

СЕЛЕЗНЁВ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СБОРА,
ТРАНСПОРТИРОВКИ И ХРАНЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

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 в ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре технологии целлюлозы и композиционных материалов.

Научный руководитель: **Махотина Людмила Герцевна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Официальные оппоненты: **Вураско Алеся Валерьевна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Гурьев Александр Владиславович – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита диссертации состоится «12» декабря 2024 г. в 11 часов 00 минут на заседании Диссертационного Совета 24.2.385.02 при 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 ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 198095, г. СПб, ул. Ивана Черных, 4, и на сайте <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты, наименование организации, должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п. 28).

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, д.т.н.

Мидуков Николай Петрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие технологии сбора анализов привело к возможности проведения оперативных и многочисленных исследований биологического материала человека и животных на наличие вирусов и бактерий. В современном мире вопрос исследования ДНК и РНК различных живых организмов является очень актуальным и имеет широкий спектр применений. Немаловажную роль изучение генов играет в криминалистике при проведении судебно-медицинских экспертиз.

Одним из перспективных способов сбора и хранения биоматериала для исследований является использование бумажных носителей ФТА-карт (Fitzco/Flinders Technology Agreement). ФТА-карта – это целлюлозный композиционный материал (ЦКМ), который получают путем обработки впитывающей бумаги-основы из хлопкового волокна веществами, способствующими лизированию (растворению) клеток, денатурации белков и защите ДНК и РНК от повреждения и разрушения в процессе сбора, хранения и транспортировки биологического материала (мочи, слюны, крови и др.). После сбора биоматериал должен равномерно распределиться в капиллярно-пористой структуре целлюлозной матрицы. Однако, с представленными на Российском рынке ФТА картами возникают проблемы, связанные с низкими физико-механическими и прочностными свойствами. Использование импортных ФТА-карт удобно для сбора образцов крови и слюны, но в процессе эксплуатации, т.е. при транспортировке, хранении и извлечении из зоны сбора биовещества, материал разрушается. С этой проблемой к нам обратились сотрудники лаборатории молекулярной вирусологии ФГБУ НИИ гриппа им. А. А. Смородинцева Минздрава России.

В настоящее время технология и производство ЦКМ для сбора и хранения биоматериалов в России отсутствует. В связи с геополитической ситуацией, сложившейся в России зарубежные поставки затруднены, а стоимость носителей для биологических веществ постоянно увеличивается. Это приводит к большим затратам при закупке за рубежом данного вида продукции для лабораторий и медицинских учреждений. Кроме того, хлопок является дорогостоящим и нестабильным по свойствам материалом, для придания ему бумагообразующих свойств требуется проведение специальной обработки, что делает невозможным производство ЦКМ для сбора и хранения биологических материалов на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности без существенных капитальных затрат. Таким образом, развитие научного направления и создание наукоемкой технологии целлюлозных композитов для сбора, хранения и исследования биологического материала позволит осуществить импортозамещение при одновременном увеличении глубины переработки исходного древесного сырья. Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Развитие производства биоразлагаемой упаковки на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП)» по программе «Приоритет 2030».

Цель работы. Разработка технологии ЦКМ для сбора, транспортировки, хранения биологических веществ с высокими физико-механическими и прочностными свойствами, с заданной капиллярно-пористой структурой и балансом гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности, при использовании в качестве волокнистого полуфабриката беленой сульфатной целлюлозы из древесины.

Целлюлозный компонент обеспечит прочностные и деформационные свойства, которые важны при пропитке бумаги-основы, сборе, транспортировке и хранении. Капиллярно-пористая структура – впитывающую способность, которая обеспечит сбор биологических веществ, равномерное распределение биоматериала и возможность быстрого его извлечения. Заданный баланс гидрофильно-гидрофобных свойств обеспечит печатные свойства, позволяющие наносить на поверхность ЦКМ информацию о биоматериале. Обработка лизирующими веществами обеспечит сохранность биологических веществ.

Для реализации поставленной цели представлялось необходимым решить следующие задачи:

- Провести исследования морфологических, физико-механических и впитывающих свойств импортных образцов ФТА-карт;
- Разработать прототип впитывающей бумаги и ЦКМ и оценить влияние процесса пропитки бумаги-основы лизирующим раствором на свойства ЦКМ;
- Исследовать влияние вида и морфологии волокна, процесса размола и подготовки бумажной массы на свойства бумаги-основы и ЦКМ;
- Разработать номенклатуру показателей качества с численными значениями, при которых ЦКМ обеспечит сохранность биовеществ без разрушения зоны сбора биоматериала при транспортировке, хранении и извлечении при помощи дырокола;
- Разработать технологию ЦКМ для сбора, хранения и транспортировки биологических веществ.

Научная новизна. На основании экспериментальных исследований научно обоснована возможность использования беленой сульфатной целлюлозы из древесины для создания ЦКМ для сбора, транспортировки и хранения биологических веществ с высокими физико-механическими и прочностными свойствами при сохранении оптимальной впитывающей способности.

На основании исследований процесса размола, формирования бумаги-основы установлен вид древесной сульфатной беленой целлюлозы и ее морфологические характеристики, при которых после процесса пропитки получается композиционный материал с капиллярно-пористой структурой целлюлозной матрицы, обеспечивающий сохранность при эксплуатации и извлечении зоны сбора, проведение качественного анализа на наличие вирусов и бактерий, а также исследования ДНК и РНК.

Теоретическая и практическая значимость работы. Определена номенклатура и численные значения показателей качества ЦКМ для сбора, транспортировки и хранения биологических веществ на основе беленой сульфатной целлюлозы из древесины.

Разработана технология и определены технологические параметры процесса размола, подготовки бумажной массы, формирования и пропитки бумажного полотна для производства ЦКМ.

В ООО «Лилия холдинг-полиграфия и бумажное производство» проведена опытно-промышленная выработка, которая показала перспективность замены хлопкового волокна на древесную белую сульфатную целлюлозу. Получен акт. Разработано техническое задание и запланирована опытно-промышленная выработка ЦКМ на Санкт-Петербургской бумажной фабрике филиал АО «Гознак». В НИИ гриппа им. А. А. Смородинцева получен акт о перспективах использования ЦКМ для сбора, хранения и

транспортировки биологических веществ.

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы исследования морфологии волокна, разрушающие и не разрушающие методы исследования впитывающей бумаги-основы и ЦКМ.

Степень достоверности результатов исследований обеспечена многократным проведением экспериментов с использованием современного оборудования, поверенных средств измерений и обработкой результатов методами математической статистики.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международных научных конференциях: «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (СПб, 2020г.); «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Рар-For СПб, 2021 г); «Растительные полимеры–новая нефть» (2023 г. Москва), «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (г. Архангельск 2021, 2023 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 8 печатных работ, включая 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень, утверждённый ВАК РФ и базы цитирования «Web of Science» и «Scopus».

Структура и объем работы. Диссертация включает следующие разделы: введение, литературный обзор, теоретическое обоснование выбора направления работы и постановка задач исследования, методическую, экспериментальную, технологическую части, выводы и список литературы из 160 наименований, приложения. Объем диссертации составляет 143 страницы, включая 46 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексного анализа свойств импортных FTA-карт.
2. Результаты исследования влияния вида, морфологии целлюлозы и технологических параметров на прочностные и впитывающие свойства бумаги-основы и ЦКМ.
3. Результаты исследования влияния пропитки бумаги-основы на свойства ЦКМ.
4. Технология ЦКМ для сбора, транспортировки, хранения биологических веществ на основе древесной целлюлозы.
5. Номенклатура показателей качества ЦКМ для сбора и хранения биологических веществ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первом разделе (Обзор литературы) рассматривается современное состояние и технологии бумажных носителей для сбора и хранения биологических веществ в мире и России, перспективы развития рынка в России.

Во втором разделе приведено обоснование выбора направления работы и постановки задачи исследования.

В третьем разделе приведены объекты и методики исследования. Для проведения исследования использовали импортные образцы FTA-карт, волокнистые полуфабрикаты: хлопковую целлюлозу, целлюлозу сульфатную беленную хвойную и лиственную северных пород и эвкалиптовую целлюлозы. Описаны способы получения и методы исследования ЦКМ.

Четвертый раздел посвящен результатам исследований и их обсуждению.

В первом подразделе изучены свойства импортных образцов ФТА-карт. В результате микроскопического анализа (рисунок 1) было определено, что волокна ФТА-карт при обработке реактивом Херцберга окрашиваются в вино-красный цвет, что соответствует текстильным волокнам, а по анатомическим признакам видно, что это хлопок (лентообразные, тонкостенные, скрученные вокруг своей продольной оси).



Elute Micro Card

GenSaver 2.0

ДНК карта Биохран

Рисунок 1 – Волокон из ФТА-карт при 100 кратном увеличении

Исследование морфологии на анализаторе Morfi Compact (таблица 1) показало, что для производства ФТА-карт используют хлопковую целлюлозу, которую подвергают процессу размола.

Таблица 1 – Морфологические свойства волокон импортных образцов ФТА-карт



Свойства волокон	Elute Micro Card	Clone Saver	GenSaver 2.0	ДНК-архив	ДНК карта Биохран
Средневзвешенная длина, мкм	1153	831	1071	1206	859
Ширина волокна, мкм	22	23	24	24	25
Изогнутые волокна, %	54	44	51	54	41
Индекс скручиваемости волокон, %	14	12	13	13	11
Поврежденные концы, %	48	52	51	51	52
Степень фибрилляции, %	0,7	0,9	0,8	0,7	1,3
Содержание мелочи, %	8	9	7	6	11

Исследование физико-механических и впитывающих свойств импортных образцов (таблица 2) показало, что все ФТА-карты обладают высокой впитывающей способностью, но при этом низкими физико-механическими и прочностными свойствами, что и приводит к проблемам при транспортировке, хранении и извлечении зоны сбора биоматериала.

В связи с этим **во втором подразделе экспериментальной части работы**, представлялось необходимым получить в лабораторных условиях прототип впитывающей бумаги-основы из хлопковой целлюлозы, изучить свойства, провести пропитку его лизирующим раствором и оценить степень влияния пропиточного состава на свойства ЦКМ. Для создания прототипа необходимо было получить бумажную массу с морфологическими характеристиками волокна подобными волокну ФТА-карт, исследовать свойства полученной бумаги-основы и ЦКМ, полученного после пропитки.

На основании данных, полученных в предыдущем подразделе, было принято решение, для придания таких же морфологических свойств, как у волокна импортных образцов, провести размол хлопковой целлюлозы так, чтобы она подвергалась в большей степени рубке, чем фибрилляции.

Таблица 2 - Физико-механические и впитывающие свойства промышленных образцов

Показатель	Промышленные образцы ФТА карт				
	Elute Micro Card	Clone Saver	GenSaver 2.0	ДНК-архив	ДНК карта Биохран
Масса 1 м ² , г	360	210	250	233	194
Толщина, мкм	870	519	701	568	421
Разрушающее усилие, Н	49	20	20	20	33
Модуль упругости, Н/мм ²	340	370	340	280	630
Сопротивление продавливанию, кПа	250	74	65	110	160
Сопротивление раздиранию, мН	460	440	360	400	680
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	5000	5000	5000	5000	2800
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	94	67	70	79	43
Массовая доля золы, %	1,9	1,0	1,6	1,3	1,2
Разрушения материала при эксплуатации					
при транспортировке, хранении			при извлечении из зоны сбора		
					

Известно, что для снижения длины волокна и достижения невысокой фибрилляции размол проводят при пониженной концентрации или/и давлении. Для проведения исследования использовали хлопковую целлюлозу марки 250. Размол проводили на лабораторном ролле «Валлей». Отливки массой 240 ± 5 г/м², имитирующие впитывающую бумагу-основу, изготавливали на листоотливном аппарате Рапид-Кетен с автоматическим управлением.

Исследование процесса размола (таблица 3) показало, что подобные характеристики достигаются при размоле хлопковой целлюлозы до степени помола 16-18 °ШР, что обеспечит впитывающие свойства такие же, как у импортных образцов.

Таблица 3 – Влияния размола на свойства бумажной массы и лабораторных отливок

Свойства	Степень помола, °ШР					Ср. знач. ФТА-карт
	12±1	16±1	18±1	22±2	32±2	
Свойства бумажной массы						
Средневзвешенная длина, мм	1,9	1,3	1,2	1,1	0,9	0,8-1,2
Ширина волокна, мкм	22	26	27	29	27	22-25
Степень фибрилляции, %	0,4	0,9	1,2	1,4	1,6	0,6-1,3
Содержание мелочи, %	4	7	9	8	10	5-11
Свойства отливок						GenSaver
Масса 1 м ² , г	-	240 ± 5				250
Разрушающее усилие, Н	-	48	53	76	129	20
Сопротивление продавливанию, кПа	-	244	220	340	530	65
Сопротивление раздиранию, мН	-	2400	2400	2700	2600	360
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	-	5000	4300	2900	340	5000
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	-	82±5	75±5	47±5	22±5	70±5

Для оценки влияния процесса пропитки на свойства ЦКМ лабораторные отливки бумаги-основы, полученные из бумажной массы, размолотой до 16 - 18 °ШР, подвергали

пропитке раствором по технологии ФТА до получения привеса 5-10%. Анализ полученных данных показал, что процесс пропитки приводит к снижению физико-механических и прочностных свойств (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние пропитки на свойства бумаги-основы и ЦКМ

Свойства	Бумага-основа	ЦКМ	ФТА-карта GenSaver 2.0
	До пропитки	После пропитки	
Разрушающее усилие, Н	51	20	20
Модуль упругости, Н/мм ²	1055	320	340
Сопротивление продавливанию, кПа	242	113	65
Сопротивление раздиранию, мН	2400	1000	360
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	5000	5000	5000
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	80±5	75±5	70±5

Данное изменение, обусловлено воздействием водного раствора, приводящего к набуханию волокон, проникновению раствора в аморфные части целлюлозы, вызывающего релаксационные переходы в бумагообразующих полимерах. В процессе сушки вода испаряется и формируется ЦКМ с новой капиллярно-пористой структурой.

Лизирующие химикаты адсорбируются на поверхности волокна и свободных функциональных группах целлюлозы, снижая взаимодействие между волокнами, о чем свидетельствует снижение модуля упругости в 3 раза, косвенно характеризующего количество связей и жесткость материала. При этом впитывающие свойства практически не меняются.

Таким образом, на основании проведенного эксперимента показано, что процесс пропитки бумаги-основы лизирующим раствором приводит к снижению физико-механических и прочностных свойств ЦКМ на 40 – 60 %, что необходимо учитывать при разработке композиции бумаги-основы.

Для разработки технологии ЦКМ из древесной целлюлозы представлялось необходимым определить требования и разработать номенклатуру показателей качества ЦКМ, поскольку показатели качества по ФТА-картам в открытой литературе отсутствуют.

Анализ зарубежной научной литературы и патентов позволил определить требования, которые предъявляются к ЦКМ для сбора и хранения биологических веществ. ЦКМ должен обладать:

- впитывающей способностью, которая обеспечит быстрый сбор и хранение биологических веществ, путем распределения и удержания биоматериала в капиллярно-пористой структуре без протекания на обратную сторону;
- высокой механической прочностью, которая важна в процессе сбора жидкого биоматериала, его транспортировки и хранения, где он может подвергаться механическим воздействиям и воздействиям окружающей среды, а также в процессе извлечения биоматериала, путем продавливания поверхности и разрезания волокон по всей толщине материала;
- печатными свойствами, позволяющими наносить на поверхность информацию;
- таким составом компонентов, которые не будут взаимодействовать с биовеществом, что необходимо для качественного проведения анализа после хранения.

На основании проведенных исследований импортных образцов были определены показатели качества ЦКМ и интервалы численных значений, при которых будут

обеспечены высокие физико-механические и прочностные свойства при сохранении впитывающей способности. При этом в процессе эксплуатации, т.е. при транспортировке, хранении и извлечении из зоны сбора биовещества материал не будет подвергаться разрушению (таблица 5).

Таблица 5 – Номенклатура показателей качества целлюлозного композиционного материала для сбора, транспортировки, хранения биологических веществ

Наименование показателя	Допуски	Нормативное значение						Методика измерения
		190	220	240	250	300	350	
Масса 1 м ² , г/м ²	± 5	190	220	240	250	300	350	ГОСТ Р ИСО 536
Толщина, мкм	± 30	400	500	560	600	700	800	ГОСТ Р ИСО 534
Разрушающее усилие, Н	±5	35 – 50						ГОСТ Р ИСО 1924-2:2012
Сопротивление продавливанию, кПа	±20	160 – 210						ГОСТ Р ИСО 2758:2017
Сопротивление раздиранию, мН	±200	400 – 900						ГОСТ 13525.3-97
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	± 5	50 – 90						ГОСТ 12602-93
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	±500	2500 – 5000						ГОСТ 13525.14-77
Массовая доля золы, %	не более	2						ГОСТ Р ИСО 1762-2022
Влажность, %	±2	7,5	7,5	7,5	7,5	8,0	8,0	ГОСТ ISO 287

Свойства целлюлозно-композиционного материала существенно зависят от вида используемого полуфабриката. Как показали проведенные нами исследования в импортных образцах FTA карт используют хлопковую целлюлозу, которая благодаря строению и высокому содержанию альфа-целлюлозы имеет высокие впитывающие свойства и низкую зольность.

Примером целлюлозы из древесины, сопоставимой с хлопковой по свойствам является сульфатная предгидролизная холодного облагораживания, выпускаемая в конце XX века в нашей стране. Другим примером улучшения древесной целлюлозы для впитывающих видов бумаги является обработка ее раствором щелочи – процесс мерсеризации. Однако, в настоящее время эти виды целлюлозы в промышленных масштабах в России не производятся.

Современные процессы сульфатной варки, отбелики и облагораживания позволяют получить целлюлозу из древесины, сопоставимую с хлопковой по впитывающей способности и зольности.

В связи с этим **в третьем подразделе экспериментальной части работы**, представлялось необходимым изучить возможность использования сульфатной беленой по технологии ECF (без элементарного хлора) целлюлозы хвойных и лиственных пород древесины для производства ЦКМ для сбора, транспортировки, хранения биологических веществ. Исследование проводили на отливках массой 240 ± 5 г/м², имитирующих бумагу-основу. Для получения ЦКМ лабораторные образцы бумаги-основы пропитывали лизирующим раствором по технологии FTA.

Использование разработанного волокна древесной целлюлозы с высокой степенью помола приводит к снижению впитывающей способности бумаги. В связи с этим беленую хвойную и лиственную сульфатную целлюлозу подготавливали к отливу без размола

путем ее роспуска в ролле до исчезновения пучков волокон. Хлопковую целлюлозу подвергали размолу при условиях, разработанных ранее, при которых формируются морфологические свойства, как у волокна импортных ФТА-карт.

Исследование влияния вида волокна на физико-механические и впитывающие свойства бумаги-основы и ЦКМ (таблица 6), показало, что природа полуфабриката оказывает существенное влияние на свойства.

Таблица 6 – Влияние вида волокна на физико-механические и впитывающие свойства бумаги-основы и ЦКМ после пропитки

Показатель	Впитывающая бумага-основа из целлюлозы:				ЦКМ после пропитки бумаги-основы из целлюлозы:			
	Хлопковой	Лиственной северных пород	Эвкалиптовой	Хвойной	Хлопковой	Лиственной северных пород	Эвкалиптовой	Хвойной
Разрушающее усилие, Н	48	61	72	80	17	14	17	30
Модуль упругости, Н/мм ²	1100	1900	1900	1800	280	510	270	540
Сопротивление продавливанию, кПа	240	180	220	390	110	40	44	130
Сопротивление раздиранию, мН	2400	830	600	3400	1000	300	160	740
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	82	80	84	84	79	70	70	72
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	5000	2100	3000	2100	5000	3500	3700	4100

Использование не размолотой целлюлозы из хвойных пород древесины позволяет обеспечить высокие физико-механические и прочностные свойства, при сохранении высокой впитывающей способности как в случае с бумагой-основой, так и с ЦКМ. Однако это также дорогой волокнистый полуфабрикат, как и хлопковая целлюлоза. Использование не размолотой целлюлозы из лиственных пород древесины позволяет обеспечить только сохранение высокой впитываемости, но не обеспечивает такие важные для эксплуатации ЦКМ свойства, как сопротивление продавливанию и раздиранию.

Пропитка лабораторных образцов из древесных видов целлюлозы, как и в случае с хлопковой целлюлозой, снижает физико-механические и прочностные свойства, особенно для образцов, изготовленных из лиственной целлюлозы. При этом увеличивается воздухопроницаемость, но снижается капиллярная впитываемость. Такой характер влияния процесса пропитки бумаги-основы, вероятно, связан с тем, что лизирующие химикаты имеют более высокое сродство к древесной целлюлозе, чем к хлопковой.

Целлюлоза из лиственных пород древесины не обеспечивает такие важные для хранения и транспортировки ЦКМ, как сопротивление продавливанию и раздиранию. В связи с этим, представлялось необходимым оценить влияние лиственной целлюлозы при использовании ее в композиции с хлопковой на свойства ЦКМ после пропитки.

Анализ изменения свойств ЦКМ, получаемого путем пропитки бумаги-основы (рисунок 2), показал, что с увеличением лиственной целлюлозы в композиции

наблюдается снижение физико-механических и прочностных свойств.

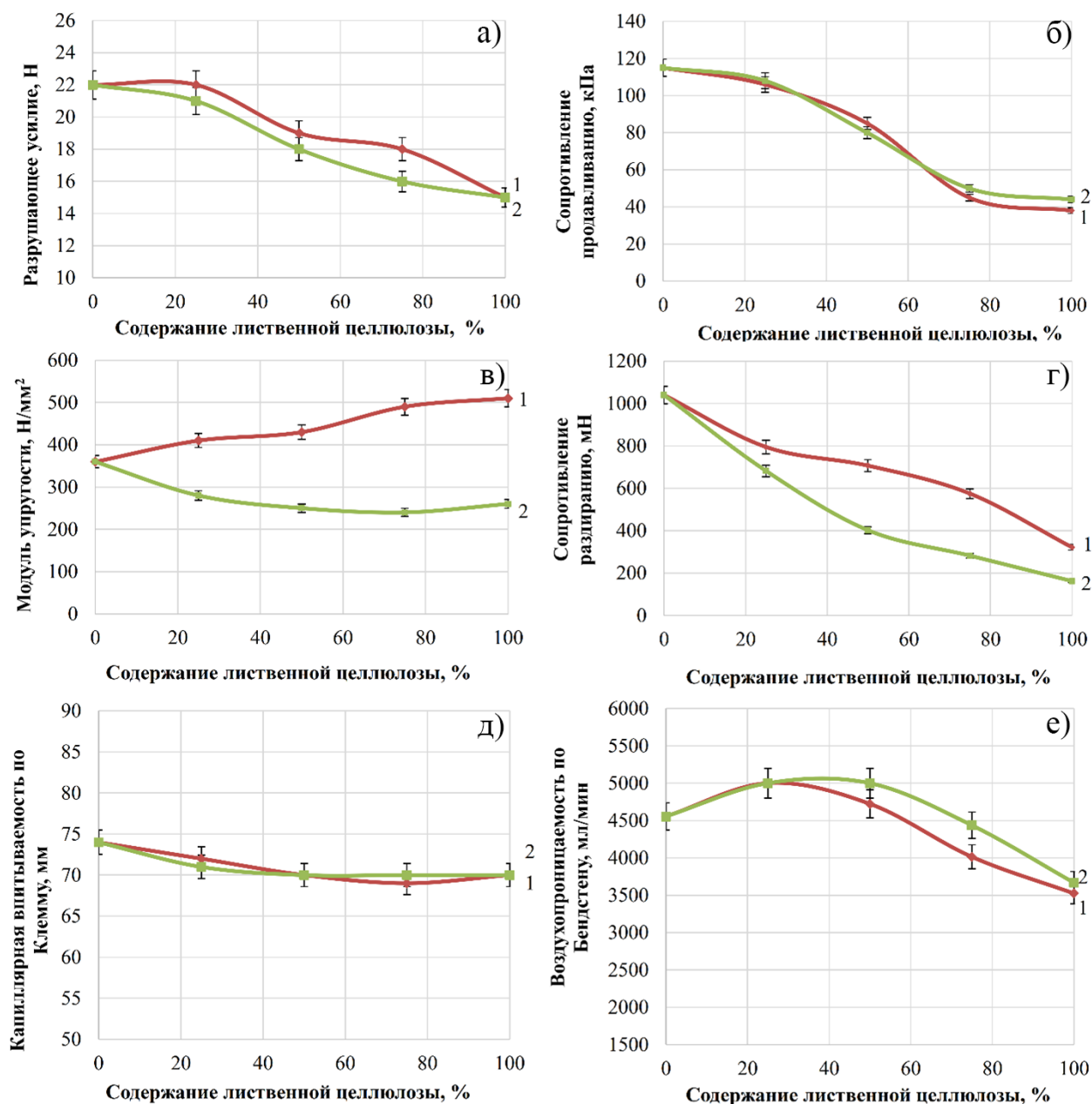


Рисунок 2 – Влияние лиственной целлюлозы в композиции с хлопковой на физико-механические и впитывающие свойства ЦКМ после пропитки: а – разрушающее усилие; б – сопротивление продавливанию; в – модуль упругости; г – сопротивление раздиранию; д – капиллярная впитываемость по Клемму; е – воздухопроницаемость по Бендстену; 1 – лиственная из северных пород древесины, 2 – эвкалиптовая

При этом материал с увеличением доли лиственной целлюлозы северных пород становится более жестким, а в случае с эвкалиптовой целлюлозой – более эластичным. Кроме того, наблюдается тенденция к снижению показателей воздухопроницаемости и к незначительному изменению капиллярной впитываемости. Полученные результаты объясняются природой волокна, снижением средневзвешенной длины волокна в композиции и снижением взаимодействия между волокнами, обусловленное увеличением доли не размолотых волокон лиственной целлюлозы.

В связи с этим далее представлялось необходимым исследовать возможность использования при производстве ЦКМ древесную лиственную целлюлозу после размола

как в виде самостоятельного волокна, так и в смеси с хвойной целлюлозой.

Как известно, для производства впитывающих и пропиточных видов бумаги предпочтительнее всего тот волокнистый полуфабрикат, который с увеличением степени помола лучше сохраняет высокую впитываемость и пористость в сочетании с высокой механической прочностью.

В связи с этим необходимо было оценить влияние процесса размола хвойной и лиственной целлюлозы на динамику изменения физико-механических и впитывающих свойств бумаги-основы (рисунок 3).

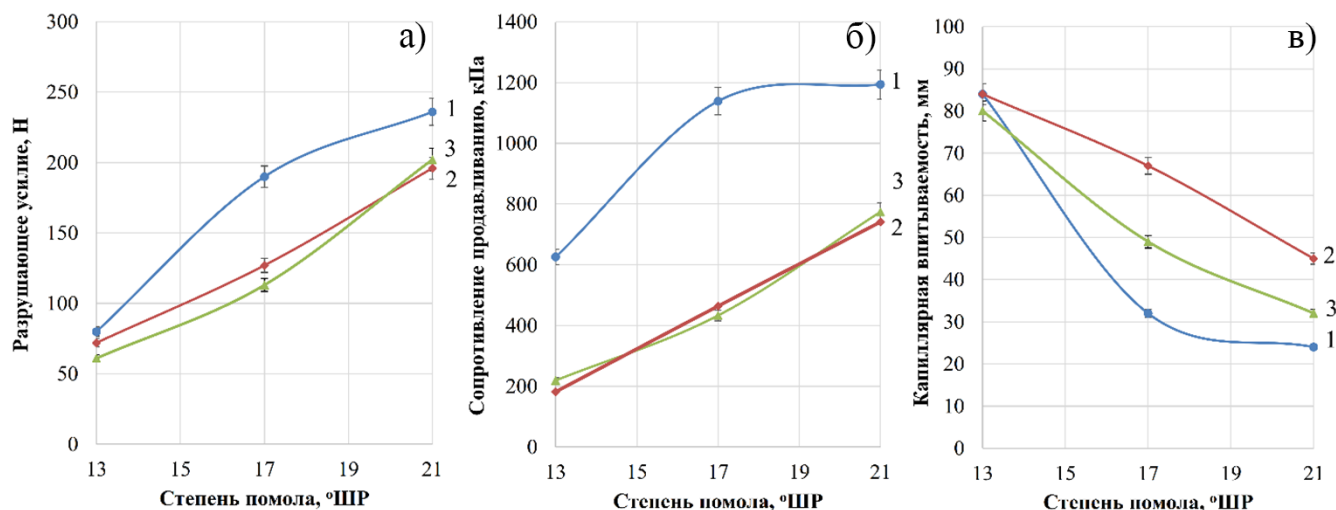


Рисунок 3 – Влияние процесса размола древесной целлюлозы на физико-механические и впитывающие свойства бумаги-основы: а – разрушающее усилие; б – сопротивление продавливанию; в – капиллярная впитываемость по Клемму; 1 – хвойная целлюлоза, 2 – эвкалиптовая целлюлоза, 3 – лиственная целлюлоза северных пород

Анализ полученных данных показал, что с увеличением степени помола хвойной целлюлозы наблюдается более резкое падение впитывающих свойств, чем у отливок из целлюлозы лиственных пород древесины, что обусловлено природой волокна.

При этом, наблюдается резкое падение впитывающих свойств лиственной целлюлозы северных пород. Одним из перспективных видов целлюлозы из лиственных пород древесины является эвкалиптовая. Плантационное выращивание эвкалипта приводит к изменениям на мировом рынке волокнистых полуфабрикатов с вытеснением целлюлозы северных пород и замены их на эвкалиптовую.

Целлюлоза из эвкалипта имеет важное преимущество для производства впитывающих видов бумаги, так как придает такие свойства как пористость, пухлость, впитываемость, непрозрачность и гладкость бумаге, в сочетании с хорошей прочностью. Кроме того, эвкалиптовая целлюлоза обладает равномерным фракционным составом по волокну и стабильностью свойств от партии к партии, поскольку производится из плантационной древесины.

В связи с этим **в четвертом подразделе экспериментальной части** исследовали возможность использования размолотой эвкалиптовой целлюлозы как самостоятельного волокна, так и в смеси с хвойной при создании композиционного материала для сбора биологических веществ, обладающего высокими физико-механическими и прочностными свойствами при сохранении высокой впитываемости.

Размол полуфабрикатов проводили на лабораторном ролле «Валлей».

На лабораторных отливках массой 240 ± 5 г/м² определяли физико-механические и впитывающие свойства, в соответствии со стандартными методами по ГОСТ.

Исследование влияния размола эвкалиптовой целлюлозы на свойства ЦКМ показало (таблица 7), что увеличение степени помола бумажной массы выше 17°ШР приводит к снижению воздухопроницаемости и впитываемости материала, что может сказаться на эффективности сбора и распределения биовещества.

Таблица 7 – Влияние размола эвкалиптовой целлюлозы на свойства ЦКМ после пропитки

Показатель	Степень помола, °ШР			FTA-карта GenSaver 2.0
	13±1	17±1	21±2	
Разрушающее усилие, Н	17	40	80	20
Модуль упругости, Н/мм ²	270	820	1300	340
Сопротивление продавливанию, кПа	44	160	360	65
Сопротивление раздиранию, мН	160	900	1400	360
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	70±5	61±5	42±5	70±5
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	3700	2800	900	5000

Таким образом, при использовании только эвкалиптовой целлюлозы для получения ЦКМ размол необходимо проводить до степени помола 17 °ШР.

Исследование влияния эвкалиптовой целлюлозы в композиции с хвойной на свойства ЦКМ показало (таблица 8), что использование размолотой эвкалиптовой целлюлозы позволяет значительно повысить физико-механические и прочностные свойства при сохранении высокой впитывающей способности.

Таблица 8 – Влияние размолотой эвкалиптовой целлюлозы в композиции с хвойной целлюлозой на свойства ЦКМ после пропитки

Свойства ЦКМ	Хвойная целлюлоза/Размолотая эвкалиптовая целлюлоза, %						FTA-карта GenSaver 2.0
	Степень помола, °ШР						
	17±1			21±2			
	75:25	50:50	25:75	75:25	50:50	25:75	
Разрушающее усилие, Н	30	31	32	33	39	53	20
Модуль упругости, Н/мм ²	430	520	800	410	520	870	340
Сопротивление продавливанию, кПа	180	170	180	180	210	250	65
Сопротивление раздиранию, мН	1000	850	860	1300	1400	1400	360
Воздухопроницаемость по Бендтсену, мл/мин	4000	3400	3100	2500	1900	1400	5000
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	70	64	63	65	52	43	70±5
Степень разрушения при извлечении зоны сбора пробоотбойником	без разрушения						сильная
							

В независимости от степени помола и доли эвкалиптовой целлюлозы в композиции бумаги-основы физико-механические и прочностные свойства ЦКМ значительно выше, чем у импортной FTA-карты GenSaver 2.0. Это обеспечит сохранность материала при транспортировке, хранении и при извлечении из зоны сбора биоматериала путем

продавливания поверхности дыроколом и разрезания волокон по всей толщине.

В связи с тем, что основными требованиями, предъявляемыми к ЦКМ для сбора и хранения биоматериалов, является баланс между впитываемостью и высокой прочностью, были выбраны наиболее перспективные композиции по волокну для бумаги-основы, использование которых позволит разработать ассортимент ЦКМ для сбора биологических веществ со свойствами, соответствующими разработанной нами номенклатурой показателей качеств (таблица 9).

Таблица 9 – Разработанные композиции ЦКМ

Свойства ЦКМ	Композиция по волокну Хвойная : Эвкалиптовая целлюлоза			Значения в соответствии с показателями номенклатуры качества ЦКМ
	Степень помола эвкалиптовой целлюлозы			
	17±1 °ШР	21±2 °ШР	17±1 °ШР	
	Композиция №1 (75:25)	Композиция №2 (50:50)	Композиция №3 (0:100)	
Масса 1 м ² , г	250±5			250±5
Толщина, мкм	650	610	600	600±30
Разрушающее усилие, Н	30	39	40	Не менее 30
Сопротивление продавливанию, кПа	180	210	160	Не менее 140
Сопротивление раздиранию, мН	1000	1400	900	Не менее 400
Воздухопроницаемость по Бендстену, мл/мин	4000	1900	2800	Не менее 2000
Капиллярная впитываемость по Клемму, мм	70±5	52±5	61±5	Не менее 50
Массовая доля золы, %	1,6	1,8	2,0	Не более 2

Композиция №1, обеспечивает высокую впитываемость и прочностные свойства ЦКМ, что обеспечит сбор и хранение биологических веществ.

Композиция №2, обеспечивает высокие физико-механические свойства, но меньшую впитываемость и себестоимость, что обеспечит не только сбор и надежное хранение, но и безопасную транспортировку из любой точки нашей страны и извлечение биологических проб.

Композиция №3 обеспечивает баланс между высокими физико-механическими и впитывающими свойствами и меньшей себестоимостью.

Исследование возможности использования в композиции ЦКМ синтетического волокна показало, что для ЦКМ используемых в условиях повышенной влажности в композицию к лиственной целлюлозе перспективно вводить от 5 до 10 % синтетического полиэфирного волокна, что обеспечит стабильность геометрических размеров в процессе эксплуатации при изменении влажности среды, снизит поглощение волокном биологических веществ, что позволит эффективнее их извлекать из структуры материала. По результатам исследования проведена опытно-промышленная выработка ЦКМ и успешные испытания опытно-промышленных образцов в НИИ Гриппа.

Пятый раздел посвящен разработке технологии ЦКМ для сбора, хранения, транспортировки и проведения исследования биологических веществ. Проведенные исследования позволили разработать технологию производства впитывающей бумаги-основы и ЦКМ из древесной беленой сульфатной целлюлозы.

Производство бумаги-основы вписывается в технологию впитывающих видов бумаги с незначительными дополнениями: размол лиственной целлюлозы до 20 °ШР, для хвойной целлюлозы только роспуск; в композицию бумажной массы не вводятся упрочняющие и удерживающие химикаты; обезвоживание бумажной массы осуществляется без флокуляции, только за счет механического обезвоживания, поэтому рекомендуется использование плоскосеточного стола с закрытым напорным ящиком и с равномерной установкой обезвоживающих элементов, что обеспечит регулирование скорости обезвоживания, удержание массы и мелкого волокна, максимальную равномерность структуры бумажного листа; прессование бумажного полотна рекомендуется осуществлять с использованием прессы с увеличенной зоной прессования, обеспечивающего сохранение пухлости материала за счет удаления воды при низком давлении прессования и достижения достаточной сухости полотна; сушильная часть БДМ должна работать в режиме форсированной сушки для сохранения высокой пористости. Завершается процесс получения бумаги-основы накатом и резкой на продольно-резательном станке. Производство ЦКМ основано на пропитке бумаги-основы погружением в ванну с лизирующим раствором, с последующим отжимом, сушкой, охлаждением и резкой на форматы.

Выводы по диссертационной работе

1. На основании проведенных исследований физико-механических и впитывающих свойств показано, что импортные ФТА-карты, изготовленные из 100 % хлопковой целлюлозы, имеют высокую впитывающую способность при низких физико-механических и прочностных свойствах, что приводит к разрушению материала при эксплуатации

2. Установлено, что обработка впитывающей бумаги-основы лизирующим раствором практически не влияет на впитывающую способность, но приводит к резкому снижению прочностных свойств.

3. В результате проведенных исследований влияния вида и морфологии волокна, процесса размола и подготовки бумажной массы на свойства бумаги-основы и ЦКМ показано, что альтернативой 100%-ной хлопковой целлюлозе могут служить волокна древесной целлюлозы.

4. Экспериментально установлены оптимальные композиции ЦКМ для сбора биологических веществ из смеси хвойной и эвкалиптовой целлюлозы (75%:25% и 50%:50%) и из 100% эвкалиптовой целлюлозы, обеспечивающие высокие физико-механические и прочностные свойства при сохранении оптимальной впитываемости.

5. Показано, что в случае использования ЦКМ в условиях повышенной влажности в композицию к лиственной целлюлозе перспективно вводить от 5 до 10 % синтетического полиэфирного волокна, что обеспечит стабильность геометрических размеров в процессе эксплуатации при изменении влажности среды, снизит поглощение волокном биологических веществ, что позволит эффективнее их извлекать из структуры материала.

6. Разработана технология и номенклатура показателей качества ЦКМ для сбора, транспортировки, хранения и проведения исследования биологических веществ из древесной беленой сульфатной целлюлозы с высокими физико-механическими и прочностными свойствами при сохранении оптимальной впитывающей способности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Селезнёв, В.Н. Исследование влияния размола хлопковой целлюлозы на свойства целлюлозного композиционного материала для сбора и хранения образцов биологического материала / В.Н. Селезнёв, Л. Г. Махотина // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2022. – Вып. 238. – С. 215–227.

2. Seleznev, V.N. Effect of Synthetic Fiber on Physical, Mechanical, and Absorption Properties of Cellulose Composite Material / V.N. Seleznev, L.G. Makhotina // Fiber Chemistry. – 2023. – Vol. 55. – P. 205 – 208.

3. Селезнёв, В.Н. Перспективы использования эвкалиптовой целлюлозы при производстве композиционных материалов для сбора биообразцов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии / В.Н. Селезнёв, Л. Г. Махотина // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2024. – Вып. 247. – С. 327–339.

Прочие публикации:

4. Селезнёв, В.Н. Целлюлозные композиционные материалы для хранения биологических материалов / В.Н. Селезнёв, Р.Э. Стребков, Л.Г. Махотина // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. международ. науч. конф. – С.Пб, 2020. – С.109.

5. Селезнёв, В.Н. Использование упруго-релаксационных методов исследования при создании целлюлозного композиционного материала для сбора и транспортировки образцов биологического материала / В.Н. Селезнёв, Л.Г. Махотина // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VI Международной научно-технической конференции. – Архангельск, 2021. – С. 212-217.

6. Селезнёв, В.Н. Исследование влияния концентрации размола хлопковой целлюлозы на морфологические свойства волокна и структуру целлюлозного композиционного материала для сбора и хранения биологических веществ / В.Н. Селезнёв, Л.Г. Махотина // Материалы III Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – Том I. – С.80-84.

7. Селезнёв, В.Н. Исследование влияния синтетического волокна на свойства целлюлозного композиционного материала / В.Н. Селезнёв, Л.Г. Махотина // Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – С.7.

8. Селезнёв, В.Н. Исследование влияния эвкалиптовой целлюлозы на физико-механические и впитывающие свойства целлюлозного композиционного материала / В.Н. Селезнёв, Л.Г. Махотина, А.Р. Шевченко, А.Г. Ивлева // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VII Международной научно-технической конференции. – Архангельск: изд-во САФУ им. М.В. Ломоносова, 2023. – С.175-180.