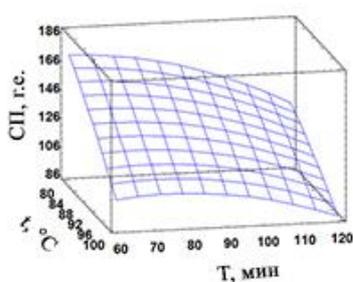
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

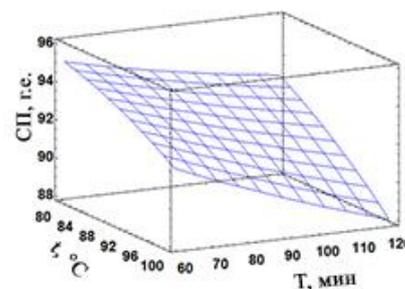
Рисунок Б4 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а



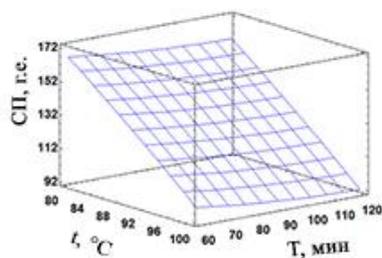
б



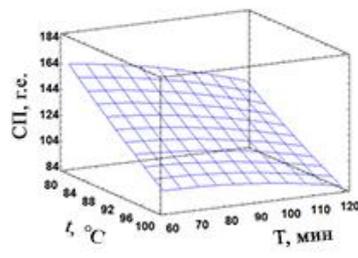
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

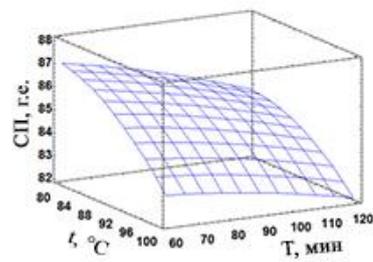
Рисунок Б5 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



а



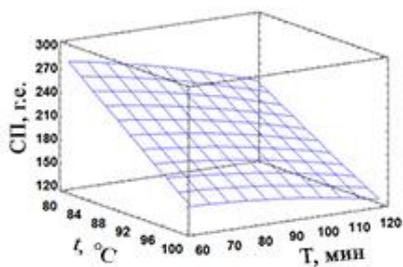
б



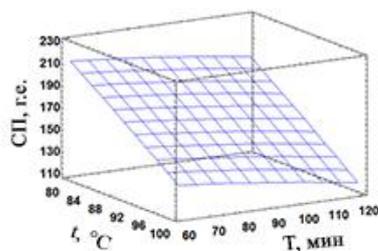
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

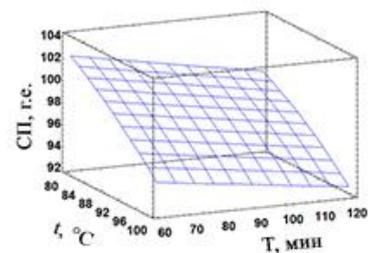
Рисунок Б6 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)



а



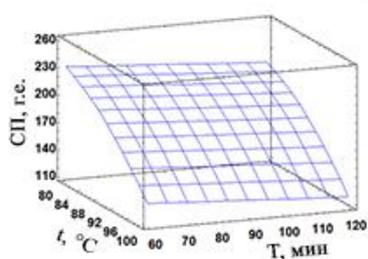
б



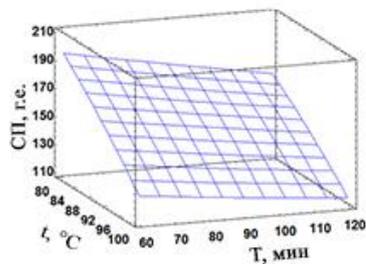
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

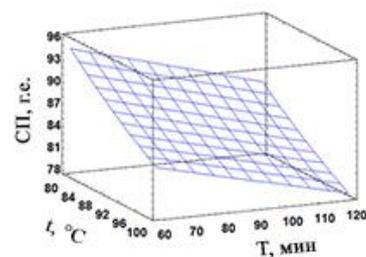
Рисунок Б7 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а



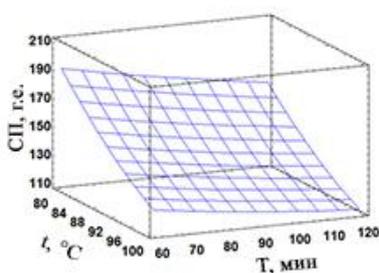
б



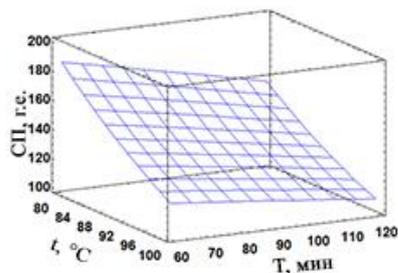
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

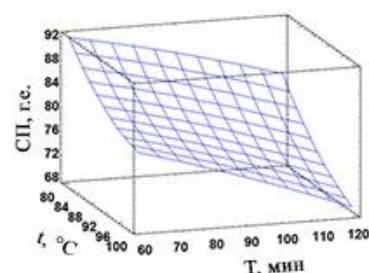
Рисунок Б8 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



а



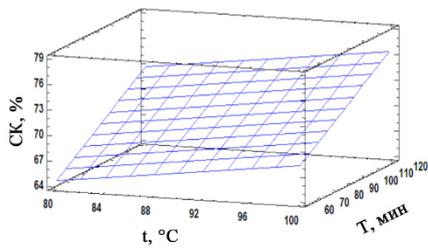
б



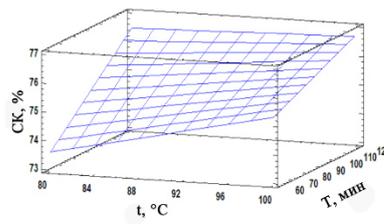
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

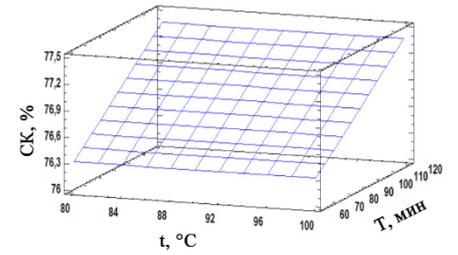
Рисунок Б9 – Графики зависимости СП МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)



а



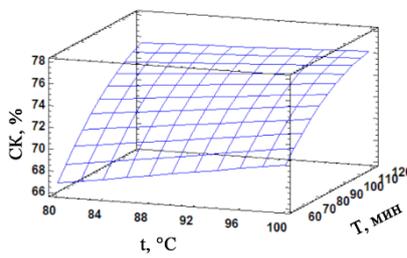
б



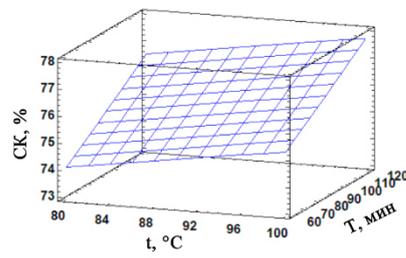
в

а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

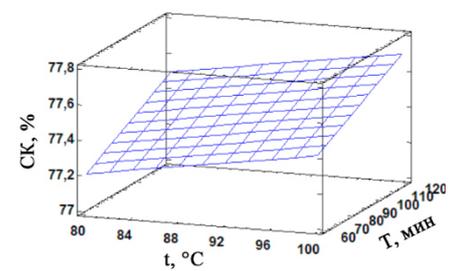
Рисунок Б10 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной пихты от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а



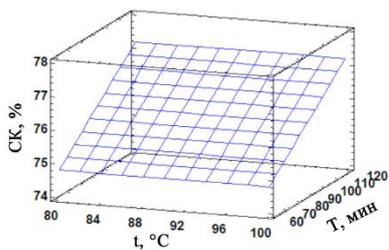
б



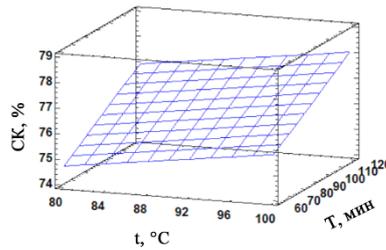
в

а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

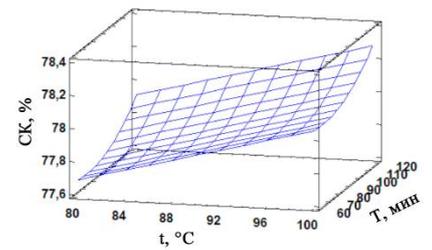
Рисунок Б11 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной пихты от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



а



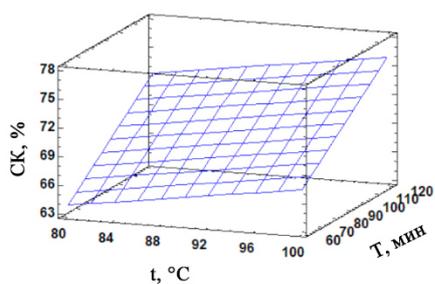
б



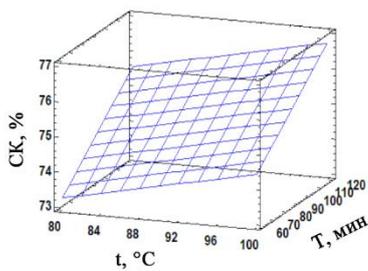
в

а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

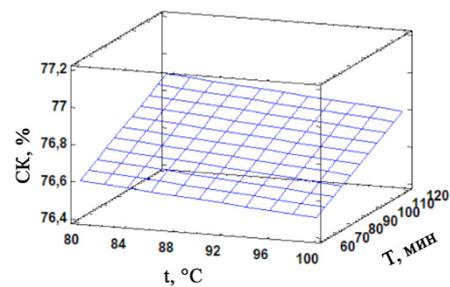
Рисунок Б12 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной пихты от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)



а



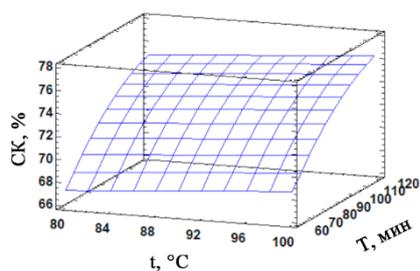
б



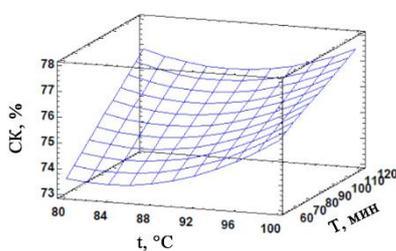
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

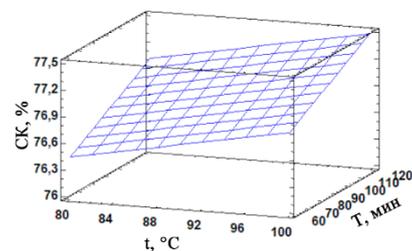
Рисунок Б13 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а



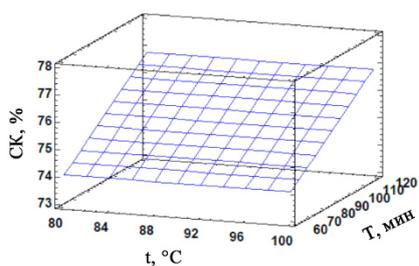
б



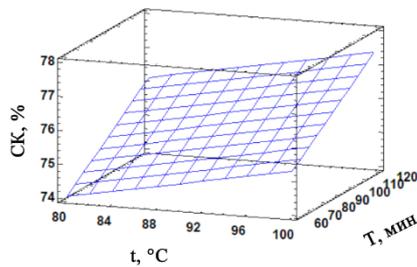
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

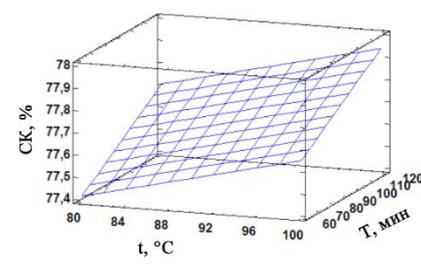
Рисунок Б14 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



а



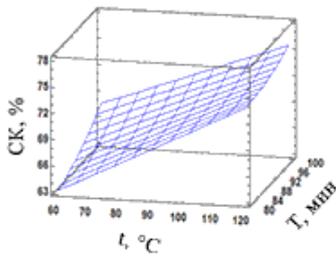
б



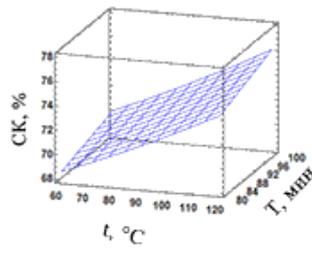
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

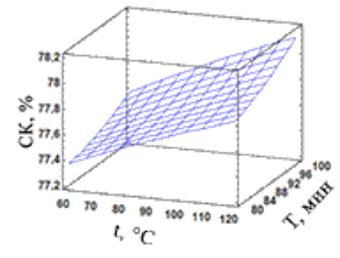
Рисунок Б15 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной лиственницы от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)



а



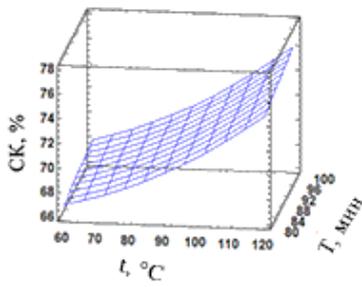
б



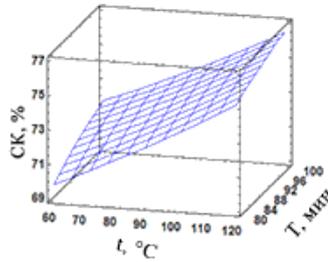
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

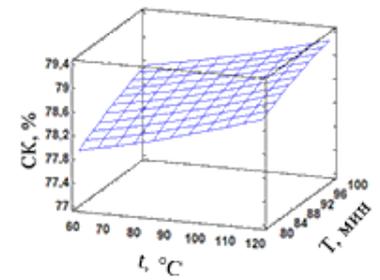
Рисунок Б16 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



а



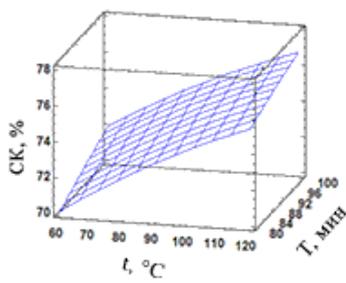
б



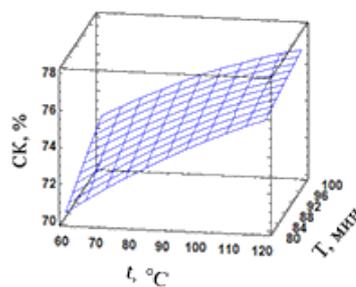
в

a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

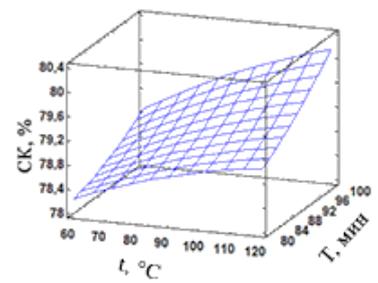
Рисунок Б17 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



а



б

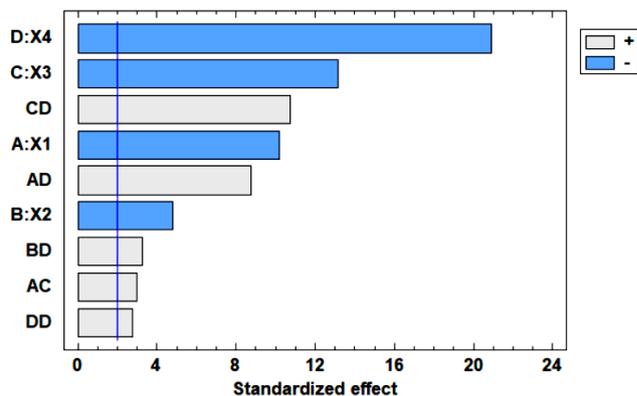


в

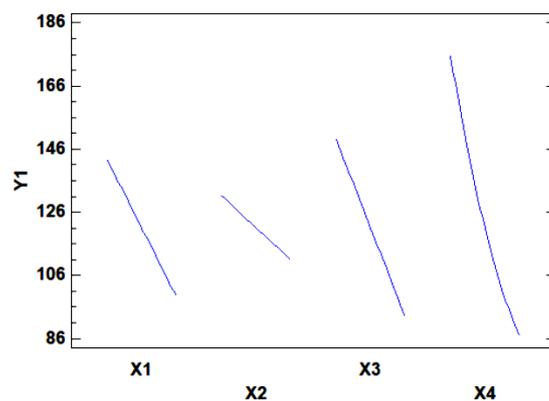
a – 15 °ШР; *б* – 50 °ШР; *в* – 85 °ШР

Рисунок Б18 – Графики зависимости СК МКЦ из биоповрежденной осины от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)

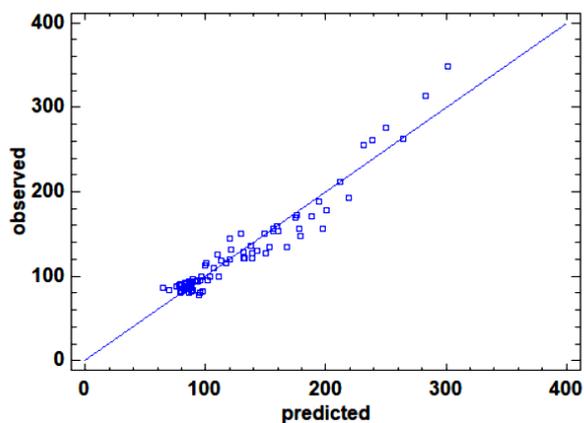
ПРИЛОЖЕНИЕ В



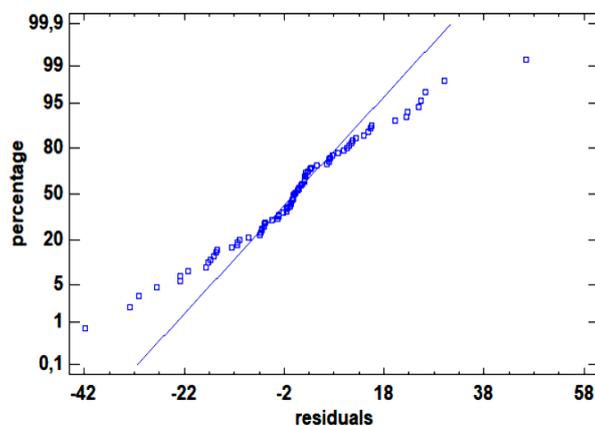
а



б



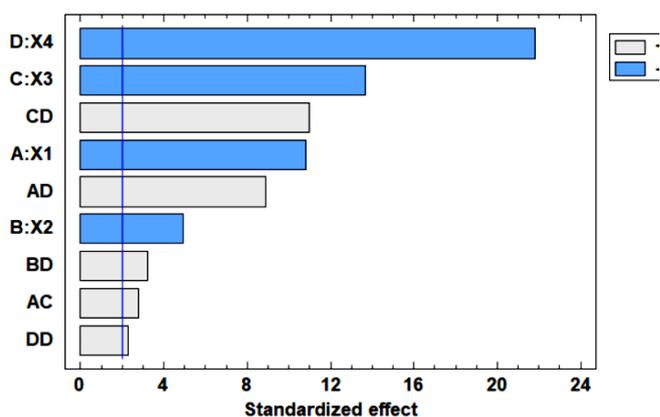
в



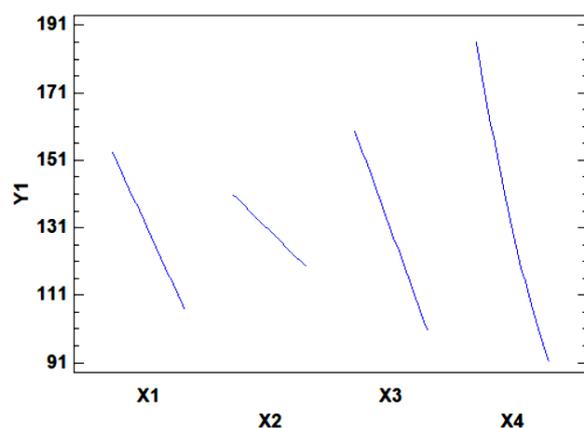
г

а – диаграмма Парето для выходного параметра Y1 (степень полимеризации):
 X1 (A) – концентрация кислоты, кг/м³; X2 (B) – температура, °С; X3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X4 (D) – степень помола, °ШР, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

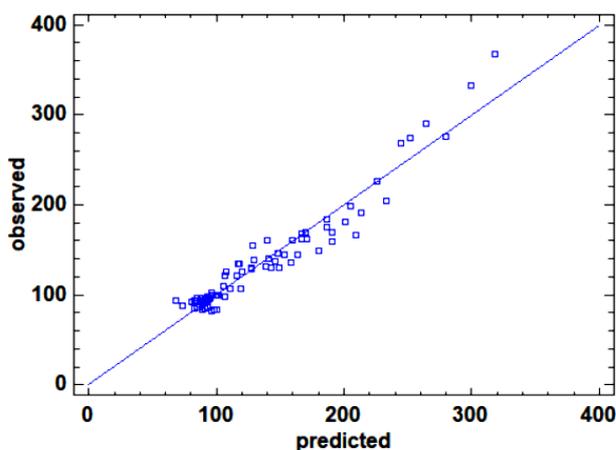
Рисунок В1 – Результаты регрессионного анализа степени полимеризации МКЦ из биоповрежденной пихты



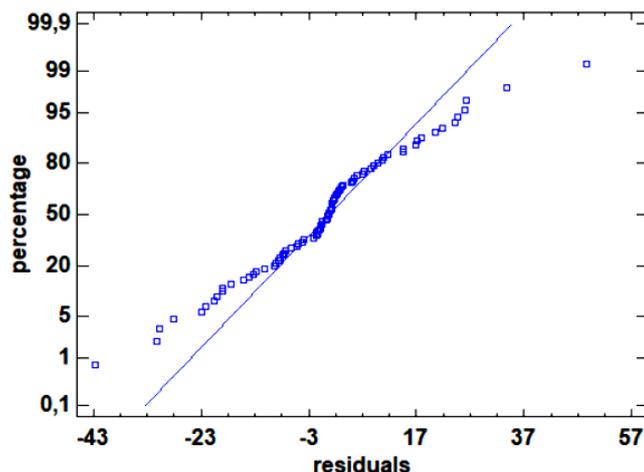
a



б



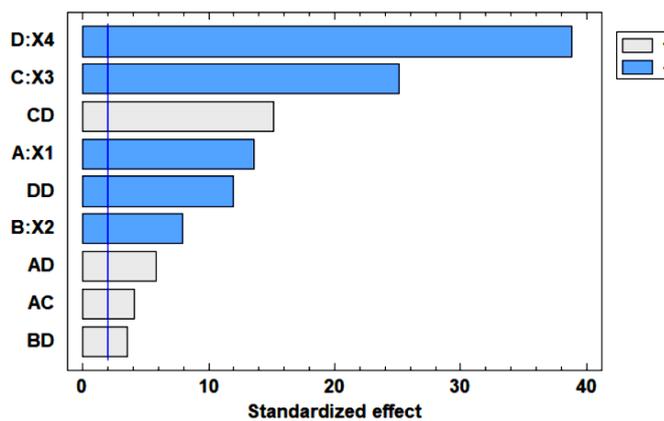
в



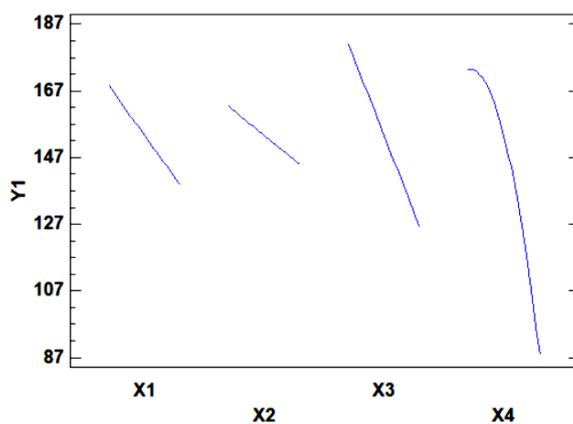
г

а – диаграмма Парето для выходного параметра Y1 (степень полимеризации): X1 (A) – концентрация кислоты, кг/м³; X2 (B) – температура, °C; X3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X4 (D) – степень помола, °ШР, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

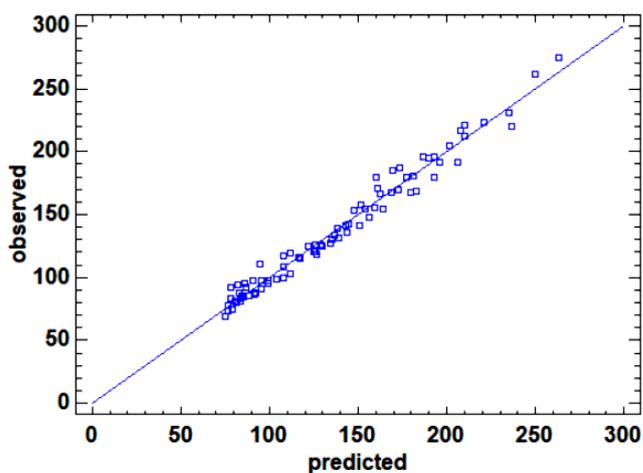
Рисунок В2 – Результаты регрессионного анализа степени полимеризации МКЦ из биоповрежденной лиственницы



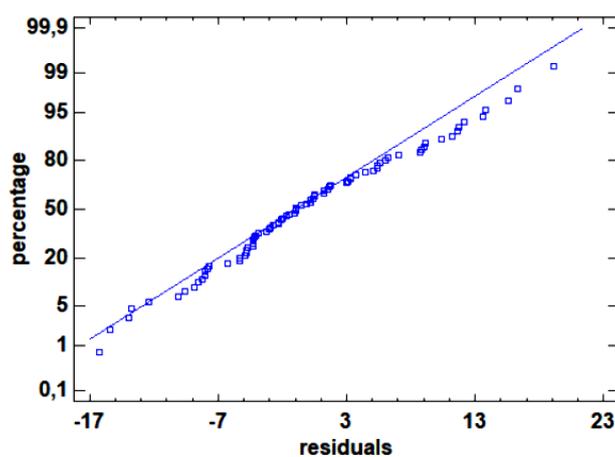
а



б



в



г

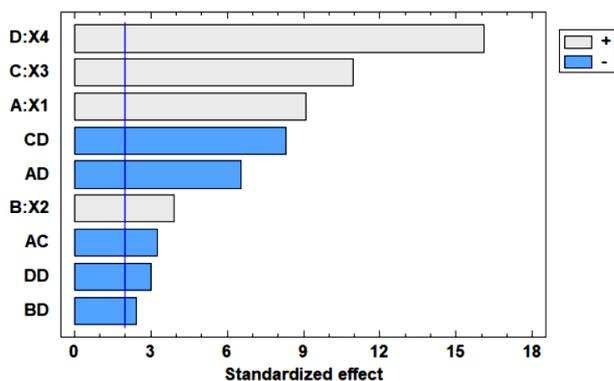
а – диаграмма Парето для выходного параметра Y1 (степень полимеризации):

X1 (A) – концентрация кислоты, кг/м^3 ; X2 (B) – температура, $^{\circ}\text{C}$; X3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X4 (D) – степень помола, $^{\circ}\text{ШР}$, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели

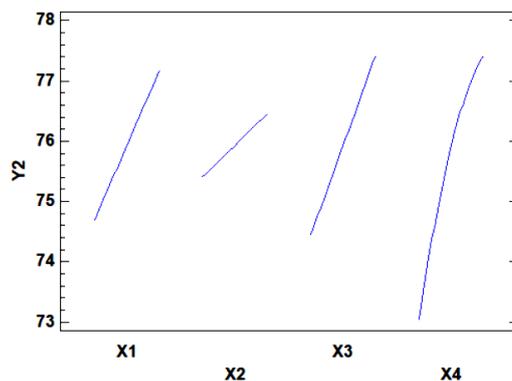
и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального

распределения

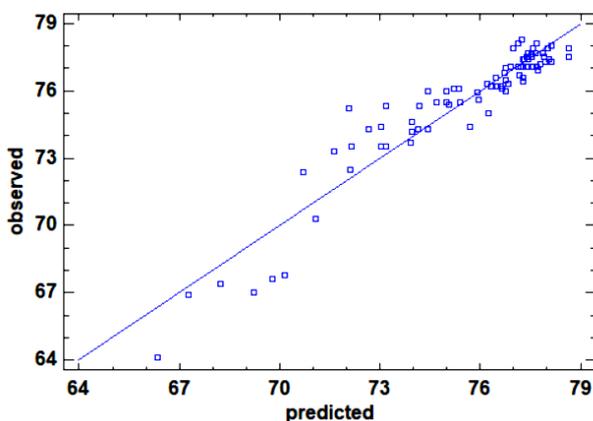
Рисунок В3 – Результаты регрессионного анализа степени полимеризации МКЦ из биоповрежденной осины



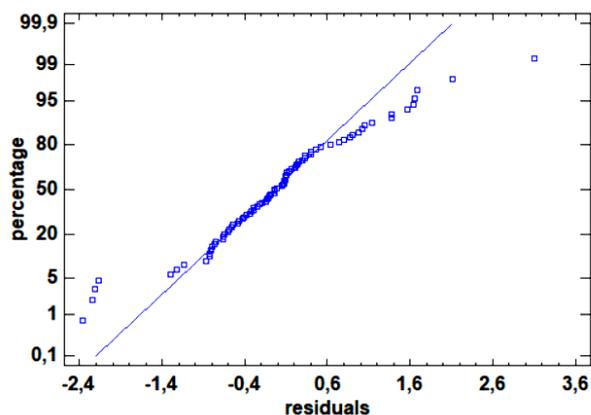
а



б



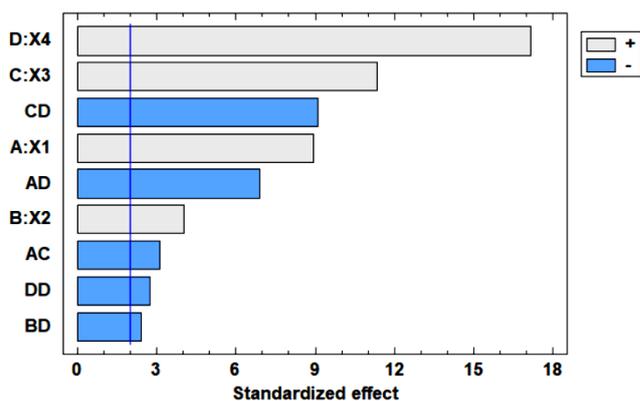
в



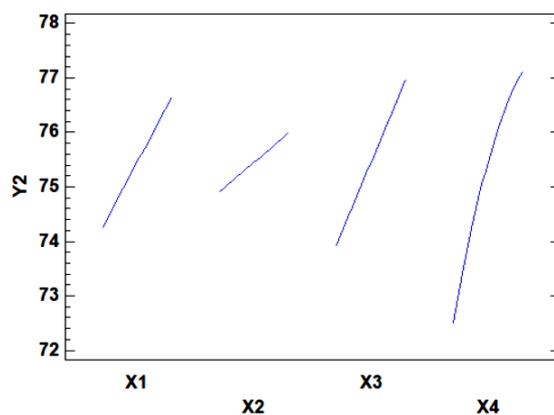
г

а – диаграмма Парето для выходного параметра Y1 (степень кристалличности): X1 (A) – концентрация кислоты, кг/м³; X2 (B) – температура, °C; X3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X4 (D) – степень помола, °ШР, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

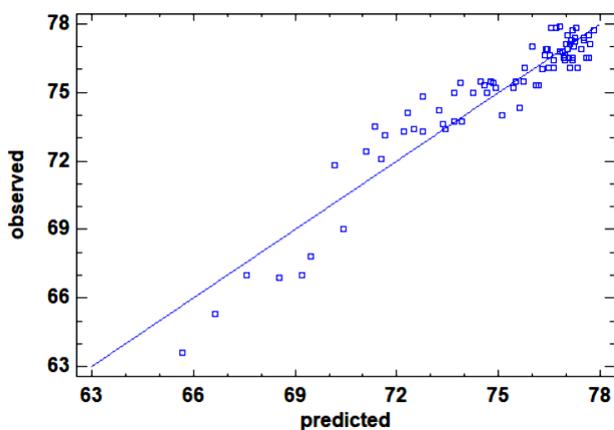
Рисунок В4 – Результаты регрессионного анализа степени кристалличности МКЦ из биоповрежденной пихты



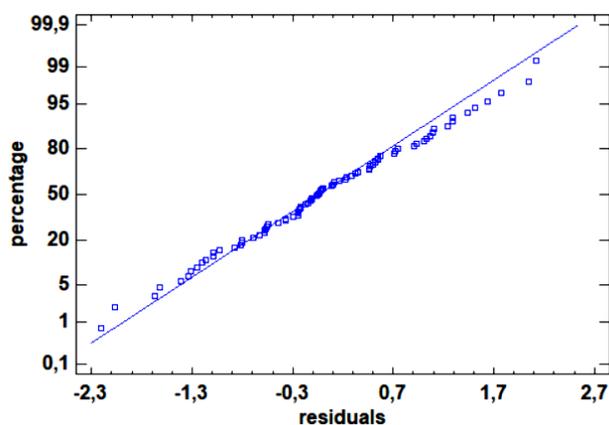
а



б



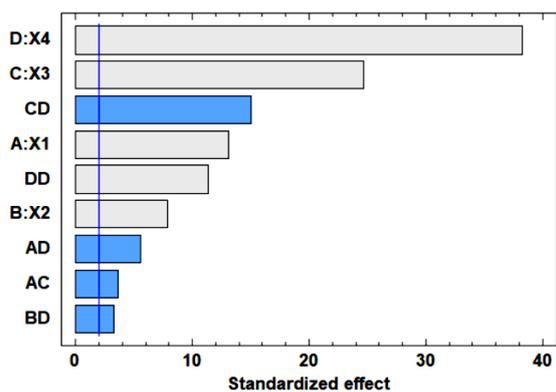
в



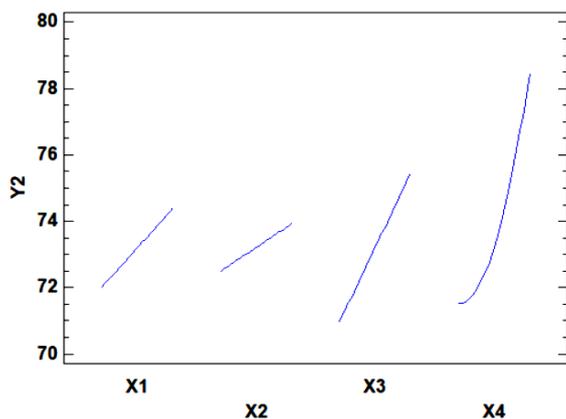
г

а – диаграмма Парето для выходного параметра Y1 (степень кристалличности): X1 (A) – концентрация кислоты, кг/м³; X2 (B) – температура, °C; X3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X4 (D) – степень помола, °ШР, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

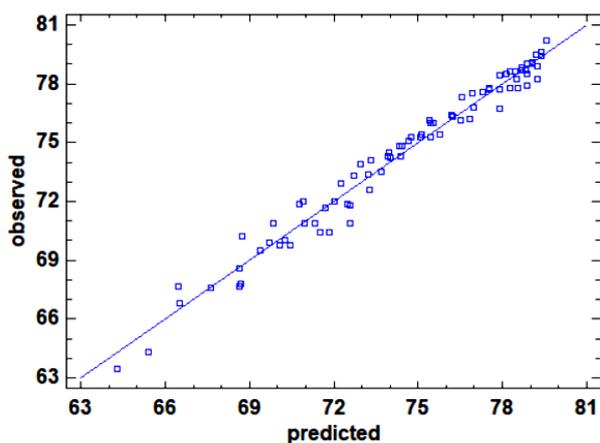
Рисунок В5 – Результаты регрессионного анализа степени кристалличности МКЦ из биоповрежденной лиственницы



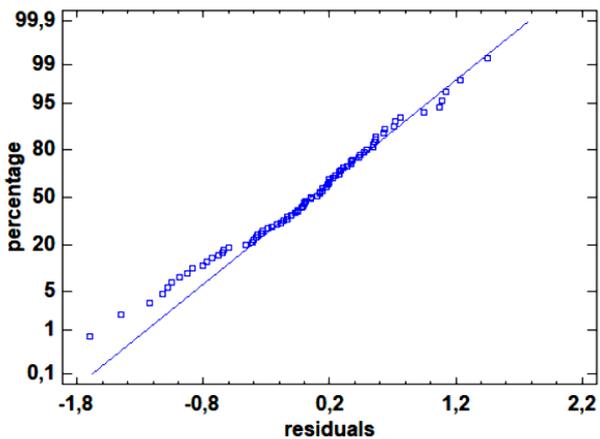
a



б



в

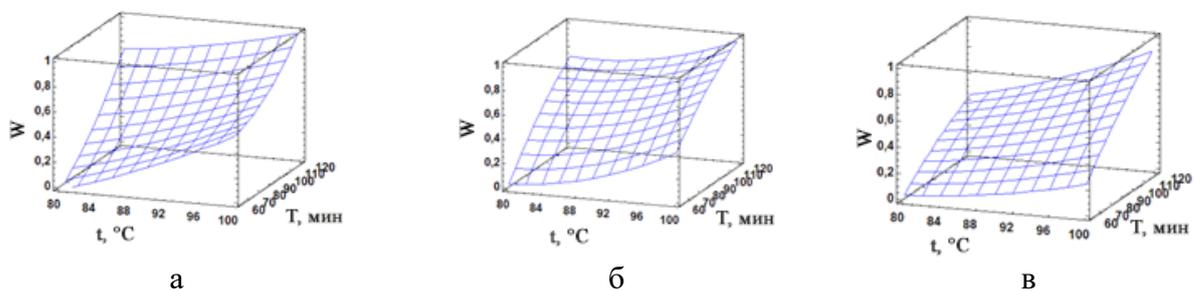


г

а – диаграмма Парето для выходного параметра Y1 (степень кристалличности):
 X1 (A) – концентрация кислоты, кг/м³; X2 (B) – температура, °C; X3 (C) – продолжительность гидролиза, мин; X4 (D) – степень помола, °ШР, б – график главных эффектов (влияние каждого входного фактора на выходной), в – точечная диаграмма прогнозируемых (predicted) по модели и наблюдавшихся в ходе эксперимента (observed) показателей выходного параметра, г – график диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходного параметра от нормального распределения

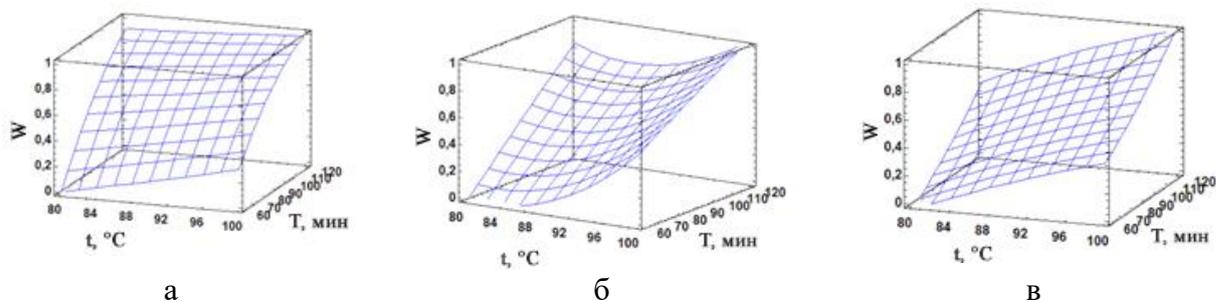
Рисунок В6 – Результаты регрессионного анализа степени кристалличности МКЦ из биоповрежденной осины

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



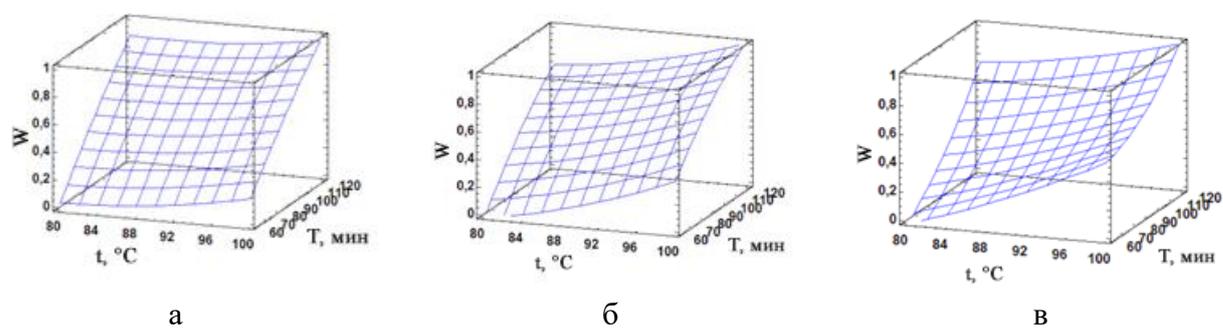
$a - 15 \text{ }^\circ\text{ШР}$; $\delta - 50 \text{ }^\circ\text{ШР}$; $\epsilon - 85 \text{ }^\circ\text{ШР}$

Рисунок Г1 – Графики зависимости обобщенного параметра оптимизации от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³)



$a - 15 \text{ }^\circ\text{ШР}$; $\delta - 50 \text{ }^\circ\text{ШР}$; $\epsilon - 85 \text{ }^\circ\text{ШР}$

Рисунок Г2 – Графики зависимости обобщенного параметра оптимизации от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 72,92 кг/м³)



$a - 15 \text{ }^\circ\text{ШР}$; $\delta - 50 \text{ }^\circ\text{ШР}$; $\epsilon - 85 \text{ }^\circ\text{ШР}$

Рисунок Г3 – Графики зависимости обобщенного параметра оптимизации от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,15 кг/м³)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д



Рисунок Д1 – Патент №2797202

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2813723

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплев Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU)*

Заявка № 2023113733

Приоритет изобретения 24 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 15 февраля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 24 мая 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



Рисунок Д2 – Патент №2813723

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2813723

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва" (СибГУ им. М.Ф. Решетнёва) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплев Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU)*

Заявка № 2023113733

Приоритет изобретения 24 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 15 февраля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 24 мая 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2828592

Вулканизируемая резиновая смесь

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева" (СибГУ им. М.Ф. Решетнева) (RU)*

Авторы: *Алашкевич Юрий Давыдович (RU), Юртаева Лариса Владимировна (RU), Каплёв Евгений Вячеславович (RU), Слизикова Елена Александровна (RU), Ворончихин Василий Дмитриевич (RU)*

Заявка № 2024114780

Приоритет изобретения 30 мая 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 14 октября 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 30 мая 2044 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «СК-Полимеры»
Р. Н. Еремеев
«22» 07 2024 г.

АКТ
о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в производство ООО «СК-Полимеры»

По результатам опытно-промышленного выпуска на ООО «СК-Полимеры» внедрен наполнитель из микрокристаллической целлюлозы в резиновую смесь. Предложенные составы резиновых смесей были разработаны при выполнении диссертационной работы Каплёвым Е. В. (ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнева») (научный руководитель – к.т.н. доцент Юртаева Л. В., консультант – д.т.н., профессор Алашкевич Ю. Д., ФГБОУ ВО «СибГУ им. М.Ф. Решетнева»).

Внедрение МКЦ из биоповрежденной древесины, полученной с предгидролизным размолом волокнистой массы, в резиновые смеси позволило повысить физико-механические характеристики изделий: условную прочность при растяжении на 100%; относительное удлинение при разрыве на 50%; удельную работу разрушения на 230%. Увеличение равновесной степени набухания в 23% растворе хлорида натрия составило 49,2%, в водной среде показатель вырос 39,6%. Важнейшим результатом стало двукратное увеличение срока службы изделий, что делает данное технологическое решение особенно перспективным для промышленного применения.

Проведенные испытания показали эффективность разработанных добавок при изготовлении изделий и их соответствие эксплуатационным требованиям, предъявляемым заказчиком.

Научно-исследовательские и методологические работы, проводимые Каплёвым Е. В., являются необходимыми для производителя резиновых изделий не только с практической точки зрения, но и являются актуальными для повышения квалификационного уровня специалистов предприятия.

Данный акт не является основанием для выплат вознаграждения из средств ООО «СК-Полимеры».

Технолог

 Г. В. Косторной

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель аппарата ректората

ФБГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет
науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнева»



В.А. Курешов

« - » 202__ г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Каплёва Евгения Вячеславовича по специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, выполненная на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий ФБГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» и посвященная исследованию получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из биоповрежденной древесины, должным образом раскрывает методологию получения МКЦ из биоповрежденной древесины, включающую этапы варки, отбелики целлюлозы, размола на безножевой установке типа «струя-преграда» и последующего гидролиза. Научные результаты работы Е.В. Каплёва, защищенные патентами РФ, представленные на Всероссийских и Международных конференциях, а также опубликованные в журналах различного уровня, обладают актуальностью, представляют научный и практический интерес при производстве микрокристаллической целлюлозы и использовании её в фармацевтической, пищевой, химической, косметической и других отраслях промышленности.

Научные результаты диссертационной работы Е.В. Каплёва используются при проведении лекций, практических и лабораторных занятиях со студентами очной формы обучения института химических технологий по направлению подготовки 15.03.02 - Технологические машины и оборудование в профиле

Оборудование фармацевтических производств и Технологическое оборудование фармацевтических производств. Это способствует развитию теоретических знаний и практических умений в области технологии получения и применения микрокристаллической целлюлозы.

Проректор по образовательной деятельности,
д.э.н., профессор

А.А. Лукьянова

Проректор по исследованиям и разработкам,
к.т.н., доцент

П.Г. Колесников

Директор института химических технологий,
к.х.н., доцент

А.В. Любашкин

Заведующий кафедрой машин и аппаратов
промышленных технологий,
к.т.н., доцент

Р.А. Марченко