

УДК 676.022.24

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПУШЕННОГО МАТЕРИАЛА ТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ ФОРМОВАНИЯ (FLUFF-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ)

© *И.И. Осовская**, *В.С. Антонова*

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095, Россия, iraosov@mail.ru

В настоящее время в России распушенную целлюлозу (fluff-целлюлозу), используемую в качестве сырья для получения санитарно-гигиенических изделий (СГИ), закупают за рубежом, в основном в США. В Штатах ее получают из полностью отбеленной сульфатной целлюлозы из древесины южной сосны. В связи с изложенным целью данного исследования является поиск технологического решения получения распушенной целлюлозы со свойствами, близкими к импортным аналогам. В работе экспериментально разработан способ получения fluff-целлюлозы традиционным (мокрым) способом формования. При использовании производственной целлюлозы требуются решения проблемы восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы, утраченной ею при сушке товарной целлюлозы, активации поверхности и сохранения длины целлюлозного волокна. Все это составляет основу получения распушенного целлюлозного материала с требуемой гидрофильностью. Изучение закономерностей процесса подготовки целлюлозы, его регулирование, создание физико-химических основ модификации обуславливает актуальность данной работы: получение fluff-целлюлозы. Цель работы: физико-химическими методами провести и обосновать модификацию древесной целлюлозы получения распушенного материала с улучшенным влагопоглощением (fluff-целлюлозы).

Ключевые слова: fluff-целлюлоза, санитарно-гигиенические изделия, гидротермические воздействия, низкотемпературная обработка, кислотный, ферментативный гидролиз, мокрый способ формования.

Для цитирования: Осовская И.И., Антонова В.С. Модификация целлюлозы для получения распушенного материала традиционным способом формования (fluff-целлюлозы) // Химия растительного сырья. 2026. №2. С. 84–112. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217443>.

Введение

Целлюлоза является и будет являться одним из важнейших исходных материалов в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности, в производстве текстильных материалов для одежды и специальных элементов военного оборудования.

В литературе практически отсутствуют исследования, посвященные восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы. Нами разработан способ такого воздействия – обработка целлюлозы насыщенным паром высоких параметров состояния. Выявление особенностей структуры и свойств целлюлозы при термо-, влагообработке целлюлозного материала открывает перспективу использования производственной целлюлозы в технологических процессах получения продуктов ее переработки.

В основе понимания происходящих явлений при гидротермическом воздействии лежат экспериментальные данные, полученные методами калориметрии и сорбции, степени полимеризации, прочности бумаги и моноволокна. Влагопоглощение воды в разном фазовом состоянии определяется особенностями структуры целлюлозы, состоянием поверхности волокна, релаксационными свойствами [1–4]. Нельзя недооценивать и структуру самой воды [5].

К изделиям санитарно-гигиенического назначения в зависимости от вырабатываемого из нее ассортимента изделий и области их применения предъявляется ряд требований: достаточная прочность при растяжении в сухом и влажном состояниях, высокая впитывающая способность, пухлость, мягкость и

* Автор, с которым следует вести переписку.

отсутствие раздражающего действия на кожу, способность быстро распускаться в воде, белизна (для неокрашенных изделий), низкая пылимость, экологичность, привлекательный внешний вид и запах, значение рН водной вытяжки, достаточно низкая масса 1 м² бумаги [6].

Одним из важнейших показателей, характеризующих основные свойства изделий санитарно-гигиенического назначения, является впитывающая способность по отношению к воде, водным растворам, жидким пищевым продуктам (молоку, маслу, уксусу, без- и алкогольным напиткам), а также жидким выделениям организма ребенка [7–11]. Для получения высокой впитывающей способности целлюлоза должна иметь слабосвязанную структуру и высокую пористость. Впитывающую способность распушенной целлюлозы оценивают по капиллярной, объемной и поверхностной впитываемости. Каждый из этих показателей характеризует одну из сторон сорбционной способности целлюлозы. Капиллярная впитываемость зависит от эффективного радиуса пор и гидрофильности волокон, объемная – от пухлости, поверхностная – от степени гидрофобности и гладкости поверхности целлюлозного полотна.

Мягкость изделий санитарно-гигиенического назначения является одним из основных потребительских свойств. В общем случае понятие мягкости объединяет комплекс упруго-пластичных и органолептических свойств. На мягкость (жесткость) изделий санитарно-гигиенического назначения существенное влияние оказывает макроструктура целлюлозного полотна, т.е. масса 1 м², толщина, пухлость, состояние поверхности. Одним из методов, характеризующих в определенной степени упругопластичные свойства изделий санитарно-гигиенического назначения, является метод определения жесткости при изгибе под действием собственной силы тяжести без принудительной деформации образца. С увеличением межволоконных сил связи в целлюлозе жесткость при изгибе повышается, и наоборот, ослабление межволоконных сил связи приводит к уменьшению жесткости.

Прочность изделий санитарно-гигиенического назначения в сухом состоянии зависит от вида волокнистых полуфабрикатов, режимов их подготовки, отлива и сушки бумажного листа, а также от используемых для улучшения других эксплуатационных свойств (мягкости, впитываемости, влагопрочности и т.п.) химических вспомогательных веществ. Требуемая для изделий санитарно-гигиенического назначения механическая прочность в сухом состоянии может быть достигнута при использовании в различных соотношениях практически всех видов древесных волокон. В качестве композиционной добавки в бумаге санитарно-гигиенического назначения применяется вторичное волокно, содержание которого в ряде случаев достигает 100%. Механическую прочность изделий санитарно-гигиенического назначения в сухом состоянии оценивают величиной разрушающего усилия в среднем по двум направлениям. Для некоторых видов изделий санитарно-гигиенического назначения (основа для хозяйственных полотенец, специальных салфеток и т.п.) важным является наличие прочности во влажном состоянии. Для придания прочности во влажном состоянии вводят специальные химические вспомогательные вещества, которые наряду с приданием изделию прочности во влажном состоянии не должны вызывать токсических и аллергических реакций, а также падения впитывающей способности. Это в основном полиамидаминэпихлоргидринные смолы. Прочность изделий санитарно-гигиенического назначения во влажном состоянии оценивают величиной разрушающего усилия при растяжении влажного образца бумаги.

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

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

В качестве компонента сырья для получения СГИ хорошего качества используется распушенная целлюлоза, которую, как принято в мире, называют fluff-целлюлоза. Fluff-целлюлоза отвечает всем требованиям, предъявляемым к целлюлозе для СГИ: достаточная прочность при растяжении в сухом и влажном состояниях, высокая впитывающая способность, пухлость, мягкость, белизна (для неокрашенных изделий), низкая пылимость, экологичность, внешний вид, отсутствие запаха, нейтральный рН водной вытяжки, низкая масса 1 м² бумаги.

Современная история санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы начинается в XIX в., когда была изобретена технология производства бумаги. В 1890 г. была создана первая туалетная бумага. С тех пор технология производства целлюлозных санитарно-гигиенических изделий постоянно развивается, улучшая их качество и функциональность. Однако стоит отметить, что первое достоверное упоминание об изобретении туалетной бумаги в Китае относится к 105 г. н.э. Эта туалетная бумага предназначалась специально для императорского двора и представляла собой плотные листы ароматизированной бумаги размером 70×90 см.

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

Изделия санитарно-бытового назначения получают из бумаги, вырабатываемой мокрым или сухим способами формования на специальном оборудовании. Основную долю бумаги получают на бумагоделательном оборудовании мокрым способом формования. Сухой способ (аэродинамический) формования начал развиваться лишь в последние годы [3, 12, 13]. Ранее нами разработан способ получения распушенной целлюлозы аэродинамическим методом формования (размол в воздушном потоке) [14–19]. Получение бумаги этим способом из древесных целлюлозных волокон является перспективным с точки зрения совершенствования впитывающих и деформационных характеристик. Сегодня этот метод не перспективен с точки зрения использования на практике. Нужна государственная программа финансирования этого экономически выгодного и экологически безопасного способа получения fluff-целлюлозы.

В настоящее время рынок санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы является одним из крупнейших и наиболее быстрорастущих рынков в мире. Целлюлоза является наиболее распространенным материалом для производства таких изделий как туалетная бумага, бумажные полотенца, носовые платки, салфетки и средства личной гигиены разового пользования. Этот рынок продолжает расти благодаря увеличению численности населения, улучшению уровня жизни и изменению потребительских предпочтений. Согласно исследованию Grand View Research, рынок санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы в 2018 г. составил 19.7 млрд долларов и ожидалось, что достигнет 25.1 млрд долларов к 2023 г. при среднегодовом темпе роста 4.9%.

Мировой объем производства распушенной целлюлозы оценивается в 4.7 млн т. Рынок распушенной целлюлозы характеризуется ограниченным количеством предприятий – не более 25 заводов в мире (табл. 1). Свыше 80% производственных мощностей сконцентрировано в США, где расположены 15 целлюлозных фабрик восьми крупнейших производителей в мире. Несколько производителей распложены в Западной Европе, однако их совокупная доля в общем объеме производства не превышает 7.5%. Три крупнейших производителя распушенной целлюлозы, среди которых «Weyerhaeuser», «GP Cellulose» и «International Paper», обеспечивают 62% спроса по всему миру.

Таблица 1. Рынок распушенной целлюлозы

Название производителя	Количество заводов	Страна	Объем производства, млн т	Рыночная доля, %
Weyerhaeuser	4	США	1.18	25.0
GP Cellulose	2	США	0.95	20.0
International Paper Co.	4	США	0.80	17.0
Bowater	1	США	0.28	6.0
Rayonier Jesup	1	США	0.28	6.0
Smirfit-Stone	1	США	0.28	6.0
Buckeye	1	США	0.24	5.0
Stora Enso	1	Швеция	0.24	5.0
Domtar	1	США	0.12	2.5
Alto Parana	1	Аргентина	0.07	1.5
UPM	1	Финляндия	0.07	1.5
YunJing Forest Products	1	Китай	0.07	1.5
Cambara S.A.	1	Бразилия	0.05	1.0
K-C Tantanoola	1	Австралия	0.05	1.0
SCA Ostrand	1	Швеция	0.02	0.5
Tembec Tartas	1	Франция	0.02	0.5
Итого	23	–	4.73	100

В настоящее время в России быстрыми темпами растет производство изделий санитарно-гигиенического назначения, используемых в быту, в медицинских целях и для гигиены детей и взрослых. Однако до сих пор сильные позиции на рынке занимают компании Procter&Gamble (США; бренды Tampax, Always), Celltex (Словакия; бренд Ola!), SCA HygieneProduct (Швеция; бренд Libresse), Bella-TZMO (Польша; бренд Bella) и др. компании [20]. В Российской Федерации для этой цели используют товарную сульфатную целлюлозу белизной 86.4%. Однако эта целлюлоза не обладает необходимой белизной. В связи с этим отечественные подгузники серого цвета. Большинство покупателей вынуждены приобретать дорогие американские подгузники фирмы Procter&Gamble.

Сегодня отличительной особенностью рынка России является рост предпочтений покупателей в сторону более высококачественных и, соответственно, дорогих детских санитарно-гигиенических изделий из распушенной целлюлозы. В США распушенную целлюлозу обычно получают из полностью отбеленной сульфатной целлюлозы из древесины южной сосны [21, 22]. На юго-западе США произрастает этот особый вид сосны с длинными волокнами, которая идет на производство распушенной целлюлозы. В связи с этим подавляющий объем распушенной целлюлозы поставляется из-за рубежа. Проблема – отсутствие сырьевой базы в России. На симпозиуме ТЕХПРОМА-2018 компания Georgia-Pacific, один из ведущих мировых производителей целлюлозы, предложила российскому рынку целлюлозу для производства гигиенических изделий. Ранее предполагалось, что будут снижены пошлины на распушенную целлюлозу, что позволило бы отечественным предприятиям снизить себестоимость продукции. Этого не произошло, поэтому для отказа от импортного сырья разработка технологии производства распушенной целлюлозы в России является на сегодняшний день актуальной задачей.

Можно отметить малое число публикаций, касающихся получения высококачественного распушенного материала для санитарно-гигиенических изделий разового пользования. В основном имеются зарубежные патенты [21, 22]. Известна российская публикация [23] получения целлюлозы из хвойных пород древесины, в частности, из лиственницы с разной степенью помолы.

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

Для российских производителей подгузников характерно более низкое качество удержания влаги, если не используются японские комплектующие, в частности, у российских товарных знаков «Умка» и «ТокиБэйби», что, возможно, связано с недостатком соответствующих испытаний во влажном состоянии для подгузников [24]. Данный вывод подтверждается еще и тем, что российские прокладки по характеристикам не отличаются от зарубежных и успешно конкурируют в Китае (в частности, «Викола») во многом благодаря высоким стандартам качества при испытаниях, несмотря на высокие издержки.

Для производства санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы обычно используется хлопковая или древесная целлюлоза. Хлопковая целлюлоза обладает более высокой впитывающей способностью и прочностью, чем древесная, но она также и более дорогая. Поэтому выбор типа целлюлозы зависит от конкретных требований к продукту и ценовой категории. В качестве древесной целлюлозы обычно используют сульфатную беленую хвойную целлюлозу [25].

Для изготовления детских гигиенических одноразовых бумажных изделий требуется целлюлоза достаточно высокой степени отбеливания (с массовой долей лигнина менее 7%) [26]. Для производства данных изделий используют технологии отбеливания без элементарного хлора (ECF) и полностью без хлора (TCF), показатели качества которых должны соответствовать нормам, указанным в таблице 2 [27].

Таблица 2. Показатели качества детских гигиенических одноразовых бумажных изделий

Наименование показателей	Марка целлюлозы		Метод испытаний
	ФЦ – О	ФЦ – Н	
Белизна, %	80–88		По ГОСТ 30437
Содержание сухого вещества, %	90–94		По ГОСТ 16932
Масса 1 м ² , г	650–750		По ГОСТ 16932
Плотность, г/см ³	0.50–0.65		По ГОСТ 11720
Сопротивление продавливанию, кПа	450	750	По ГОСТ 13525.8
Массовая доля смол и жиров, %, не более	0.3		По ГОСТ 6841
Массовая доля золы, %, не более	0.4		По ГОСТ 18461
Сорность, число соринков площадью от 0.1 до 1.0 мм, не более	25		По ГОСТ 14363.3
pH водной вытяжки	5.5–7.5		По ГОСТ 12523

В производстве санитарно-гигиенических изделий в основном используются только три сорта распушенной целлюлозы: к первому относятся необработанные сорта; ко второму – рыхленные; к третьему – особые сорта.

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

В настоящей статье обсуждается влияние предобработки целлюлозы на физико-химические (сорбция, энтальпия, средняя степень полимеризации) и физико-механические (разрывная длина, фракционирование волокон) свойства распушенного материала [28–35]. Интенсивные поиски новых принципов размола приводят к быстрому внедрению более совершенных размалывающих машин, обладающих повышенной удельной производительностью, мощностью, способностью работать в непрерывном режиме целлюлозно-бумажного производства. Процесс перевода класса размалывающих машин на дисковые мельницы, являющиеся наиболее универсальной и совершенной конструкцией, находится в завершающей стадии [3, 12, 13, 36].

При использовании целлюлозных волокон для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования (подгузников, прокладок, впитывающих пеленок) важную роль играет состояние поверхности волокна и его способность к адгезионно-когезионному взаимодействию [37–42]. Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и шероховатость, химическая неоднородность, зависящая от содержания различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к образованию более прочной связи между волокнами [1, 43–45].

Целлюлозные материалы участвуют в реакциях, в результате которых изменяется соотношение кристаллических и аморфных областей, степень полимеризации, влияющие на реакционную способность и сорбционные свойства целлюлозы. К числу таких реакций можно отнести процессы деструкции, приводящие к необратимым изменениям физико-химических характеристик целлюлозного материала. Деструкция целлюлозы может протекать по различным механизмам. Сюда можно отнести гидролитические реакции, катализируемые кислотами и основаниями. Гидролитическая деструкция целлюлозы под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей, сопровождается присоединением молекул воды по месту разрыва связи. Молекула целлюлозы вследствие наличия в ней гликозидных связей между элементарными звеньями обладает низкой устойчивостью к действию гидролизующих реагентов, например, водных растворов кислот. Вследствие разрыва гликозидных связей понижается степень полимеризации целлюлозы. Катализаторами реакции гидролиза являются водородные или гидроксильные ионы. Гидролиз в присутствии кислотных катализаторов протекает по следующему механизму: быстрое протонирование гликозидного кислорода с образованием оксониевого иона, медленная диссоциация оксониевого иона с образованием гликозил-катиона, который затем реагирует с водой (рис. 1).

Процесс гидролитической деструкции целлюлозы и его связь со структурой целлюлозы можно характеризовать следующим образом. Первоначально гидролизующему действию подвергаются гликозидные связи участков макромолекул, находящихся в аморфных областях. Связи между звеньями макромолекул, расположенных на поверхности кристаллитов, хотя и доступны действию водных растворов кислот, практически очень устойчивы. На этой стадии процесса гидролиза деструкцию целлюлозы можно определить по уменьшению молекулярного веса или по количеству образовавшихся растворимых олигосахаридов. Последний метод – косвенный, так как определение проводится уже после прошедшей рекристаллизации целлюлозы.

При мягких условиях гидролиза, например, при гидролизе целлюлозы разбавленными кислотами, реакция ее деструкции в гетерогенной среде совершенно четко разделяется на две кинетические стадии – быструю и медленную. Быстрая стадия реакции соответствует распаду аморфных областей целлюлозы, а более медленная – деструкции ее упорядоченной части [46].

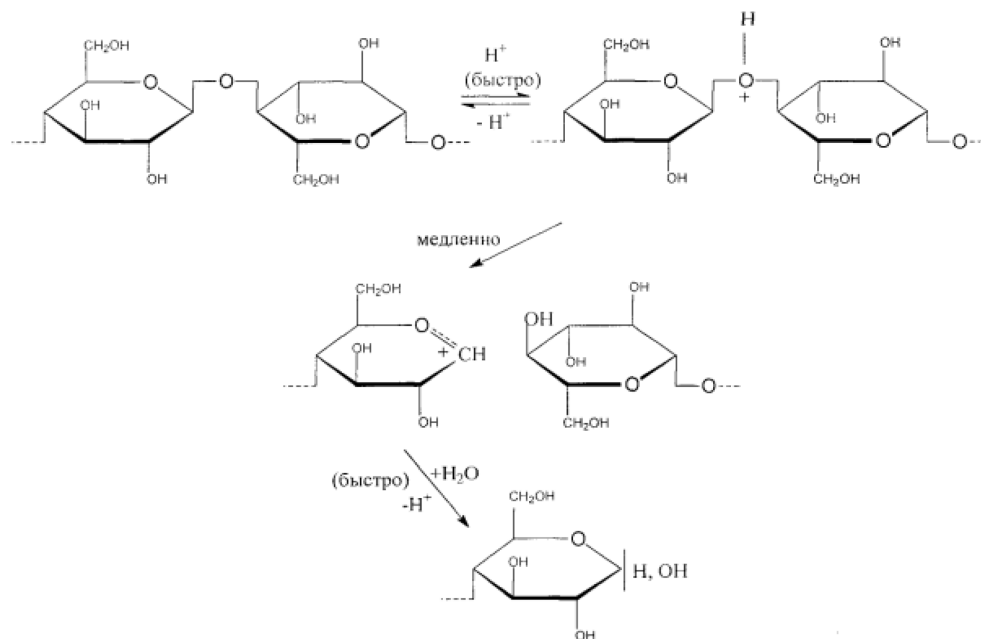


Рис. 1. Катализируемый кислотой гидролиз гликозидной связи

Продукты гидролиза целлюлозы после завершения начальной стадии этого процесса приобретают форму стержнеобразных частиц, длина которых зависит от природы исходной целлюлозы. Следует отметить, что такие элементы структуры, образовавшиеся в процессе гидролиза, обусловлены размером кристаллических участков в препаратах недеструктурированной целлюлозы. Длина этих частиц, определенная с помощью электронного микроскопа, коррелирует с предельным значением степени полимеризации, рассчитанным по вязкости, что свидетельствует об ориентации макромолекул целлюлозы вдоль длинной оси кристаллитов. Известно, что подобная ориентация цепей характерна для микрофибрилл природной целлюлозы, в которых кристаллы чередуются с аморфными участками по длине микрофибрилл.

Энзиматические методы применяются в химии углеводов для изучения строения природных и модифицированных полисахаридов [47], направленного синтеза полисахаридных фрагментов [48]. Большинство работ в этой области направлено на глубокий гидролиз целлюлозы до глюкозы и целлобиозы [49]. Ферментативный гидролиз (ФГ) не требует дорогостоящего оборудования, получаемый гидролизат целлюлозы в гораздо меньшей степени загрязнен побочными веществами и его можно использовать без дальнейшей очистки для ряда биотехнологических процессов. Использование в процессе ферментативного гидролиза малоотходных технологий позволяет утилизировать отходы, получаемые в процессе ферментативного гидролиза, и снизить опасность загрязнения окружающей среды.

В литературе описаны многочисленные методы ферментативного гидролиза целлюлозы и целлюлозо-содержащего сырья [28, 29]. Большинство работ в этой области посвящено гидролизу целлюлозы до низкомолекулярных продуктов (глюкозы, целлобиозы). На ферментативный гидролиз влияют как структурные особенности целлюлозы, так и способ действия фермента. Из-за сложности целлюлозного субстрата и целлюлазной системы механизм гидролиза целлюлозы до сих пор не полностью понят, хотя детальное знание некоторых аспектов структуры ферментов, молекулярных свойств ферментов и ультраструктуры целлюлозы были получены в результате обширных исследований в течение последних нескольких десятилетий [50].

Ферменты, гидролизующие целлюлозу, обычно называют целлюлазами. В настоящее время термин «целлюлазы» или, более точно, «целлюлазные системы» применяется к разнообразным внеклеточным ферментам или к целым ферментным кластерам, способным совместно разлагать целлюлозу путем гидролиза ее β -1,4-гликозидных связей [30].

Ферментативный гидролиз целлюлозы происходит в результате последовательно-параллельного действия нескольких ферментов, входящих в состав целлюлазного комплекса [51]. Микроорганизмы, способные разлагать целлюлозу, продуцируют набор ферментов с различными специфичностями, работающих в синергизме [31]. Известны различные индивидуальные ферменты целлюлазного комплекса, которые

отличаются механизмами гидролиза целлюлозы: один вид целлюлаз (целлобиогидролаза) отщепляет димер (целлобиозу) с концов молекул целлюлозы; другой вид (эндоглюканаза) расщепляет макромолекулы целлюлозы в серединных участках; третий вид (целлобиоза) гидролизует короткие цепи деструктированной целлюлозы (олигомеры) и целлобиозу до глюкозы. Как показано на рисунке 2, эндоглюканаза действует в аморфных областях и расщепляет целлюлозу внутри цепи. Различные целлобиогидролазы атакуют кристаллические области фибрилл, при этом целлобиогидролаза I действует с редуцирующего (РК), а целлобиогидролаза II – с нередуцирующего (НРК) конца макромолекул целлюлозы [52].

По современным представлениям [52], гидролиз целлюлозы осуществляется по схеме, представленной на рисунке 3. Степень гидролиза целлюлозы определяется, главным образом, такими ее неотъемлемыми характеристиками как степень полимеризации и степень кристалличности.

Наиболее эффективными продуцентами целлюлаз являются микроскопические грибы, широко используемые в промышленности для получения препаратов внеклеточных целлюлаз. В настоящее время практически все имеющиеся на мировом рынке препараты целлюлаз производятся на основе хорошо изученных высокопродуктивных мутантных штаммов грибов рода *Trichoderma* (*T. reesei*, *T. Viride*, *T. Longibrachiatum*), а также *Humicola*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Phanerochaete*, *Schizophillum* [32, 33]. Грибы рода *Trichoderma* обладают высокой секреторной способностью, широким разнообразием продуцируемых ферментов с различной субстратной специфичностью. Ферментные препараты на основе данного гриба выпускаются различными производителями во многих странах мира. *T. reesei* обладает высоким родством к кристаллической целлюлозе и содержит два гена, кодирующими экзоглюканазу, восемь – для эндоглюканаза и семь – для глюкозидаз [53].

Одной из первых статей, в которой обсуждался механизм ферментативного гидролиза целлюлозы, была работа М. Mandels с соавторами [54]. В дальнейшем во многих исследованиях теоретического и прикладного характера рассматривались различные аспекты действия ферментов целлюлазного комплекса, эти вопросы остаются в центре внимания ученых до настоящего времени [55, 56]. Весомый вклад в изучение сложного и многогранного процесса ферментативного гидролиза целлюлозы внесли исследования российских ученых научной школы академика И.В. Березина (МГУ им. М.В. Ломоносова), это нашло свое отражение в многочисленных публикациях в отечественной и зарубежной литературе. Основные результаты многолетних исследований обобщены в ряде монографий и статей М.Л. Рабиновича, А.А. Клесова, А.П. Синицына с соавторами [30, 57, 58].

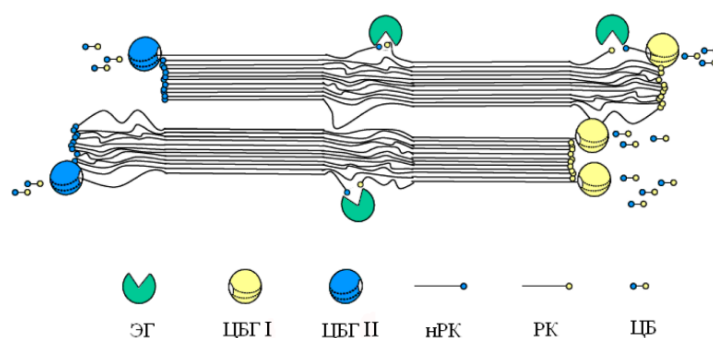


Рис. 2. Схематическое изображение деструкции целлюлозы эндоглюканазами (ЭГ) и целлобиогидролазами (ЦБГ) [52]

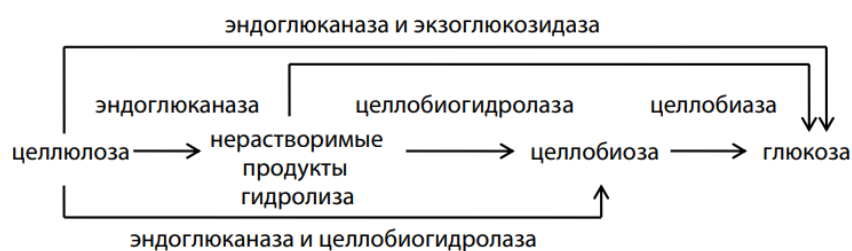


Рис. 3. Схема действия ферментов целлюлазного комплекса [50]

Предложены различные теории, объясняющие механизм действия целлюлолитических ферментов [30]. Ранее предполагалось, что сначала слабосорбирующиеся на целлюлозе эндоглюконазы (синие кружочки с одним сегментом – активным центром) атакуют внешне неупорядоченные участки целлюлозной фибриллы (рис. 4). В образовавшиеся дефекты проникают прочно связывающиеся эндоглюконазы (розовые кружочки с двумя сегментами – активным и сорбционным центрами) и целлобиогидролазы (зеленые кружочки с двумя сегментами), которые расклинивают их и обнажают внутренние неупорядоченные области.

По современной теории [58, 59], предполагается, что разложение пучков целлюлозных фибрилл начинается с удаления связующих неупорядоченных молекул слабосорбирующимися эндоглюконазами (фиолетовые кружочки), лишенными сорбционных доменов (рис. 5). Далее отдельные фибриллы разрушаются прочно сорбирующимися «хвостатыми» эндоглюконазами (зеленые кружочки), которые образуют на поверхности кристаллитов разрывы целлюлозных молекул. Эти разрывы расширяются в разные стороны целлобиогидролазами (красные и желтые эллипсы), имеющими в своем составе целлюлозосвязывающий домен. В результате гидролитической деструкции образуются молекулы целлобиозы, глюкозы и целлотриозы.

Вышеизложенный механизм процесса действия комплекса целлюлаз предусматривает глубокую деструкцию целлюлозы с сильным разрушением ее кристаллической части, полной потерей волокнистой структуры, получением водорастворимых низкомолекулярных углеводов. Однако для эффективного использования ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) более предпочтителен вариант ограниченной поверхностной модификации волокон технической целлюлозы с использованием специально подобранных селективно действующих целлюлаз [60]. Попытки использовать ферменты в ЦБП предпринимались достаточно давно. Так, существует патент США [61], где для повышения гидратации волокон при размоле было предложено использовать ферменты группы гемицеллюлаз. Однако набирать темп в развитии – это направление начало лишь 20–25 лет назад.

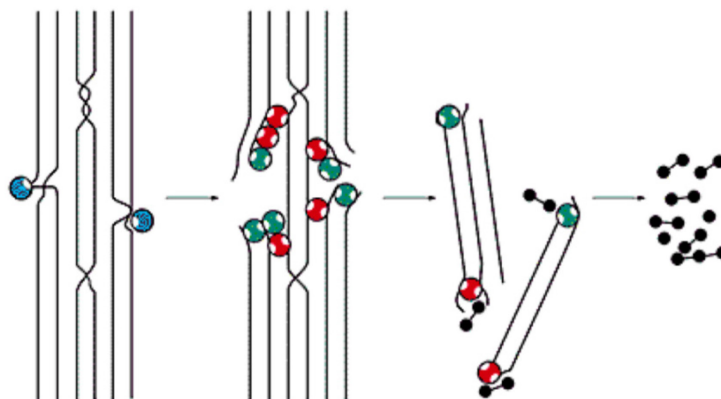


Рис. 4. Механизм ферментативного гидролиза кристаллической целлюлозы [58]

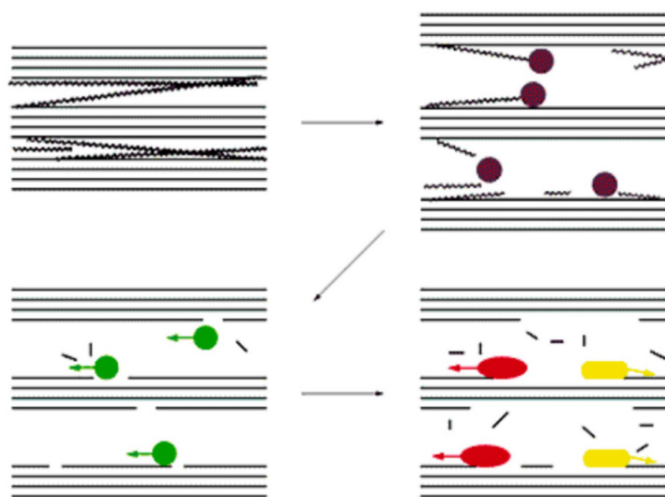


Рис. 5. Механизм ферментативного гидролиза кристаллической целлюлозы [58]

Природное происхождение, высокая специфичность, экологическая безопасность ферментов делают их привлекательными реагентами для целлюлозно-бумажного производства [34]. Ферменты используются в качестве реагентов при отбелке сульфатной целлюлозы, размоле целлюлозных волокон, переработке макулатуры, удалении краски, для контроля смоляных загрязнений и в других направлениях.

Для поверхностной модификации характерны мягкие условия воздействия, очень маленькие расходы ферментных препаратов, отсутствие образования побочных продуктов, рН и температурный оптимумы действия и, наконец, их стабильность при конкретных условиях применения. При выделении, идентификации и изучении целлюлолитических ферментов исследователи уделяли определенное внимание их чувствительности к температуре [62]. Большинство грибных целлюлаз активны при температуре от 40 до 70 °С, по своей природе являясь ацидофильными, рН-оптимум составляет 2.5–7.0 [53, 63].

Благоприятные изменения в свойствах волокон могут быть достигнуты короткой обработкой при относительно низкой концентрации ферментов. Модификация целлюлазами преследует цель подготовить волокна к механическому воздействию таким образом, чтобы уменьшить затраты энергии на размол при сохранении прочности индивидуальных волокон и минимальных потерях углеводной части. Эффект воздействия определяется прежде всего видом целлюлазы и ее расходом. Изменение свойств целлюлозы после ферментативной обработки целлюлазами связано с эрозией поверхности целлюлозных волокон, а также с частичным удалением поверхностных слоев клеточной стенки. Преимущественное удаление мелочи из волокнистой массы в процессе ферментативной обработки [64] объясняется ее большей поверхностью и большей доступностью для действия фермента. При селективной ферментативной обработке длиноволокнистой фракции хвойной сульфатной целлюлозы потери выхода в виде перешедших в раствор продуктов деструкции составляли 0.2–0.3% от волокна [65].

Целлюлазы вызывают эффект «пилинга», связанный с удалением фибрилл с поверхности волокон [66]. Преимуществом селективно действующих целлюлаз является низкая гидролизующая способность, что существенно снижает потери выхода волокна. Образование водорастворимых продуктов деструкции незначительно и при оптимальном расходе ферментов не превышает 0.1% [66].

В ряде исследований [67, 68] приведены данные о степени модификации неразмолотой целлюлозы выделенными препаратами эндоглюконазы и целлобиогидролазы. В работе [68] была поставлена задача изучить индивидуальные особенности действия главных целлюлаз *T. reesei* на небеленую сосновую сульфатную целлюлозу. Условия ферментативной обработки были выбраны таким образом, чтобы потери исходной целлюлозы не превышали 2%. Установлено, что на начальной стадии ферментативного гидролиза вязкость сульфатной хвойной целлюлозы напрямую не связана с количеством растворенного материала, а зависит от вида целлюлазы и присутствия посторонних активностей. Считается [68], что эндоглюконазы локально атакуют некоторые открытые участки макромолекул целлюлозы, находящиеся между фибриллами, разрушая их отдельные структуры, например, изгибы и утолщения. При небольшом расходе фермента и короткой продолжительности обработки не вызывает разрыва волокон. Подтверждено, что действие эндоглюконаз может вызывать существенное снижение истинной прочности сульфат-целлюлозных волокон и соответствующее уменьшение прочности отливок бумаги.

Было установлено преимущественное удаление мелочи (фракции очень мелких волокон) из целлюлозы в процессе ферментативной обработки [64], что объяснялось ее большей поверхностью и большей доступностью для действия фермента. Вероятно, по этой же причине быстрее идет разрушение коротковолокнистых фракций сульфат-целлюлозных волокон при действии целлюлаз [69]. Таким образом, появилось предположение, что улучшения свойств массы можно достичь селективной ферментативной обработкой отдельных фракций целлюлозы [67].

Под действием целлюлаз изменяются свойства целлюлозных материалов. Увеличивается набухание целлюлозы в растворах щелочей. Это объясняется, по-видимому, гидролизом первичной стенки; потерявшая прочность стенка не препятствует набуханию в щелочи вторичной стенки. Снижается степень полимеризации целлюлозы, в результате чего повышается ее растворимость в 10%-ном растворе NaOH [70]. При сильной деструкции в стенках целлюлозных волокон появляются трещины, что ведет к потере прочности.

При традиционном (мокром) способе формования фибриллирование волокна происходит на стадии размола [23, 71–74].

Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны представительные образцы лиственной целлюлозы Архангельского ЦБК после ECF-отбелки и обессмоливания с показателями, представленными в таблице 3. Содержание α -целлюлозы, лигнина, массовой доли смол и жиров, зольность, белизна выполнены по ГОСТ [6].

Измерения теплоты смачивания (ΔH) проводили на калориметре типа «Кальве Setaram C80» с применением ампульной ячейки [75–86].

Для определения десорбции паров воды целлюлозой была собрана специальная установка. В термостатируемую емкость помещали герметически закрытые эксикаторы с растворами насыщенных солей. Относительная влажность пара над насыщенными растворами солей составляла: CaCl_2 – 0.32, NaBr – 0.65, KCl – 0.84, K_2SO_4 – 0.975 [2, 4, 87, 88]. В эксикаторах размещали сетчатые мешочки с навесками исследуемых образцов целлюлозы 50%-ной влажности. Для предотвращения попадания конденсата на образцы целлюлозы в эксикаторы вмонтированы пропеллерные мешалки. Образцы находились в эксикаторах в течение 14–20 дней до достижения постоянства их массы, что свидетельствовало об установлении равновесного влагосодержания. После установления равновесия целлюлозу извлекали из эксикатора, взвешивали и сушили до абсолютно-сухого состояния. Определяли массу навески абсолютно-сухой целлюлозы и вычисляли десорбцию целлюлозы по разности массы влажной и абсолютно-сухой целлюлозы, отнесенной к массе абсолютно-сухой целлюлозы.

Определение средней степени полимеризации целлюлозы проводили согласно ГОСТ 9105-74. Для растворения целлюлозы использовали железвиннонатриевый комплекс (ЖВНК) [89]. Характеристическую вязкость раствора целлюлозы находили методом, основанным на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра раствора целлюлозы и растворителя.

Спектры образцов снимали на Фурье спектрометре «Vertex-70» фирмы «Bruker» с применением приставки однократного отражения. При этом вводилась поправка, учитывающая зависимость глубины проникновения луча от длины волны. Разрешение составляло 4 см^{-1} , число сканов 40.

Рентгенограммы образцов целлюлозы были получены на дифрактометре ДРОН-2 в геометрии на отражение с применением пропущенного через никелевый фильтр CuK_α -излучения в диапазоне углов $2\Theta = 25\text{--}60^\circ$ со скоростью вращения счетчика 1 град/мин. Исследуемые пробы прессовали в таблетки в кюветах диаметром 15 мм и толщиной 2–3 мм под давлением 100 кг/см^2 [38].

В работе для определения плотности целлюлозы использовали метод градиентной колонки. В качестве градиентной колонки использовали стеклянный градуированный по плотности цилиндр, который заполняли растворами из двух жидкостей – ортоксилора и четыреххлористого углерода. В цилиндр помещали стеклянные шарики с известной плотностью и создавали градиент плотности от 0.45 до 0.52 г/см^3 . Образцы целлюлозы погружали в раствор с двумя иммерсионными жидкостями разной плотности. Плотность целлюлозы характеризовали плотностью, которой соответствовал исследуемый образец.

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

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

Определение капиллярной впитываемости целлюлозы проводили согласно ГОСТ 12602-93 методом, заключающимся в испытании полоски материала, один конец которой закреплен в вертикальном положении, а другой погружен в воду.

Таблица 3. Характеристика объектов исследования

Показатели	Товарная целлюлоза
Содержание α -целлюлозы, % (масс.)	90.2
Содержание лигнина, % (масс.)	Следы
Массовая доля смол и жиров, % (масс.)	0.2
Зольность, %	0.4
Белизна, % ISO	89

Сопротивление бумаги разрыву определяли на вертикальной разрывной машине «Hounsfield», состоящей из силоизмерительного датчика 250 Н (~25 кг), траверсы, зажимов, датчика, фиксирующего перемещение (экстензометр), дисплея и пульта управления. Прибор соответствует требованиям ГОСТ ИСО 1924-1-96 для определения прочности и удлинения при растяжении с постоянной скоростью нагружения. Ширина испытуемых образцов составляла 15 мм, расстояние между зажимами разрывной машины – 100 мм.

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

Низкотемпературную обработку целлюлозы проводили в сосуде Дьюара, заполненном охлаждающим агентом (смесь сухого льда и ацетона или жидкого азота) в течение 8–120 с. В сосуд Дьюара помещали запаянный в герметичную емкость образец целлюлозы с известным равновесным влагосодержанием (32.5–60%). По истечении заданного времени целлюлозу извлекали и после оттаивания исследовали ее физико-химические и физико-механические свойства. После хранения обработанной целлюлозы в течение суток изменения изучаемых свойств не наблюдали.

Модификацию поверхности волокна проводили посредством частичного кислотного гидролиза 2Н, раствором H₂SO₄ марки «ч» при 363 К в течение 40–300 с с последующим измерением свойств в зависимости от продолжительности воздействия.

Для сохранения длины волокна при размоле традиционным способом формования использовали ферментативную обработку целлюлозы. В качестве фермента использовали Banzyme L90 (ОУ Vanmark АВ, Финляндия). Обработку проводили при температуре 50 °С, в течение воздействия 5–15 мин с расходом фермента 0.05–0.2 г/кг абсолютно-сухой целлюлозы. После обработки целлюлозу подсушивали до содержания влаги 45%.

Роспуск воздушно-сухой целлюлозы осуществляли традиционным (мокрым) способом в роллах в течение 8–20 мин. при постоянном перемешивании, с последующим размолем в пульсационной мельнице в течение 45–75 с, сушкой под давлением 1.5 атм. в течение 1–3 мин при температуре 105 °С до влажности 6.0 масс.%.

Обсуждение результатов

Влияние времени и температуры обработки паром высоких параметров состояния на десорбцию паров воды при различных относительных давлениях насыщенного водяного пара целлюлозой представлено на рисунках 6–8.

Повышение сорбции воды при высоких значениях параметров состояния насыщенного пара способствует разрыву водородных связей, набуханию целлюлозного волокна и, как следствие, дополнительному «раскрытию» сомкнувшихся при сушке пор и капилляров. Об увеличении сорбирующей поверхности, обусловленной восстановлением капиллярно-пористой структуры целлюлозы, свидетельствует рост содержания капиллярной воды при десорбции (рис. 6, кривая 3, рис. 7, кривая 3). Обработка сухого целлюлозного материала насыщенным паром при высокой температуре и малом времени воздействия приводит к раскрытию пор и капилляров, сомкнувшихся при сушке товарной целлюлозы, к увеличению сорбирующей поверхности целлюлозы. Полное восстановление капиллярно-пористой структуры происходит при воздействии насыщенным паром, температура 165°С, продолжительность воздействия 4 мин (рис. 8, кривая 1), о чем свидетельствует равное содержание капиллярной влаги при десорбции образца, обработанного в указанном режиме, и производственной целлюлозы, не прошедшей стадию сушки (рис. 8, кривые 1 и 6).

Гидрофильность целлюлозы оценивали по измерению теплот смачивания. Содержание активных центров, доступных к взаимодействию с водой, определяли из зависимости теплот смачивания от влагосодержания целлюлозы (рис. 9).

Предельное насыщение гидроксильных групп молекулами воды, при котором тепловой эффект приближается к нулю, определяет количество доступных к взаимодействию с водой функциональных групп в аморфной части целлюлозы. Для целлюлозы, подвергнутой термо-, влагообработке при 165 °С в течение 4 и 15 мин содержание доступных ОН-групп максимально при влажности 16 масс.% и 10 масс.% соответственно (рис. 9).

Исследования показали, что повышенное количество сорбционных центров определяется не только значительным ослаблением водородных связей и увеличением роли термического движения молекул и звеньев с возрастанием температуры насыщенного пара, но и с образованием в процессе обработки коротких цепей макромолекул целлюлозы (рис. 10).

Гипотеза о влиянии коротких цепей на поверхностные активные водородные связи высказывается в монографии Э.З. Файнберга [1], которая впервые экспериментально подтверждена в работе [4]. Причем, как следует из рисунков 6–9 (рис. 6, кривая 3, рис. 7–9, кривые 4), интенсивная деструкция целлюлозы при длительном воздействии насыщенным паром снижает сорбционную способность, что, по-видимому, указывает на протекание процесса вторичной кристаллизации, которое типично для полимеров в высокоэластическом состоянии [23]. Вторичная кристаллизация может проявляться в возрастании количества закристаллизованного вещества вследствие кристаллизационных процессов, происходящих в аморфной фазе, либо в совершенствовании уже имеющихся кристаллитов. Это связано с упорядочением концов молекулярных цепей, которые разрываются в аморфных областях и могут свободно кристаллизоваться, приводя к увеличению размеров кристаллитов. Можно предположить, что процессы деструкции и кристаллизации взаимно ускоряют друг друга. Кристаллизация создает напряжение в цепях, снижая энергию активации разрыва, вследствие этого облегчается деструкция гликозидных связей макромолекул целлюлозы. С другой стороны, разрыв цепей облегчает процесс кристаллизации, ускоряя его протекание. Индекс кристалличности по данным рентгенографии для целлюлозы, обработанной насыщенным паром при 165 °С в течение 15 мин составляет 0.68 и 0.54 для необработанного образца (рис. 11). Следовательно, максимальное увеличение гидрофильности указывает на протекание двух противоположно направленных процессов, каждый из которых влияет на гидрофильные свойства целлюлозы. С повышением температуры и продолжительности обработки в оптимальных условиях возрастает подвижность макромолекул, существенно реорганизуется система водородных связей в сторону уменьшения их энергии, что и приводит к повышению гидрофильности целлюлозы и соответственно к увеличению измеряемых величин.

На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции сорбции воды целлюлозой, взятой из потока во влажном состоянии, и целлюлозой, полученной в оптимальном режиме термо-, влагообработки (165 °С, 4 мин). Значение $\Delta \bar{H}$ (рис. 12) находили путем графического дифференцирования кривых зависимости теплового эффекта от влагосодержания. С повышением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции для исследуемых целлюлоз непрерывно уменьшаются, и при влажности 12.5–16 масс.% теплота сорбции приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации. Изменение дифференциального химического потенциала $\Delta \bar{\mu}$ (рис. 13) определяли по изотермам сорбции паров воды в широком интервале p/p_0 по уравнению

$$\Delta \bar{\mu} = -RT \ln P/P_0$$

Дифференциальную энтропию (рис. 14) находили из уравнения

$$\Delta \bar{\mu} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$$

Из рисунка 14 следует, что изменение дифференциальной мольной энтропии для целлюлозы, обработанной насыщенным паром при оптимальных условиях, смещается в область более высокого содержания воды в образцах, а максимум на кривой дифференциальной энтропии для обработанной целлюлозы лежит в области более высоких влажностей. Это указывает на увеличение количества доступных функциональных групп в результате раскрытия пор и капилляров при оптимальном режиме термо-, влагообработки. С увеличением времени обработки происходит снижение всех измеряемых параметров, обусловленное вторичной кристаллизацией, типичной для полимеров в высокоэластическом состоянии [23].

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

С прогрессирующей деструкцией связано также снижение прочности волокон при длительном воздействии насыщенным паром. Это является причиной снижения прочности бумаги (табл. 4), в то время как частичная поверхностная деструкция целлюлозы при кратковременном воздействии паром не приводит к снижению прочности волокна и способствует восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы и образованию связей при получении бумаги (табл. 4).

Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности может происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и гидрофобизация полимера в зависимости от времени гидротермических воздействий.

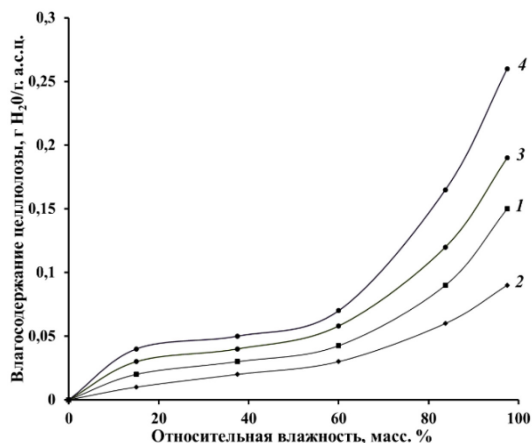


Рис. 6. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 6 суток, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); 20 мин, $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); 40 мин, $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3); а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (4)

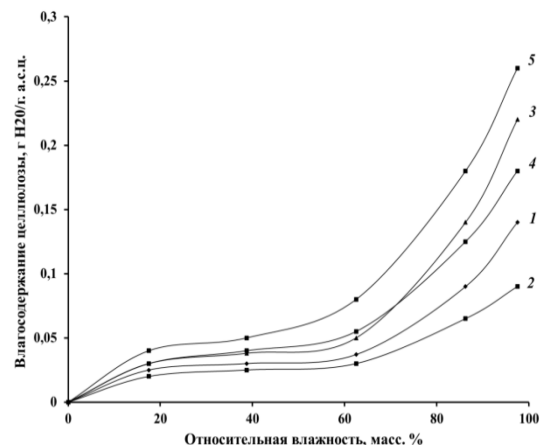


Рис. 7. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 6 суток, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); 5 мин, $T=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); 25 мин, $T=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3); 40 мин, $T=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4); а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (5)

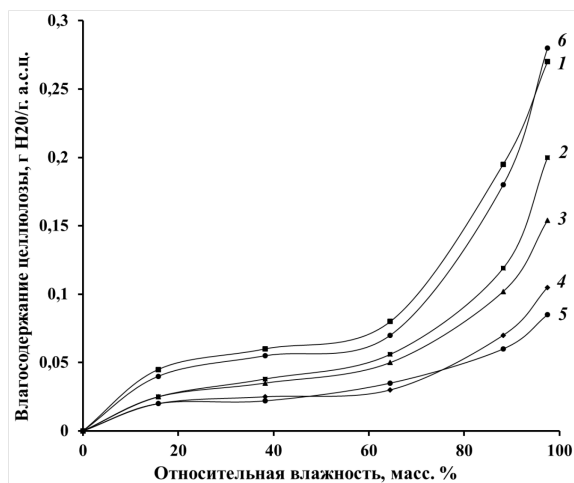


Рис. 8. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы при обработке насыщенным паром в течение 4 мин (1); 8 мин (2); 12 мин (3); 15 мин (4) и 20 мин (5), а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (6). $T=165\text{ }^{\circ}\text{C}$

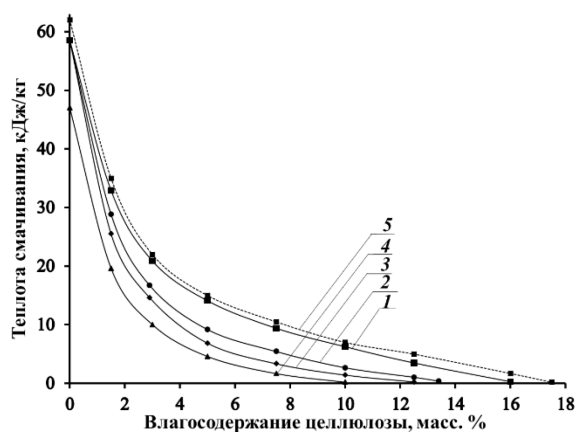


Рис. 9. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы, обработанной насыщенным паром в течение 4 мин (1); 8 мин (2); 12 мин (3) и 15 мин (4), а также целлюлозы, взятой из потока во влажном состоянии (5). $T=165\text{ }^{\circ}\text{C}$

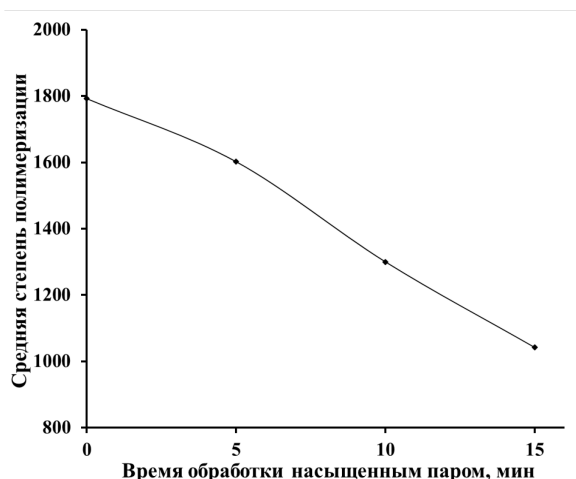


Рис. 10. Влияние времени обработки насыщенным паром ($T=165\text{ }^{\circ}\text{C}$) на среднюю степень полимеризации целлюлозы

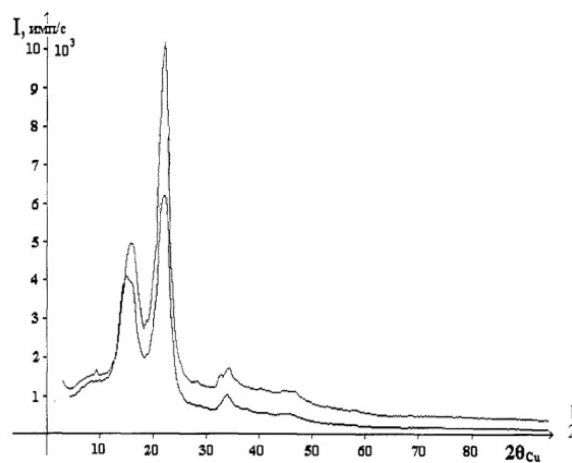


Рис. 11. Рентгенограмма целлюлозы. 1 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии; 2 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин)

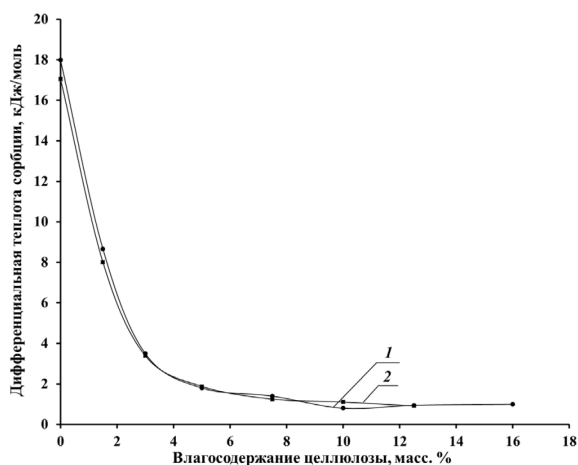


Рис. 12. Зависимость дифференциальной теплоты сорбции паров воды от содержания воды в образцах целлюлозы. 1 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 мин); 2 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии

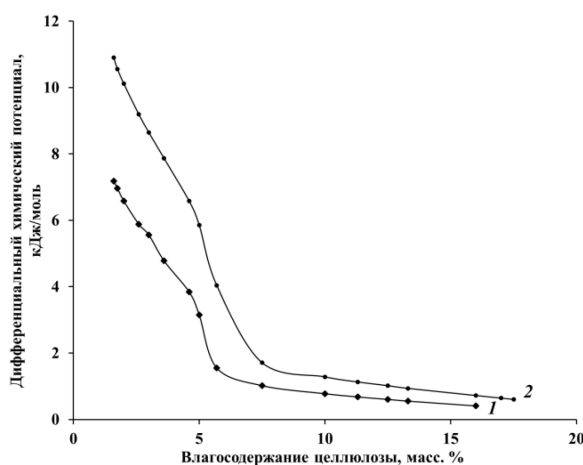


Рис. 13. Зависимость дифференциального химического потенциала от содержания воды в образцах лиственной целлюлозы. 1 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 мин); 2 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии

Рис. 14. Изменение дифференциальной мольной энтропии в процессе сорбции паров воды. 1 – целлюлоза, обработанная насыщенным паром ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 мин); 2 – целлюлоза, взятая из потока во влажном состоянии

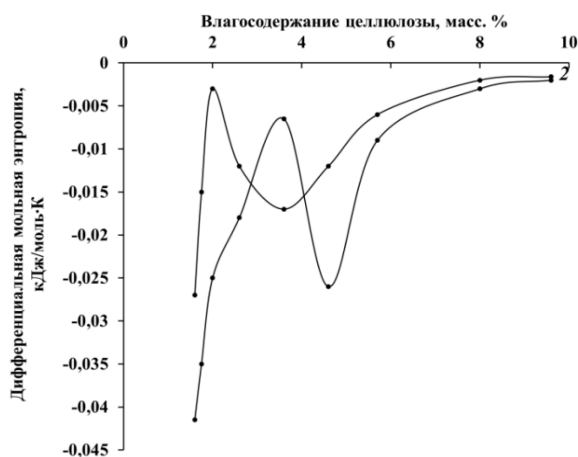


Таблица 4. Показатели разрывной длины и нулевой разрывной длины в зависимости от времени обработки паром ($T=165\text{ }^{\circ}\text{C}$)

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

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

Другим способом развития капиллярно-пористой структуры является низкотемпературная обработка (НТО) влажной целлюлозы. Характер изменений физической структуры целлюлозы, подвергнутой низкотемпературной обработке, изучался в ряде работ [90–92]. Методами низкотемпературной калориметрии [90] и ЯМР [91] показано, что гидратация целлюлозы, содержащей более 100% воды, при многократном замораживании повышается, в то время как гидрофильные и бумагообразующие свойства целлюлозной массы с влагосодержанием менее 100% при однократной низкотемпературной обработке резко снижаются [90–92]. Неудачные попытки исследователей улучшить гидрофильность целлюлозы посредством низкотемпературной обработки влажных целлюлозных волокон связаны с отсутствием роли фактора времени на данный процесс. Исследования [90–92] проводились при постоянном времени (которое не указывалось), поэтому весь комплекс структурных, физико-химических и физико-механических свойств, изменяющихся во времени, оставался неизученным, поскольку все стадии льдообразования: зарождение центров кристаллизации, образование и рост кристаллов протекают во времени: от нескольких секунд до 25–30 суток в зависимости от температуры замораживания. Впервые влияние продолжительности низкотемпературной обработки на гидрофильность и бумагообразующие свойства целлюлозы было рассмотрено и опубликовано в работах [78, 79]. Измерения теплот смачивания и снятие изотерм десорбции паров воды выявили прямую зависимость измеряемых величин от условий низкотемпературной обработки: времени (τ), температуры (T), влажности (W) (рис. 15, 16). Рассмотрим влияние каждого из этих параметров на свойства целлюлозы. Содержание воды в системе целлюлоза-вода оказывает существенное влияние на структуру целлюлозы при замораживании, поскольку от содержания воды зависит количество замерзающей воды, размеры и формы кристаллов, состояние пограничного слоя на границе раздела и формы полимер-лед, состояние поверхности раздела вода-полимер.

Как следует из рисунка 15, наибольшее увеличение теплоты гидратации характерно для высокоскоростного замораживания ($T=-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, время замораживания – 8 с), при котором образование множества микрорекристаллов при замерзании кластеров способствует «разрыхлению» аморфной части целлюлозного волокна, доступной для проникновения воды, реагирующей с целлюлозой с выделением тепла. Увеличение сорбции капиллярной влаги (рис. 16) свидетельствует о повышении удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна [1], это согласуется с данными электронной микроскопии (табл. 5, рис. 17). Как следует из таблицы 5, площадь поверхности целлюлозы увеличилась на 10%, объем пор увеличился на 12.5%, радиус пор изменился с 1.59 до 1.60 нм. Снижение тепловых эффектов при времени замораживания больше оптимального связано с протекающей одновременно миграцией молекул воды к центрам льдообразования, способствующей образованию крупнопористой структуры волокна. По мнению Э.Л. Акима [80], релаксационное состояние целлюлозы во многом зависит от содержания влаги и температурных условий.

Естественно предположить, что кристаллизация воды, различающаяся по характеру взаимодействия с целлюлозой, по-разному будет влиять на структурные и химические превращения полимера в процессе замораживания. Известно, что связанная вода (время релаксации 10 с) замерзает при температуре много ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а связанная вода не может кристаллизоваться при любой температуре [91]. Термохимические исследования показали, что в области влажности 20–22 масс.% все свободные функциональные группы блокированы молекулами воды, т.е. вся вода является энергетически связанной (рис. 18).

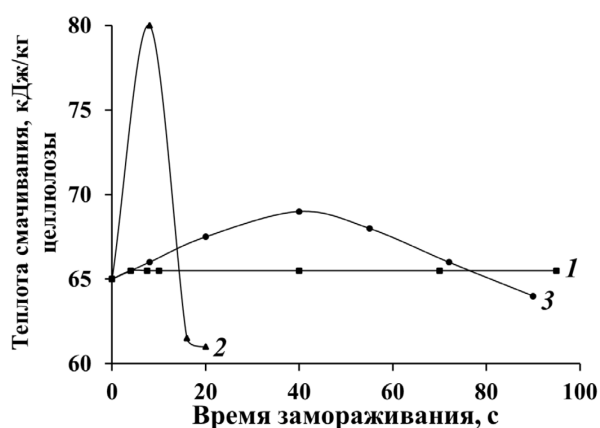


Рис. 15. Зависимость теплоты смачивания сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины от времени замораживания при значениях влажности: 32.5% (1); 45.5% (2) и 60.0% (3). $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$

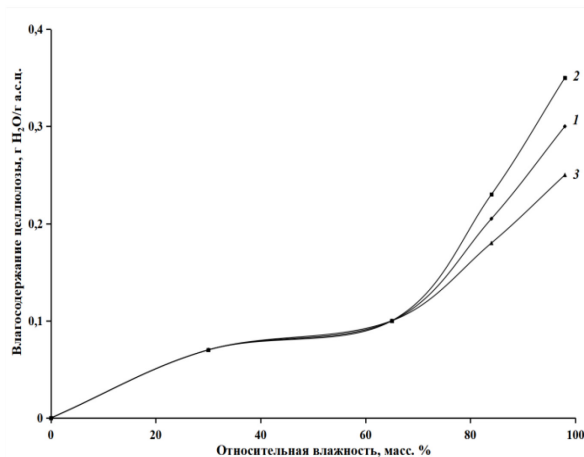
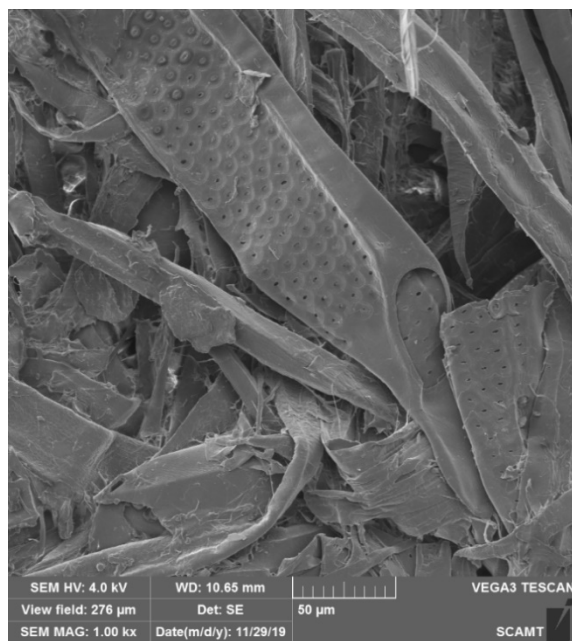
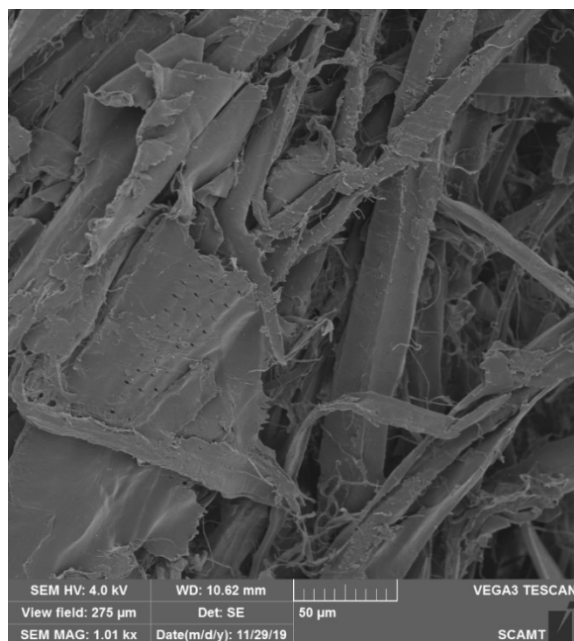


Рис. 16. Изотермы десорбции паров воды сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины до замораживания (1) и при времени замораживания 8 с (2) и 16 с (3). Влажность целлюлозы – 45.2%, $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 5. Характеристика целлюлозного волокна по размерам пор

Показатель	Исходная целлюлоза	Целлюлоза после низкотемпературной обработки ($T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 с)
Площадь поверхности, $\text{m}^2/\text{г}$	5.989	6.565
Объем пор, cm^3	0.008	0.009
Радиус пор, нм	1.59	1.60



a

б

Рис. 17. Исходная целлюлоза (*a*), целлюлоза после низкотемпературной обработки (*б*). $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 8\text{ с}$

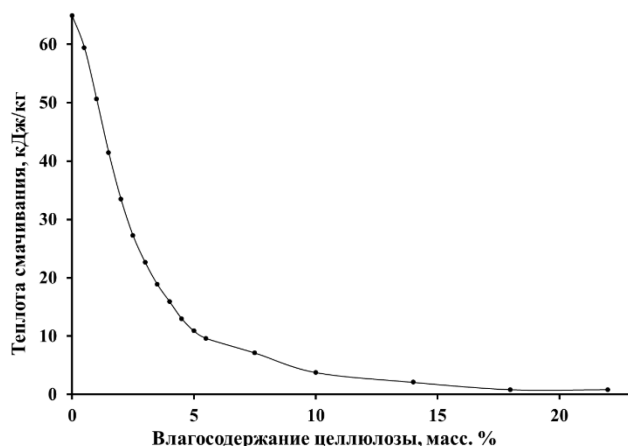


Рис. 18. Влияние влажности целлюлозы на теплоты гидратации

При оптимальных условиях температуры и времени обработки ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 с) установлено минимальное содержание воды до замораживания (40.0–46.0%), необходимое, чтобы подвижность полимерных цепей была высока, а промежутки между цепями – достаточными для образования кластеров и зарождения льда. Известно, что при этой концентрации воды аморфная фаза полимера находится в высокоэластическом состоянии [80]. При влажности ниже 40.0%, вследствие снижения внутримолекулярной подвижности звеньев целлюлозы и уменьшения пространства для образования тетраэдрической структуры льда, увеличения объема пор не происходило (рис. 16).

Впервые на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции гидратации целлюлозы водой, подвергнутой шоковой заморозке в широком диапазоне влажности и времени обработки (табл. 6). При расчете термодинамических функций использовалось уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Значение ΔH находили путем графического дифференцирования зависимости теплового эффекта от влагосодержания. Изменение дифференциальной свободной энергии ΔG определяли по изотермам сорбции водяного пара по уравнению $\Delta G = -RT \ln P/P_0$, где R – универсальная газовая постоянная; P – равновесное давление; P_0 – давление насыщенного пара при данной температуре.

Как следует из таблицы 6, максимальные значения теплот смачивания и энергии Гиббса наблюдаются при малых величинах поглощения влаги. С увеличением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции для исследуемых целлюлоз непрерывно уменьшаются, и при влажности, равной 17 и 18.3 масс.% целлюлозы, теплота сорбции приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации. О резком различии сродства воды к целлюлозе и, соответственно, об особенностях механизмов сорбции на отдельных участках изотермы можно судить по изменению дифференциальной энтропии в зависимости от количества поглощенной влаги. При влагосодержании около 2 масс.% целлюлозы начинается резкое изменение дифференциальной энтропии, что свидетельствует о смене одного механизма сорбции другим. На первой стадии, когда идет энергичное связывание первых порций воды гидроксильными группами целлюлозы, упорядочение молекул воды вносит свой вклад в понижение мольной энтропии системы. Но одновременно, особенно после насыщения этих гидроксильных групп молекулами воды, начинает протекать процесс обычного растворения воды в полимере, связанный с возрастанием энтропии.

При увеличении влажности свыше 46.0% возрастающая миграция воды к центрам льдообразования способствует росту кластеров и кристаллов. При высоких концентрациях полимера образуется раствор низкомолекулярного вещества в полимере. Если оставить набухать полимер в капилляре, ограниченном жесткими стенками, то появляется давление набухания, которое может привести к разрушению проходных цепей, что отражается на средней степени полимеризации целлюлозы (рис. 19) и разрывной длине опытных отливок (рис. 20). Зависимость разрывной длины опытной отливки от времени замораживания имеет ярко выраженный экстремальный характер, отражающий наличие противоположно протекающих процессов, а именно, улучшение связеобразующей способности волокна (увеличение разрывной длины на 21%), обусловленное увеличением объема субмикроскопических капилляров, ранее не доступных для воды, и снижение связеобразующей способности целлюлозы с увеличением времени замораживания, когда за счет разной скорости релаксации напряжений в поверхностных и внутренних слоях волокна образуются трещины, понижающие его прочность.

Таблица 6. Зависимость дифференциальных термодинамических функций от содержания воды в образцах обработанной целлюлозы (T= -196 °С, τ=8 с)

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

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

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

Увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, аморфизации, увеличению числа активных центров, карбонильных и карбоксильных групп [4, 73].

Рациональным способом активации поверхности волокна при аэродинамическом способе формирования бумаги в отсутствие фибриллирования является образование на поверхности волокна низкомолекулярных фракций вследствие химических или физических воздействий. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция водными растворами H₂SO₄. Степень гидролиза зависит от природы кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности воздействия. Изменяя концентрацию, температуру активирующего агента и продолжительность реакции, можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна.

Поскольку гидролиз проводили в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва гликозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать условия гидролиза, при которых гидролиз происходит на поверхности целлюлозного волокна. Образование при этом низкомолекулярных фракций (НМФ) контролировали по изменению растворимости в водных растворах гидроксида натрия (рис. 21), измерением средней степени полимеризации (рис. 22 и 23) и методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Полученные результаты (рис. 21) показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. В 10%-ном растворе NaOH растворяется деструктурированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации ($СП_{жвнк}^{298}$) не более 100–150 [73].

Как следует из данных рисунка 21, в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ составляет 12, 16 и 28% для целлюлозы, обработанной 2Н раствором H₂SO₄ в течение 40 с, 60 с и 5 мин соответственно.

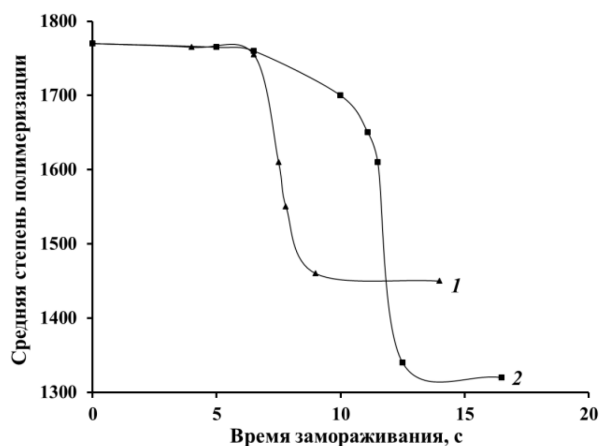


Рис. 19. Зависимость степени полимеризации от времени замораживания целлюлозы при влажности 42.0% (1) и 49.0% (2). $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$

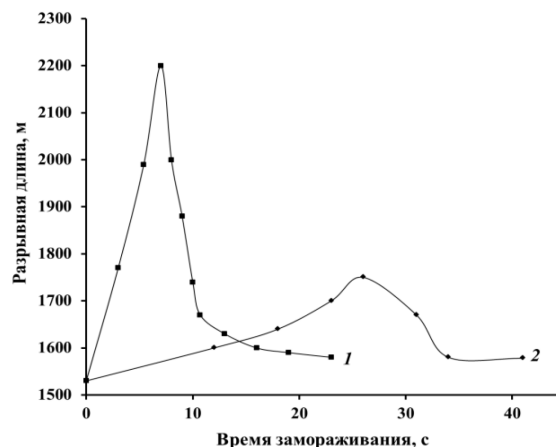


Рис. 20. Зависимость разрывной длины опытных отливок от времени замораживания целлюлозы при влажности 42.0% (1) и 49.0% (2). $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализируя экспериментальную зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы (рис. 24), можно отметить следующее: влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, показывает увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой с выделением тепла при времени воздействия 40 с. При этом теплота смачивания целлюлозы уменьшается незначительно; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект резко снижается. Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гидрофильные свойства целлюлозы [1]. Однако повышение кристалличности при длительном воздействии (300 с) вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе снижает теплоту смачивания. Конкуренция двух названных процессов отражается на теплоте смачивания.

Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рис. 25). Сорбция паров воды при $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 0.33 до 0.38 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ абсолютно-сухой целлюлозы (а.с.ц.) при продолжительности гидролиза 40 с, при более длительном гидролизе (300 с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0.26 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ (а.с.ц.).

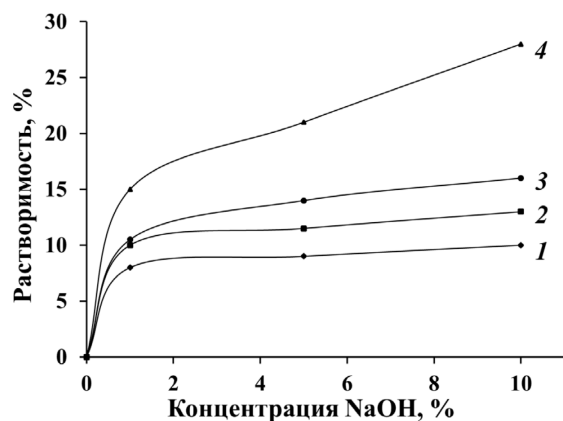


Рис. 21. Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций: 1 – исходная целлюлоза; 2, 3, 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с, 1 мин и 5 мин соответственно

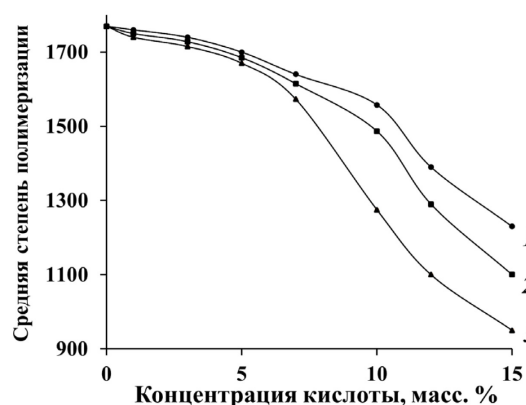


Рис. 22. Зависимость степени полимеризации от концентрации серной кислоты при продолжительности обработки 40 с (1), 60 с (2) и 300 с (3)

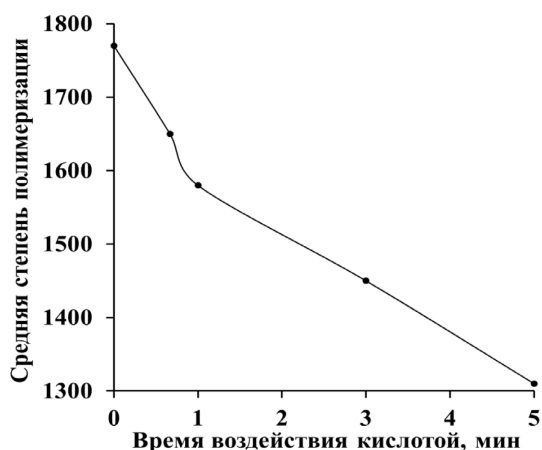


Рис. 23. Зависимость степени полимеризации от продолжительности воздействия (τ) серной кислоты концентрацией 10%

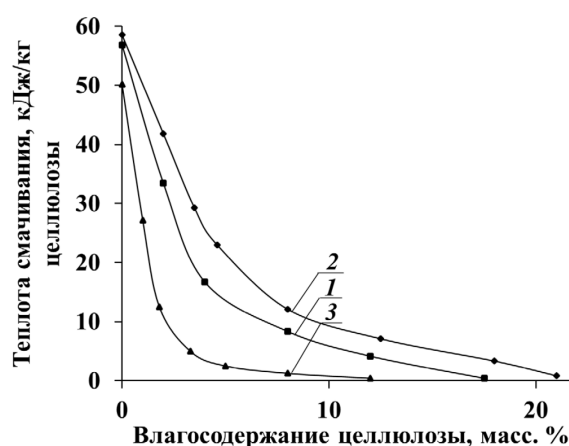


Рис. 24. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы: 1 – исходная целлюлоза; 2 и 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с и 300 с соответственно

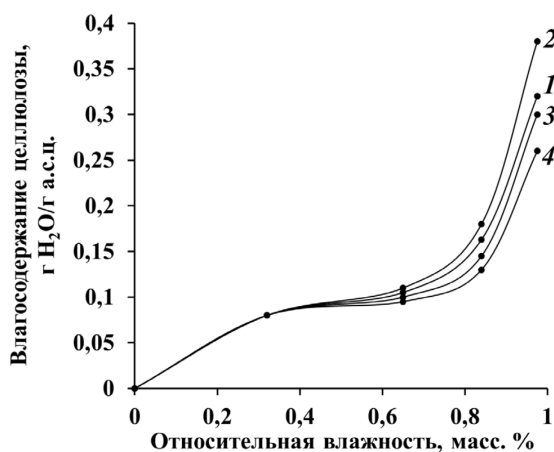


Рис. 25. Изотермы десорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2, 3 и 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с, 1 мин и 5 мин соответственно

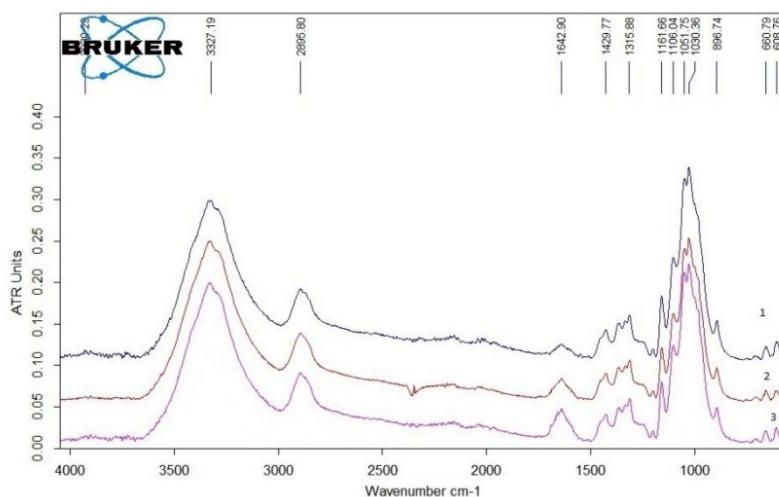


Рис. 26. ИК-спектры отражения исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с (2) и 300 с (3)

Результаты термодинамического анализа и средней СП согласуются с данными ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 26). Расчет интегральных интенсивностей по спектрам отражения показал увеличение содержания карбонильных групп в целлюлозе (длина волны 1642) при продолжительности гидролиза 40 с; это согласуется с результатами растворения в щелочи (рис. 21).

Таблица 7. Влияние продолжительности воздействия серной кислотой на разрывную длину опытных отливок

Продолжительность воздействия H ₂ SO ₄ , с	Разрывная длина, м
0	1500
40	2500
60	1750
30	1250

В таблице 7 представлены результаты измерений разрывной длины опытных отливок. Как можно видеть, частичный кислотный гидролиз ($\tau = 40$ с) способствует увеличению разрывной длины на 40% при холодном (25 °С) прессовании. В процессе высушивания отливки на сушильных цилиндрах (105 °С) гель, образовавшийся из растворимых НМФ, осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Это способствует повышению прочности опытных отливок.

В связи с этим в работе перед роспуском целлюлозного волокна для сохранения длины волокна до разделения на отдельные волокна проводили биохимическую предобработку. Ферментативный гидролиз в зависимости от концентрации и продолжительности воздействия на целлюлозное волокно сначала оголяет фибриллы, при дальнейшей обработке начинается деструкция макромолекул целлюлозы, это увеличивает потери волокна.

Влияние ферментативной предобработки на длину целлюлозного волокна контролировали по изменению фракционного состава волокон и измерению степени полимеризации целлюлозы. На рисунке 27 показано влияние расхода фермента на степень полимеризации целлюлозы из листовенных пород древесины. Как следует из рисунка 27, при расходе фермента менее 0,15 г/кг а.с.ц. изменение степени полимеризации незначительно. Незначительное снижение СП_{ср} при продолжительности обработки 10 мин можно объяснить быстрым ферментативным гидролизом присутствующих в образцах более доступных НМФ, доля которых невелика. Увеличение продолжительности и расхода фермента больше 0,15 г/кг а.с.ц. приводит к деструкции целлюлозы и значительному снижению СП_{ср}. Из рисунка 27 следует, что ферментативный гидролиз в течение 10 мин при расходе фермента 0,15 г/кг а.с.ц. является оптимальным для роспуска целлюлозного волокна мокрым способом формования. Потери волокна при ферментативной предобработке в оптимальных условиях составили 1,0%.

Роспуск на волокна целлюлозы, обработанной ферментом при оптимальных условиях, происходит за 8 мин (рис. 28). Сокращение продолжительности размола гидролизованной целлюлозы почти в 2 раза в сравнении с исходной целлюлозой обеспечивает сохранение длины.

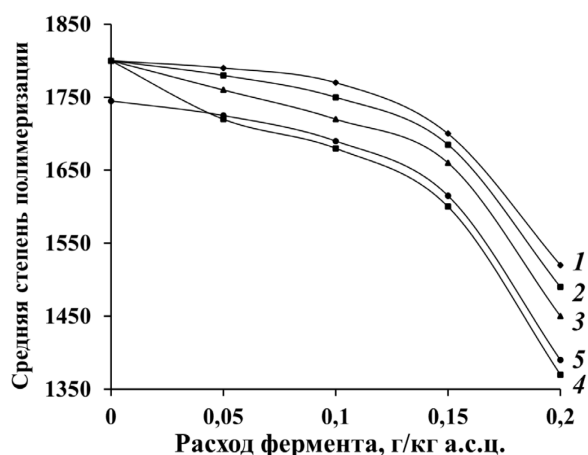


Рис. 27. Зависимость средней СП листовенной целлюлозы от расхода фермента: 1 – необработанная целлюлоза; 2, 3, 4 – целлюлоза до диспергирования, продолжительность обработки 5, 10 и 15 мин соответственно; 5 – целлюлоза после диспергирования, продолжительность обработки 10 мин

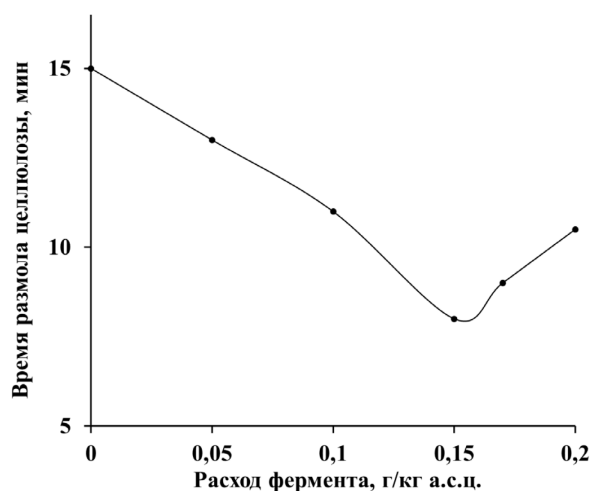


Рис. 28. Зависимость продолжительности размола целлюлозы от расхода фермента

Влияние ферментативного гидролиза на фракционный состав по длине волокон показано на рисунке 29. Содержание длинных волокон, более 1.5 мм, составляет 35%. После размола содержание длинных волокон более 1.5 мм составляет 32%.

Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод равновесной сорбции. Изотермы сорбции представлены на рисунке 30. Сорбция паров воды при относительном давлении насыщенного пара $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 0.31 до 0.38 г H₂O/г а.с.ц., при более длительном гидролизе поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна снижается.

На основании исследований свойств целлюлозы до и после ферментативного гидролиза выявлены закономерности влияния ферментативного воздействия на получение и свойства распушенной целлюлозы (fluff-целлюлозы), изучены условия ферментативного гидролиза целлюлозы.

Как показали физико-химические исследования, распушенная целлюлоза (fluff-целлюлоза), без запаха и посторонних примесей, имеет необходимую впитывающую способность, капиллярную впитываемость, прочность, нейтральное значение рН водной вытяжки, что обеспечивает возможность ее использования в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования (подгузников, прокладок, медицинских масок, полотенец, простыней) (табл. 8).

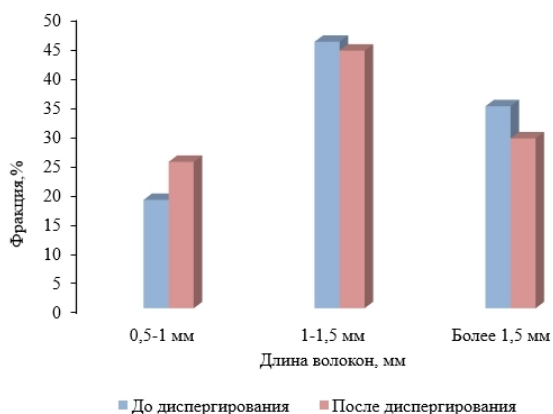


Рис. 29. Диаграмма распределения волокон целлюлозы по размерам: 1 – до диспергирования; 2 – после диспергирования

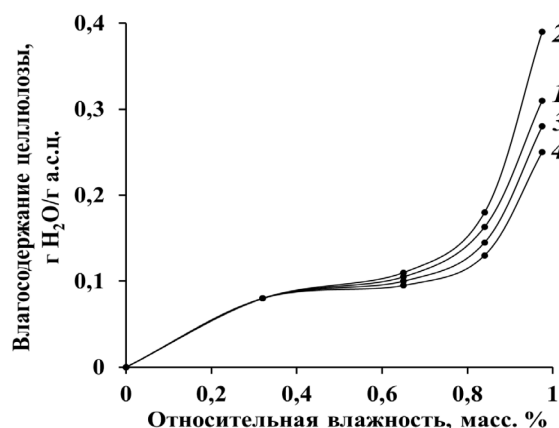


Рис. 30. Изотермы сорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2, 3, 4 – целлюлоза после ферментативного гидролиза в 10 мин, 5 мин и 15 мин соответственно

Таблица 8. Свойства распушенной целлюлозы после последовательной обработки кислотным и ферментативным гидролизом

Показатели	Исходная целлюлоза	Распушенная целлюлоза, полученная методом аэроформования [19]	Распушенная целлюлоза, полученная традиционным методом [93]	Распушенная целлюлоза (США) [21]
Впитывающая способность, г	4.1	4.5	4.4	4.6
Капиллярная впитываемость опытной отливки, мм	24.6	29.0	28.0	28.0
Разрывная длина опытной отливки, м	980	1590	1470	1300
рН водной вытяжки	7.0	6.0	7.0	6.0
Белизна, % ISO	88.5	88.5	88.5	88.5

Выводы

1. Впервые в мире при оптимальных условиях подготовки целлюлозы получена распушенная целлюлоза из лиственных пород древесины с улучшенным влагопоглощением (fluff-целлюлоза) традиционным (мокрым) способом. Заявка на изобретение №2025109400 прошла формальную экспертизу.

2. Термодинамическим методом обосновано восстановление и развитие капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы при воздействии насыщенным паром с высокими параметрами состояния. На основании полученных результатов выявлены оптимальные условия термо-, влагообработки ($T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ мин}$) целлюлозного волокна для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы.

3. Термодинамическим методом обосновано развитие капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы посредством низкотемпературной обработки. Обоснованы оптимальные условия ($T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 8\text{ с}$) для развития капиллярно-пористой структуры. Увеличение сорбции капиллярной влаги свидетельствует о повышении удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна (площадь поверхности увеличилась на 10%, объем пор – на 12.5%).

4. Вискозиметрическим методом и методом ИК-спектроскопии обоснованы условия воздействия частичного кислотного гидролиза на целлюлозу. Экспериментальные данные выявили оптимальные время (40 с) и концентрацию раствора H_2SO_4 (2Н) для активации поверхности целлюлозного волокна.

5. Обоснованы условия обработки целлюлозы ферментативным гидролизом для сохранения степени полимеризации с целью получения распущенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением.

6. Кислотный гидролиз с последующей ферментативной обработкой способствуют сохранению длины волокон и сокращению времени разделения на волокна гидролизованной целлюлозы почти в 2 раза в сравнении с исходной необработанной целлюлозой при роспуске традиционным (мокрым) способом формования.

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

Благодарности

Благодарим заведующего кафедрой физической и коллоидной химии СПбГУПТД Липина В.А. за консультации. Благодарим преподавателей, лаборантов кафедры за помощь в получении экспериментального материала.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. Работа была поддержана персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов в 2018 г. «Влияние гидротермических воздействий на восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы», в 2019 г. «Разработка способа активации поверхности неразмолотых целлюлозных волокон». Планируется в перспективе внедрение на Светогорском ЦБК.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 232 с.
2. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние солей-электролитов KJ и MgSO_4 в системе целлюлоза-вода-электролит на термодинамические свойства целлюлозы // Известия ВУЗ. Лесной журнал. 1999. №1. С. 102–106.
3. Мидуков Н.П., Ефремов Д.С., Куров В.С., Смолин А.С. Сухой способ диспергирования волокон для последующего производства картона // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 279–286. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033698>.
4. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. 2015. №6. С. 74–78.
5. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968. 352 с.
6. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб., 2006. 499 с.

7. Shitanda I., Fujimura Y., Takarada T. Self-Powered Diaper Sensor with Wireless Transmitter Powered by Paper-Based Biofuel Cell with Urine Glucose as Fuel // *ACS Sens.* 2021. Vol. 6, no. 9. Pp. 3409–3415. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01266>.
8. Li X., Zhan C., Huang Q. Smart Diaper Based on Integrated Multiplex Carbon Nanotube-Coated Electrode Array Sensors for In Situ Urine Monitoring // *ACS Applied Nano Materials.* 2022. Vol. 5, no. 4. Pp. 4767–4778. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c04220>.
9. Liang Q., Zhang D., Wu Y. Self-Stretchable Fiber Liquid Sensors Made with Bacterial Cellulose/Carbon Nanotubes for Smart Diapers // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 14, no. 18. Pp. 21319–21329. <https://doi.org/10.1021/acsam.2c00960>.
10. Ma H., Cheng Z., Li X. Advances and challenges of cellulose functional materials in sensors // *Journal of Bioresources and Bioproducts.* 2023. Vol. 8, no. 1. Pp. 15–32. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2022.11.001>.
11. Duan Z., Jiang Y., Yan M. Facile, Flexible, Cost-Saving, and Environment-Friendly Paper-Based Humidity Sensor for Multifunctional Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2019. Vol. 11, no. 24. Pp. 21840–21849.
12. Дробосюк В.М., Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. Аэродинамическое формование бумаги санитарно-гигиенического назначения // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал.* 2015. №1. С. 126–132.
13. Midukov N.P., Smolin A.S., Kurov V.S. Combination of Aerodynamic and Traditional methods of forming in the Production of a multi-Layer white-liner // *Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme "Michail Lomonosov" und „Immanuel Kant III“.* Moscow, 2017. Pp. 68–71.
14. Антонова В.С., Добош А.Ю., Осовская И.И. Особенности диспергирования целлюлозы для получения распушенного материала // *Химические волокна.* 2023. №1. С. 17–21.
15. Антонова В.С., Осовская И.И. Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом // *Бултеровские сообщения.* 2023. Т. 76, №10. С. 111–118. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111>.
16. Патент №2755985 (РФ). Способ получения распушенной целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Антонова, Г.К. Малиновская, А.Ю. Добош, М.Ю. Литвинов, А.С. Смолин. – 2021.
17. Патент №2755984 (РФ). Способ получения распушенной целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Антонова, Г.К. Малиновская, А.Ю. Добош, М.Ю. Литвинов, А.С. Смолин. – 2021.
18. Патент №2755986 (РФ). Способ получения распушенной целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Антонова, А.С. Смолин. – 2021.
19. Патент №2025109399 (РФ). Способ получения распушенной целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Антонова. – 2025.
20. Бондаренко А. Так уж случилось // *Целлюлоза. Бумага. Картон.* 2012. №7. С. 26–27.
21. Патент №2641136 (РФ). Распушенная целлюлоза и сердцевина с высоким содержанием САП / Д.Е. Сили, Б.А. Филдс, П.М. Фроасс. – 2018.
22. Patent 2019169799 (US). Low coarseness southern softwood pulps / A.N. Neogi, H. West, R.W. Heineman JR. – 2019.
23. Аким Э.Л., Абрамов И.Н., Коваленко М.В., Сазонова Н.А. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы // *Целлюлоза. Бумага. Картон.* 2012. №6. С. 38–44.
24. Белявская А.А., Леонтьева И.Г., Заец Е.А. Исследование качества детских подгузников // *Безопасность городской среды: материалы VII Международной научно-практической конференции.* Минобрнауки России. Омск, 2020. С. 508–511.
25. Nanko H., Button A., Hillman D. *The World of Market Pulp.* Appleton, WI, USA: WOMP, LLC, 2005. 274 p.
26. Gupta H., Chatterjee S.G. Parallel Diffusion of Moisture in Paper. Part 2: Transient Conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42. Pp. 6593–6600.
27. Смолин А.С. Основы технологии санитарно-гигиенических видов бумаги // *Современные технологии и оборудование в производстве санитарно-гигиенических материалов и изделий: сборник трудов Международной научно-практической конференции.* СПб, 2011. С. 60–61.
28. Шубаков А.А., Володина С.О., Мартынов В.В. Продуцирование целлюлаз аскомицетным грибом *Trichoderma viride* после длительного хранения в коллекции // *Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова.* 2021. Т. 17, №4. С. 48–54.
29. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография. Архангельск, 2013. 364 с.
30. Рабинович М.Л. Производство этанола из целлюлозосодержащих материалов: потенциал российских разработок // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2006. Т. 42, №1. С. 5–32.
31. Шубаков А.А., Михайлова Е.А., Мартынов В.В. Биоконверсия целлюлозосодержащего сырья. Ферментативный гидролиз целлюлозы (обзор литературы) // *Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Серия «Экспериментальная биология и экология».* 2022. №4 (56). С. 27–38. <https://doi.org/10.19110/1994-5655-2022-4-27-38>.
32. Чекушина А.В., Доценко Г.С., Синицын А.П. Сравнение эффективности процессов биоконверсии растительного сырья с использованием биокатализаторов на основе ферментных препаратов *Trichoderma* и *Penicillium verruculosum* // *Катализ в промышленности.* 2012. №6. С. 68–76.
33. Proskurina O.V., Korotkova O.G., Rozhkova A.M. Application of the "fusion" approach for the production of highly efficient biocatalysts based on recombinant strains of the fungus *Penicillium verruculosum* for the conversion of

- cellulose-containing biomass // *Catalysis in Industry*. 2013. Vol. 5, no. 4. 327. <https://doi.org/10.1134/S2070050413040089>.
34. Болотова К.С., Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства // *Химия растительного сырья*. 2015. №3. С. 5–23.
 35. Horn S.J., Vaaje-Kolstad G., Westereng B. Novel enzymes for the degradation of cellulose // *Biotechnol. Biofuels*. 2012. Vol. 5. Pp. 45–56.
 36. Шрайнер Т., Гроссманн Х., Мидуков Н.П. Влияние сухого диспергирования макулатуры на свойства многослойного картона // *Химия растительного сырья*. 2020. №4. С. 251–260. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020046956>.
 37. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (Химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 512 с.
 38. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.
 39. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // *Соросовский образовательный журнал*. 1996. №1. С. 47–53.
 40. Евстигнеев Э.И. Химия древесины. СПб, 2007. 148 с.
 41. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
 42. Brodin M. Shapeable cellulosic materials. Göteborg: Organic Chemistry Department of Chemical and Biological Engineering Chalmers University of Technology, 2013. 65 p.
 43. Прусов А.Н., Прусова С.М., Радугин М.В., Захаров А.Г. Взаимосвязь степени кристалличности и влагопоглощения полисахаридов // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88, №5. С. 830–835. <https://doi.org/10.7868/S0044453714050264>.
 44. Аким Э.Л., Наймарк Н.И., Васильев Б.В. Влияние пластифицирующих жидких сред на температуру стеклования целлюлозных материалов // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1971. Т. 13, №10. С. 2244–2250.
 45. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. Современные представления о строении целлюлоз (Обзор) // *Химия растительного сырья*. 2001. №1. С. 5–36.
 46. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
 47. Thomas M., Chauvelon G. Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose // *Carbohydrate Research*. 2003. Vol. 338. Pp. 761–770. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(03\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(03)00010-7).
 48. Wang Q., Dordick J.S., Linhardt R.J. Synthesis and application of carbohydrate-containing polymers // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. Pp. 3232–3244. <https://doi.org/10.1021/cm0200137>.
 49. Beguin P., Aubert J.P. The biological degradation of cellulose // *FEMS Microbiology Reviews*. 1994. Vol. 13. Pp. 25–28.
 50. Yang B., Dai Z., Ding S.-Y. Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass // *Biofuels*. 2011. Vol. 2, no. 4. Pp. 421–450. <https://doi.org/10.4155/bfs.11.116>.
 51. Клесов А.А., Григораш С.Ю. Ферментативный гидролиз целлюлозы III. Закономерности образования глюкозы и целлобиозы при действии полиферментных целлюлазных систем на нерастворимую (природную) целлюлозу // *Биоорганическая химия*. 1981. Т. 7, №10. С. 1538–1552.
 52. Saake V. Enzymunterstutzte Charakterisierung von Cellulosederivaten Forschungsbericht zum Antrag auf kumulative Habilitation. Fachbereich Biologie der Universitat Hamburg, 2004. 88 p.
 53. Sajth S., Pijri P., Sreedevi S. An overview on fungal cellulases with an industrial perspective // *J. Nutr. Food Sci*. 2016. Vol. 6, no. 1. Pp. 1–13.
 54. Mandels M., Hontz L., Nystrom J. Enzymatic hydrolysis of waste cellulase // *Biotachnology and Bioengineering*. 1974. Vol. 16. Pp. 1471–1493.
 55. Gupta R., Lee Y. Mechanism of cellulase reaction on pure cellulosic subctrates // *Biotechnology and Bioengineering*. 2009. Vol. 102. Pp. 1570–1581.
 56. Yeh An., Huang Yi., Chen Sh. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose // *Carbohydrate Polymers*. 2010. Vol. 79, no. 1. Pp. 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.049>.
 57. Gusakov A.V., Sinitsyn A.P., Salanovich T.N. Purification, cloning and characterization of two forms of thermostable and highly active cellobiohydrolase I (Cel7A) produced by the industrial strain of *Chrysosporium lucknowense* // *Enzyme and Microbial Technology*. 2005. Vol. 36. Pp. 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.enzmtec.2004.03.025>.
 58. Рабинович М.Л., Мельник М.С., Болобова М.С. Структура и механизм действия целлюлолитических ферментов // *Биохимия*. 2002. Т. 67, №8. С. 1026–1050.
 59. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов: В 2 кн. Кн. II: Ферменты, модели, процессы. М., 2002. 343 с.
 60. Гусаков А.В., Попова Н.Н., Сеницын А.П. Сравнение осаживающей и тополитической активности различных препаратов целлюлаз // *Прикладная биохимия и микробиология*. 1999. Т. 35, №2. С. 137–140.
 61. Patent 2280307A (US). Process of manufacturing paper / R.A. Diehm. – 1942.
 62. Тиунова Н.А., Родионова Н.А. Ферментативное расщепление целлюлозы // *Успехи биологической химии: сборник статей*. М., 1983. Т. 13. С. 179–200.
 63. Sygmond C., Kracher D., Scheiblbrandner S. Characterization of the two *Neurospora crassa* cellobiose dehydrogenases and their connection to oxidative cellulose degradation // *Applied and environmental microbiology*. 2012. Vol. 78, no. 17. Pp. 6161–6171. <https://doi.org/10.1128/AEM.01503-12>.
 64. Jackson L., Heitmann J., Joyce T. Enzymatic modification of secondary fiber // *Tappi J*. 1993. Vol. 76, no. 3. Pp. 147–154.
 65. Mansfield S., Swanson D., Roberts N. Enhancing Douglas-fir pulp properties with a combination of enzyme treatments and fiber fractionation // *Tappi J*. 1999. Vol. 82, no. 5. Pp. 152–158.

66. Geng X., Li K. Deinking of recycled mixed office paper using two endo-glucanases, CelB and CelE, from the anaerobic fungus *Orpinomyces* PC-2 // *Tappi J.* 2003. Vol. 2, no. 7. Pp. 29–32.
67. Mansfield S., Glikes N., Warren R., Kilburn D. The effects of recombinant *Cellulomonas fimi* β -1-4glycanases on softwood kraft pulp fibre and paper properties // *Biotechnology in Pulp and Paper Industry.* 2002. Pp. 301–310.
68. Pere J., Siika-aho M., Buchert J., Viikari L. Effects of purified *Trichoderma reesei* cellulases on the fiber properties of kraft pulp // *Tappi J.* 1995. Vol. 78, no. 6. Pp. 71–78.
69. Mansfield S., Wongg K., Ed de Jong, Saddler J. Modification of Douglas-fir mechanical and kraft pulps by enzyme treatments // *Tappi J.* 1996. Vol. 79, no. 8. Pp. 125–132.
70. Cao Y., Tan H. Effect of cellulose on the modification of cellulose // *Carbohydrate Research.* 2002. Vol. 337, no. 14. Pp. 1291–1296.
71. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительные изучения образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов // *Химия растительного сырья.* 2012. №2. С. 5–14.
72. Авакова О.Г., Боголицин К.Г. Растительная клетчатка: структура, свойства, применение // *Известия Вузов. Лесной журнал.* 2004. №4. С. 122–131.
73. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб, 1999. 627 с.
74. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: 4-е изд. М., 2007. 576 с.
75. Атаханов А.А., Юнусов М.Ю., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Сравнительные исследования сорбционных свойств и капиллярно-пористой структуры целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы // *Химия растительного сырья.* 2012. №3. С. 45–48.
76. Грунин Ю.Б., Иванова М.С., Масас Д.С., Грунин Л.Ю. Характер вариации надмолекулярной структуры и гидрофильных свойств целлюлозы в процессе аквасорбции // *Биофизика.* 2019. Т. 64, №6. С. 1066–1070. <https://doi.org/10.1134/S0006302919060048>.
77. Ossovskaja I.I., Poltoratsky G.M., Uliashenko I.A. Alteration of cellulose thermodynamic properties during activation // *Colloid & Polymer Science.* 1993. Vol. 93. 85.
78. Осовская И.И. Влияние низких температур на гидрофильные свойства целлюлозных волокон // *Химия древесины.* 1991. №1. С. 43–45.
79. Osovskaya I. Effect of Low-temperature pretreatment of celluloses on their // *Cellucon-93.* Lund, 1993.
80. Аким Э.Л., Смолин А.С. Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении композиционных материалов упаковочного назначения // *Химические волокна.* 2018. №4. С. 81–89.
81. Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние поверхностной деструкции на гидрофильность и связеобразующую способность целлюлозных волокон // *Химия растительного сырья.* 2020. №1. С. 315–320. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016269>.
82. Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации и структурные свойства целлюлозы // *Химия растительного сырья.* 2019. №4. С. 359–364. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045324>.
83. Антонова В.С., Осовская И.И., Новоселов Н.П. Восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы при термо-, влагообработке // *Химия растительного сырья.* 2018. №2. С. 21–26. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018023420>.
84. Осовская И.И., Антонова В.С., Новоселов Н.П. Разработка способа активации поверхности неразмолотых целлюлозных волокон // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия».* 2018. №2. С. 78–88.
85. Осовская И.И., Антонова В.С., Новоселов Н.П. Влияние гидротермических воздействий на термодинамические свойства целлюлозы // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия».* 2017. №2. С. 81–87.
86. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // *Химия растительного сырья.* 2015. №1. С. 175–180.
87. Гребенников С.Ф. Сорбция низкомолекулярных веществ полимерами // *Современные проблемы теории адсорбции.* 1995. Т. 2. С. 204–211.
88. Ossovskaja I.I., Poltoratsky G.M. Alteration of cellulose thermodynamic properties during activation // *Abstracts of VI-th ECIS Conference.* Graz, Austria, 1992. P. 43.
89. Осовская И.И., Урбан Н.Б. Влияние равновесной влажности целлюлозных волокон на вязкость растворов распущенной целлюлозы // *Сборник научных трудов Аэродинамическое формование бумаги.* Л., 1988. С. 68–71.
90. Кленкова Н.И. Замораживание целлюлозных волокон // *Журнал прикладной химии.* 1954. Т. 27, №4. С. 433–437.
91. Фляте Д.М., Грунин Ю.Б. Исследование влияния замораживания на состояние связанной воды в волокнах целлюлозы // *Журнал прикладной химии.* 1974. Т. 47, №12. С. 2739–2741.
92. Рейзиньш Р.Э., Лака М.Г. Влияние замораживания на предел сдвиговой прочности суспензий древесной целлюлозы // *Химия древесины.* 1980. №5. С. 16–21.
93. Патент №2025109400 (РФ). Способ получения распущенной целлюлозы / И.И. Осовская, В.С. Антонова. – 2025.

Поступила в редакцию 10 июня 2025 г.

После переработки 28 октября 2025 г.

Принята к публикации 26 февраля 2026 г.

Osovskaya I.I.*, Antonova V.S. MODIFICATION OF CELLULOSE TO OBTAIN FLUFF MATERIAL BY THE TRADITIONAL METHOD OF MOLDING (FLUFF-CELLULOSE)

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, st. Ivana Chernykh, 4, Saint Petersburg, 198095, Russia, iraosov@mail.ru

Currently, fluff cellulose (fluff-cellulose) is used as a raw material for the production of sanitary and hygienic products (SHP). In Russia, SHP is purchased abroad, mainly in the USA. In the United States, it is obtained from completely bleached sulfate cellulose from southern pine wood. In connection with the above, the purpose of this study is to find a technological solution for the production of fluff cellulose with properties similar to imported analogues. A method for obtaining fluff pulp by the traditional (wet) molding method has been experimentally developed. Fluff cellulose material was obtained using the traditional fiber milling method. When using industrial pulp, it is necessary to solve the problem of restoring and developing the capillary-porous structure of wood pulp, which it lost during drying of commercial pulp, activating the surface and preserving the length of the cellulose fiber. All this forms the basis for obtaining fluff cellulose material with the required hydrophilicity. The study of the regularities of the pulp preparation process, its regulation, and the creation of physico-chemical modification bases determine the relevance of this work: obtaining fluff-cellulose. The purpose of the work: to carry out and justify the modification of wood pulp by physico-chemical methods to obtain fluff material with improved moisture absorption (fluff-cellulose).

Keywords: fluff-cellulose, sanitary products, hydrothermal effects, low-temperature treatment, acidic, enzymatic hydrolysis, wet molding method.

For citing: Osovskaya I.I., Antonova V.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 2, pp. 84–112. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217443>.

References

- Papkov S.P., Faynberg E.Z. *Vzaimodeystviye tsellyulozy i tsellyuloznykh materialov s vodoy*. [Interaction of cellulose and cellulose materials with water]. Moscow, 1976, 232 p. (in Russ.).
- Osovskaya I.I., Poltoratskiy G.M. *Izvestiya VUZ. Lesnoy zhurnal*, 1999, no. 1, pp. 102–106. (in Russ.).
- Midukov N.P., Yefremov D.S., Kurov V.S., Smolin A.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 279–286. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033698>. (in Russ.).
- Baykova V.S., Osovskaya I.I., Rakitina G.V. *Izvestiya VUZ. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, no. 6, pp. 74–78. (in Russ.).
- Mishchenko K.P., Poltoratskiy G.M. *Voprosy termodinamiki i stroeniya vodnykh i nevodnykh rastvorov elek-trolitov*. [Questions of thermodynamics and structure of aqueous and non-aqueous solutions of electrolytes]. Leningrad, 1968, 352 p. (in Russ.).
- Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 t. T. II. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2. Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit*. [Technology of pulp and paper production. In 3 volumes. Vol. II. Production of paper and cardboard. Part 2. Main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood boards]. St. Petersburg, 2006, 499 p. (in Russ.).
- Shitanda I., Fujimura Y., Takarada T. *ACS Sens*, 2021, vol. 6, no. 9, pp. 3409–3415. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01266>.
- Li X., Zhan C., Huang Q. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, vol. 5, no. 4, pp. 4767–4778. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04220>.
- Liang Q., Zhang D., Wu Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, no. 18, pp. 21319–21329. <https://doi.org/10.1021/acsam.2c00960>.
- Ma H., Cheng Z., Li X. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 15–32. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2022.11.001>.
- Duan Z., Jiang Y., Yan M. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 24, pp. 21840–21849.
- Drobosyuk V.M., Malinovskaya G.K., Litvinova L.V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal*, 2015, no. 1, pp. 126–132. (in Russ.).
- Midukov N.P., Smolin A.S., Kurov V.S. *Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme "Michail Lomonosov" und „Immanuel Kant III“*, Moscow, 2017, pp. 68–71.
- Antonova V.S., Dobosh A.Yu., Osovskaya I.I. *Khimicheskiye volokna*, 2023, no. 1, pp. 17–21. (in Russ.).
- Antonova V.S., Osovskaya I.I. *Butlerovskiye soobshcheniya*, 2023, vol. 76, no. 10, pp. 111–118. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111>. (in Russ.).
- Patent 2755985 (RU). 2021. (in Russ.).
- Patent 2755984 (RU). 2021. (in Russ.).
- Patent 2755986 (RU). 2021. (in Russ.).
- Patent 2025109399 (RU). 2025. (in Russ.).
- Bondarenko A. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2012, no. 7, pp. 26–27. (in Russ.).
- Patent 2641136 (RU). 2018. (in Russ.).
- Patent 2019169799 (US). 2019.
- Akim E.L., Abramov I.N., Kovalenko M.V., Sazonova N.A. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2012, no. 6, pp. 38–44. (in Russ.).

* Corresponding author.

24. Belyavskaya A.A., Leont'yeva I.G., Zayets Ye.A. *Bezopasnost' gorodskoy sredy: materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Minobrnauki Rossii*. [Safety of the urban environment: Proceedings of the VII International scientific and practical conference. Ministry of Education and Science of the Russian Federation]. Omsk, 2020, pp. 508–511. (in Russ.).
25. Nanko H., Button A., Hillman D. *The World of Market Pulp*. Appleton, WI, USA: WOMP, LLC, 2005, 274 p.
26. Gupta H., Chatterjee S.G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, vol. 42, pp. 6593–6600.
27. Smolin A.S. *Sovremennyye tekhnologii i obo-rudovaniye v proizvodstve sanitarno-gigiyenicheskikh materialov i izdeliy: sbornik trudov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Modern technologies and equipment in the production of sanitary and hygienic materials and products: collection of works of the International scientific and practical conference]. St. Petersburg, 2011, pp. 60–61. (in Russ.).
28. Shubakov A.A., Volodina S.O., Martynov V.V. *Vestnik biotekhnologii i fiziko-khimicheskoy biologii im. Yu.A. Ovchinnikova*, 2021, vol. 17, no. 4, pp. 48–54. (in Russ.).
29. Novozhilov Ye.V. *Primeneniye fermentnykh tekhnologiy v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti: monografiya*. [Application of enzyme technologies in the pulp and paper industry: monograph]. Arkhangel'sk, 2013, 364 p. (in Russ.).
30. Rabinovich M.L. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 5–32. (in Russ.).
31. Shubakov A.A., Mikhaylova Ye.A., Martynov V.V. *Izvestiya Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya «Eksperimental'naya biologiya i ekologiya»*, 2022, no. 4 (56), pp. 27–38. <https://doi.org/10.19110/1994-5655-2022-4-27-38>. (in Russ.).
32. Chekushina A.V., Dotsenko G.S., Sinitsyn A.P. *Kataliz v promyshlennosti*, 2012, no. 6, pp. 68–76. (in Russ.).
33. Prskurina O.V., Korotkova O.G., Rozhkova A.M. *Catalysis in Industry*, 2013, vol. 5, no. 4, 327. <https://doi.org/10.1134/S2070050413040089>.
34. Bolotova K.S., Novozhilov Ye.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 3, pp. 5–23. (in Russ.).
35. Horn S.J., Vaaje-Kolstad G., Westereng B. *Biotechnol. Biofuels.*, 2012, vol. 5, pp. 45–56.
36. Shraynner T., Grossmann Kh., Midukov N.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 251–260. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020046956>. (in Russ.).
37. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (Khimiya, ul'trastruktura, reaktsii)*. [Wood (Chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moscow, 1988, 512 p. (in Russ.).
38. Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy*. [Chemistry of cellulose]. Moscow, 1972, 519 p. (in Russ.).
39. Gal'braykh L.S. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 1, pp. 47–53. (in Russ.).
40. Yevstigneyev E.I. *Khimiya drevesiny*. [Wood chemistry]. St. Petersburg, 2007, 148 p. (in Russ.).
41. Komarov V.I. *Deformatsiya i razrusheniye voloknistykh tsellyulozno-bumazhnykh materialov*. [Deformation and destruction of fibrous pulp and paper materials]. Arkhangel'sk, 2002, 440 p. (in Russ.).
42. Brodin M. *Shapeable cellulosic materials*. Göteborg: Organic Chemistry Department of Chemical and Biological Engineering Chalmers University of Technology, 2013, 65 p.
43. Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V., Zakharov A.G. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2014, vol. 88, no. 5, pp. 830–835. <https://doi.org/10.7868/S0044453714050264>. (in Russ.).
44. Akim E.L., Naymark N.I., Vasil'yev B.V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Ser. A*, 1971, vol. 13, no. 10, pp. 2244–2250. (in Russ.).
45. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 1, pp. 5–36. (in Russ.).
46. Petropavlovskiy G.A. *Gidrofil'nyye chastichno zameshchennyye efiry tsellyulozy i ikh modifikatsiya putem khi-micheskogo sshivaniya*. [Hydrophilic partially substituted cellulose ethers and their modification by chemical crosslinking]. Leningrad, 1988, 298 p. (in Russ.).
47. Thomas M., Chauvelon G. *Carbohydrate Research*, 2003, vol. 338, pp. 761–770. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(03\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(03)00010-7).
48. Wang Q., Dordick J.S., Linhardt R.J. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 3232–3244. <https://doi.org/10.1021/cm0200137>.
49. Beguin P., Aubert J.P. *FEMS Microbiology Reviews*, 1994, vol. 13, pp. 25–28.
50. Yang B., Dai Z., Ding S.-Y. *Biofuels*, 2011, vol. 2, no. 4, pp. 421–450. <https://doi.org/10.4155/bfs.11.116>.
51. Klesov A.A., Grigorash S.Yu. *Bioorganicheskaya khimiya*, 1981, vol. 7, no. 10, pp. 1538–1552. (in Russ.).
52. Saake B. *Enzymunterstutzte Charakterisierung von Cellulosederivaten Forschungsbericht zum Antrag auf kumulative Habilitation*. Fachbereich Biologie der Universitat Hamburg, 2004, 88 p.
53. Sajth S., Priji P., Sreedevi S. *J. Nutr. Food Sci.*, 2016, vol. 6, no. 1, pp. 1–13.
54. Mandels M., Hontz L., Nystrom J. *Biotachnology and Bioengineering*, 1974, vol. 16, pp. 1471–1493.
55. Gupta R., Lee Y. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, vol. 102, pp. 1570–1581.
56. Yeh An., Huang Yi., Chen Sh. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 79, no. 1, pp. 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.049>.
57. Gusakov A.V., Sinitsyn A.P., Salanovich T.N. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, vol. 36, pp. 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.03.025>.
58. Rabinovich M.L., Mel'nik M.S., Bolobova M.S. *Biokhimiya*, 2002, vol. 67, no. 8, pp. 1026–1050. (in Russ.).
59. Bolobova A.V., Askadskiy A.A., Kondrashchenko V.I., Rabinovich M.L. *Teoreticheskiye osnovy biotekhnologii drevesnykh kompozitov: V 2 kn. Kn. II: Fermenty, modeli, protsessy*. [Theoretical foundations of biotechnology of wood composites: In 2 books. Book II: Enzymes, models, processes]. Moscow, 2002, 343 p. (in Russ.).
60. Gusakov A.V., Popova N.N., Sinitsyn A.P. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 1999, vol. 35, no. 2, pp. 137–140. (in Russ.).

61. Patent 2280307A (US). 1942.
62. Tiunova N.A., Rodionova N.A. *Uspekhi biologicheskoy khimii: sbornik statey*. [Advances in biological chemistry: collection of articles] Moscow, 1983, vol. 13, pp. 179–200. (in Russ.).
63. Szymund C., Kracher D., Scheiblbrandner S. *Applied and environmental microbiology*, 2012, vol. 78, no. 17, pp. 6161–6171. <https://doi.org/10.1128/AEM.01503-12>.
64. Jackson L., Heitmann J., Joyce T. *Tappi J.*, 1993, vol. 76, no. 3, pp. 147–154.
65. Mansfield S., Swanson D., Roberts N. *Tappi J.*, 1999, vol. 82, no. 5, pp. 152–158.
66. Geng X., Li K. *Tappi J.*, 2003, vol. 2, no. 7, pp. 29–32.
67. Mansfield S., Glikes N., Warren R., Kilburn D. *Biotechnology in Pulp and Paper Industry*, 2002, pp. 301–310.
68. Pere J., Siika-aho M., Buchert J., Viikari L. *Tappi J.*, 1995, vol. 78, no. 6, pp. 71–78.
69. Mansfield S., Wongg K., Ed de Jong, Saddler J. *Tappi J.*, 1996, vol. 79, no. 8, pp. 125–132.
70. Cao Y., Tan H. *Carbohydrate Research*, 2002, vol. 337, no. 14, pp. 1291–1296.
71. Shcherbakova T.P., Kotelnikova N.Ye., Bykhovtsova Yu.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 2, pp. 5–14. (in Russ.).
72. Avakova O.G., Bogolitsin K.G. *Izvestiya Vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2004, no. 4, pp. 122–131. (in Russ.).
73. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 1999, 627 p. (in Russ.).
74. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov: 4-ye izd.* [Physico-chemistry of polymers: 4th ed.]. Moscow, 2007, 576 p. (in Russ.).
75. Atakhanov A.A., Yunusov M.Yu., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 3, pp. 45–48. (in Russ.).
76. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S., Grunin L.Yu. *Biofizika*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 1066–1070. <https://doi.org/10.1134/S0006302919060048>. (in Russ.).
77. Osovsckaja I.I., Poltoratsky G.M., Uliashenko I.A. *Colloid & Polymer Science*, 1993, vol. 93, 85.
78. Osovsckaya I.I. *Khimiya drevesiny*, 1991, no. 1, pp. 43–45. (in Russ.).
79. Osovsckaya I. *Cellucon-93*, Lund, 1993.
80. Akim E.L., Smolin A.S. *Khimicheskiye volokna*, 2018, no. 4, pp. 81–89. (in Russ.).
81. Osovsckaya I.I., Antonova V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 315–320. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016269>. (in Russ.).
82. Osovsckaya I.I., Antonova V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 359–364. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045324>. (in Russ.).
83. Antonova V.S., Osovsckaya I.I., Novoselov N.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 21–26. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018023420>. (in Russ.).
84. Osovsckaya I.I., Antonova V.S., Novoselov N.P. *Vestnik TvGU. Seriya "Khimiya"*, 2018, no. 2, pp. 78–88. (in Russ.).
85. Osovsckaya I.I., Antonova V.S., Novoselov N.P. *Vestnik TvGU. Seriya "Khimiya"*, 2017, no. 2, pp. 81–87. (in Russ.).
86. Baykova V.S., Osovsckaya I.I., Poltoratskiy G.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 175–180. (in Russ.).
87. Grebennikov S.F. *Sovremennyye problemy teorii adsorbtsii*, 1995, vol. 2, pp. 204–211. (in Russ.).
88. Osovsckaja I.I., Poltoratsky G.M. *Abstracts of VI-th ECIS Conference*. Graz, Austria, 1992, p. 43.
89. Osovsckaya I.I., Urban N.B. *Sbornik nauchnykh trudov Aerodinamicheskoye formovaniye bumagi*. [Collection of scientific papers Aerodynamic molding of paper]. Leningrad, 1988, pp. 68–71. (in Russ.).
90. Klenkova N.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1954, vol. 27, no. 4, pp. 433–437. (in Russ.).
91. Flyate D.M., Grunin Yu.B. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1974, vol. 47, no. 12, pp. 2739–2741. (in Russ.).
92. Reyzin'sh R.E., Laka M.G. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 16–21. (in Russ.).
93. Patent 2025109400 (RU). 2025. (in Russ.).

Received June 10, 2025

Revised October 28, 2025

Accepted February 26, 2026

Сведения об авторах

Осовская Ираида Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, iraosov@mail.ru

Антонова Вероника Сергеевна – старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии, ellrelano@yandex.ru

Information about authors

Osovsckaya Iraida Ivanovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry, iraosov@mail.ru

Antonova Veronika Sergeevna – Senior Lecturer in the Department of Physical and Colloid Chemistry, ellrelano@yandex.ru