

*На правах рукописи*

**МАЛЮТИНА ДАРЬЯ ИГОРЕВНА**

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

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Санкт-Петербург – 2024**

Работа выполнена на кафедре технологии бумаги и картона в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

<b>Научный руководитель</b>	<b>Смирнова Екатерина Григорьевна</b> – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
<b>Официальные оппоненты</b>	<b>Вураско Алеся Валерьевна</b> – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»
	<b>Севастьянова Юлия Вениаминовна</b> – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет им. Ломоносова»
<b>Ведущая организация</b>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «13» марта 2025 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.02 ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4, зал заседаний Учёного совета, А-233.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 198095, г. СПб, ул. Ивана Черных, 4, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п.28 Положения о присуждении учёных степеней).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Махотина Людмила Герцевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать применение суспензии бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для модификации минерального наполнителя, влияние модификации наполнителя на его удержание в бумаге и на физико-механические свойства бумаги;

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

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. Разработан способ модификации минерального наполнителя бактериальной целлюлозой, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus*, позволяющий повысить удержание наполнителя в бумаге на уровне 90-94 % без применения удерживающих систем с сохранением механической прочности;
2. Доказано, что порошковая форма бактериальной целлюлозы, также как и суспензия бактериальной целлюлозы применима для модификации минерального наполнителя;
3. Показана эффективность применения суспензии бактериальной целлюлозы при реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

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

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

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

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

**Методология и методы исследования.** В диссертационной работе был применен комплекс современных физико-химических методов исследования и приборной техники. Основные испытания образцов бумаги проводились в соответствии со стандартными методиками. Равномерность структуры определяли на анализаторе

формования PTA-Line Formation Tester. Микрофотографии образцов получали на электронном микроскопе. Шероховатость и воздухопроницаемость по методу Бендстена определяли на приборе Bendtsen and Sheffield. Реставрацию старинных документов проводили на лабораторной установке аэродинамического формования бумаги, искусственное тепло-влажное старение (ISO 56–30).

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

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Способ модификации минерального наполнителя суспензией бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* с целью повышения удержания минерального наполнителя в бумаге с сохранением ее механической прочности для получения бумажных композиционных материалов с высоким содержанием минерального наполнителя;
2. Способ модификации минерального наполнителя порошковой целлюлозой, полученной из бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* с целью повышения удержания минерального наполнителя в бумаге с сохранением ее механической прочности для получения бумажных композиционных материалов с высоким содержанием минерального наполнителя;
3. Способ реставрации документов на бумаге методом аэродинамического формования с использованием бактериальной целлюлозы, продуцируемой штаммом бактерий *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus* для повышения прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью.

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

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на международных научных конференциях: «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (СПб, 2023г., 2024г.); «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (Архангельск, 2023г.). На всероссийских конференциях: «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (СПб, 2021 г., 2022г., 2023г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, входящих в перечень, утвержденный ВАК РФ по специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины», 1 монография, 2 патента РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов, библиографического списка. Диссертация изложена на 110 страницах

машинописного текста и содержит 39 рисунков, 20 таблиц, 127 наименований использованных источников литературы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отражена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, основные положения научной новизны, теоретическая и практическая значимость.

**В первой главе** приведен обзор видов, свойств и применения наноцеллюлоз, в частности бактериальной. Так же рассмотрены проблемы и перспективы использования минеральных наполнителей в композиции бумаги. Изучены способы реставрации документов на бумаги с участием природных наноконпонентов. Анализ научной литературы, проведенный в первой главе диссертационной работы, позволил сформулировать задачи и определить актуальные направления в выполнении экспериментальной части исследования.

**Во второй главе** представлена характеристика объектов и методов диссертационного исследования. При выполнении экспериментов использовали следующие волокнистые материалы: сульфатная беленая листовная целлюлоза, сульфатная беленая хвойная целлюлоза, бактериальная целлюлоза. Так же использовали химические вспомогательные вещества: природный карбонат кальция (мел), химически осажденный карбонат кальция (РСС); диоксид титана; катионный крахмал; анионный силиказоль. Для реставрации использовали связующие: натриевая соль КМЦ, катионный крахмал.

**В третьей главе** (экспериментальной части диссертации) приведены результаты исследований. **Раздел 3.1** посвящен получению бумаги с минеральным наполнителем, модифицированным суспензией бактериальной целлюлозы, исследованию физико-механических свойств полученной бумаги.

Описан способ модификации минерального наполнителя бактериальной целлюлозой. Для модификации наполнителя в работе применяли бактериальную целлюлозу, культивированную штаммом *Comagataeibacter rhaeticus* CALU-1629 в виде гель-пленки. Для получения суспензии гель-пленку бактериальной целлюлозы (БЦ) размалывали в дезинтеграторе при  $15000 \pm 10$  об/мин при концентрации суспензии 0,10 – 0,11 % в течение  $10 \pm 1$  мин.

Обработку наполнителя производили следующим способом:

- В суспензию карбоната кальция вводилась суспензия БЦ, полученный модифицированный наполнитель перемешивался в течение 15 минут, затем добавляли в бумажную массу.

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

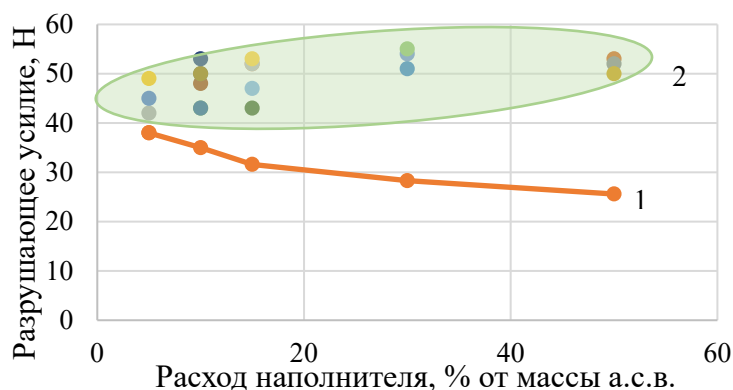


Рисунок 1– Зависимость разрушающего усилия бумаги от расхода наполнителя: 1 – образцы, содержащие 0 % БЦ, 2- образцы, содержащие от 1 до 5 % БЦ от массы а.с. волокна.

Опытные образцы бумаги изготавливали из белой сульфатной лиственной целлюлозы марки ЛС-1, размолотой в ролле Вэлли при концентрации 1 %, до степени помола  $30 \pm 2$  °ШР. В бумажную массу вводили 5 - 50 % модифицированного бактериальной целлюлозой наполнителя от массы а.с. волокна.

Из бумажной массы изготавливали образцы бумаги массой 80 г/м<sup>2</sup>. Для оценки эффективности модификации наполнителя, определяли аналогичные показатели бумаги при последовательном введении компонентов бумажной массы (рисунок 2, кривая 3; рисунок 3, кривая 3).

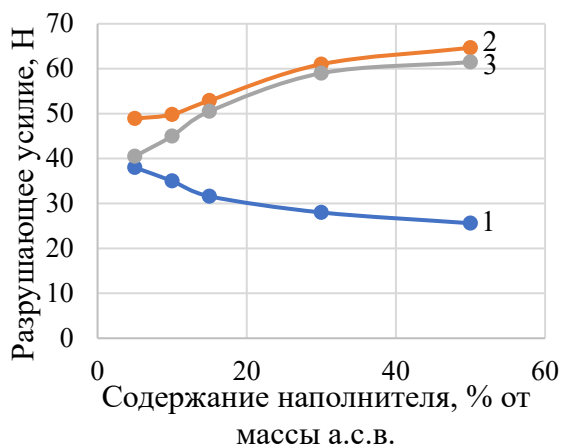


Рисунок 2 – Зависимость разрушающего усилия бумаги от содержания наполнителя: 1- не модифицированный РСС; 2- модифицированный РСС; 3- с последовательным введением РСС и БЦ

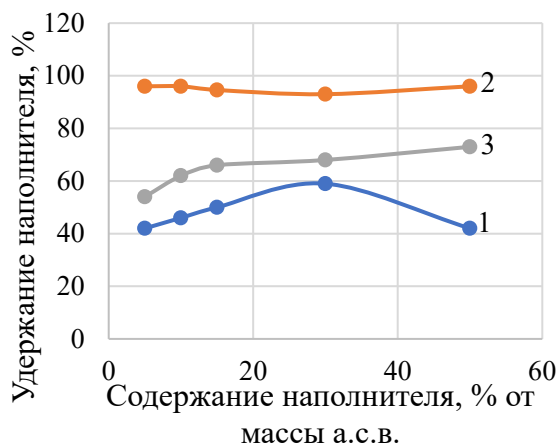


Рисунок 3 – Удержание наполнителя в бумаге в зависимости от способа введения БЦ: 1- не модифицированный РСС; 2- модифицированный РСС; 3- с последовательным введением РСС и БЦ

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

удержание наполнителя в зависимости от его процентного содержания в бумаге. Кривые иллюстрируют результаты, полученные для образцов, содержащих не модифицированный наполнитель (рисунок 3, кривая 1) и модифицированный наполнитель БЦ в количестве 5 % от массы сухого волокна (рисунок 3, кривые 2, 3).

Обычно удержание наполнителя в бумаге не превышает 50 % при лабораторном отливе без применения удерживающих веществ (рисунок 3, кривая 1). При введении модифицированного БЦ наполнителя удержание повышается до 92 - 98 % в диапазоне применения наполнителя в количестве 5- 50 % к массе а.с. волокна. При последовательном введении химикатов эффективность добавки БЦ снижается, для достижения высоких показателей удержания минеральных наполнителей и прочности бумаги дальнейшие исследования проводили только с модифицированным минеральным наполнителем.

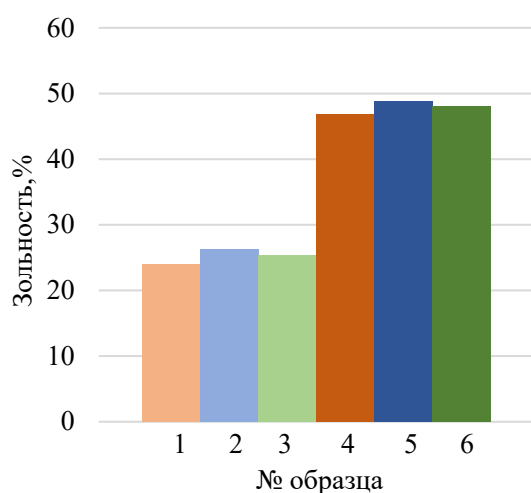


Рисунок 4 – Влияние вида минерального наполнителя, модифицированного БЦ (5 % от массы а.с.в.) на показатель зольности бумаги: 1- природный  $\text{CaCO}_3$ (30%); 2-  $\text{TiO}_2$  (30%); 3- РСС (30%); 4- природный  $\text{CaCO}_3$  (50%); 5-  $\text{TiO}_2$  (50%); 6- РСС (50%).

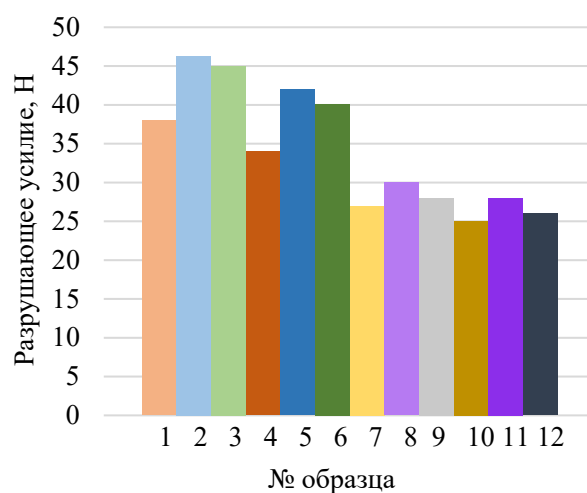


Рисунок 5 – Влияние вида минерального наполнителя (образцы № 1-6 модифицированного БЦ; образцы № 5-12 не модифицированного) на разрушающее усилие бумаги: 1- природный  $\text{CaCO}_3$  (30%); 2-  $\text{TiO}_2$  (30%); 3- РСС (30%); 4- природный  $\text{CaCO}_3$  (50%); 5-  $\text{TiO}_2$  (50%); 6- РСС(50%); 7- природный  $\text{CaCO}_3$  (30%); 8 -  $\text{TiO}_2$  (30%); 9- РСС(30%); 10- природный  $\text{CaCO}_3$  (50%); 11-  $\text{TiO}_2$  (50%); 12- РСС(50%)

Для сравнения были получены результаты с разными минеральными наполнителями, модифицированными БЦ с расходом 5 % от массы а.с.в. У Образцов определяли зольность (рисунок 4) и механическую прочность бумаги (рисунок 5).

По показателю зольности судили о содержании минерального наполнителя в бумаге, наилучшим удержанием в бумаге обладает диоксид титана, благодаря своей структуре и размеру частиц. Как видно из рисунка 5, БЦ компенсирует снижение механической прочности вне зависимости от вида минерального наполнителя.



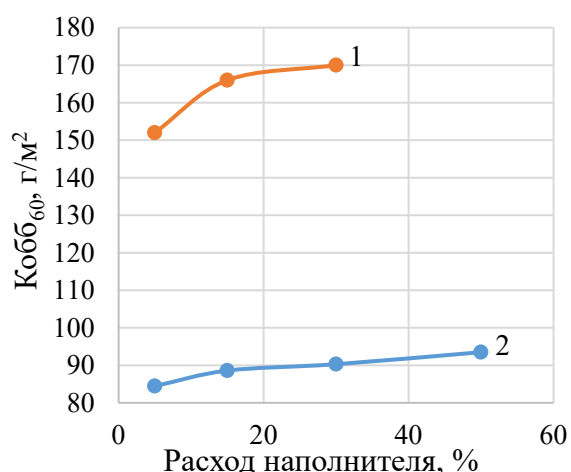


Рисунок 6 – Влияние расхода наполнителя на впитываемость бумаги при одностороннем смачивании: 1- без добавления БЦ; 2- модифицированный БЦ (5% от массы а.с.в.)

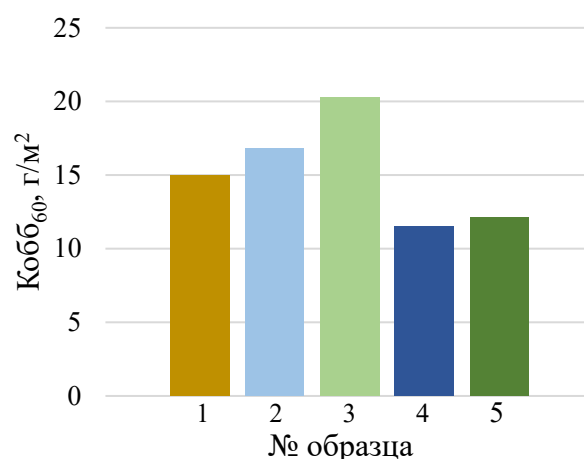


Рисунок 7 – Впитываемость при одностороннем смачивании бумаги с разной композицией: 1- с добавлением АКД (2,5 кг/т); 2- с добавлением АКД и РСС (30%); 3- с добавлением АКД и РСС (50%); 4- с добавлением АКД и модифицированного РСС (30%); 5- с добавлением АКД и модифицированного РСС (50%)

Для сравнения были использованы следующие удерживающие системы:

- Катионный крахмал (КК) с расходом 3% от массы а.с.в.;
- Анионный силиказоль (Н) с расходом 5 кг/т.

У образцов определяли оптические показатели и печатные свойства (табл. 1)

Таблица 1 – Показатели бумаги при добавлении в композицию карбоната кальция (РСС) и различных удерживающих систем

№	Композиция	L, %	a*	b*	Белизна CIE-UV, %	Яркость ISO, %	Шероховатость мл/мин	Воздухопроницаемость мл/мин	Зольность, %
1	Без добавок из лиственной целлюлозы (ЛЦ)	94,8	-0,31	6,33	57,41	78,7	360	1173	0,9
2	ЛЦ + РСС 30%	95,1	-0,16	5,98	59,1	79,1	360	1173,5	11,12
3	ЛЦ + РСС 30% + 3 % БЦ	95,5	-0,27	4,51	69,4	83,6	153	145	23,7
4	ЛЦ + РСС 30% + 5 % БЦ	95,3	-0,54	3,66	71,5	84	247	85	26,34
5	ЛЦ + РСС 30%+ 5 кг/т Н	95,8	-0,46	4,23	69,2	83,2	288,3	984	11,03
6	ЛЦ + РСС 30%+ 3 % КК	95,2	-0,27	4,37	68,2	82,7	285	1793	17,8
7	ЛЦ+ РСС 50%	94,7	0,11	5,91	60,2	79,7	256	1298	20,3
8	ЛЦ+ РСС 50% + 3% БЦ	95,4	-0,46	4,046	70,4	83,9	212	283	43,3

9	ЛЦ+ РСС 50% + 5% БЦ	95,6	-0,24	4,43	68,9	83,5	209,75	165	48,5
10	ЛЦ+ РСС 50% + 5кг/т Н	95,3	-0,48	4,12	69,6	83,3	288,6	1285	26,2
11	ЛЦ+ РСС 50% + 3% КК	95,2	-0,37	4,43	68,2	82,8	195	2004	29,7

Из таблицы 1 видно, что белизна ISO бумаги с применением модифицированного БЦ наполнителя (образцы 3,4,8,9) находятся на высоком уровне по сравнению с образцами, полученными с другими удерживающими системами. БЦ способна удерживать до 95 % минерального наполнителя, что и сказывается на белизне готовой бумаги. Требуемая шероховатость бумаги, на которую будет нанесена печать находится в пределах 150-250 мл/мин, чему соответствуют образцы 3,4,8,9,11. При увеличении расхода БЦ для модификации наполнителя воздухопроницаемость бумаги снижается почти в 2 раза. При расходе модифицированного наполнителя в количестве 50 %, воздухопроницаемость закономерно выше, чем при расходе в количестве 30 %.

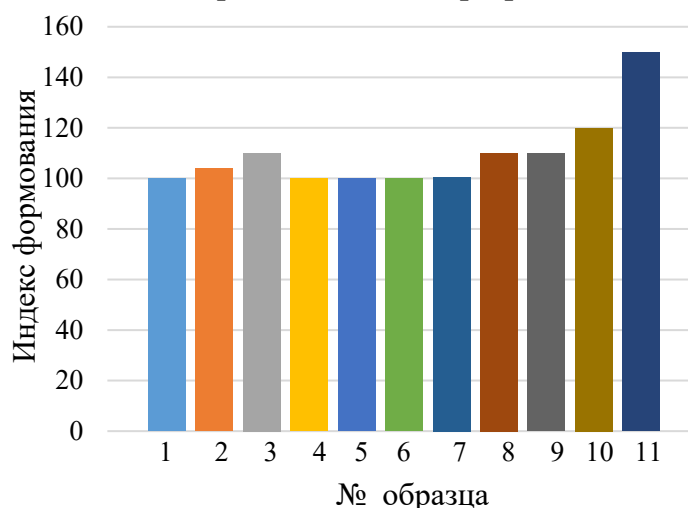


Рисунок 8 – Индекс формования лабораторных образцов бумаги: 1- без добавок; 2- РСС (30%); 3- РСС (50%); 4- РСС (30 %) модифицированного БЦ (5%); 5- РСС (50 %) модифицированного БЦ (5%); 6- РСС (30 %) модифицированного БЦ (3%); 7- РСС (50 %) модифицированного БЦ (3%); 8- РСС (30%) с анионным силиказолом (5 кг/т); 9- РСС (50%) с анионным силиказолом (5 кг/т); 10- РСС (30 %) с катионным крахмалом (3%); 11- РСС (50 %) с катионным крахмалом (3%)

В соответствии с использованным методом равномерность формования тем выше, чем ниже значение индекса формования. Было испытано 11 образцов с разной композицией (рисунок 8). Наиболее равномерной структурой обладают образцы с добавлением БЦ (№ 4,5,6,7). Образцы №10 и 11 обладают наиболее низкой равномерностью структуры.

**Раздел 3.2** посвящен исследованию влияния сушки и измельчения БЦ для модификации наполнителя, на свойства придаваемые бумаге. Уникальные свойства бактериальной целлюлозы, позволяющие получать бумагу с высоким и сверхвысоким содержанием минерального наполнителя, создали предпосылки для получения из нее порошковой целлюлозы. Для получения порошковой целлюлозы бактериальную целлюлозу, синтезированную штаммом бактерий *Komagataeibacter rhaeticus* CALU-1629,



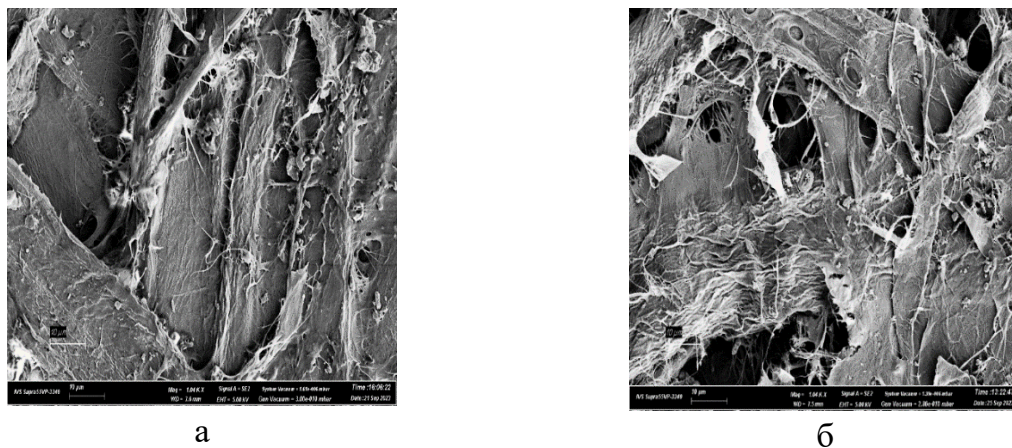


Рисунок 12– Микрофотографии поверхности бумаги: а) образец бумаги с добавлением модифицированного наполнителя (50 % от массы а.с.в.) БЦ в виде суспензии с расходом 5 % от массы а.с.в; б) образец бумаги с добавлением модифицированного наполнителя (50 % от массы а.с.в.) порошковой БЦ с расходом 5 % к массе а.с.в.

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

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

В разделе 3.4 показано практическое применение бактериальной целлюлозы для реставрации документов на бумаге аэродинамическим способом формования. Особое внимание при ручной и механизированной реставрации документов на бумаге уделяется прочности шва между реставрируемым документом и восполняющей частью. Для повышения прочности шва применяют различные связующие вещества. Для этих целей все большее внимание уделяется применению природных наноконпонентов, к таким веществам и относится бактериальная целлюлоза.

При реставрации методом АДФ листов книги первой половины XX века использована суспензия бактериальной целлюлозы *Komagataeibacter (Gluconacetobacter) rhaeticus*.

При реставрации утраченных частей документов аэродинамическим способом края реставрируемого листа разрыхляли по контуру утраты для увеличения связываемой поверхности между документом и восполняющей частью. На разрыхленную линию утраты наносили суспензию бактериальной целлюлозы. Лист помещали в установку аэродинамического формования бумаги и осаждали аэросуспензию волокон, заполняя утраченные части листа волокнистым слоем. Волокна напылялись на утраченную часть листа, часть волокон ложилась на увлажненный связующим край утраты с формированием соединительного шва, не создавая утолщения при образовании шва. С формирующей сетки реставрируемый лист снимают, увлажняют водой до 60 % влажности в вальцовом прессе при удельном давлении 7 кг/см<sup>2</sup>, прессуют в сукнах при удельном давлении 140 кг/см<sup>2</sup> и сушат при 100 °С. В процессе прессования и сушки через поверхность пленки



бактериальной целлюлозы фиксируются связи между напыленными волокнами и волокнами, составляющими основу реставрируемого листа.

На рисунке 13 представлены листы книги до восполнения утраты и после реставрации. Как видно (рисунок 13б), утрата листа полностью восстановлена, изъяны при образовании соединительного шва не наблюдаются.

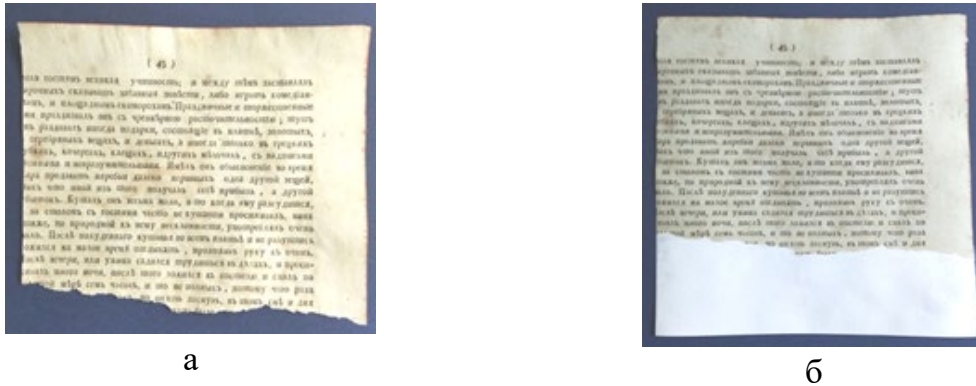


Рисунок 13– Листы книги: а) до восполнения утраты; б) после реставрации

На сканирующем электронном микроскопе сделаны микрофотографии поверхности листа книги по краю утраты (рисунок 14а) и поверхности листа с нанесенной по краю утраты суспензией бактериальной целлюлозы (рисунок 14б), видна граница между волокнами, составляющими лист книги, и суспензией бактериальной целлюлозы, нанесенной по краю утраты листа.

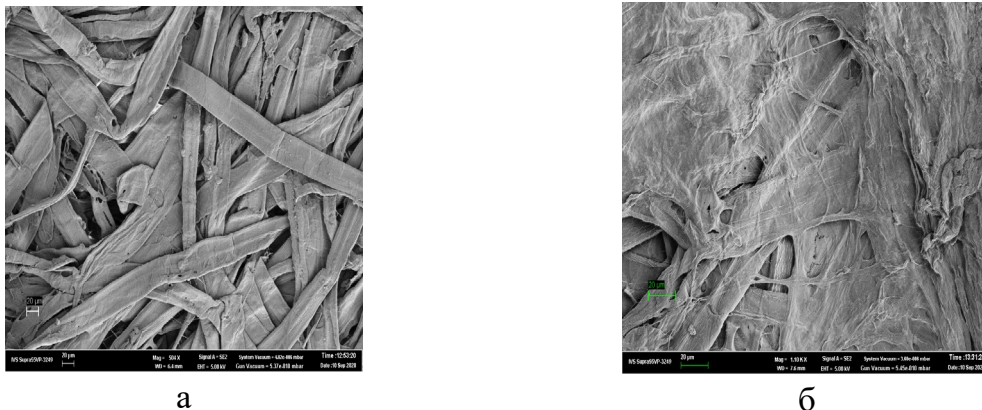


Рисунок 14 – Фотографии поверхности листа книги: а) без добавления связующих; б) с покрытием суспензии бактериальной целлюлозы

Проведено сравнение прочности шва при обработке документа по контуру утраты водными растворами натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала при концентрации растворов 1,0 % масс., и при использовании суспензии бактериальной целлюлозы (таблица 2).

Таблица 2– Прочность шва между реставрируемым документом и восполняющей частью

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

Примеры в таблице 2 показывают, что обработка края реставрируемого листа по месту утраты суспензией бактериальной целлюлозы увеличивает значение

разрушающего усилия в области шва по сравнению с использованием в качестве связующих катионного крахмала в 2 раза, и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в 1,6 раза.

Для определения устойчивости прочности шва при дальнейшем хранении отреставрированные образцы бумаги подвергали искусственному тепло-влажному старению в течение 12 суток. Прочность шва у исследованных образцов определяли с интервалом в 3-е суток (таблица 3).

Таблица 3 – Прочность шва в процессе искусственного тепло-влажного старения

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

Прочность шва стабилизируется и остается выше, чем при использовании в качестве связующего натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и катионного крахмала до искусственного старения (таблица 2).

#### **Выводы по диссертационной работе:**

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

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus*

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

2. Малютина, Д. И. Модификация минерального наполнителя нановолоконной целлюлозой / Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2023. – № 246. – С. 407-415. – DOI 10.21266/2079-4304.2023.246.407-415.

3. Патент № 2801887 С1 Российская Федерация, МПК D21H 17/67, D21H 17/69. Способ получения бумаги : № 2022118901 : заявл. 11.07.2022 : опубл. 17.08.2023 / Е. Г. Смирнова, Д. И. Малютина, А. К. Хрипунов, А. В. Мигунова ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна".

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

### *Прочие публикации:*

5. Смирнова, Е.Г. Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективы применения : монография / Е.Г. Смирнова, Г.К. Малиновская, Д.И. Малютина – Екатеринбург : Уральский государственный лесотехнический университет, –2024. – С. 136-159.

6. Малютина, Д. И. Многофункциональная нанодобавка для получения бумаги / Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : Материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В.И. Комарова, Архангельск, 14–16 сентября 2023 года / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова». – RUS: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, –2023. – С. 133-137.

7. Грищенко, В. Д. Влияние модифицированного наполнителя на оптические показатели бумаги / В. Д. Грищенко, Д. И. Малютина // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : Материалы V Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 190-летию Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, 11–12 апреля 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, –2024. – С. 52-54.

8. Левин, Б. В. Применение модифицированного наполнителя в высокозольных видах бумаги / Б. В. Левин, Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : Материалы IV Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 14–15 ноября 2022 года / Отв. редактор О.В. Фёдорова. – Санкт-

Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, –2023.–С.41-46.

9. Назимова, В. В. Влияние добавления сублимированной бактериальной целлюлозы с минеральным наполнителем на свойства офисной бумаги / В. В. Назимова, Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : МАТЕРИАЛЫ IV Всероссийской научно-практической конференции. Научное издание, Санкт-Петербург, 06–07 апреля 2023 года / Под общей редакцией Ю.Л. Моревой. – Санкт-Петербург: Высшая школа технологии и энергетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна", –2023. – С. 103-105

10. Истомина, Л. Г. Влияние добавок бактериальной целлюлозы на проклейку бумаги с минеральным наполнителем / Л. Г. Истомина, Д. И. Малютина, Е. Г. Смирнова // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : МАТЕРИАЛЫ IV Всероссийской научно-практической конференции. Научное издание, Санкт-Петербург, 06–07 апреля 2023 года / Под общей редакцией Ю.Л. Моревой. – Санкт-Петербург: Высшая школа технологии и энергетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна", –2023. – С. 81-83.

11. Казанкапова, К.С. Влияние степени помола на удержание карбоната кальция, модифицированного бактериальной целлюлозой в композиции бумаги / К.С. Казанкапова, Д.И. Малютина//Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых, Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 года.–СПб: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, –2022. – С.158-161.

12. Лебедева, Т. Д. Исследование влияния добавок бактериальной целлюлозы в композицию бумаги на поверхностную впитываемость / Т. Д. Лебедева, Д. И. Малютина // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техноферной безопасности : Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 22–23 апреля 2021 года. – Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2021. – С. 254-257.