

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

На правах рукописи



ИЛАЛОВА ГУЗЕЛЬ ФАНДАСОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В
БИОПОЛИМЕРЫ И ПРОДУКТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Сафин Р.Р.

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА I. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОПЛАСТИКОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ..... | 14 |
| 1.1 Анализ отходов древесного и сельскохозяйственного сырья..... | 14 |
| 1.2 Анализ исследований получения биополимеров на основе растительного сырья..... | 18 |
| 1.3 Анализ исследований процессов переработки растительного сырья в процессах получения биополимеров | 33 |
| ГЛАВА II. РАСЧЕТНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ | 44 |
| 2.1. Физико-химическая картина процесса гидролиза древесного сырья.. | 44 |
| 2.2 Математическое описание процесса гидролиза древесного сырья в сернистой кислоте..... | 47 |
| 2.2.1 Математическое описание процесса пропитки древесных частиц сернистой кислотой..... | 47 |
| 2.2.2 Математическое описание процесса гидролиза древесного сырья... | 48 |
| 2.3 Математическое моделирование и экспериментальное исследование процесса гидролиза древесины сернистой кислотой | 50 |
| 2.3.1 Описание экспериментальной установки для исследования кинетики гидролиза древесного сырья | 50 |
| 2.3.2 Определение содержания редуцирующих веществ..... | 52 |
| 2.3.3 Определение константы скорости химической реакции процесса гидролиза древесного сырья..... | 54 |
| 2.3.4 Проверка математической модели процесса гидролиза древесного сырья на адекватность..... | 58 |
| 2.3.5 Разработка рациональных технологических режимов процесса гидролиза древесины сернистой кислотой | 62 |

| | |
|--|-----|
| 2.4 Исследование продуктов гидролиза, полученных при разработанных режимах..... | 64 |
| ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ | 69 |
| 3.1 Получение продуктов гидролиза древесного сырья | 69 |
| 3.2 Подготовка кислотных гидролизатов для культивирования бактерий..... | 72 |
| 3.3 Получение ксантана на основе штаммов бактерий <i>Xanthomonas campestris</i> | 82 |
| 3.4 Разработка технологии получения полигидроксibuтирата культивированием штаммов бактерий <i>Cupriavidus necator</i> ВКПМ В-8619 на питательной среде на основе гидролизата древесного сырья..... | 88 |
| ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ..... | 95 |
| 4.1 Объекты и методы исследований..... | 95 |
| 4.1.1 Характеристика исходного сырья..... | 95 |
| 4.1.2 Подготовка образцов композитного материала..... | 97 |
| 4.1.3 Исследование физико-механических свойств композитного материала..... | 99 |
| 4.1.4 Исследование эксплуатационных свойств композитных материалов..... | 103 |
| ГЛАВА V. ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА | 113 |
| 5.1 Разработка технологии получения биокомпозитного контейнера для растений с закрытой корневой системой..... | 114 |
| 5.1.1 Определение показателя текучести расплава композитных составов..... | 114 |

| | |
|---|-----|
| 5.1.2 Исследование влияния пигментов на композитный материал на основе полигидроксibuтирата и лигноцеллюлозы..... | 116 |
| 5.1.3 Исследование адгезионных свойств покрытий композитного материала..... | 119 |
| 5.1.4 Технология производства контейнера на композитных составах..... | 120 |
| 5.2 Определение вязкости и влажности ксантана..... | 123 |
| 5.3 Технико-экономический анализ эффективности предлагаемых решений по получению биополимеров и продуктов на их основе..... | 125 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 130 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 133 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 135 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 156 |
| Приложение А. Протокол испытаний..... | 157 |
| Приложение Б. Патент..... | 160 |
| Приложение В. Диплом конкурса научных работ «ТехноСтарт»..... | 161 |
| Приложение Г. Акт внедрения..... | 162 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Во всем мире наблюдается постоянно растущий спрос на биополимеры, которые приходят на смену синтетическим полимерам в качестве альтернативного материала, поскольку использование биополимеров, полученных из биоресурсов и возобновляемых отходов является решением многих экологических проблем [6, 9].

В настоящее время использование биополимеров велико в упаковочной промышленности, где их потребление приближается к 1 млн. тонн или 47 % от общего объема производимых биопластиков [109, 148, 162]. Однако, несмотря на преимущества биополимеров по сравнению с традиционными полимерами, у них существуют и недостатки. Ввиду того, что современные биополимеры производятся на основе растительного сырья или микробных ресурсов, главной проблемой рынка биополимеров является их высокая стоимость, что может привести к ограниченному росту биополимерной промышленности в ближайшие годы.

При этом биопластики на основе бактерий обладают более высокой биodeградируемостью, биосовместимостью и возобновляемостью, что побуждает мировое сообщество исследователей усиленно сосредотачиваться на бактериальных биоразлагаемых полимерах [99].

Одними из наиболее перспективных и многообещающих в данном направлении биополимеров являются полиэфир-полигидроксибутират (ПГБ) и полисахарид, представленный в виде ксантановой камеди (КК).

ПГБ является единственным видом полимера, который полностью разлагается в природе, что делает его основным кандидатом на замену полимерам, полученным из нефтехимических источников [13, 112, 124, 135]. Основными микроорганизмами, продуцирующими полигидроксибутират являются бактерии *Cupriavidus necator*. Бактерии могут синтезировать ПГБ в виде включений, которые накапливаются в качестве резервного материала, когда их рост подвергается нескольким различным стрессовым условиям.

Вторым широко востребованным биоразлагаемым полимером, который отличается в методах применения в промышленности, но производится бактериальными микроорганизмами, является ксантановая камедь (ксантан) [92, 147]. Ксантановая камедь – это экзополисахарид (ЭПС), синтезируемый фитопатогенными бактериями *Xanthomonas campestris*. Текущие мировые исследования в области ксантана направлены на разработку новых продуктов и функциональных материалов на его основе для биомедицинского и технического применения.

Спектр применения ксантана с каждым годом активно расширяется. Благодаря своим связующим свойствам и способности образовывать гель ксантан является перспективной добавкой для использования в агро- и геотехнике. Также ксантан используют в нефтедобывающей промышленности как компонент буровых и скважинных жидкостей различного назначения [78].

Несмотря на множество перспектив и преимуществ в использовании ПГБ и ксантана, в их коммерческом применении и производстве по-прежнему остается достаточно много проблем. Это, в первую очередь, связано с высокой стоимостью производственного процесса.

В последние годы было приложено много усилий для снижения себестоимости производства ПГБ и ксантана путем использования таких стратегий, как разработка эффективных бактериальных штаммов и оптимизация процессов ферментации и восстановления [157, 168, 172]. Однако стоимость углеродного субстрата остается одним из основных факторов, влияющих на общую себестоимость производства ПГБ и ксантана. В этой связи поиск новых питательных сред для производства биополимеров, производимых на основе бактериальных микроорганизмов, является актуальным направлением исследований.

Использование в качестве альтернативного источника для производства биополимеров отходов древесного сырья видится одним из перспективных направлений устойчивого развития деревообрабатывающей

промышленности, а также решения ряда проблем, начиная с загрязнения окружающей среды отходами деревообрабатывающих производств и заканчивая высокой стоимостью биополимеров.

Сегодня древесину рассматривают как бионаноккомпозит, основу которого составляют полисахаридные компоненты (целлюлоза и гемицеллюлоза) и ароматический полифункциональный полимер – лигнин, комплексная переработка которого с извлечением компонентов позволила бы решить задачи, связанные с производством биополимеров и продуктов на их основе.

При этом применение продуктов гидролиза древесного сырья при культивировании биополимеров недостаточно изучено [90, 91, 111]. В этой связи разработка технологии получения биополимеров и продуктов на их основе из продуктов гидролиза древесины является актуальной задачей, как с позиций научного, так и с позиций теоретического подхода к этому вопросу. В результате чего в качестве гипотезы в работе было выдвинуто, что разработка безотходного производства, включающего получение полигидроксипутирата и ксантана с использованием жидкого гидролизата в качестве питательной среды, а твердого гидролизного остатка, представленного в виде лигноцеллюлозной биомассы – в качестве наполнителя в композитных составах на основе полигидроксипутирата, поможет решить проблемы связанные с пластиковыми и древесными отходами, а также с коммерческой дороговизной биополимеров на отечественном рынке.

Работа выполнена в рамках молодежного гранта Академии наук Республики Татарстан, договор №01-12-яГ «Получение полигидроксипутирата из продуктов переработки древесного сырья» и конкурса «ТехноСтарт» по договору № 25-21 «Разработка технологии производства биопластика на основе древесного сырья».

Степень разработанности темы. Вопросами получения полигидроксиалканоатов, в частности полигидроксипутирата занимались

Волова Т.Г., Жила Н.О., Киселев Е.Г., Gao X., Hand S, Kim B.S., Yin, F. и др. [13, 33, 34, 40, 104, 112, 122, 157, 168], получением ксантановой камеди Ямашкин С.А., Хисаметдинов М.Р., Patel J., Chaturvedi S. и др. [78, 84, 92, 147].

Композитным материалам на основе биополимеров и растительного сырья посвящены работы Сабировой Г.А., Сафина Р.Р., Галяветдинова Н.Р., Глухих В.В., Шкуро А.Е., Артемова А.В., Ступак Д.П., Мичурова Д.М., Averous L., Gupta B.S., Ohkita, T., Raquez J.M., Song, J.H. и др. [4, 49, 65, 67, 81, 143, 152, 163].

Аспекты гидролитической переработки растительного и древесного сырья описаны в работах Валеевой Р.Т., Мухачева С.Г., Аблаева А.Р., Хариной М.В., Кошелевой Д.А., Lv Y., Canettieri E.V., Chandel A.K., Gupta R., Joksimovic G. и др. [1, 7, 43, 75, 90, 91, 111, 119, 131].

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является получение биополимеров и продуктов на их основе из отходов деревообработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Анализ исследований процессов получения биопластиков из древесины и растительного сырья.
- 2) Разработка математической модели процесса гидролиза растительного сырья.
- 3) Исследование режимов гидролиза древесины сернистой кислотой.
- 4) Исследование способов очистки гидролизата с целью получения питательной среды для выращивания микроорганизмов.
- 5) Отработка режимов культивирования микроорганизмов в питательной среде на основе гидролизата древесины, с получением ксантана и ПГБ.
- 6) Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств композитного материала на основе полигидроксibuтирата и твердого остатка

процесса гидролиза древесины.

7) Разработка рекомендаций по промышленному использованию результатов исследований технологии получения биополимеров на основе древесного сырья.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология получения биополимеров из продуктов гидролиза древесного сырья. Объектами исследования являются измельченная древесина; гидролизат; наполнитель в виде целлолигнина, полученный в результате гидролиза древесного сырья; биополимеры ПГБ; ксантан, полученный на основе жидких гидролизатов; композитный материал на основе ПГБ и лигноцеллюлозы.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно-обоснованные технические и технологические решения, ориентированные на получение биополимеров на основе отходов древесного сырья и применение в производстве биополимеров и продуктов на их основе:

1. Разработано математическое описание процесса гидролиза древесины, отличающееся учетом процессов распада моносахаридов древесины и разложения образовавшихся моносахаридов в побочные продукты, для которых получены константы скорости химической реакции для температур 160, 170 и 180 °С.

2. Разработана технология получения питательной среды для культивирования микроорганизмов, накапливающих полимеры, отличающаяся от аналогов тем, что позволяет снизить стоимость питательной среды до 32 % в связи использованием для ее получения отходов деревообрабатывающих производств, подвергшихся двухступенчатому гидролизу сернистой кислотой при температуре 170 °С, продолжительности первой ступени 20 мин, второй – 60 мин, гидромодуле 1:10, концентрации сернистой кислоты 4 мас.% с последующей очисткой и нейтрализацией гидролизата слабоосновной анионообменной смолой

Resinex TPX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень.

3. Разработана технология получения биокompозита на основе ПГБ, полученного культивированием микроорганизмов на питательной среде из гидролизата деревообрабатывающих производств и целлюлогнина, образовавшегося в процессе гидролиза древесных отходов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость представленной работы заключается в разработке математической модели процесса гидролиза древесного сырья сернистой кислотой, позволяющей определить влияние режимных параметров на выход редуцирующих веществ.

Практическая значимость работы заключается в разработанной технологии получения биополимеров на основе гидролизата, полученного из отходов деревообрабатывающих производств: моносахариды, полученные в результате гидролиза использовались в качестве основного источника для культивирования бактерий *Cupriavidus necator* для получения ПГБ с выходом по глюкозе 23,4 мас.% и бактерий *Xanthomonas campestris* для получения ксантана с выходом по глюкозе 78,2 мас.%.

Разработан композитный состав из полученного ПГБ и целлюлогнина в соотношении 60/40 мас.% для применения в сельскохозяйственной и лесной промышленности в производстве контейнеров для выращивания растений с закрытой корневой системой, поскольку обладает прочностью на растяжение и биоразлагаемостью более чем в 1,12 раз выше прочности чистого ПГБ, ударной вязкостью по Изоду выше более чем в 2,9 раз и большей стойкостью к УФ-излучению, чем композитный материал с наполнителем в виде древесной муки. Предложенная технология производства биоразлагаемых контейнеров внедрена на ООО «Пластлайн» (г. Казань).

Методологическая, теоретическая и эмпирическая базы исследования. Методологической базой исследования являются теоретические и экспериментальные данные по кинетике процесса гидролиза

древесного сырья сернистой кислотой, а также биоконверсии моносахаридов древесного сырья в биополимеры. В работе использованы методы математического и физического моделирования. Теоретической базой исследований являлись труды отечественных и зарубежных ученых по процессам гидролиза растительного и древесного сырья и переработке растительного сырья в биополимеры. Эмпирическую основу исследования составляли результаты физических, химических и механических свойств объектов исследования.

Положения, выносимые на защиту. В процессе выполнения работы соискателем получены следующие научные результаты:

1. Математическая модель, учитывающая процессы гидролиза целлюлозы сернистой кислотой и разложение моносахаридов в побочные продукты.
2. Технологический режим двухступенчатого гидролиза древесного сырья сернистой кислотой.
3. Результаты исследования по очистке и нейтрализации кислотного гидролизата с получением питательной среды, пригодной для применения в процессах получения биополимеров.
4. Результаты исследования получения ксантана на очищенном и нейтрализованном гидролизате древесного сырья.
5. Физико-механические и эксплуатационные характеристики композитного материала на основе полученного на очищенных гидролизатах, полигидроксипутирата и целлолигнина полученного в результате гидролиза древесины раствором сернистой кислоты.
6. Рекомендации по промышленному использованию полученного ксантана и композита на основе ПГБ и целлолигнина.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 2. «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической

переработки» (пункт 1 и 2 научной новизны); п. 3. «Теория и методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья» (пункт 2 научной новизны); п. 4. «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлознобумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункт 2 и 3 научной новизны) из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались: на международных конференциях «2020 Energy systems environmental impacts, ESEI 2020» (Saint-Petersburg, 2020); «20th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2020» (Sofia, 2020); «Socio-Technical Construction and Civil Engineering (STCCE - 2021)» (France, 2021), «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса» (Кострома, 2021), «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ – 2023» (Москва, 2023), на всероссийской конференции «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023), на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2020-2023 г.г.).

Результаты исследований отмечены стипендией Правительства Российской Федерации по приоритетным направлениям подготовки (2020 г.), дипломом победителя конкурса научно-исследовательских проектов аспирантов КНИТУ «ТехноСтарт» (2021 г.), дипломом победителя гранта Академии наук Республики Татарстан, грантом конкурса «Студенческий стартап» (2022 г.).

Реализация результатов исследования. Результаты научных исследований по получению биоразлагаемого контейнера на основе ПГБ и целлюлолигнина приняты к внедрению на ООО «Пластлайн» (г. Казань).

Личный вклад соискателя в работу заключается в выборе темы, формировании цели и задач исследования, в организационно-техническом планировании и проведении исследований, в обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении их в виде статей и докладов, формулировке научных выводов.

Достоверность полученных результатов подтверждается их сопоставимостью с результатами других исследователей [2, 3, 6], мировым опытом в области рационального использования древесных отходов при производстве биополимеров и композитных материалов на их основе, а также комплексным подходом в проведении физико-химических методов исследования и использованием поверенного оборудования. Расхождения теоретических и экспериментальных данных находятся в пределах 11,5 %.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК, 6 статей, индексируемых в системе Scopus, 5 публикаций в материалах конференций различного уровня, 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Научная работа содержит 162 страницы машинописного текста, включает 70 рисунков, 18 таблиц. Библиографический список включает 174 наименования цитируемых работ, в том числе 90 ссылок на труды зарубежных авторов.

ГЛАВА I. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОПЛАСТИКОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1.1. Анализ отходов древесного и сельскохозяйственного сырья

На сегодняшний день серьезной проблемой является ежегодное образование большого количества древесных и сельскохозяйственных отходов [91], ненадлежащая утилизация которых может привести к загрязнению окружающей среды, поскольку сжигание отходов растительного комплекса приводит к образованию токсичных (оксиды азота, SO_2 , вдыхаемые твердые частицы), канцерогенных (диоксины, фураны, полициклические ароматические углеводороды) и парниковых газов (CH_4 , N_2O), что оказывает не только вредное воздействие на здоровье людей и животных, но и способствует развитию глобального потепления. В этой связи в настоящее время на повестке дня остро стоит проблема переработки промышленных отходов деревоперерабатывающих и сельскохозяйственных производств [5, 81].

В окружающей среде присутствуют различные виды растительных и древесных отходов, которые различаются по происхождению и доступности сырья. Данные виды отходов состоят, в основном, из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Из-за своей структурной сложности лигноцеллюлоза трудноразрушаема, в отличие от гемицеллюлоз. В настоящее время известно о различных типах отходов, включая остатки сельскохозяйственных культур, отходы аквакультуры и другие отходы сельскохозяйственного происхождения. Двумя крупнейшими категориями отходов являются растительные остатки и агропромышленные отходы, которые ежедневно производятся в огромных количествах в сельскохозяйственной и пищевой промышленности.

На сегодняшний день в России одной из важнейших отраслей является лесная промышленность, которой необходимо также уделять немало

внимания при рассмотрении с точки зрения отходов древесного сырья и их рационального использования. Так, в настоящее время существует достаточно глобальная проблема использования отходов древесного сырья, образующегося на внутреннем рынке.

В лесной промышленности в зависимости от метода обработки древесины возникают различные виды отходов (опилки, стружка, немерные отрезки, кора, обломки хлыстов и т.д.). На сегодняшний день выделяют несколько основных методов обработки древесного сырья: 1) механический способ, заключающийся в изменении формы древесного сырья механическим путем, а именно, распиловкой, раскалыванием, дроблением, лущением и другими механическими способами; 2) химико-механический метод, заключающийся в пропитке химическими веществами промежуточного продукта, полученного в результате механической обработки; 3) химический метод, осуществляемый с использованием термической обработки древесного сырья и под воздействием растворителей на нее [45, 110]. Однако характеристики отходов зависят от их размера, плотности, влажности, типа используемого сырья, а вид полученных древесных остатков напрямую связан с деятельностью предприятий. В лесной промышленности отходами могут являться как цельная древесина, так и кусковые отходы и другие части древесного сырья в зависимости от того, для чего производилась заготовка древесины.

Рассматривая территориальное формирование древесных отходов, различают их следующие виды: 1) отходы лесозаготовок, к которым относятся ветки, кора, сучья, листья и т. д; 2) промышленные отходы (отходы деревоперерабатывающих производств), которые представляют собой древесные отходы в виде стружки, опилок, древесной пыли и прочее.

Древесные отходы, такие как стружка, опилки и щепы, полученные в результате механической обработки, а также кора и обломки хлыстов, могут вызвать проблемы в окружающей среде из-за выброса частиц в атмосферу, загрязнения почвы и водных путей, используемых для лесосплава и

хранения. Это связано с тем, что кора, обломки хлыстов и другие древесные отходы могут накапливаться на дне прудов-хранилищ и, следовательно, наносить достаточно большой ущерб, приводя к гибели донных живых организмов. Опилки, древесная пыль и зола, образующиеся в результате других процессов, представляют опасность пожара и взрыва на заводах. Помимо вышеуказанных рисков, также добавляется угроза выброса диоксинов и фуранов в печах лесопилок, где используются хлорфенолы. Таким образом, знание характеристик различных побочных продуктов представляется необходимым для того, чтобы назначить каждому отходу соответствующие методы утилизации.

Такие виды деятельности, как заготовка и переработка древесины, считаются достаточно высокоотходными, поскольку лишь около 50 % древесины превращается в ценную продукцию, а остальная часть становится отходами. Так неиспользованные отходы деревоперерабатывающего и лесного комплекса подвергаются утилизации путем сжигания на полях, складах или хранятся в отвалах. Сокращение данного вида отходов позволило бы сэкономить трудовые, материальные и природные ресурсы. При анализе исследований последних лет было выявлено, что наиболее перспективной и эффективной является переработка древесного сырья, позволяющая получить один или более продуктов с максимальным использованием сырья.

В агропромышленной отрасли выделяют три различных сегмента: агропромышленные отходы растительного происхождения, продукты животного происхождения и агропромышленные отходы непищевого происхождения. Отходы растительного происхождения можно разделить на полевые и технологические остатки. Полевые отходы агропромышленного комплекса — это отходы, которые остаются на поле после сбора урожая (листья, стебли, семенные коробочки и стебли). Некоторые из этих отходов используются на фермах в качестве подстилки и корма для животных, а также для различных целей в садоводстве. Технологические остатки

представляют собой отходы, образующиеся после переработки и очистки сырья. Наиболее распространенными агроотходами растительного происхождения являются побочные продукты зернокомбинатов, сахарной промышленности, бродильных производств, пищевой и фруктовой промышленности. Помимо растительных отходов от агропроизводств, накапливаются огромные количества органических отходов от секторов переработки рыбы, птицы и мяса, которые содержат скоропортящиеся белки, которые могут вызвать беспокойство у населения из-за неприятного запаха. Непищевые агропромышленные предприятия производят сточные воды, которые по своей природе в значительной степени биоразлагаемы. Сточные воды нетоксичны, за исключением кожевенной и текстильной промышленности, так как большинство этих отходов остаются неиспользованными или непереработанными, что представляет угрозу для окружающей среды, а также здоровья людей и животных.

Однако при неправильной обработке агропромышленных отходов из-за содержания достаточно большого количества питательных веществ данный вид отходов может стать источником патогенных заболеваний. Их вторичное использование без предварительной обработки может привести к накоплению пестицидов и гербицидов в почве, что оказывает вредное воздействие на почвенные ресурсы [17].

Древесные отходы можно свести к минимуму за счет повышения эффективности использования первичной древесины и использования побочных продуктов древесного сырья, полученного в результате устойчивого лесопользования, без дальнейшего воздействия на экосистему. Таким образом, правильная утилизация древесных отходов значительно помогает снизить воздействие на окружающую среду, не нанося ущерба мировому лесу. Древесные отходы могут быть потенциальным источником для производства различных материалов, но правительству следует разработать эффективные правила управления отходами, чтобы максимизировать ценность ресурсов древесных отходов. В настоящее время

проводится множество исследований по разработке новых методов производства биополимеров и биокompозитов, начиная с отходов деревоперерабатывающего комплекса. Ввиду новизны темы краткое изложение последних разработок в области производства биополимеров и биокompозитов может оказаться полезным для проведения будущих исследований.

Говоря о сельскохозяйственной промышленности, есть множество способов применения отходов сельских производств, например, сахарные производства, однако, древесные отходы значительно реже утилизируются в полезные продукты, поэтому в настоящее время переработка продуктов деревообрабатывающих производств является актуальной.

1.2. Анализ исследований получения биополимеров на основе растительного сырья

В последнее время спрос на устойчивые альтернативные материалы для производства полимеров привлекает все большее внимание из-за истощения запасов ископаемого топлива, являющегося наиболее важным сырьем химической промышленности.

В нынешнее время основной составной частью полимерных материалов являются ископаемые ресурсы в виде продуктов нефтепереработки, газа, переработанного угля. Использование данного вида сырья становится мировой проблемой, поскольку из-за неустойчивости запасов природных ресурсов приводит к истощению, либо к полному исчезновению ископаемых источников. Из-за неэффективного использования ресурсов, а также возрастающего их потребления, серьезного изменения климата, которое может привести к нестабильности на рынке энергоресурсов, росту цен и конфликтам из-за доступа к ресурсам, возрастает необходимость изменения структуры потребления природных ресурсов. Еще одной глобальной проблемой применения углеродных источников энергии

для производства полимеров являются экологические проблемы, которые вызываются выбросами парниковых газов, загрязнением воды и почвы и невозможностью разложения продуктов на их основе [31, 71]. Для решения проблем, связанных с использованием ископаемых источников энергии для производства полимеров, а также с ростом экологических проблем, вызванных полимерами из синтетического сырья, необходимо использовать комплексные меры. В связи с этим актуальным становится спрос на развитие технологий для эффективного использования ресурсов, снижение зависимости от ископаемых ресурсов и переход на новые возобновляемые источники энергии и продукты на их основе [89, 98, 126, 151]. Так повышается интерес к поискам биополимеров из возобновляемых источников [106], обладающих возможностью разложения микроорганизмами путем химического, физического или биологического воздействия. Именно это свойство новых материалов дает возможность решить проблему отходов, поскольку данные проблемы также заставляют задуматься о неизбежности перехода не только на безвредные для человека и окружающей среды, но и на биоразлагаемые полимеры [2, 93, 95, 163].

Помимо неоспоримого преимущества биополимеров, заключающегося в быстрой скорости биодegradации на безвредные для окружающей среды компоненты, самым важным достоинством является возможность получения биополимеров из возобновляемых природных источников [11, 78, 123]. В связи с этим на сегодняшний день широко ведутся исследования по разработке биополимеров на основе растительного сырья с контролируемыми свойствами.

В настоящее время биополимеры производятся из различных возобновляемых источников, таких как растительное сырье (кукурузный крахмал, волокна, полученные из ананаса, джута, конопли, листьев агавы фуркرويدной, стеблей бананов) и древесное сырье (отходы в виде щепы, опилок и стружки) [162, 165]. Последние десятилетия исследователи считали, что основным источником для получения биополимеров является

кукурузный крахмал, однако параллельно с этим также проводятся исследования по изучению других альтернативных растительных источников для разработки биополимеров, содержащих крахмал, такие как картофель, рис, ячмень, пшеница, овес, соя и проч. [109]. Также изучены способы получения биополимеров с использованием в качестве основы бактериальных микроорганизмов и углеводных цепей, таких как полисахариды [92, 108]. Биополимеры являются материалом, имитирующим жизненный цикл биомассы, включающий в себя сохранение ископаемых ресурсов, производство углекислого газа и воды [104, 118]. Кроме того в настоящее время актуальным является поиск альтернативных растений, способных заместить некоторые виды сырья из доступных конкретно для этой цели.

По происхождению и источнику получения биodeградируемые полимерные материалы подразделяют на биополимеры природного происхождения на основе воспроизводимого растительного и животного сырья и биополимеры на основе синтетических высокомолекулярных соединений [38]. Натуральные биоразлагаемые пластики основаны, в первую очередь, на возобновляемых ресурсах (например, крахмал) и могут быть либо произведены естественным путем, либо синтезированы из возобновляемых ресурсов. Их подразделяют на полисахариды (крахмал, целлюлоза, лигнин и т. д.), белки (желатин, шерсть, шелк и т. д.), липиды (жиры и масла), полиэферы, производимые растениями или микроорганизмами (ПГА, ПГБ, ПГВ, ПГБВ), полиэферы, полученные из биопроизводных мономеров (полимолочная кислота) и различные полимеры, такие как натуральные каучуки, композиты и прочее (рис 1.1).

1) Биопластики, получаемые на основе биомассы. Полисахариды.

Полисахариды представляют собой группу углеводов, полимеризованных в различных формах из моносахаридов (простых сахаров, классифицируемых по числу атомов углерода). Они существуют в природе в виде крахмала и целлюлозы в растениях и могут быть извлечены в форме крахмальных гранул или целлюлозных волокон для промышленного применения.

Крахмал и биополимеры на его основе. На сегодняшний день крахмал является основным широкодоступным возобновляемым источником для производства биополимеров. Наряду с традиционным массовым использованием крахмала, например, в производстве бумаги и картона, где крахмал является третьим по объему потребления продуктом, в последние годы успешно развивается ряд новых направлений исследования и применения крахмала и его производных.

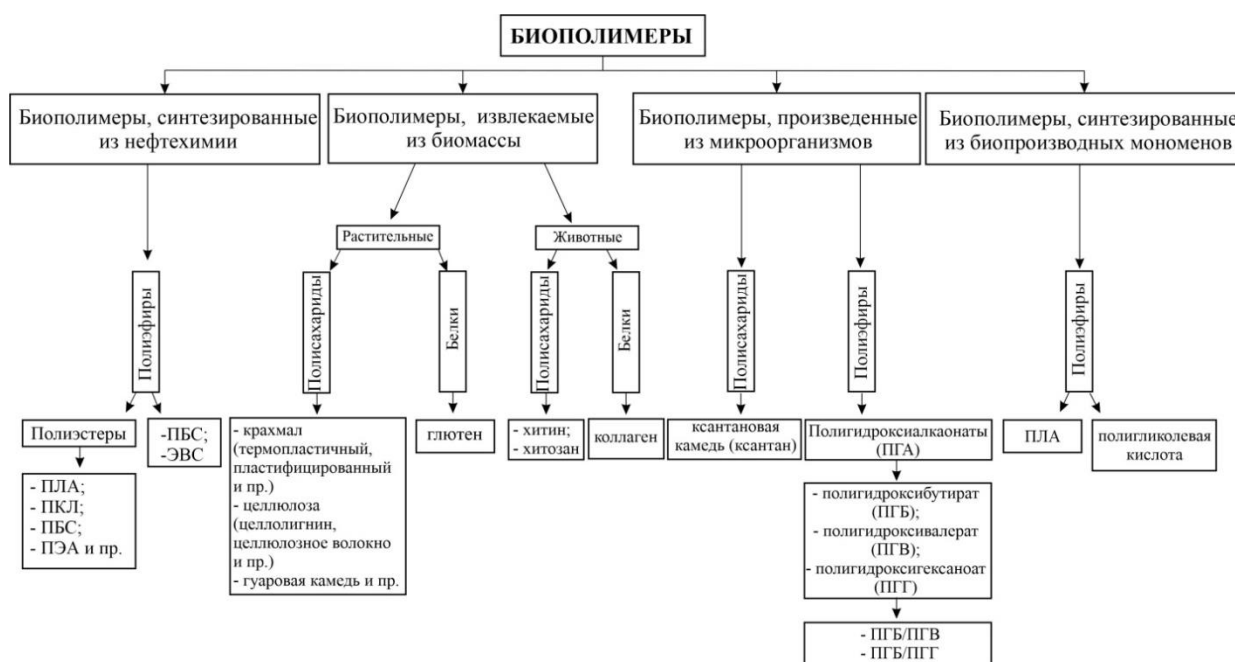


Рисунок 1.1 – Классификация биополимеров

Крахмал — это полисахарид, получаемый из растений (злаков, бобовых и клубнеплодов), который состоит из глюкозных полимеров, таких как амилоза и амилопектин [146]. Однако неэффективность крахмала в плане технологичности из-за существования водородных связей и межмолекулярных сил затрудняет его применение. Поэтому эффективным решением применения крахмала является его пластификация. Однако процесс пластификации крахмала не делает его термопластичным материалом без условий смешения с биополимером или с упрочненным полимером. Следовательно, термопластичный крахмал (ТПК) представляет собой материал, включающий один или несколько пластификаторов, таких

как сорбит и глицерин, с последующим смешением с полимером или биополимером при повышенной температуре и механических усилиях. Такой материал является альтернативой такому виду материала как полистирол.

Крахмал ценится как альтернатива одноразовому пластику на основе нефтепродуктов и как дополнительный биополимер для создания композитных материалов при смешении с дорогими коммерческими биополимерами для достижения лучшей технологичности, уменьшения себестоимости производства и термостойкости. Пленки из крахмала работают как оптимальный материал для индустрии упаковки пищевых продуктов благодаря их хорошему удлинению и прочности на разрыв и изгиб, обеспечиваются высокие механические свойства, прозрачность и хорошие барьерные свойства. Lourdin и др. [129] выяснили, что для непластифицированных крахмальных пленок увеличение концентрации амилозы увеличивает показатели удлинения и прочность на разрыв пленок.

В настоящее время помимо пластификации известны другие способы модификации крахмала, включающие смешивание крахмала с другими материалами, генетическую или химическую модификацию, а также комбинации различных подходов [99,139].

В последние годы исследователи подробно изучают процесс модификации крахмала и биокompозиты на основе крахмала [87]. Shogren R.L. [158] сделал обзор свойств и применений крахмала и крахмальных пластмасс. В работе исследованы методики получения термопластичного крахмала, один из которых включает деструктуризацию в присутствии заданного количества пластификаторов (воды и полиспиртов) в специальных условиях экструзии. Изготавливают продукты из термопластичного крахмала с различной вязкостью, водорастворимостью и водопоглощением, различным соотношением амилозы и амилопектина в сыром продукте и температуры или давления в экструдере. Также термопластичный крахмал можно перерабатывать как традиционный пластик; однако его восприимчивость к влажности делает его непригодным в

ряде случаев.

Альхаир А. и др. [3] изучали получение упаковочной пленки на основе крахмала с использованием антимицробной добавки, в качестве которой выступало гвоздичное масло для получения экологически чистого материала с продленным сроком хранения. Авторы доказали возможность использования гвоздичного масла в антимицробных целях при создании пленочного материала на основе крахмала и указали наиболее эффективную концентрацию масла – 3 % и 5 %. Также известно множество патентов, посвященных созданию упаковочных материалов на основе крахмалопродуктов, так в патенте [56] предлагается способ получения биоупаковки на основе крахмала и хитозана с конечной обработкой водным раствором аммиака для медицинской, косметической и других видов промышленности, что позволяет уменьшить растворимость получаемой пленки в физиологическом растворе. В патенте [55] авторы предложили способ получения биокомпозитов для использования в виде пленок или упаковок для тары с использованием в основе композитного материала помимо крахмала и полиэтилена высокого давления, гидроксипропилметилцеллюлозы, а также глицерина в качестве пластификатора. Авторы утверждают, что сочетание предложенных компонентов в композите в определенном соотношении позволяет повысить эксплуатационные свойства, а именно, повысить биодegradацию и водостойкость композита, улучшить термостабилизационные свойства, а самое главное, снизить себестоимость биополимеров. В целом, технологии получения запатентованных материалов схожи между собой, поскольку в качестве наполнителя используется крахмал, однако использование различных видов компонентов и пластификаторов позволяет увеличить сферу использования биокомпозитов на основе крахмала.

В работе [14] представлены исследования новых технологий по производству биоразлагаемых материалов. Выявлено, что биоразлагаемые материалы на основе крахмала пригодны для употребления внутрь вместе с

пищей, так как они содержат в себе полезные компоненты, ничем не отличающиеся от обычных овощей.

Для приготовления композитных смесей из крахмала используются различные методы обработки. В большинстве случаев такие смеси изготавливают методом литья под давлением, однако, для промышленного применения предпочтительны методы экструзии, поскольку это более быстрая и надежная технология, например, композитные материалы на основе крахмала, поливинилового спирта (ПВС) и поликапролактон получаемые на основе крахмала, на сегодняшний день нашли более широкое промышленное применение.

Потороко И.Ю. и др. в статье [63] исследовали получение биоразлагаемого композитного материала на основе крахмала и поливинилового спирта с целью расширения существующих видов экологически чистых биопластиков. В результате исследований авторы определили возможность регулирования свойств композитного материала в зависимости от соотношения компонентов, тем самым доказывая возможность использования биоразлагаемых композитных материалов на основе крахмала и ПВС для создания пленочных упаковочных материалов.

Целлюлоза и биополимеры на ее основе. На сегодняшний день целлюлоза представляет собой наиболее распространенное в природе органическое вещество, которое является основным химическим компонентом древесины хвойных и лиственных пород, а также в значительном количестве содержащаяся в растениях. Целлюлоза представляет собой биоразлагаемый полисахарид с формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулы целлюлозы представляют собой неразветвленные полимерные цепочки из остатков β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями β -(1→4). По физическим свойствам целлюлоза представляет собой белое твердое вещество, нерастворимое в воде. Наличие в молекуле целлюлозы гидроксильных групп позволяет проводить различные реакции модификации, например, получать из целлюлозы простые и сложные эфиры.

В настоящее время известны различные методы применения целлюлозы, например, с помощью растворения целлюлозы в смеси гидроксида натрия и сероуглерода с последующим погружением полученного ксантогената целлюлозы в раствор серной кислоты можно получить целлофановую пленку [87], процессом этерификации гидроксильных групп – производные целлюлозы [32, 95], помимо этого есть возможность получения термопластического материала путем добавления к эфирам целлюлозы (ди)ацетата целлюлозы и (три)ацетата целлюлозы в качестве добавок. Также к природным источникам целлюлозы относится целлюлоза, выделяемая из различных видов водорослей и туницина, представляющего собой вид целлюлозы, находящейся в тунике оболочников, ракообразных и улиток. Особое внимание современные ученые уделяют исследованиям по получению бактериальной целлюлозы из микроорганизмов [161, 166, 171].

Основным сырьевым источником целлюлозы на сегодняшний день остается древесина, которая содержит от 40 до 50 % целлюлозы и хлопчатник, содержащий максимальное количество целлюлозы порядка 95 – 98 %. В Российской Федерации крупномасштабное производство целлюлозы и ее производных традиционно ориентировано на древесину. Однако есть ряд существенных ограничений применения данного сырья. Это высокая стоимость инфраструктуры, необходимой для освоения лесных массивов, экономически неблагоприятные технологии выделения целлюлозы из древесины и медленное возобновление леса.

В настоящее время ведется активный поиск новых быстро возобновляемых растительных источников, содержащих большой уровень высококачественной целлюлозы. Таким растительным источником целлюлозы являются однолетние растения, а именно лен, конопля, пшеница, овес [8, 71]. Вместе с перечисленными видами растений активно вводятся в практику и новые, среди которых наиболее перспективным признается мискантус [42, 107], характеризующийся высоким содержанием целлюлозы и низким содержанием лигнина.

Существует способ получения сульфатной целлюлозы [54], согласно которому измельченный целлюлозный волокнистый материал подвергают варке. Авторами установлено, что техническая целлюлоза, полученная методом варки, имеет улучшенную прочность в сравнении с полученной обычным способом технической целлюлозой благодаря поддержанию в варочном щелоке эффективной концентрации растворенного органического материала во время сульфатной варки.

Тем не менее, несмотря на традиционное использование целлюлозы как основного сырья для бумажной промышленности, в последнее десятилетие наблюдается интерес к продуктам модификации целлюлозы. Благодаря её модификации в большинстве случаев есть возможность получать материалы с улучшенными и заданными свойствами, что и определяет новые направления преобразования целлюлозы [50, 72].

В работе Волковой Н.Н. [12] были предложены методы управления степенью полимеризации при получении хлопковой целлюлозы в промышленных условиях, а также применение промышленного производства хлопковой целлюлозы для выпуска льняной целлюлозы.

Также интерес современных ученых возрастает к бактериальной целлюлозе (БЦ), как перспективному объекту для создания новых функциональных материалов преимущественно биомедицинского назначения [96, 97]. Такая целлюлоза естественным образом синтезируется рядом бактерий, в частности, некоторыми видами бактерий рода *Komagataeibacter* (ранее *Gluconacetobacter*), отличается от растительной целлюлозы высокой чистотой, пористостью и кристалличностью [171]. Волокна бактериальной целлюлозы в 100 раз тоньше волокон растительной целлюлозы, что позволяет получать наноразмерные материалы [58].

На сегодняшний день было секвенировано несколько видов бактерий *Komagataeibacter* (*Gluconacetobacter*), продуцирующих БЦ, и полностью секвенированы геномы *K. xylinus* E25 [125], *K. medellinensis* NBRC 3288 [142], *K. nataicola* RZS01 [173] и *Gluconobacter oxydans* DSM 3504. Бактерии

рода *Komagataeibacter* являются одними из наиболее перспективных благодаря способности продуцировать большое количество БЦ из широкого спектра источников углерода [115, 120, 174] и применяются для производства различных материалов, включая бумагу, пищевую упаковку, медицинские материалы и клеточную культуру [96, 102].

Лигнин и лигноцеллюлоза. Лигнин является одним из основных компонентов лигноцеллюлозы, представляющим собой ароматический полимер с трехмерной сетчатой структурой, состоящей из трех основных структурных единиц фенилпропана: п-гидроксифенил-, гваяцил- и сиреневый альдегид, отличающийся высоким содержанием углерода, но малым содержанием водорода [16]. Большинство функциональных групп и структурных компонентов макромолекулы лигнина уже идентифицированы, хотя их точный химический состав еще не определен. Лигнин тесно связан с гемицеллюлозами, образуя опорную структуру в растениях, однако сложное структурное строение затрудняет выделение и пластификацию лигнина простыми методами. По этой причине большинство неочищенных лигноцеллюлоз, например, древесная мука, жом сахарного тростника, пальмовое волокно, солома и шелуха зерновых культур, были включены в качестве наполнителей в обычные пластики, например, в древесно-пластиковые композиты (ДПК) или в биопластики в качестве недорогих наполнителей для производства компостируемых упаковочных материалов.

Ксантановая камедь или ксантан – внеклеточный гетерополисахарид со сложной структурой, продуцируемый бактерией *Xanthomonas campestris* в ходе метаболизма. Ксантан является первым коммерчески производимым бактериальным полисахаридом путем ферментации. Этот полимер является одним из основных микробных полисахаридов, которые используются во многих промышленных процессах из-за его уникального реологического поведения. Растворы ксантана обладают высокой псевдопластичностью и очень хорошими суспендирующими свойствами. Это делает ксантан очень полезным в качестве суспендирующего, стабилизирующего, загущающего и

эмульгирующего агента в пищевой промышленности, а также в непищевых промышленных областях, для производства косметики, фармацевтических препаратов, добычи нефти, производстве бумаги, а также для других применений [78].

Исследования также показали, что ксантан может усиливать удержание воды в почве, уменьшать испарение, просачивание и эрозию почвы, а также может заменять синтетические полимеры при исследовании почв. Кроме того, было обнаружено, что ксантан защищает инкапсулированные вещества и регулирует их высвобождение.

Первичная структура ксанта́на представляет собой целлюлозоподобную основную цепь с трисахаридными боковыми цепями, состоящими из d-маннозы/d-глюкуроновой кислоты/d-маннозы, связанных альтернативными остатками глюкозы. Боковые цепи обычно несут сложноэфирную группу O-ацетильной группы, присоединенную к внутренней маннозе, тогда как концевая манноза может содержать пируватную группу, связанную с кеталем.

На состав ксанта́на влияют несколько факторов, таких как штамм *Xanthomonas campestris*, партия, культуральная среда и последующая обработка. Изменения состава влияют на свойства растворов ксантанов [92, 147]. Следовательно, можно получить широкий диапазон различного поведения и, желательнее, тестировать каждый полимер, полученный в конкретных условиях.

Хитин. Хитин является наиболее распространенным полисахаридным полимером после целлюлозы, синтезируемым огромным количеством живых организмов. Хитин встречается в природе в виде упорядоченных кристаллических микрофибрилл, образующих структурные компоненты в моллюсках или в клеточных стенках многих видов грибов. Хитин тесно связан с целлюлозой, за исключением замены некоторых вторичных гидроксильных ацетамидными группами, и, таким образом, аспекты технологии целлюлозы должны быть легко применимы к хитину.

Хитозан. Хитозан получают путем полного или частичного устранения ацетильных групп. В отличие от хитина, хитозан растворим в слабых кислотах, и, следовательно, более пригоден для промышленного применения.

Хитин и хитозан могут быть экструдированы в пленки для упаковки. Они съедобны и поэтому могут использоваться в качестве загустителя или суспензионного агента, гелей и инкапсуляторов для пищевых и косметических целей.

2) Биополимеры, получаемые на основе микроорганизмов.

Некоторые алифатические полиэфиры могут синтезироваться определенными бактериями, где они действуют как материал для хранения энергии в клетках, и производятся в коммерческих целях с использованием методов биоинженерии для накопления и извлечения полимеров. К таким видам биополиэфиров относятся полигидроксиалканоаты (ПГА), которые могут быть получены переработкой микроорганизмов из возобновляемых субстратов, таких как крахмал, глюкоза и растительные масла [124].

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – это группа высокомолекулярных биополимеров, синтезируемых различными бактериями в качестве внутриклеточных биополимеров, использующими эти биополиэфиры как источники углерода и энергии, которые накапливаются в цитоплазме бактерий. Несмотря на то, что исследования ведутся уже десятилетиями, общая производственная мощность ПГА во всем мире все еще достаточно низкая по сравнению с другими видами биополимеров. ПГА представляют собой низкокristаллические термопластичные эластомеры с низкой температурой плавления, однако характеристики ПГА могут меняться в зависимости от типа источника углерода, микроорганизмов, участвующих в ферментации, и состава мономерной единицы [135]. Данные биополимеры активно используются в различных сферах, таких как медицина, фармацевтика, однако наибольшим преимуществом пользуются в тех областях, где есть спрос на упаковочные материалы на основе возобновляемого сырья, поскольку низкая паропроницаемость делает

возможным возможным его использование при производстве термоусадочной упаковки и гибкой тары [113, 124, 136]. Поэтому, биополимеры ПГА были признаны альтернативой традиционным полимерам на основе нефти [18, 104, 112].

На сегодняшний день существуют различные виды ПГА с различной степенью кристалличности. Исходя из длины углеродной цепи мономера 3-гидроксиалканоата идентифицировано более 100 типов мономеров ПГА, что позволяет получить несколько тысяч потенциальных комбинаций сополимеров. ПГА классифицируются по длинам углеродных цепей: 4 – 5 атомов углерода, ПГА имеющие короткую длину цепи; 6 – 14 атомов углерода – среднюю длину цепи; 15+ атомов углерода – длинную длину цепи. ПГА также могут существовать в виде сополимеров, состоящих как из средней, так и из короткой длины углеродных цепей, обладающих улучшенными свойствами по сравнению с гомополимерами. Наиболее широко применяемыми полимерами данного класса являются поли(3-гидроксибутират) (П(ЗГБ)) и поли(3-гидроксивалерат) (П(ЗГВ)), а также их сополимер поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалерат) (П(ЗГБ/ЗГВ)).

Полигидроксибутират характеризуется высокой температурой плавления и степенью кристалличности, а также низкой проницаемостью для молекул, таких как O_2 , H_2O и CO_2 и полным биоразложением [145] Этот полимер проявляет свойства, которые аналогичны свойствам нескольких синтетических термопластиков, включая полипропилен. Преимущества ПГБ заключается в том, что он полезен для широкого применения и может производиться в массовых масштабах. Поскольку ПГБ обладает свойствами, аналогичными полипропилену, он становится альтернативой существующим пластикам на основе нефти [138].

На сегодняшний день развиваются технологии применения ПГБ в различных областях, в том числе в медицине. Разработкой композиционных материалов для медицинских целей на основе ПГБ занимался Федоров М.Б. [73]. Целью исследований являлась разработка хирургических нитей с

оболочкой из полигидроксибутирата с улучшенными свойствами. Экспериментальные исследования показали, что нанесение оболочки из ПГБ на хирургические нити обеспечивают ряд положительных свойств, например, увеличивает абсолютную прочность нитей, снижает относительную прочность, увеличивает относительное удлинение. При нанесении полимерной оболочки степень надежности большинства хирургических узлов увеличивается, а удерживающая способность хирургических узлов уменьшается, тем самым позволяя использовать на них менее сложные узлы, сократить расход нити и снизить риск инфицирования хирургического шва. Иорданский А.Л. и др. [37] занимались изучением новой терапевтической системы на основе бактериального поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и хитозана с инкапсулированным в ней антибиотиком широкого действия рифампицином (3-[[[(4-метил-1-пиперазинил)ими-но]метил]рифамицин).

Одними из основополагающих в области получения полигидроксиалканоатов, в частности, полигидроксибутирата являются отечественные ученые Волова Т.Г., Жила Н.О. Киселев Е. Г., Демиденко А. В., Барановский С. В. и др. [13, 33, 34, 40, 157, 168], внесшие огромный вклад в развитии данного направления. Однако, ввиду существующих проблем, в настоящее время данное направление является изученным не полностью.

3) Биополимеры, химически синтезированные из биопроизводных мономеров. При традиционном химическом синтезе полимеров также имеется огромный потенциал производства биополиэфиров. Среди них такой биополиэфир, как полимолочная кислота или полилактид (ПЛА) может быть коммерциализирован в более широком масштабе для производства возобновляемых упаковочных материалов [118].

Полилактид – это алифатический полиэфир, в основном изготавливаемый из крахмалистых и сахаристых культур, однако существуют способы получения данного полимера на основе нефтехимических продуктов. ПЛА получают в результате ферментации

побочных продуктов сельского хозяйства и из таких богатых крахмалом культур, как кукуруза, пшеница и кукурузный крахмал, включающей преобразование источников углеводов в декстрозу с последующей ферментацией в молочную кислоту.

ПЛА, полученный из молочной кислоты, представляет собой термопластичный, биоразлагаемый алифатический полиэфир, обладающий широким потенциалом для применения в упаковке [86]. Мономеры молочной кислоты либо подвергаются прямой поликонденсации, либо подвергаются полимеризации лактида с раскрытием кольца, что приводит к образованию гранул ПЛА [128].

Благодаря высоким механическим свойствам по сравнению с полимерами на основе нефти, такими как полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиэтилентерефталат. ПЛА может стать заменой полимерам на основе нефти в контексте разработки упаковок [15, 72]. Однако, несмотря на вышеупомянутые положительные характеристики ПЛА, высокая хрупкость биополимера представляет одно из основных ограничений.

Исследованиям получения древесно-наполненных композиционных материалов на основе полилактида посвящена работа Сабировой Г.А. [65]. Композиционные материалы состояли из полилактида, используемого в качестве связующей матрицы, и термомодифицированной древесной муки. После проведения исследований автором было установлено, что композитные материалы на основе ПЛА и древесной муки можно использовать в аддитивных технологиях, а также при разработке контейнеров для пищевых производств.

Поиском технологий улучшенной совместимости ПЛА с натуральным каучуком (НК) занимались Краев А.Д. и др. [44]. В результате исследований подобраны рациональные режимные параметры смешения и последовательность ввода компонентов для повышения прочности полученного композитного материала.

Анализ существующих биополимеров на основе растительного сырья

показал, что на сегодняшний день актуально и перспективно получение биополимеров на основе бактериальных микроорганизмов, в частности ПГБ и ксантана, в связи с чем требуется более глубокое изучение данного направления.

1.3 Анализ исследований процессов переработки растительного сырья в процессах получения биополимеров

На сегодняшний день большой интерес привлекает древесное сырье при рассмотрении в качестве наполнителя для полимерных систем [155]. По ряду преимуществ, таких как возобновляемость, доступность, биоразлагаемость, низкая стоимость, а также благодаря меньшей изнашиваемости технологического оборудования, древесное сырье становится более привлекательным по сравнению с традиционными неорганическими наполнителями, например, стекловолокном и керамикой. Большое количество авторов, проводивших исследования, показали, что листовенная древесина усаживается и набухает больше, чем хвойная древесина при контакте с водой [48, 66, 77]. Для эффективности древесного сырья в качестве наполнителя в композитных материалах, необработанная древесная матрица должна быть очищена до частиц соответствующей морфологии и химической функциональности [51].

Древесные наполнители можно разделить на древесные волокна, полученные в процессе термической, химической и термохимической обработки, и древесные частицы или муку, полученные в процессе механического измельчения. Различные типы и морфология древесных наполнителей обладают разным армирующим эффектом. Поэтому углубленное понимание структурных и химических свойств древесного сырья важны для оптимизации механических свойств древесных биопластических композитов [130].

В работе Просвирникова Д.Б. [64] рассматривался метод переработки

лигноцеллюлозного сырья, прошедшего активирование паровзрывной обработкой. Установлено, что рациональными режимами паровзрывной обработки для делигнификации активированного древесного материала в виде опилок и стружек с целью получения целлюлозы являются: температура паровзрывной обработки от 190 до 210 °С, время выдержки при заданной температуре 2 – 5 мин, давление от 1,3 до 1,9 МПа. Рациональными режимами гидролиза целлюлозы с целью получения микрокристаллической целлюлозы являются: температура пара от 200 до 220 °С, давление от 1,6 до 2,4 МПа, время выдержки при заданной температуре от 3 до 5 мин.

В последние годы было исследовано несколько методов с точки зрения решения проблем адгезии древесно-пластиковых композитов и один из таких методов – плазменная обработка. В работе [169] Wolkenhauer A. и его соавторы изучали адгезионные свойства клеев и красок на древесно-пластиковых композитах (ДПК) после плазменной обработки при атмосферном давлении и окружающем воздухе. Авторами было проведено определение поверхностной энергии путем измерения краевого угла и атомно-силовой микроскопии для выявления изменений топографии поверхности. В результате исследований обнаружено увеличение полярной составляющей поверхностной энергии и увеличение шероховатости поверхности после плазменной обработки, что свидетельствует об увеличении прочности связи. Для подтверждения этих результатов авторы провели испытания на прочность сцепления. Испытаниями на прочность сцепления при растяжении была обнаружена повышенная адгезия красок к обработанным плазмой поверхностям. Кроме того, в ходе испытаний на прочность сцепления при сдвиге было установлено увеличение прочности соединения обработанных плазмой ДПК, склеенных поливинилацетатным и полиуретановым клеями.

Gramlich W.M. и др. [108] и Oporto G.S. и др. [135] показали, что обработка хромовой кислотой, обработка пламенем, обработка водой и шлифование могут заметно улучшить адгезионные свойства ДПК. Другим

методом является фторокисление ДПК, которое увеличивает поверхностную энергию и тем самым может улучшить адгезию. При переработке полимеров уже несколько десятилетий используются методы плазменной обработки для улучшения адгезии за счет образования полярных групп на гидрофобных полимерных поверхностях [154, 170]. Поскольку поверхностные свойства ДПК, в основном, связаны с полимером, плазменная обработка ДПК также должна быть полезной. Akhtarkhavari A. и др. [85] и Gupta B.S. и др. [110] исследовали обработку коронным разрядом и кислородной плазмой низкого давления, соответственно, в отношении их способности улучшать характеристики сцепления красок и клеев на ДПК и обнаружили повышенную адгезию после таких обработок. В нескольких публикациях показано, что плазменная обработка древесины или древесных материалов увеличивает свободную поверхностную энергию и улучшает смачивающие свойства воды [169, 170]. Таким образом, плазменная обработка положительно влияет на компоненты древесно-пластиковых композитов.

На сегодняшний день актуальным становится изучение использования гидролизного лигнина в целях наполнения композитных материалов, поскольку одной из основных проблем гидролизной промышленности является образование большого количества отходов гидролиза лигнина. Известно, что одна тонна древесины хвойных пород дает 160 – 175 кг этанола и 350 – 400 кг побочного продукта в виде лигнина.

В конце 1980-х годов в Советском Союзе годовое производство отходов гидролизного лигнина на гидролизных заводах составляло 1,5 млн. тонн [140]. В результате этого Россия унаследовала около 95 млн. тонн лигнина кислотного гидролиза, что вызывает озабоченность по поводу состояния окружающей среды. Поскольку сельскохозяйственные растения, такие как кукуруза, сахарная свекла, сорго, маниока и сахарный тростник необходимы для производства продуктов питания, грамотным является использование древесины вместо сельскохозяйственных растений. Но анатомическое строение и химический состав лигноцеллюлозных материалов

приводят к нерешенным вопросам по такому применению [114, 123].

Использование гидролизного лигнина было предметом многочисленных исследований [45, 52, 60, 79], однако большинство предложенных методов утилизации не вышло за рамки лабораторных и опытно-промышленных испытаний, поэтому данная тема актуальна для исследований. Неоднородность, нерегулярная структура и нерастворимость в традиционных растворителях являются основными факторами, препятствующими разработке экономически выгодных и экологически безопасных технологий переработки и использования технических лигнинов. Лигнин можно получить обработкой водным раствором щелочи при высокой температуре (180 °С) и давлении. В этом процессе активации расход гидроксида натрия до лигнина достигает 100 % (при длительности процесса активации 4 ч), а выход активированного гидролизного лигнина древесины хвойных пород составляет 71,1 %.

В работе [101] гидролиз проводился на хвойных породах древесины в растворе $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ при температуре 80 °С и продолжительности процесса 150 мин с целью получения лигнина и дальнейшего изучения его строения. Экспериментальные исследования показали, что гидролизный лигнин при пероксидно-кислотной обработке освобождается от большинства примесей (минералы и остаточные полисахариды) и окисляется, что сопровождается значительным увеличением содержания карбоксильных групп до уровня, обеспечивающего его высокую растворимость в разбавленной щелочи (50 мг/мл). Авторы изучали строение окисленного гидролизного лигнина в растворе и твердом состоянии и в масс-спектрометрии. В результате было установлено, что окисление лигнина промышленного кислотного гидролиза в растворе $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ приводит к раскрытию ароматических колец и вероятному образованию производных муконовой кислоты. Окисление мало влияет на алкиларилэфирные связи между фенилпропановыми субъединицами лигнина. Относительно небольшая молекулярная масса, а также наличие реакционноспособных функциональных групп, таких как

карбокисильная, сложнэфирная и фенольная, позволяют предположить, что окисленный гидролизный лигнин может обладать ионообменными, сорбционными и поверхностно-активными свойствами, а также может использоваться в качестве компонента синтетических смол.

Не смотря на то, что современное состояние переработки растительного сырья изучено обширно, качественная переработка в биополимеры остается достаточно актуальной. В этой связи, среди существующих способов обработки древесного сырья перспективным является гидролиз, позволяющий получить побочные продукты в виде гидролизата и лигнина для дальнейшего комплексного применения в лесной и сельскохозяйственной промышленности.

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛБ) по-прежнему вызывает интерес во всем мире как устойчивая альтернатива источникам углеродных ресурсов для производства биотоплива второго поколения и других химических веществ на биологической основе без ущерба для глобальной продовольственной безопасности. Для реализации этого потенциала требуется экономичное преобразование неподатливой лигноцеллюлозы в полезные промежуточные продукты, такие как сахара. Основным методом преобразования биомассы в полезные продукты является процесс гидролиза.

Сырьем гидролизной промышленности служат, главным образом, отходы лесопиления и деревообработки, низкокачественная древесина [45], однако достаточно большое количество исследований посвящено исследованию гидролиза отходов сельского хозяйства, таких как солома зерновых культур, свекловичный жом, стержни початков кукурузы.

За последние десятилетия исследования многих авторов были посвящены процессам гидролиза древесного сырья. Гидролиз лигноцеллюлозных материалов, таких как пожнивные остатки, древесина лиственных и хвойных пород, отходы целлюлозы и твердые бытовые отходы, имеет достаточно высокое развитие [88, 89, 91, 110, 126, 141, 156].

Благодаря достижениям инженерной энзимологии в пищевой

индустрии, а также ряде смежных отраслей в настоящее время широко применяют ферментативные методы гидролиза крахмала и целлюлозы [17, 30, 47]. Успешное внедрение в производственные циклы, безопасность для окружающей среды наглядно доказывают актуальность разработки аналогичного процесса для гетерополисахаридов непищевых источников растительной биомассы. Известно, что гидролитическое расщепление гемицеллюлозы осуществляет сложный комплекс целлюлаз и гемицеллюлаз бактериального происхождения (*Clostridium sp.*, *Cellulomonas sp.*, *Thermomonospora sp.*, *Bacillus sp.*, *Bacteroides sp.*, *Ruminococcus sp.*, *Erwinia sp.*, *Acetovibrio sp.*, *Microbispora sp.*, *Streptomyces sp.*) и грибного (*Trichoderma sp.*, *Penicillium sp.*, *Fusarium sp.*, *Phanerochaete sp.*, *Humicola sp.* и *Schizophyllum sp.*) [30, 47, 94]. Дезинтеграцию макромолекул гемицеллюлозы, облегчающую доступ этих гидролаз к α и β -гликозидным связям между остатками сахаров, осуществляют различными методами. Для предварительной обработки растительного сырья используют механическое измельчение, автогидролиз высокотемпературным паром (220 – 270 °С), паровзрывную обработку, ультразвуковое, микроволновое и гамма-облучение, оксидативную делигнификацию (едкими щелочами, аммиаком, хлоридами, диоксидом серы, амидами, разбавленными и концентрированными кислотами) и т.д. Кроме того, широко обсуждают преимущества ферментативной дегградации лигнина, способной значительно увеличить эффективность высвобождения индивидуальных сахаров в ходе гидролиза непищевых источников растительной биомассы [123].

Большое количество исследователей различных стран направляют усилия на разработку различных способов ферментативного гидролиза. Ферментацию гидролизатов еловых и березовых лесов с использованием *Saccharomyces cerevisiae* проводили без предварительной дезинтоксикации и другой обработки. Перед ферментацией гидролизата из древесины *P. juliflora* с использованием *Saccharomyces cerevisiae* гидролизат нейтрализовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В дальнейшем авторы определили, что полученный выход этанола

составил 0,4 (г/г), что относительно выше, чем у других методов [111].

Однако кислотный гидролиз имеет много преимуществ по сравнению с ферментативным гидролизом [88]. Известно, что реакция гидролиза разбавленной кислоты протекает быстрее, чем ферментативная реакция [91, 98]. Аналогично, гидролиз разбавленной кислотой предпочтительнее, поскольку концентрированная кислота может вызвать коррозию оборудования. Исходя из этого, конструкция оборудования для использования концентрированной кислоты должна быть изготовлена из материала с углеродным покрытием или из керамического покрытия, что достаточно дорого. Гидролиз разбавленной серной кислотой в мягких условиях можно использовать как надежный, простой в эксплуатации и недорогой метод. На разбавленный кислотный гидролиз лигноцеллюлозных материалов влияет сырье, концентрация катализатора и температура. Эффект разложения сахара не только снижает выход сбраживаемых сахаров из биомассы, но также приводит к образованию продуктов разложения, таких как гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота и муравьиная кислота, в качестве ингибиторов ферментации с использованием дрожжей [100, 121].

Кислоты в качестве гидролизующего агента для использования в процессах гидролиза растительного сырья применяются довольно давно. Во многих исследованиях в качестве гидролизующего агента применялась серная кислота. В работе Валеевой Р.Т. и др. [7] произведены исследования по высокотемпературному гидролизу соломы серной кислотой. При варьировании температуры и концентрации серной кислоты было определено, что при концентрации серной кислоты 1 % и изменении температуры в пределах 150 – 190 °С, максимум концентрации редуцирующих веществ достигается, соответственно, через 40 – 50 мин после начала процесса гидролиза, а при концентрации серной кислоты 3 % через 10 – 20 мин соответственно. Кроме того, авторы изучили образование побочных продуктов в зависимости от давления и пришли к выводу, что наибольший рост давления приводит к ухудшению биологической

доброкачественности гидролизата. Также с увеличением температуры и увеличением концентрации кислоты возрастал показатель рН, что говорит о расходе кислоты в процессе гидролиза. В результате авторы сделали вывод, что предпочтительным является режим гидролиза соломы серной кислотой при 180 °С и концентрации кислоты не менее 2 %.

В Советском Союзе для промышленности и в исследовательской деятельности широко применялся гидролиз непищевого сырья растительной биомассы на основе разбавленных кислот [41, 79, 80]. Главным преимуществом применения данного метода являются минимальные временные затраты процесса, а недостатками – экстремально высокий температурный режим обработки и невысокая эффективность деградации макромолекул гемицеллюлозы и целлюлозы слабыми растворами.

Между тем, точные кинетические модели гидролиза разбавленной кислоты лигноцеллюлозного материала важны для разработки и оптимизации процессов. В настоящее время исследователи изучили кинетику гидролиза лигноцеллюлозных материалов разбавленной кислотой с использованием псевдогомогенной модели [90, 137, 167]. Гидролиз лигноцеллюлозного материала разбавленной кислотой является гетерогенной реакцией твердой и жидкой фаз [119]. Однако реакционная система может быть приближена к псевдогомогенной модели.

На сегодняшний день многими учёными уже был исследован гидролиз биомассы. Qi W. и др. [150] обнаружили, что когда серная кислота используется для гидролиза биомассы, помимо температуры реакции, концентрации кислоты, времени реакции и гидромодуля, скорость диффузии кислоты в частицу биомассы также является важным фактором, влияющим на гидролиз. В качестве исследуемого материала ими были взяты опилки сосновой древесины и установлена модель распределения серной кислоты путем исследования диффузионных характеристик в гетерогенной фазе, состоящей из опилок и раствора кислоты. Сравнение расчетных результатов по модели с экспериментальными показало, что установленная модель

позволяет удовлетворительно прогнозировать процесс диффузии серной кислоты в частицу опилок в процессе протекания реакции. На основе модели распределения учёные исследовали влияние микроструктуры частиц на концентрационное распределение серной кислоты.

Исследованию процессов ферментативного и кислотного гидролиза лигноцеллюлозного сырья и микробиологической конверсии продуктов в анаэробных условиях посвящена работа Аблаева А.Р. [1]. С целью получения редуцирующих веществ проводился процесс предварительной обработки березового опила при температуре 250 °С, гидромодуле 1:3,5 концентрацией сернистой кислоты 1,77 % масс и продолжительности 5 мин, выход которого составил 23,5% от абсолютно сухого вещества березового опила. Далее полученный осадок подвергали ферментативному гидролизу. Также был исследован процесс гидролиза свекловичного жома. В результате экспериментальных исследований было определено, что наибольший выход моносахаридов наблюдался при температуре 190 °С при 10 минутах, что значительно выше по сравнению с ферментативным гидролизом. После проведения микробиологической конверсии на средах, содержащих растительные гидролизаты при выращивании штаммов *C. butyricum* и *C. tyrobutyricum* автором был сделан следующий вывод: скорость роста бактерий и уровень накопления биомассы при выращивании на средах, содержащих 50 об. % кислотных гидролизатов, оказался существенно ниже, чем на среде MSS и на ферментативных гидролизатах, вследствие присутствия в кислотном гидролизате побочных продуктов. Также было определено, что штамм-продуцент *C. Butyricum* ВКПМ В-9619 наиболее перспективно использовать для получения масляной кислоты на гидролизатах свекловичного жома и березового опила.

Сравнительный анализ основных параметров традиционного кислотного и ферментативного гидролиза вторичных непищевых источников растительной биомассы выполнен в работе [5].

Значительное количество отечественных исследований посвящены

гидролизу сельскохозяйственного сырья: пшеничной соломы, кукурузных кочерыжек, свекловичного жома и т.п.. Предобработке и ферментативному гидролизу свекловичного жома и пшеничной соломы посвящена работа Хариной М.В. [76], где описан полный процесс гидролиза. Проведенные исследования позволили сделать автору вывод, что предобработка свекловичного жома при концентрации сернистой кислоты 1 %, температуре 190 °С, в течение 10 мин и предобработке пшеничной соломы при температуре 200 °С, концентрации кислоты 1,18 масс. в течение 15 мин позволили увеличить выход глюкозы при ферментативном гидролизе в 4,6 и 2,4 раза соответственно. Так же автором был изучен моносахаридный состав гидролизатов.

В работе Кошелевой Д.А. и др. [43] были проведены исследования влияния предварительной термохимической обработки на результаты кислотного и ферментативного гидролиза березовой древесины. Авторами было определено, что термическая обработка проявляет разные степени влияния на образцы. В образцах, где отсутствовал кислотный катализатор, был слабо выражен эффект термической обработки, однако с повышением продолжительности обработки выход РВ повышался на 20 – 30%. Наилучший эффект выхода РВ в раствор был достигнут в образце при температуре предварительной обработки 150 °С и при 30-ти минутной термической обработке. ИК-спектрометрический анализ материала до и после предварительной обработки показал, что термическая обработка древесины приводит к значительному снижению в ней доли ксилана, снижается интенсивность полос, свойственных целлюлозе, в области 1455-1453 и при 1421 см⁻¹, также были замечены изменения в структуре лигнина, тем самым приводя ее к реакционной способности по отношению к целлюлазным ферментам.

Исходя из анализа проведенного литературного обзора в области методов переработки растительного сырья в биополимеры и получения

продуктов на их основе можно сделать вывод, что требуется дальнейшее изучение теоретических аспектов и проведение экспериментальных исследований в области получения биополимеров, которые культивируются микроорганизмами, и использования в качестве питательной среды для их культивирования гидролизатов древесного сырья, а также углубление знаний в области получения биокompозитов на основе ПГБ и целлолигнина, полученного в результате гидролиза древесного сырья.

ГЛАВА II. РАСЧЕТНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

2.1 Физико-химическая картина процесса гидролиза древесного сырья

Процесс гидролиза древесного сырья обладает гетерофазным характером, поскольку данный процесс протекает в двух основных фазах: в жидкой, представляющей собой раствор из сернистой кислоты и дистиллированной воды, и в твердой фазе, представленной древесным сырьем – опилками.

Физико-химический процесс гидролиза древесины можно представить как ряд последовательных стадий, состоящий из следующих этапов: 1) пропитка опилок слабоконцентрированным раствором сернистой кислоты; 2) стадия химических реакций между раствором сернистой кислоты и компонентами древесного сырья, включающая деструкцию полисахаридов и массоперенос продуктов в основной раствор с образованием остаточного продукта – целлолигнина; 3) деструкция моносахаридов с образованием побочных продуктов.

Начальный этап: процесс пропитки древесных опилок протекает под действием капиллярных сил. В ходе капиллярной пропитки раствор проникает вдоль волокон, при этом часть воздуха из капилляров древесины вытесняется силами капиллярного всасывания и внешним гидростатическим давлением (рис. 2.1 а), а часть оказывается защемленной в капилляре и удаляется из материала путем диффузии в проникающий раствор сернистой кислоты (рис. 2.1 б).

В процессе пропитки постепенно начинаются химические реакции раствора сернистой кислоты с компонентами древесных опилок. От эффективности пропитки сернистой кислотой зависит скорость химической реакции: чем выше скорость пропитки, тем выше скорость реакции.

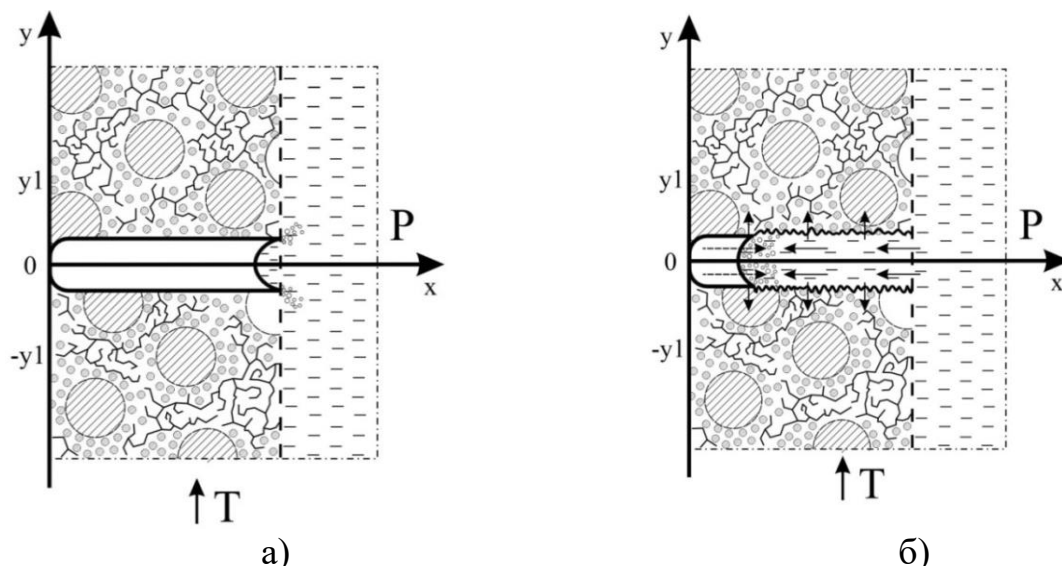


Рисунок 2.1 – Этапы гидролиза древесины сосны: а) стадия нагрева жидкого раствора; б) пропитка древесины раствором сернистой кислоты

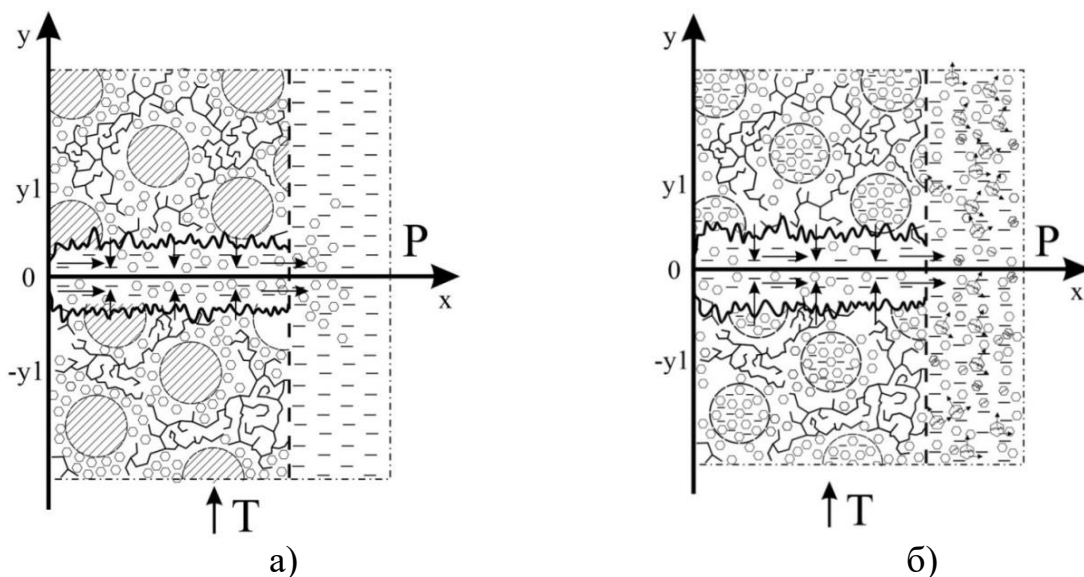


Рисунок 2.2 – Этапы гидролиза древесины сосны: а) начальная стадия химических реакций: гидролиз гемицеллюлоз и диффузия моносахаридов в раствор сернистой кислоты; б) основная стадия химических реакций – гидролиз молекул целлюлозы и вторичный гидролиз продиффундированных моносахаридов в побочные продукты (фурфурол и т.д.)

Протекающие химические реакции можно разделить на два периода. В момент подъема температуры происходит предварительная стадия химических реакций. На данном этапе происходит активация и разрыв связей компонентов древесного сырья. Начинается разложение легкогидролизуемых

компонентов древесины – гемицеллюлозы, поскольку в отличие от целлюлозы она имеет более аморфную и разветвленную структуру (рис. 2.2, а). Молекулы гемицеллюлоз, расщепленные до моносахаридов, перемещаются за счет диффузионных сил в реакционную жидкость, высвобождая пространство для дальнейшего проникновения сернистой кислоты. В освобожденные от гемицеллюлоз полости начинает проникать реакционная жидкость, тем самым подвергая расщеплению молекулы целлюлозы (рис 2.2, б). На данном этапе образуется основное количество моносахаридов. Поскольку процесс гидролиза довольно длительный, образовавшиеся на начальном этапе моносахариды подвергаются многоступенчатым превращениям. Так, ранее продиффундированные в раствор моносахариды начинают расщепляться с образованием побочных продуктов, таких как фурфурол, уксусная кислота, муравьиная кислота и др.

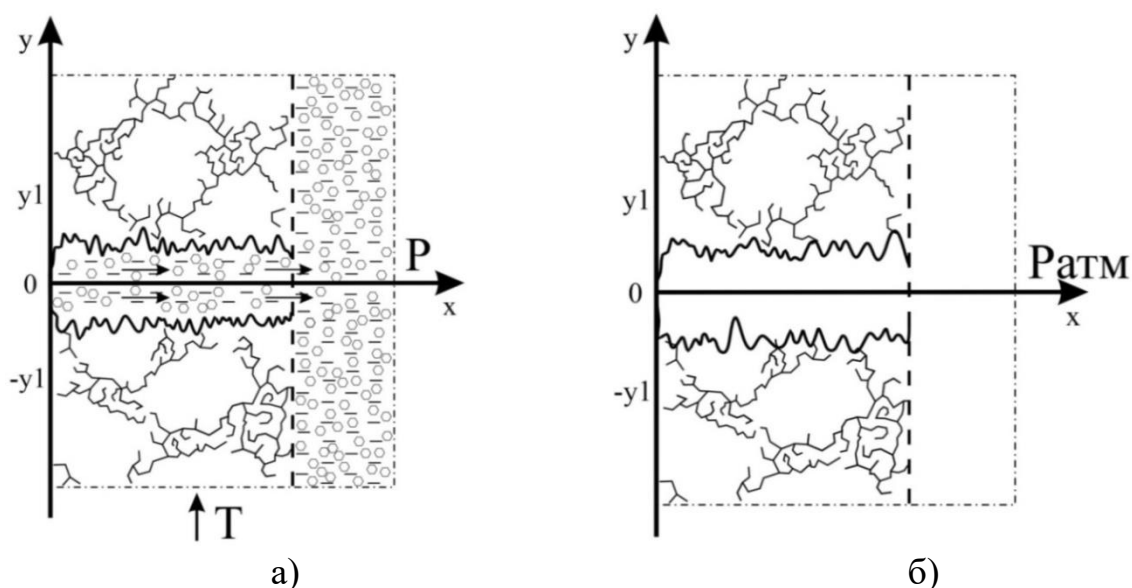


Рисунок 2.3 – Этапы гидролиза древесины сосны: а) разделение жидких и твердых продуктов гидролиза; б) сушка твердого гидролизного остатка – целлолигнина

Завершающими этапами процесса гидролиза древесины сернистой кислотой являются разделение жидкого и твердого продуктов гидролиза (рис. 2.3, а) и подсушка целлолигнина за счет аккумулированной энергии (рис. 2.3, б).

Далее полученные продукты гидролиза используются по назначению: жидкие – в качестве питательной среды для культивирования штаммов бактерий *Xanthomonas campestris* и *Cupriavidus necator* в биополимеры, а твердые – в качестве наполнителя и альтернативного топлива для энергообеспечения процесса.

2.2 Математическое описание процесса гидролиза древесного сырья в сернистой кислоте

2.2.1. Математическое описание процесса пропитки древесных частиц сернистой кислотой

Пропитку древесного материала, с которой начинается процесс гидролиза, можно рассматривать как движение смачивающего раствора в капиллярах с заземленным газом. Основное воздействие в этот момент оказывают процессы растворения и диффузии, находящихся в капиллярах паров и газов в пропитывающий раствор. Тогда скорость движения раствора в капилляре при его полном погружении в раствор описывается следующим уравнением [10]:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{\alpha^* \cdot k \cdot R \cdot T_m \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}, \quad (2.1)$$

где α^* – это величина, которая определяется следующим образом:

$$\alpha^* = \frac{2\sigma_{\text{ж}} \cdot \cos \theta}{r_{\text{кап}} \cdot P + 2\sigma_{\text{ж}} \cdot \cos \theta}. \quad (2.2)$$

Величина смачивания пористой структуры древесного сырья определяется зависимостью [57]:

$$\cos \theta = 1 - \varphi_r \sqrt{\frac{1}{3(1 - C_{\text{пов}}) \left(\frac{1}{h^2} \sqrt{\frac{2\sigma_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} g}} - \frac{1}{2} \right)}}}. \quad (2.3)$$

Для ориентировочного определения коэффициента диффузии вещества

в свободном растворе D_0 можно воспользоваться уравнением Эйнштейна [35]:

$$D_0 = 0,649 \cdot \frac{R \cdot T}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \mu \cdot r_0}. \quad (2.4)$$

Соотношение между коэффициентом диффузии молекул вещества в свободном растворе D_0 и коэффициентом диффузии этого же вещества вдоль волокон свежесрубленной древесины хвойных пород характеризуется следующим выражением [35]: $D = 0,649 \cdot D_0$.

На основании экспериментальных исследований для поверхностной пористости древесины установлена зависимость [54]:

$$C_{\text{пов}} = 146(1 - 0,649\rho_{\text{с.м}}) - \frac{100}{\rho_{\text{д.в}}}. \quad (2.5)$$

Поверхностное натяжение раствора можно выразить следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{ж}} = \frac{r}{2\pi} \cdot \left(\frac{\mu \cdot \rho^2}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.6)$$

Тогда плотность потока пропитывающей жидкости можно определить из следующего уравнения:

$$j_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}} \cdot \frac{dh}{d\tau}. \quad (2.7)$$

Плотность потока пропитывающей жидкости является важной составляющей, поскольку в зависимости от данного показателя будет определяться диффузия моносахаридов в реакционную жидкость.

2.2.2. Математическое описание процесса гидролиза древесного сырья

На процесс гидролиза влияют такие факторы, как кинетические, диффузионные и гидродинамические составляющие, которые в свою очередь зависят от кинетической и гранулометрической неоднородности опилок. Поэтому при описании математической модели непрерывного гидролиза

древесного сырья температура реакции и объем гидролизуемого сырья во времени не изменяются и принимаются постоянными.

Так как в реакции присутствует вода в большом количестве. Изменением концентрации ее во время процесса можно пренебречь и гидролиз древесного сырья рассматривать как реакцию первого порядка.

Отсюда реакция первого порядка будет иметь следующий вид:

- дифференциальное уравнение для определения изменения содержания гемицеллюлоз:

$$\frac{dC_{г.ц.}}{d\tau} = -k_{г.ц.} \times C_{г.ц.} \quad (2.8)$$

Древесина сосны содержит около 20,5 мас.% гемицеллюлоз, древесина ели – до 20,6 мас.%, в древесине лиственницы содержание гемицеллюлоз достигает до 5,3 мас.%, в древесине березы – до 30 мас.%;

- изменение содержания целлюлозы в древесине в процессе гидролиза древесного сырья:

$$\frac{dC_{цел}}{d\tau} = -k_{цел} \times C_{цел} \quad (2.9)$$

Так в древесине сосны содержание целлюлозы составляет 41,3 – 50,0 мас.%, в древесине ели – до 46,10 мас.%, в древесине лиственницы – до 35,7 мас.%, в древесине березы – до 35,38 мас.%;

- изменение массы полисахаридов в реакционном растворе:

$$\frac{dm_{м.с.}}{d\tau} = -k_{м.с.} \times m_{м.с.} \quad (2.10)$$

Содержание моносахаридов в древесном сырье меняется в зависимости от режимных параметров процесса гидролиза.

Изменение содержания гемицеллюлоз описывается первым выражением, вторым – изменение содержания целлюлозы, третьим – моносахаридов, которые реагируют в растворе с образованием побочных продуктов. Отсюда общее выражение для определения изменения массы моносахаридов в растворе:

$$\sum \frac{\partial m_{м.с.}}{\partial \tau} = m_{д.с.} \frac{\partial C_{г.ц.}}{\partial \tau} + m_{д.с} \frac{\partial C_{ц.}}{\partial \tau} - \frac{\partial m_{м.с.}}{\partial \tau} \quad (2.11)$$

Таким образом, представленное математическое описание гидролиза

древесины при подтвержденной адекватности реальному процессу может быть использовано для математического моделирования и определения рациональных режимных параметров процесса.

2.3 Математическое моделирование и экспериментальное исследование процесса гидролиза древесины сернистой кислотой

2.3.1 Описание экспериментальной установки для исследования кинетики гидролиза древесного сырья

Исследования, производимые по процессу гидролиза древесного сырья, показали, что наиболее хорошими свойствами при гидролизе обладает древесина сосны [36, 116, 117]. Поэтому для гидролиза в качестве сырья использовались древесные опилки сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris L.*) с фракцией до 2 мм и полученная лабораторным путём 4 %-ная сернистая кислота.

Для снижения токсичности гидролизата применительно к биополимерам была предложена обработка древесного сырья сернистой кислотой, поскольку применение сернистой кислоты позволяет упростить процесс последующей очистки гидролизатов. Помимо этого применение сернистой кислоты в качестве гидролизующего агента объясняется простотой хранения и использования, дешевизной, а низкая коррозионная активность позволяет повысить износостойкость применяемого оборудования.

Исследование кинетики гидролиза в кислотной среде осуществлялось на установке капсульного типа. Предварительно подготовленное сырье в виде сосновых опилок загружалось в капсулы объемом 30 мл, изготовленные из нержавеющей стали, которые впоследствии помещались в греющую электрорубашку.

Процесс гидролиза древесного сырья производился в диапазоне температур 160 – 180 °С (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Гидролизер капсульного типа с нагревательной электрорубашкой

Измерение давления в гидролизере осуществлялось манометром ДМ90 (0 – 2,5 МПа), а измерение и регулирование температуры – терморегулятором ТРМ 210. Объект исследования – измельченная древесина сосны взвешивалась на аналитических весах, навески сырья помещались в просушенные капсулы. После под тягой в капсулы доливалось расчетное количество воды и раствора сернистой кислоты. Общая масса загрузки каждой капсулы составляла 34,3 г.

Предварительно было установлено, что опорный цилиндр должен быть нагрет на 10 °С выше, чем рабочая температура гидролиза. После завершения предварительного нагрева установка терморегулятора перенастраивалась на рабочую температуру гидролиза и гидролизер опускался в опорный нагревательный цилиндр. Процесс гидролиза продолжался в течение заданного промежутка времени, после чего первая капсула извлекалась из опорного цилиндра с помощью специального захвата и немедленно погружалась в емкость с холодной водой. Последующие капсулы извлекались через заданные промежутки времени – так определялась кинетика процесса. Содержимое капсулы разделяли вручную, процеживая через тканевый фильтр, тем самым отделяя твердый остаток от жидкого. В

полученной жидкой фракции, содержащей углеводы, определяли содержание редуцирующих веществ и моносахаридный состав.

Гидролизующий агент – сернистая кислота производилась на лабораторной установке по получению сернистой кислоты (рис. 2.5) из чистой серы.



а)



б)

Рисунок 2.5 – Лабораторная установка для получения сернистой кислоты:

а) внешний вид установки; б) сера в процессе горения

В начале процесса сера загружалась в установку, зажигалась и закрывалась плотной пробкой с установленным в неё датчиком регуляции кислорода, от которого зависел процесс горения серы и уровень выхода паров. В процессе горения серы образовывался сернистый газ, который охлаждался за счет протекания через холодильную камеру. После чего охлажденный газ поступал в колонку, которая проходила по контуру колонки и, стекая, сорбировался в колбу с водой, а остаточный газ, который не сорбировался, выходил через верх (рис. 2.5). В представленной установке адсорбируется приблизительно 40 % газа, концентрация полученной кислоты составила 8 мас.%, для исследований сернистую кислоту разбавляли до 4 мас.%.

2.3.2. Определение содержания редуцирующих веществ

Определение содержания редуцирующих веществ осуществляли методом Макэна-Шоорля. Объемный метод Макэна-Шоорля для

определения содержания РВ является модификацией метода Бертрана. При объемном определении используется раствор Фелинга с точным содержанием меди. Количество меди, восстановленной сахарами при кипячении пробы, вычисляется по остатку неизрасходованной меди (II), определяемой йодометрически. Ход определения: в коническую колбу из термостойкого стекла вносят 1,0 мл гидролизата и добавляют 1,0 мл 2Н соляной кислоты. Колбу нагревают на водяной бане при 80 °С в течение 10 мин (с целью гидролиза сахаридов, содержащихся в гидролизате). Затем добавляют 8 мл дистиллированной воды, 10 мл раствора Фелинга I и 10 мл раствора Фелинга II. Полученную смесь кипятят на электроплитке в течение 2 мин и быстро охлаждают холодной водой до 25 °С, добавляют 2 г йодистого калия и 15 мл 20 % серной кислоты. Выделившийся йод при непрерывном перемешивании титруют 0,1Н раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания при добавлении 1 % раствора крахмала. При тех же условиях, но без добавления гидролизата проводится холостой опыт. По разности расходов раствора тиосульфата натрия в холостом и рабочем опытах (мл) с помощью эмпирической таблицы находят количество редуцирующих веществ в пробе гидролизата, взятой на анализ. Отделённый сухой остаток помещался на термогравиметрический анализатор влажности AND MS-70 для определения содержания сухих веществ в гидролизной смеси (рис. 2.6).



Рисунок 2.6 – Термогравиметрический анализатор влажности AND MS-70

Важным параметром при гидролизе является гидромодуль (отношение массы растительного сырья к массе или объёму водного раствора кислоты). В зависимости от величины гидромодуля значительно меняются выход сахара из сырья, его концентрация в гидролизате и расход кислоты. В этой связи предварительно экспериментальным путём был подобран гидромодуль 1:5,8.

2.3.3 Определение константы скорости химической реакции процесса гидролиза древесного сырья

В предложенном математическом описании процесса гидролиза используются константы скорости химической реакции применительно к гидролизу гемицеллюлоз, целлюлоз и моносахаридов. В этой связи были проведены исследования по определению соответствующих значений для последующего математического моделирования.

Начальными условиями для определения констант скорости химической реакции будут приниматься значения концентрации для древесины сосны.

Для определения константы скорости химической реакции легкогидролизуемых полисахаридов древесины сосны были выполнены экспериментальные исследования, при которых мелкоизмельченное древесное сырье фракцией до 2 мм подвергали процессу гидролиза сернистой кислотой с концентрацией 4 мас.%, согласно описанию в главе 2.3.1 при температурах 160, 170 и 180 °С и времени выдержки 40 и 30 мин, соответственно.

На графике, представленном на рисунке 2.7, показана кинетика изменения количества гемицеллюлоз в зависимости от времени гидролиза.

На графике видно, что с течением времени количество гемицеллюлоз в древесном сырье уменьшается. При этом на графике выделяется прямолинейный участок, характеризующий основной процесс гидролиза. До него наблюдается стадия пропитки, после него – снижение интенсивности

процесса вследствие истощения гемицеллюлоз.

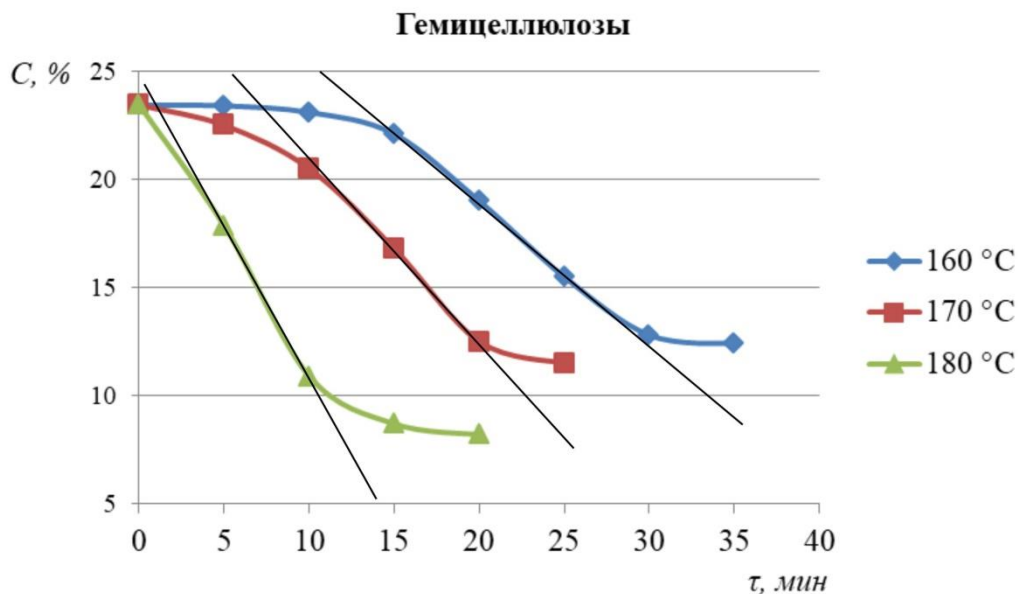


Рисунок 2.7 – Кинетика изменения количества гемицеллюлоз в зависимости от времени гидролиза

Константу скорости химической реакции процесса гидролиза гемицеллюлоз можно представить в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{C_{г.ц.кон}}{C_{г.ц.нач}} \right). \quad (2.12)$$

Для определения константы скорости гидролиза целлюлозы из древесного сырья была получена целлюлозная масса. Щелочная обработка соснового сырья проводилась в присутствии гидроксида натрия. Древесное сырье, предварительно высушенное при температуре 105 °C в вакуумно-сушильной камере, погружали в 2 мас.% раствор гидроксида натрия на 45 мин при умеренном магнитном перемешивании при температуре 80 °C. После этого целлюлозное волокно отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой до нейтрального состояния и сушили в печи при температуре 60°C в течение 4 часов. Затем обработанное сырье замачивали в ледяной уксусной кислоте, разбавленной дистиллированной водой до 1,7 % водного хлорита натрия и дистиллированной воды при 90 °C в течение 12 часов при непрерывном перемешивании для процесса отбеливания для дальнейшего удаления лигнина из обработанного волокна. Затем полученное

целлюлозное волокно фильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального состояния и сушили при 80 °С до постоянного веса.

После получения целлюлозного сырья проводили процесс гидролиза для определения константы скорости химической реакции. Для этого целлюлозное сырье, полученное по описанному методу, погружали в капсулы по способу, описанному в главе 2.3.1, и проводили процесс гидролиза при температурах 160, 170 и 180 °С, концентрации 4 мас.% с извлечением капсул через каждые 10 мин.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка для определения константы скорости химической реакции в интегральной форме можно представить в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{цел.нач}}}{C_{\text{цел.кон}}} \quad (2.13)$$

Данные по результатам изменения количества целлюлозы в зависимости от времени гидролиза показаны на рисунке 2.8.

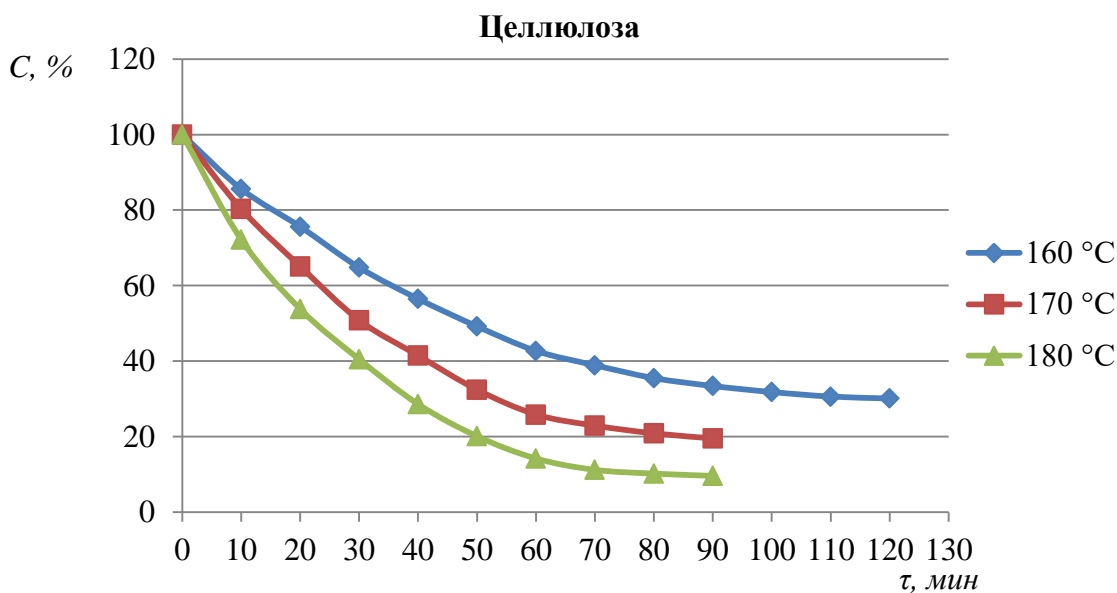


Рисунок 2.8 – Кинетика изменения количества целлюлозы в зависимости от времени гидролиза

Для определения скорости химической реакции моносахаридов, содержащихся в гидролизате, был проведен повторный гидролиз гидролизата сернистой кислотой. Для этого гидролизат, полученный по методике и

описанный в главе 2.3, подвергали процессу гидролиза при температурах 160, 170 и 180 °С по способу, описанному в предыдущей главе в течение 20 – 80 мин, 20 – 60 мин и 20 – 40 мин, соответственно. После определяли количество оставшихся моносахаридов. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.9.

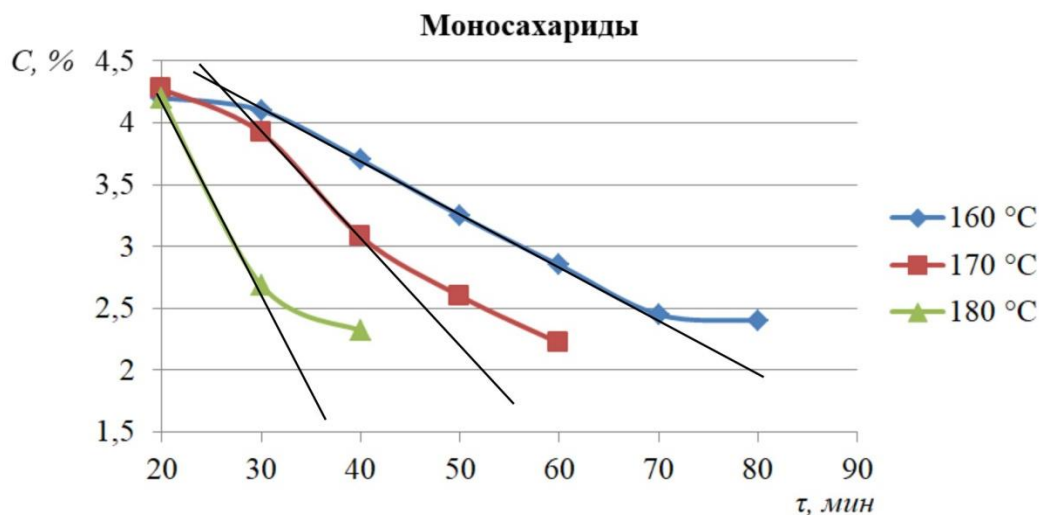


Рисунок 2.9 – Содержание моносахаридов в растворе в процессе их гидролиза

Константу скорости химической реакции процесса повторного гидролиза гидролизата можно представить в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{м.с.нач}}}{C_{\text{м.с.кон}}} \quad (2.14)$$

После определения константы скорости химической реакции для гемицеллюлозы, целлюлозы и моносахаридов при температурах 160, 170 и 180 °С и различном диапазоне времени для удобства были внесены в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Расчет константы скорости химической реакции

| Время обработки | Наименование компонента | | |
|-----------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| | Гемицеллюлозы | Целлюлозы | Моносахариды |
| | $k, \text{с}^{-1}$ | $k, \text{с}^{-1}$ | $k, \text{с}^{-1}$ |
| 160 °C | 0,0004 | 0,00023 | 0,00014 |
| 170 °C | 0,0007 | 0,00038 | 0,00016 |
| 180 °C | 0,0013 | 0,00053 | 0,00019 |

2.3.4 Проверка математической модели процесса гидролиза древесного сырья на адекватность

После определения константы скорости химической реакции для гемицеллюлоз, целлюлоз и моносахаридов было выполнено математическое моделирование, в результате которого были получены расчетные кривые, представленные на рисунке 2.10 и 2.11. На рисунке 2.10 представлены результаты моделирования процесса разложения легкогидролизруемых компонентов древесины (без учета уравнения 2.8); на рисунке 2.11 – гидролиз целлюлозы (т.е. без учета уравнения 2.9).

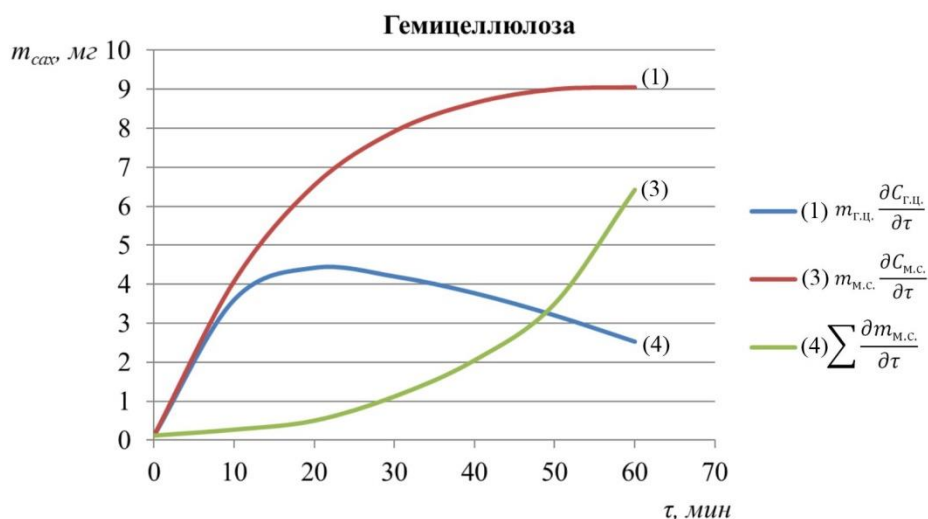


Рисунок 2.10 – Результаты математического моделирования гидролиза гемицеллюлозы

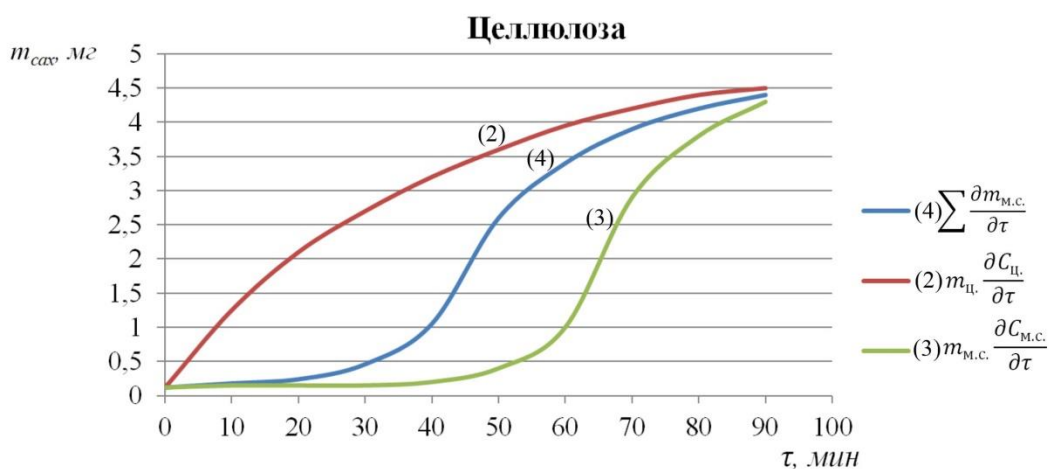


Рисунок 2.11 – Результаты математического моделирования гидролиза целлюлозы

Совместное решение уравнений (2.1) - (2.11) и результаты экспериментальных исследований представлены на рисунках 2.12-2.14. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования представлены для гидролиза сосновых опилок при температурах 160, 170 и 180 °С и концентрации сернистой кислоты 4 мас.%. Расхождение между значениями теоретических расчетов и экспериментальных данных составляет не более 11,5 %, что подтверждает адекватность математической модели.

Процесс гидролиза происходил следующим образом: капсулы последовательно через определенный промежуток времени (20, 40, 60, 80, 100, 120 мин для температуры 160 °С и 10, 20, 30, 40, 60, 90 мин для температур 170 °С и 180 °С) извлекались из гидролизующей установки с помощью специального захвата и охлаждались проточной водой. После гидролиза содержимое капсул разделяли фильтрацией на жидкий и сухой остаток для дальнейшего определения содержания редуцирующих веществ.

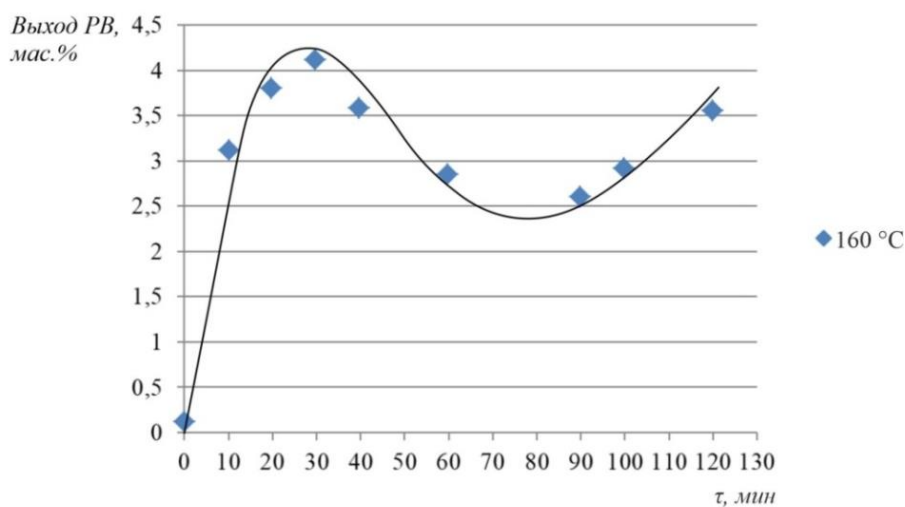


Рисунок 2.12 – Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза при температурах 160 °С и концентрации сернистой кислоты 4 мас.%

Исследование кинетики гидролиза сосновых опилок при температуре 160 °С и диапазоне времени 20 – 120 мин (каждые 20 минут происходило извлечение капсул) показало, что наибольший выход редуцирующих веществ в гидролизном растворе наблюдался на 30-ой минуте, далее шёл спад

концентрации редуцирующих веществ, но на 80-ой минуте выход РВ начинал снова возрастать (рис. 2.12), что свидетельствует о том, что на промежутке времени от 30 до 80 мин происходило расщепление ранее образовавшихся моносахаридов, а после 80 мин начинался интенсивный выход трудногидролизуемых компонентов древесины.

С увеличением температуры до 170 °С характер кривой не изменился (рис. 2.13). Видно, что наибольший выход РВ достигался на 20-ой минуте, затем график идет на спад, также как и при гидролизе при 160 °С. На 60-ой минуте, также как и в прошлом эксперименте, наблюдался второй этап выхода моносахаридов.

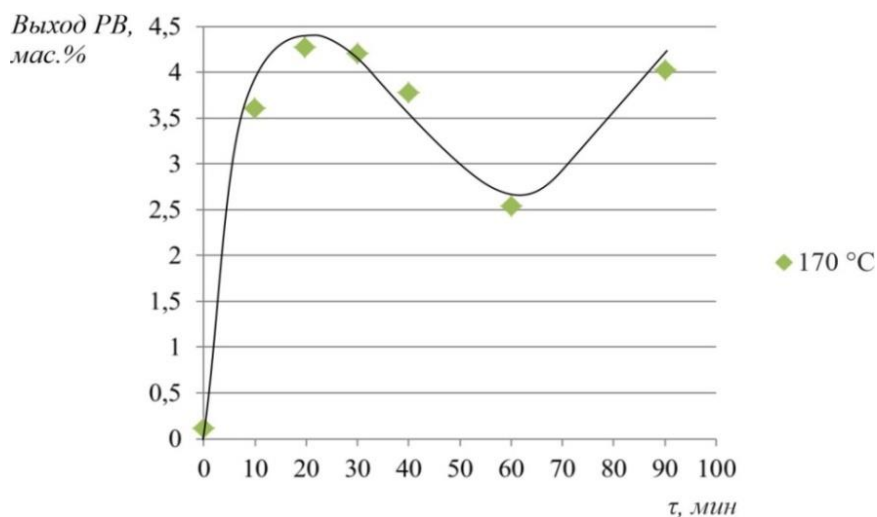


Рисунок 2.13 – Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза при температурах 170 °С и концентрации сернистой кислоты 4 мас.%

Дальнейшее увеличение температуры до 180 °С (рис. 2.14) привело к тому, что в диапазоне времени 10 – 90 минут, наибольший выход РВ наблюдался на 10-ой минуте, а на 30-ой минуте происходил второй этап – разложение трудногидролизуемых полисахаридов. Видно, что при температуре 180 °С процесс образования РВ начинается значительно быстрее, чем при 160 °С и 170 °С. Однако общий выход РВ при 180 °С снижается, что объясняется повышенной температурой и преждевременным разложением редуцирующих веществ.

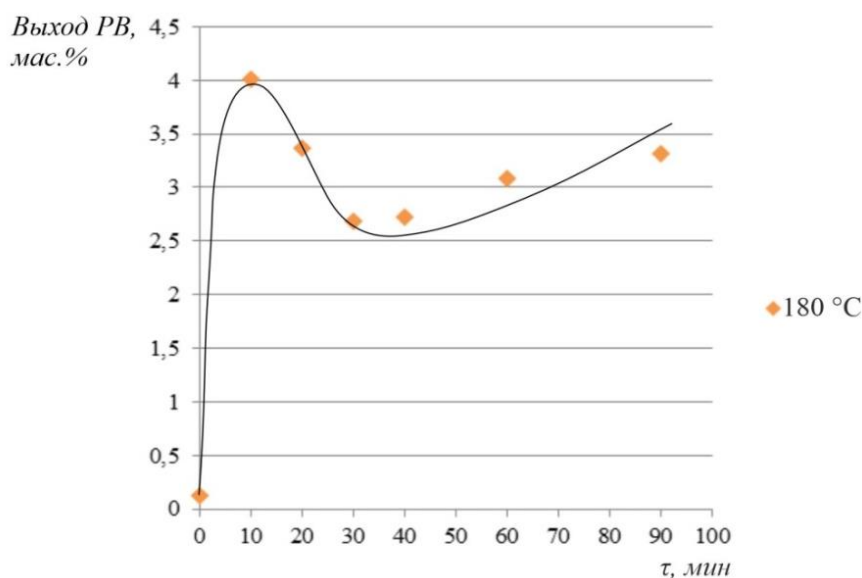


Рисунок 2.14 – Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза при температурах 180 °С и концентрации сернистой кислоты 4 мас.%

Расчётные данные по гидролизу древесных опилок соснового сырья, определённые путём титриметрического анализа, представлены в таблицах 2.2, 2.3 и 2.4.

Таблица 2.2 – Выход редуцирующих веществ (%) при 160 °С

| Время | РВ, мг | РВ, % |
|-------|----------------|---------------|
| 0 | 1,1905 | 0,1190 |
| 20 | 41,0505 | 4,1051 |
| 40 | 35,6972 | 3,5697 |
| 60 | 28,4900 | 2,8490 |
| 80 | 24,3130 | 2,4313 |
| 100 | 29,1380 | 2,9138 |
| 120 | 35,4133 | 3,5413 |

Таблица 2.3 – Выход редуцирующих веществ (%) при 170 °С

| Время | РВ, мг | РВ, % |
|-------|----------------|---------------|
| 0 | 1,1905 | 0,1190 |
| 10 | 38,0274 | 3,8027 |
| 20 | 40,7131 | 4,0713 |
| 30 | 43,0830 | 4,3083 |
| 40 | 37,6934 | 3,7693 |
| 60 | 25,2716 | 2,5272 |
| 90 | 40,0799 | 4,0080 |

Таблица 2.4 – Выход редуцирующих веществ (%) при 180 °С

| Время | Сахар, мг | Сахар, % |
|--------------|------------------|-----------------|
| 0 | 1,1905 | 0,1190 |
| 10 | 40,0394 | 4,0039 |
| 20 | 33,71342 | 3,3714 |
| 30 | 26,8763 | 2,6876 |
| 40 | 27,1984 | 2,7198 |
| 60 | 30,7642 | 3,0764 |
| 90 | 33,1071 | 3,3107 |

В результате проверки математической модели на адекватность была поставлена задача: исследовать двухступенчатый режим гидролиза древесного сырья, при котором после достижения максимального выхода РВ из легкогидролизуемых компонентов осуществлялся слив раствора с РВ и заливка нового раствора кислоты.

2.3.5 Разработка рациональных технологических режимов процесса гидролиза древесины сернистой кислотой

В результате математического моделирования и экспериментальных исследований было решено исследовать двухступенчатый метод гидролиза древесного сырья.

Исследование двухступенчатого периодического процесса гидролиза древесных опилок происходил следующим образом: после анализа результатов одноступенчатого процесса была определена рациональная продолжительность первой ступени двухступенчатого гидролиза. Далее проводили двухступенчатый процесс, подготовительные процедуры и опыты которого для первой ступени были аналогичными одноступенчатому процессу и отличались лишь продолжительностью. После окончания первой ступени твердый остаток отделяли от гидролизата, высушивали и направляли на экспериментальные исследования второй ступени. Условия проведения второй ступени были аналогичными первой ступени, но был сокращен временной интервал между измерениями до 5 мин.

В результате двухступенчатого гидролиза были получены графики, представленные на рисунках 2.15-2.17. Рисунок 2.15 отражает протекание первой ступени гидролиза. Видно, что при температуре 180 °С процесс образования РВ начинается значительно быстрее, чем при 160 °С и 170 °С. Однако концентрация РВ при 180 °С снижается, что объясняется повышенной температурой и преждевременным разложением редуцирующих веществ.

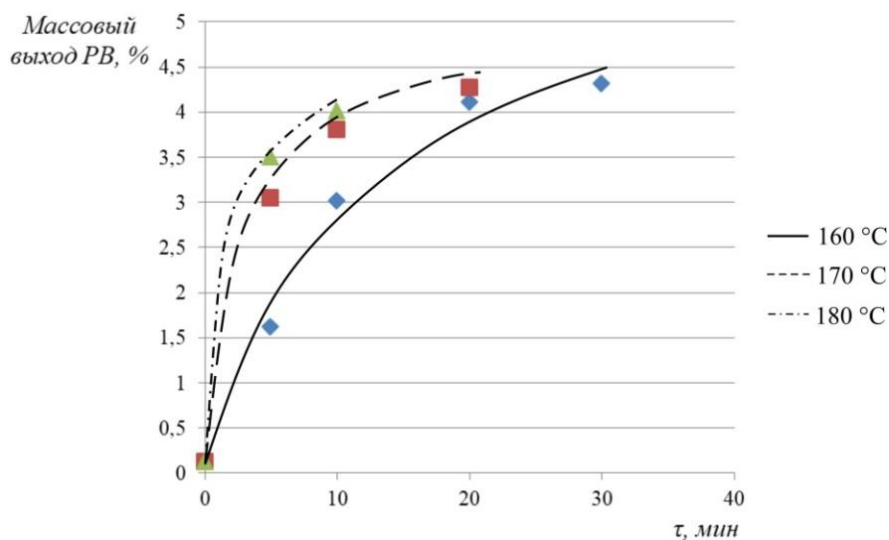


Рисунок 2.15 – Кинетика выхода редуцирующих веществ при гидролизе сосновых опилок при температурах 160 °С, 170 °С и 180 °С, концентрации сернистой кислоты 4 мас.% (первая ступень гидролиза)

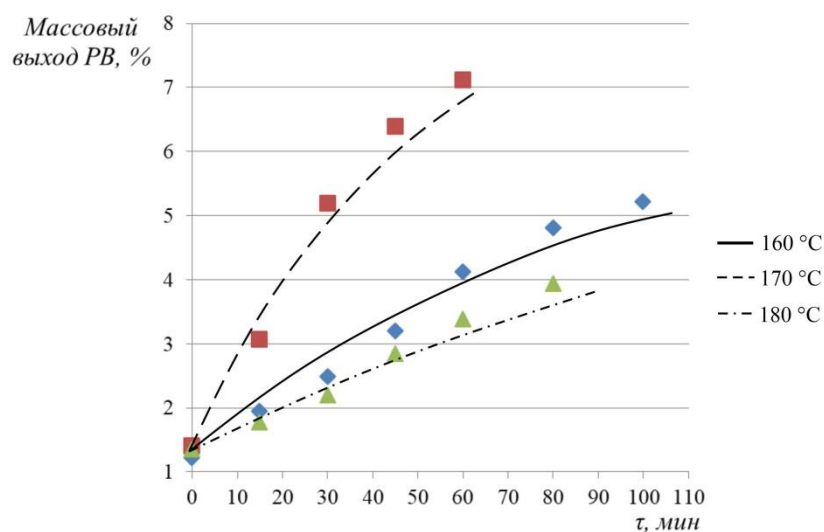


Рисунок 2.16 – Кинетика выхода редуцирующих веществ при гидролизе сосновых опилок при температурах 160 °С, 170 °С и 180 °С, концентрации сернистой кислоты 4 мас.% (вторая ступень гидролиза)

Вторая степень гидролиза осуществлялась при тех же температурах, однако, длительность гидролиза в отличие от первой степени, увеличилась (рис. 2.16). По данным графика можно сделать вывод, что продолжительность гидролиза влияет меньше, чем температура обработки.

На рисунке 2.17 представлен график общего массового выхода редуцирующих веществ в зависимости от температуры процесса гидролиза древесного сырья.

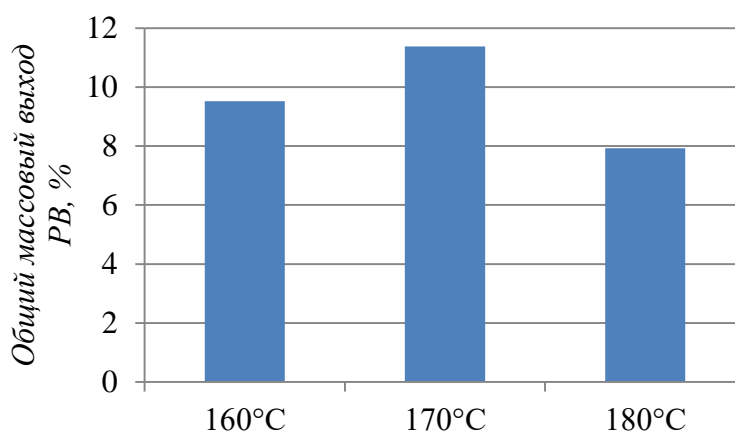


Рисунок 2.17 – Общий массовый выход RV в зависимости от температуры гидролиза

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований влияния температуры гидролиза на общий выход редуцирующих веществ из древесины сосны показал, что наиболее рациональным режимом процесса является температура 170 °C (рис. 2.17), которая обеспечивает наибольший выход моносахаридов после первой и второй ступеней гидролиза. А двухступенчатый гидролиз позволяет минимизировать образование побочных продуктов гидролиза древесного сырья.

2.4 Исследование продуктов гидролиза, полученных при разработанных режимах

Проводились исследования для определения состава жидкого гидролизата при помощи жидкостного хроматографа Perkin Elmer.

Для эксперимента были взяты три образца гидролизата, полученные в разном диапазоне температур и времени. Наименования образцов и данные хроматографического анализа представлены, соответственно, в таблицах 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5 – Наименование образцов

| № образца | Условия проведения гидролизата |
|-----------|---|
| 1 | Сырье – сосна, сернистая кислота 4-х %, $t=160^{\circ}\text{C}$, 20 мин – 1 ступень, 100 мин – 2 ступень. |
| 2 | Сырье – сосна, сернистая кислота 4-х %, $t=170^{\circ}\text{C}$, 20 мин – 1 ступень, 60 мин – 2 ступень. |
| 3 | Сырье – сосна, сернистая кислота 4-х % $t=180^{\circ}\text{C}$, 10 мин – 1 ступень, 80 мин – 2 ступень. |

Таблица 2.6 – Содержание моносахаридов в образцах гидролизной жидкости

| № образца | Содержание арабинозы, г/мл | Содержание фруктозы, г/мл | Содержание глюкозы, г/мл |
|-----------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 3,07 | 7,98 | 19,28 |
| 2 | 5,95 | 7,03 | 29,25 |
| 3 | <0,10 | 0,25 | 7,09 |

При исследовании полученного гидролизата, было выявлено, что каждый образец содержит в себе такие моносахариды, как арабиноза, фруктоза и глюкоза в разном соотношении, что позволяет сделать вывод о том, что в зависимости от разных температур и времени процесса гидролиза показатели содержания моносахаридов меняются. Так, например, древесина сосны (образец №2), подвергнутая высокотемпературному двухступенчатому гидролизу при температуре 170°C , выделил наибольшее количество моносахаридов, по сравнению с гидролизом при температуре 160°C и 180°C с достаточно высоким содержанием глюкозы – 29,25 г/мл.

На рисунках 2.18-2.20 представлен графический анализ исследуемого материала. Из рисунков видно, что в каждом образце содержание

редуцирующих веществ колеблется, а в некоторых, например, в образце №3 – вовсе отсутствует один из компонентов.

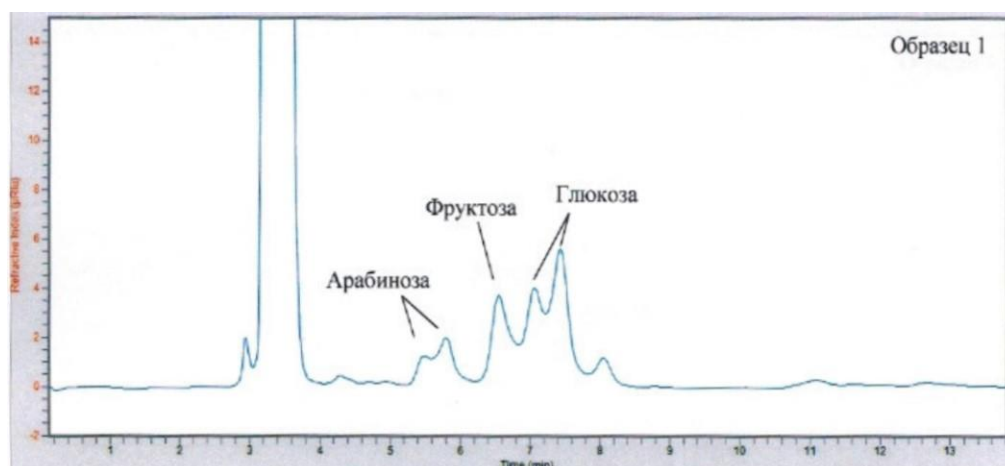


Рисунок 2.18 – Графический анализ содержания РВ в образце 1



Рисунок 2.19 – Графический анализ содержания РВ в образце 2

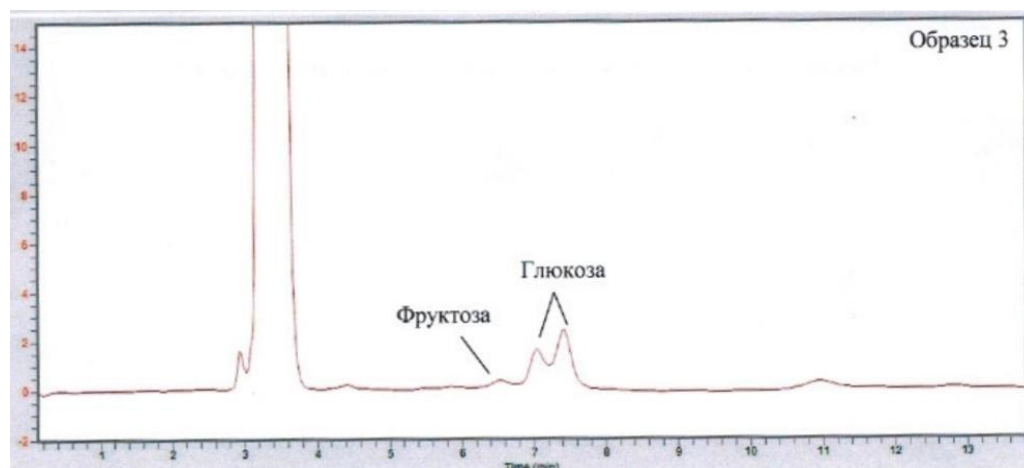


Рисунок 2.20 – Графический анализ содержания РВ в образце 3

Образцы древесного сырья и твердых гидролизных остатков были исследованы методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки

нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье-спектрометре Frontier (Perkin Elmer) (Приложение А). На рисунке 2.21 приведены результаты ИК-спектроскопии пропускания образцов: древесных опилок и целлюлогнина (образец №2).

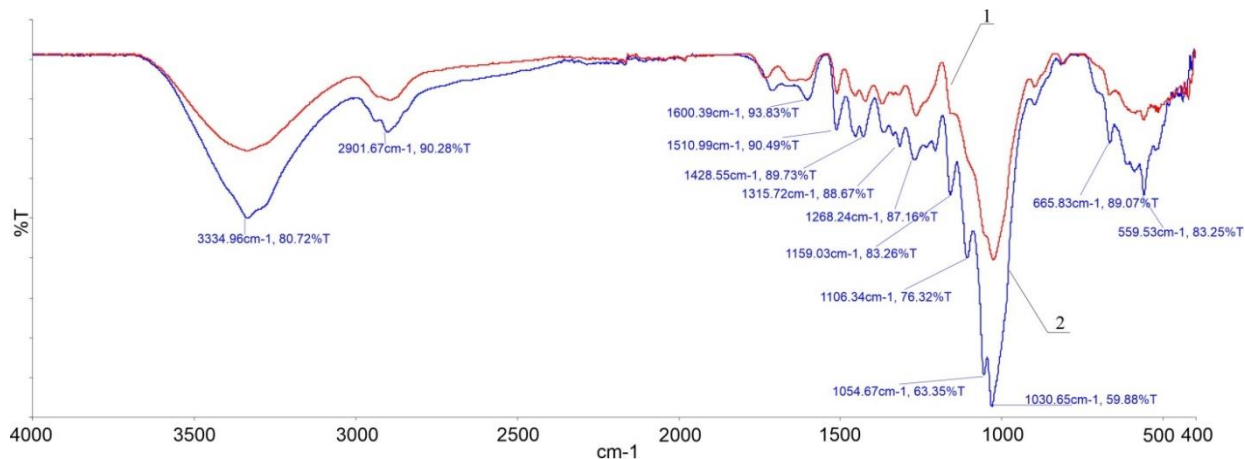


Рисунок 2.21 – ИК-спектр пропускания образцов: 1) древесных опилок фракцией 2 мм; 2) целлюлогнина

В результате качественного ИК-Фурье спектрометрического анализа было определено, что в результате гидролиза древесного сырья образовались новые связи, которые не наблюдались в необработанном древесном сырье и получены следующие колебания для образцов: валентные колебания гидроксильных групп фенолов (связанные межмолекулярными водородными связями); валентные колебания связей С-Н в метильных и метиленовых группах; валентные колебания связей С=О в несопряженных кетонах, карбонильных соединениях и в сложноэфирных группах, скелетные колебания связей С=О ароматического кольца; скелетные колебания ароматических С-С связей в сочетании с плоскостными деформационными колебаниями связей С-Н, деформационные колебания связи С=О; деформационные колебания связей С-Н и колебания связей С=О в сопряженных сложноэфирных группах; деформационные колебания С-Н ароматических соединений; деформационные плоскостные колебания связей С-Н в ароматическом кольце, деформационные колебания связей С-О в первичных спиртах, несопряженные колебания связей С=О;

деформационные внеплоскостные колебания связей С-Н (рис. 2.21).

В результате проверки математической модели на адекватность, а также при анализе химического состава гидролизатов был сделан вывод, что для дальнейших исследований является рациональным использование гидролизатов, полученных при двухступенчатом гидролизе древесного сырья при температуре 170 °С, поскольку наибольший выход РВ именно при данных температурных режимах является наиболее высоким. Кроме того, при данном режиме наблюдается большее содержание глюкозы – именно данный компонент используется для культивирования биополимеров.

ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

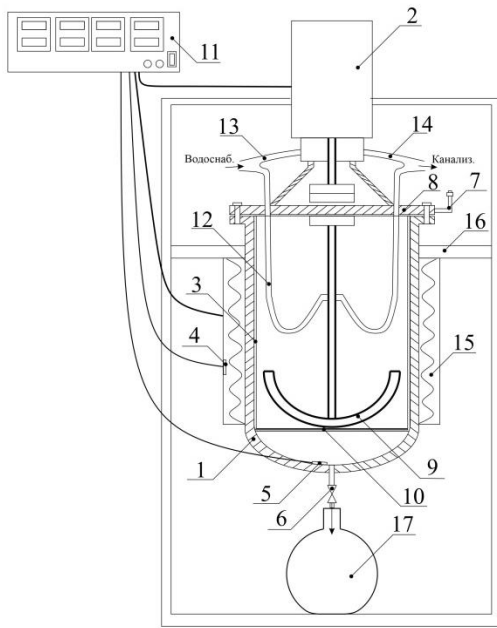
На сегодняшний день одной из проблем производства биополимеров является дороговизна потенциального субстрата для их синтеза. Для увеличения объемов производства биополимеров, а также для расширения сферы их применения актуальным является снижение себестоимости биополимеров за счет использования при их получении доступного углеродного сырья.

Поскольку существенной проблемой является отсутствие рациональной технологии переработки отходов деревообрабатывающей промышленности, то возможность получения биополимеров на отходах древесного происхождения также имеет значительный потенциал для отечественной экономики, поскольку технология переработки отходов древесного сырья позволяет сократить накопление данного вида отходов, помимо этого повысить эффективность промышленного производства путем комплексной переработки древесных отходов, а именно использования продуктов переработки по целевому назначению.

В связи с этим в данной главе рассматривается получение двух видов биополимеров, а именно ксантана и полигидроксибутирата с использованием в качестве питательной среды гидролизата, полученного сернистокислым гидролизом.

3.1 Получение продуктов гидролиза древесного сырья

Для получения гидролизата и целлолигнина для реализации дальнейшего получения биополимеров и композитного материала с наполнителем в виде целлолигнина была использована установка для высокотемпературного гидролиза с кольцевым обогревателем (рис. 3.1). Данная установка позволила исследовать периодический процесс гидролиза древесного сырья.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Установка для высокотемпературного гидролиза с кольцевым обогревателем и сливом: а) принципиальная схема: 1 – сосуд гидролизера; 2 – магнитная мешалка; 3 – стакан для сырья; 4 – термопара внутри стенки; 5 – термопара внутри гидролизера; 6 – сливной кран; 7 – предохранительный разрывной клапан; 8 – крышка гидролизера; 9 – якорь магнитной мешалки; 10 – сита; 11 – блок управления; 12 – змеевик; 13 – патрубок входа; 14 – патрубок выхода; 15 – электронагреватель; 16 – стол; 17 – сосуд для слива гидролизата; б) общий вид установки

Гидролизер представляет собой толстостенный цилиндрический сосуд (1), который оснащен якорной магнитной мешалкой (2), стаканом для загрузки сырья (3), термопарами (4) и (5), сливным краном (6), а также предохранительным разрывным клапаном на избыточное давление (7). Мешалка дает равномерный прогрев по всему объему сырья. Также установлены два датчика термопары (4) и (5), которые сообщают о температуре стенки и температуре внутри гидролизера. В гидролизере предусмотрена система охлаждения проточной водой. Гидролизер плотно закрывается крышкой (8), на которой установлен якорь магнитной мешалки (9).

Процесс гидролиза древесного сырья осуществлялся следующим образом: измельченная до 2 мм и высушенная до абсолютно сухого состояния древесина сосны предварительно смешивалась с раствором сернистой кислоты 4 мас.% с гидромодулем 1:10, сырье погружалось в стакан (3) с перфорированным дном и двумя видами сит (10), после чего стакан помещался в гидролизер.

После загрузки сырья и герметизации гидролизера производилось перемешивание при 50 об/мин и постепенный нагрев гидролизера. Регулирование и контроль процесса осуществлялись блоком управления (11) (рис. 3.1, б). Процесс гидролиза проводился при температуре 170 °С и продолжительности 20 мин для первой ступени. После окончания процесса температура в реакторе сбрасывалась, открывался клапан и по змеевику (12) через патрубки (13) и (14), находящемуся внутри реактора, начинала поступать дистиллированная вода и охлаждать контактным путем обработанное древесное сырье внутри стакана. Далее производился небольшой сброс давления путем мгновенного чередования открытия и закрытия сливного крана (6), что позволяло разгерметизировать гидролизер и начать процесс снижения температуры внутри реактора.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Продукты гидролиза древесного сырья: а) гидролизат;
б) целлолигнин

В процессе гидролиза избыточное давление внутри реактора составляло 9,6 атм, а поскольку слив гидролизата при давлении выше 2,5 атм

способствовала сбросу пара, то гидролизат сливался после достижения внутри реактора давления 2,5 атм через сливной кран (б) (рис. 3.2, а). После чего гидролизер открывался и стакан гидролизера, находящийся внутри, извлекался с помощью специального захвата. Твердый остаток (рис. 3.2, б), оставшийся после процесса гидролиза, отделялся от гидролизата центрифугированием, после чего производилась вторая ступень гидролиза с твердым остатком, повторяя полный процесс первой ступени при продолжительности 60 мин.

После окончания процесса полученный гидролизат отфильтровывался от твердого остатка для дальнейшей подготовки в целях использования в качестве питательной среды для культивирования бактерий в биополимеры, а целлюлозигнин центрифугировался от гидролизата и высушивался при температуре 100 ± 5 °С в течение 24 часов до достижения постоянной массы и использовался в качестве наполнителя для создания композитного материала, который будет рассматриваться в главе IV.

3.2 Подготовка кислотных гидролизатов для культивирования бактерий

Гидролизат на основе древесины сосны, полученный путем разработанного режима двухступенчатого гидролиза сернистой кислотой, подвергался подготовке для дальнейшего использования в качестве питательной среды для получения биополимеров.

Из литературных данных известно, что кислотные гидролизаты из древесного сырья содержат токсичные вещества, являющиеся продуктами распада сахаров и лигнина, а именно производных фурана, органических кислот и фенольных соединений. Данные соединения повреждают клеточную мембрану микроорганизмов, ингибируют ключевые ферменты их метаболизма и, тем самым, могут полностью остановить биотехнологические процессы. В связи с этим перед использованием гидролизатов древесины в качестве субстратов для культивирования микроорганизмов требовалась

тщательная их очистка [41].

Для детоксикации гидролизата и удаления ингибиторов было исследовано несколько методов, включая обработку гидроксидом кальция и адсорбция. Для определения рационального метода очистки адсорбция в исследованиях проводилась несколькими видами активного угля: щелочным ОУ-А, кислым ОУ-Б [26], кислым Silkcarbon TH 90 Extra и БАУ-А. Адсорбция ионнообменными смолами: слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 макропористого типа (производства Jacobi Carbons AB, Швеция) и слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4510 гелевого типа (структура матрицы – сшитый сополимер акриловой кислоты и дивинилбензола).

Для определения качества и эффективности очистки и нейтрализации производился анализ физико-химических показателей:

- значения рН и электропроводности – рН-метром-кондуктометром Extech EC 600;
- содержание сухих веществ – рефрактометрическим методом;
- цветность – по ICUMSA по ГОСТ 12572-2015 «Сахар. Метод определения цветности» [22];
- содержание фенольных соединений – спектрофотометрическим методом с реагентом Фолина-Чокальтеу;
- содержание редуцирующих веществ – фенол-серноокислотным методом;
- содержание глюкозы – глюкозооксидазным методом со спектрофотометрическим детектированием с использованием набора реагентов «Глюкоза Агат» по ТУ 9398-233-11498242-01.

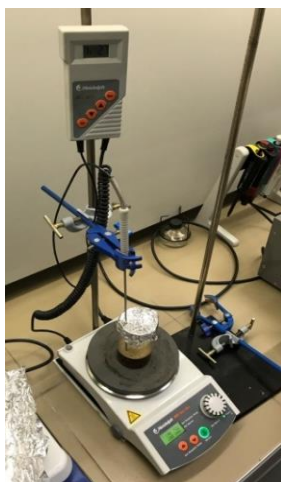
С целью повышения точности результатов исследования гидролизат полученный двухступенчатым гидролизом разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:3.

Исследование по процессу нейтрализации с использованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проводилось путем перемешивания гидролизата с гидроксидом кальция в

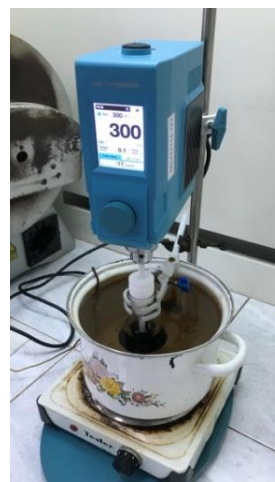
количестве 0,5 г/л, 2,75 г/л и 5 г/л с дальнейшей фильтрацией от выпавших солей кальция.

Очистка и нейтрализация гидролизата ионообменными смолами осуществлялась в реакторе-смесителе в течение 60 мин при температуре 70 °С и перемешивании 300 об/мин на магнитной мешалке без водяной бани с нижним нагревом (рис. 3.3, а) с количеством добавляемой смолы – 5% к массе гидролизата (рис. 3.8). Данный вид перемешивания был выбран в связи с опытным определением, что магнитная мешалка является более щадящей и не приводит к разрушению структуры гранул.

Обработка активным осветляющим углем производилась в течение 30 мин при температуре 70 °С и перемешивании 300 об/мин в верхнеприводной мешалке на водяной бане (рис. 3.3, б) с количеством угля 2 % к массе гидролизата.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Реакторы-смесители для обработки анионообменными смолами и активным осветляющим углем: а) реактор-смеситель на магнитной мешалке без водяной бани с нижним нагревом; б) реактор-смеситель с верхнеприводной мешалкой на водяной бане

Выбор температурного режима обработки гидролизата адсорберами при температуре 70 °С объяснялся тем, что при температуре ниже 70 °С в гидролизате начиналось развитие микроорганизмов, а при температуре выше 80 °С увеличивались потери глюкозы в результате химических реакций с

компонентами гидролизата [59].

По истечении времени обработки гидроксидом кальция и адсорберами гидролизат фильтровался с помощью вакуумного аппарата через обеззоленный бумажный фильтр с диаметром пор 2 – 3 мкм.

Для выбора рационального метода очистки и определения его эффективности были исследованы следующие способы очистки (табл. 3.1):

- нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 0,5 г/л (образец №2);
- нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 2,75 г/л на (образец №3);
- нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 5 г/л на (образец №4);
- очистка и нейтрализация активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень (образец № 5);
- очистка и нейтрализация активным осветляющим кислотным углем ОУ-Б в одну ступень (образец № 6);
- очистка и нейтрализация активным осветляющим углем БАУ-А в одну ступень (образец № 7);
- очистка и нейтрализация активным осветляющим кислотным углем Silkcarbon TH 90 Extra в одну ступень (образец № 8);
- очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 (образец №9);
- очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4510 (образец №10);
- очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в одну ступень, активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень (образец № 11);
- очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в две ступени, активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень (образец № 12);
- очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в одну ступень, активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в две ступени (образец № 13);

- очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в одну ступень, активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в три ступени (образец № 14);

- очистка и нейтрализация активным осветляющим кислотным углем Silkcarbon TH 90 в одну ступень, слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в одну ступень (образец № 15);

- нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в одну ступень, очистка и нейтрализация активным осветляющим кислотным углем ОУ-Б в одну ступень и слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в одну ступень (образец № 16).

В качестве контрольного образца для сравнения характеристик очищенных гидролизатов и оценки эффективности очистки адсорбентами использовался кислый гидролизат сосны с параметрами, представленными в таблице 3.1 (образец №1).

Таблица 3.1 – Результаты очистки гидролизата древесины сосны, полученного путем предложенного режима гидролиза сернистой кислотой

| № | Наименование показателя | Время очистки, мин | Цветность по ICUMSA | Содержание сухих веществ, мас. % | Электропроводность, мСм/см | pH | Содержание глюкозы, мас. % | Содержание редуцирующих веществ, мас. % | Содержание фенольных соединений, мг-экв галловой кислоты/г сухих веществ |
|----|---|--------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------|------|----------------------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | Гидролизат | - | 105409 | 5,5 | 19,87 | 1,38 | 1,85 | 3,26 | 69,20 |
| 2 | Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,5 г/л) | 5 | 114700 | 5,12 | 19,52 | 1,42 | 1,78 | 2,88 | 64,98 |
| 3 | Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2,75 г/л) | 5 | 97151 | 4,73 | 19,43 | 1,48 | 1,74 | 2,86 | 58,03 |
| 4 | Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (5 г/л) | 5 | 76108 | 4,82 | 20,04 | 1,37 | 1,67 | 2,81 | 51,07 |
| 5 | ОУ-А | 30 | 40394 | 4,3 | 14,8 | 1,62 | 1,42 | 2,91 | 33,09 |
| 6 | ОУ-Б | 30 | 19328 | 4,05 | 23,89 | 0,93 | 1,35 | 2,71 | 42,76 |
| 7 | БАУ-А | 30 | 138441 | 3,96 | 21,93 | 1,29 | 0,96 | 1,92 | 22,15 |
| 8 | Silkcarbon TH 90 Extra | 30 | 21836 | 4,24 | 24,37 | 1,01 | 1,54 | 3,15 | 52,46 |
| 9 | Resinex TPX 4503 | 60 | 2555 | 3,3 | 0,78 | 4,17 | 1,5 | 3,08 | 64,41 |
| 10 | Resinex TPX 4510 | 60 | 74939 | 3,3 | 22,15 | 2,08 | 0,98 | 2,04 | 23,96 |

Продолжение таблицы 3.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------|---|------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 11 | Resinex TPX-4503+ОУ-А | 90 | 1608 | 2,6 | 1,35 | 4,62 | 1,45 | 2,54 | 1,10 |
| 12 | 2 ступени Resinex TPX-4503+ 1 ступень ОУ-А | 120 | 432 | 3 | 1,12 | 7,03 | 1,27 | 2,41 | 0,31 |
| 13 | Resinex TPX-4503 + 2ступени ОУ-А | 120 | 1380 | 2,6 | 1,95 | 5,79 | 1,29 | 2,50 | 0,87 |
| 14 | 1 ступень Resinex TPX-4503+ 3 ступени ОУ-А | 150 | 1118 | 2,7 | 2,37 | 6,77 | 1,12 | 2,47 | 0,52 |
| 15 | Silicarbon TH 90 Extra+ Resinex TPX 4503 | 90 | 1751 | 3,41 | 2,7 | 6,16 | 0,48 | 1,40 | 0,90 |
| 16 | Нейтрализация Ca(OH) ₂ +ОУ-Б+ Resinex TPX-4503 | 100 | 2789 | 3,86 | 3,07 | 7,06 | 0,48 | 1,35 | 0,88 |

Для лучшего понимания эффективности очисток на основе данных таблицы 3.1 были сделаны графики для следующих показателей, представленных на рисунках 3.4-3.7: цветность, электропроводность, рН и содержание фенольных соединений.

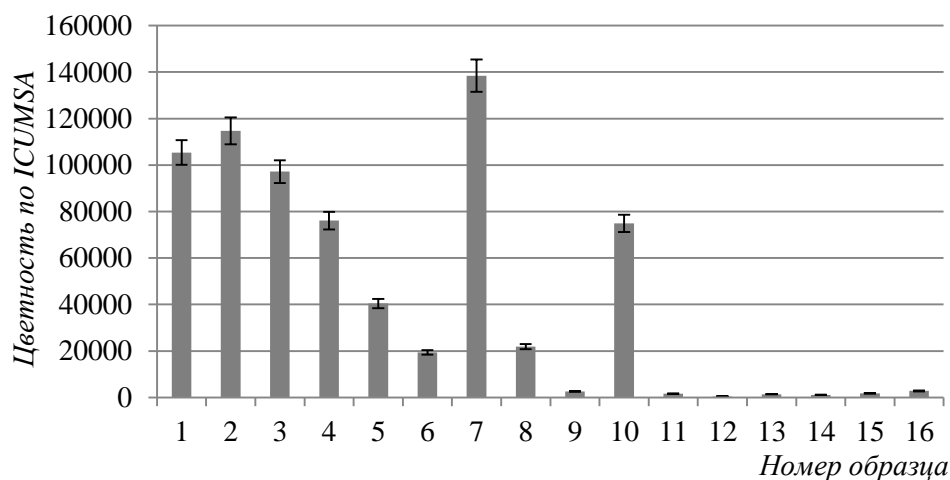


Рисунок 3.4 – Изменение цветности образцов гидролизата в зависимости от вида очистки

Результаты по изменению цветности образцов гидролизата показывают, что нейтрализация Ca(OH)₂ в образце №2 повысила показатель в 1,1 раза также, как и очистка углем БАУ-А (образец № 7) повысила цветность в сравнении с исходным гидролизатом в 1,3 раза. Наибольшее изменение цвета в сторону понижения показали образцы №12 (очистка и

нейтрализация в 2 степени Resinex TPX-4503 и 1 степень ОУ-А) и №14 (очистка и нейтрализация в 1 степень Resinex TPX-4503 и в 3 степени ОУ-А), в которых цветность понизилась в рекордные 244 и 94 раза, соответственно.

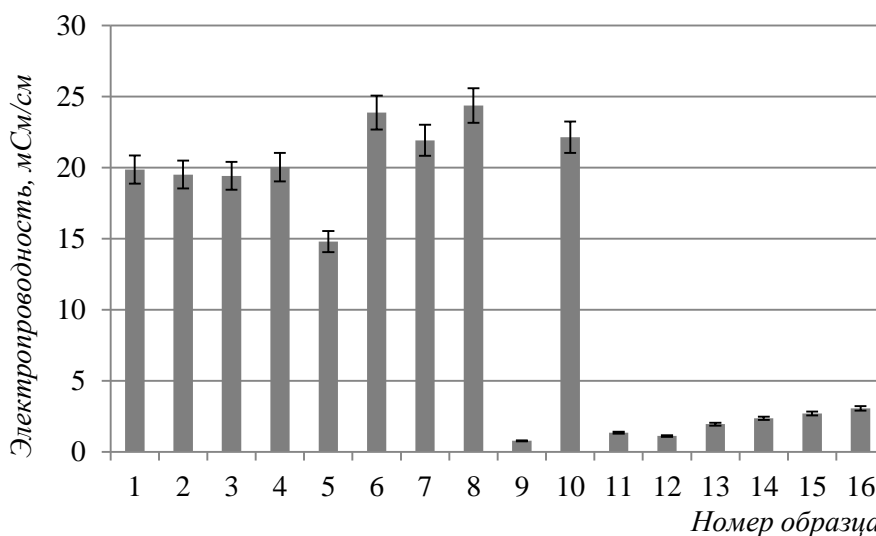


Рисунок 3.5 – Изменение электропроводности образцов гидролизата в зависимости от вида очистки

Анализируя данные на рисунке 3.5, можно сделать вывод, что для образцов №6-8, а также № 10 электропроводность повысилась от 1,1 до 1,23 раза, что скорее всего говорит о повышенном содержании органических кислот в гидролизатах. Наименьший показатель электропроводности был выявлен в образцах № 9, 11 и 12 со следующими значениями – 0,781, 1,35 и 1,12, соответственно.

Анализ данных на рисунке 3.6, показывает, что оптимальный уровень рН был достигнут в гидролизатах № 12, 14, 15 и 16, поскольку культивирование бактерий рационально проводить в слабокислой или нейтральной среде. Так, в образце № 12 значение рН составило 7,03; в образце №14 данное значение составило 6,77; в образце № 15 – 6,16; в образце № 16 – 7,06.

Исследования по определению содержания фенольных соединений, представленные на рисунке 3.7 показали, что количество фенольных соединений в образцах № 2, 3, 4, 8 и 9 практически не изменилось или

изменилось незначительно, а в образцах № 11-16 содержание оказалось минимальным и снизилось во всех образцах приблизительно в 62 раза, что говорит о высокой эффективности данных методов очистки.

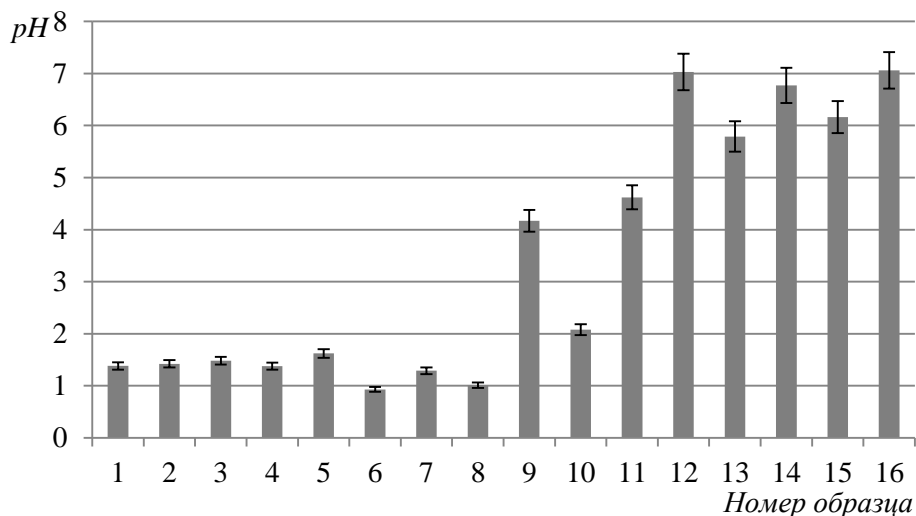


Рисунок 3.6 – Изменение pH образцов гидролизата в зависимости от вида очистки

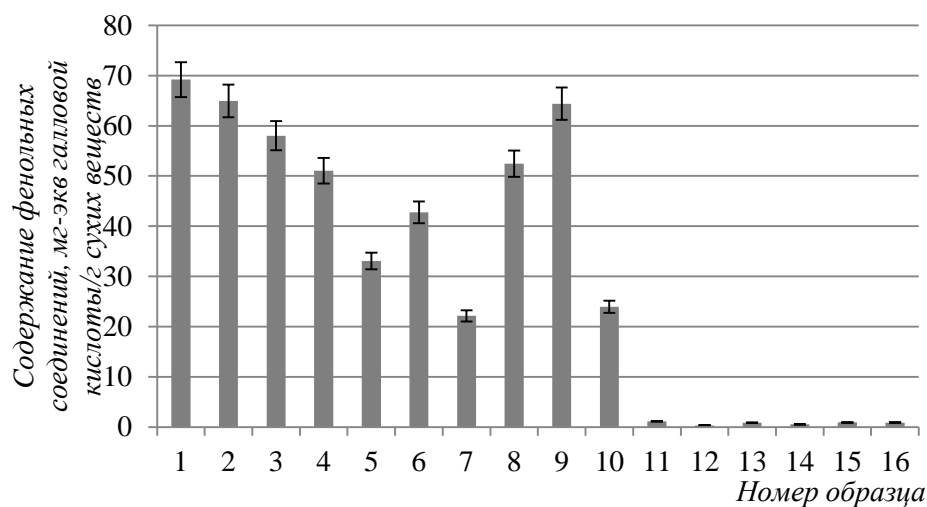
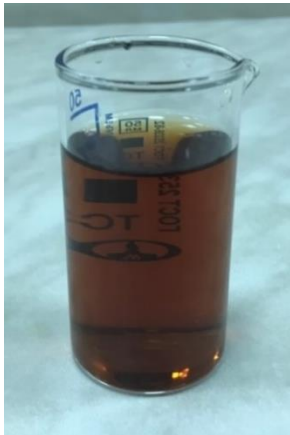


Рисунок 3.7 – Изменение содержания фенольных веществ в образцах гидролизата в зависимости от вида очистки

Исходя из анализа таблицы 3.1 и рисунков 3.4-3.7 было определено, что двухступенчатая очистка анионообменной смолой Resinex TPX-4503 и однократная очистка активным осветляющим щелочным углем ОУ-А (пример №12) обеспечили оптимальный уровень pH, поэтому дальнейшее

увеличение стадий очистки анионообменной смолой Resinex TPX-4503 и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А нецелесообразно.



а)



б)



в)

Рисунок 3.8 – Гидролизаты древесины сосны: а) гидролизат до очистки и нейтрализации; б) гидролизат в процессе обработки анионообменной смолой Resinex TPX-4503; в) гидролизат после обработки анионообменной смолой Resinex TPX-4503 и фильтрации

Очистка ионообменными смолами оказалась наиболее эффективной в комбинации с активным углем, так как ионообменные смолы позволили удалить из гидролизата значительную часть красящих веществ и растворенных коллоидов, а также перешедшие в раствор частично гидролизованные белки.

Для определения влияния очистки на различные компоненты был произведен анализ некоторых образцов на содержание сахаров и содержание фенольных веществ (табл. 3.2 и 3.3).

В таблице 3.2 представлены значения содержания моносахаридов в исходном гидролизате, в очищенном и нейтрализованном гидролизате последовательным двухступенчатым методом слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 и одноступенчатым активным осветляющим щелочным углем ОУ-А. Исходя из таблицы 3.2 можно определить, что очистка и нейтрализация снижала содержание арабинозы в 1,19 раз и глюкозы практически в 3 раза по сравнению с исходным гидролизатом, но

содержание фруктозы повышалось более чем в 3 раза.

Таблица 3.2 – Содержание моносахаридов в гидролизатах

| Наименование образца | Содержание компонента, г/мл | | | | | |
|---|-----------------------------|----------|---------|-----------|----------|---------|
| | Арабиноза | Фруктоза | Глюкоза | Галактоза | Сахароза | Лактоза |
| Исходный гидролизат | 5,95 | 7,03 | 29,25 | 0,5 | <0,01 | <0,01 |
| Очищенный и нейтрализованный гидролизат сосны (2 ступени ТРХ 4503 + 1 ступень ОУ-А) | 5 | 22 | 10 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |

В таблице 3.3 представлены результаты анализа содержания фенольных соединений в гидролизате без очистки и подвергнутом очистке и нейтрализации.

Таблица 3.3 – Содержание фенольных веществ в гидролизатах

| Наименование образца | Содержание фенольного вещества, г/мл | | |
|---|--------------------------------------|------------------|---|
| | Дегидрокверцетин | Галловая кислота | Производные ванилина (в пересчете на ванилин) |
| Исходный гидролизат | 2,81 | 2,75 | 8,6 |
| Очищенный и нейтрализованный гидролизат сосны (2 ступени ТРХ 4503+ОУ-А) | 0,31 | 0,05 | н/о |

Из представленных результатов на таблице 3.3 видно, что содержание фенольных веществ снизилось. Так количество дегидрокверцетина в очищенном гидролизате составил 0,31 г/мл, что в 9 раз ниже, чем в исходном гидролизате, а содержание галловой кислоты снизилось в 55 раз. Производных ванилина в гидролизате после очистки и нейтрализации обнаружено не было.

При анализе результатов по главе 3.2 было установлено, что наиболее эффективными способами очистки оказались очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень (образец № 12) и очистка и нейтрализация слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в одну ступень, активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в три ступени (образец № 14), поэтому для дальнейшего процесса культивирования бактерий в биополимеры применялись гидролизаты, очищенные данными способами. Помимо этого, культивирование производилось на исходном гидролизате (образец № 1) и гидролизате, подвергнутом нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для определения степени выхода биополимеров.

3.3 Получение ксантана на основе штаммов бактерий

Xanthomonas campestris

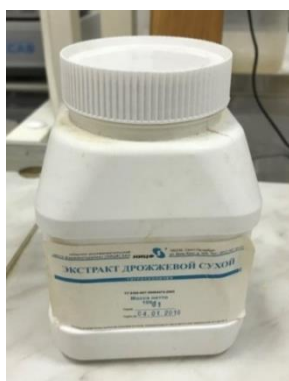
Для исследования способов реализации кислотных гидролизатов в биополимеры в качестве объекта исследования был использован штамм-продуцент ксантана *Xanthomonas campestris* ВКПМ В-6720, полученный из коллекции НИЦ «Курчатовский институт» (ГосНИИгенетика). Для поддержания бактерий в условиях использовалась агаризованная среда.

Выращивание посевного материала штамма *Xanthomonas campestris* ВКПМ-6720 проводилось на скошенной агаризованной среде. В качестве среды для твердофазного культивирования использовалась среда №353, состоящая из следующих компонентов: мальт-экстракт 3 г/л, дрожжевой экстракт 3 г/л, бактопептон 5 г/л, глюкоза 10 г/л, агар 20 г/л, вода водопроводная 1 л. Перед посевом на основную питательную среду культура бактерий в асептических условиях переносилась на жидкую питательную среду №353 (без агара). Культивирование происходило при температуре 30 °С в течение 24 ч на орбитальном шейкере.

Для приготовления питательной среды гидролизат после очистки и нейтрализации разбавлялся до содержания глюкозы 1 мас.%, далее в колбу с гидролизатом вносились источники азота, витаминов и микроэлементов. В качестве источника азота использовался бактопептон (5 г/л), а в качестве источника витаминов и минералов – дрожжевой экстракт (3 г/л) (рис. 3.10) (ТУ 9385-007-39484474-2003 производства ООО «Научно-исследовательский центр фармакотерапии», г. Санкт-Петербург). После чего колбы стерилизовались насыщенным водяным паром под избыточным давлением в автоклаве при давлении 0,5 атм в течение 30 мин (рис. 3.9).



Рисунок 3.9 – Стерилизатор паровой ВКа-75-ПЗ



а)



б)

Рисунок 3.10 – Источники азота для культивирования ксантана:

а) дрожжевой экстракт; б) бактопептон

После этапа стерилизации и охлаждения основной среды до комнатной температуры в нее вносилась культура бактерий в объеме 10 об.% в

стерильных условиях и производилось культивирование на орбитальном шейкере при температуре 30 °С в течение 72 часов (рис. 3.11).



Рисунок 3.11 – Процесс культивирования ксантана на гидролизатах древесного сырья

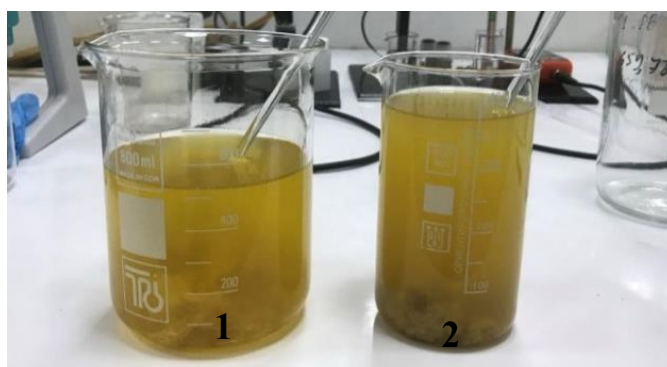
Далее производилось осаждение ксантана из культуральной жидкости. Для этого в культуральную жидкость добавлялось 3 объема изопропилового спирта и содержимое стаканов перемешивалось стеклянной палочкой (рис. 3.13, а). После того, как ксантановая камедь осаждалась, проводился процесс фильтрации через тканевый фильтр 180 меш (0,083 мм) с последующим высушиванием в сушильной камере при температуре 40 °С (рис. 3.12, 3.13, б и в). Для дальнейшего исследования характеристик ксантана производилось измельчение полученного продукта (рис 3.13, г).



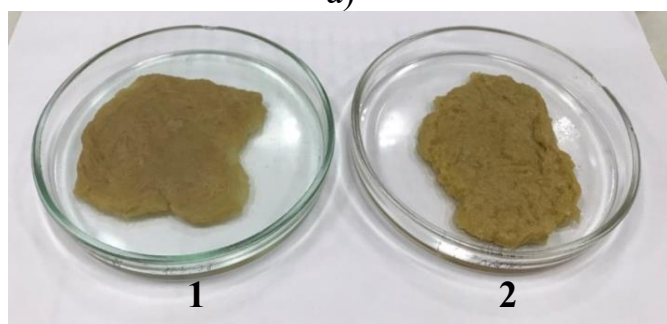
Рисунок 3.12 – Сушильная камера лабораторная СНОЛ – 67/350

После определения возможности получения ксантана на очищенных гидролизатах, был выполнен процесс культивирования на лабораторной

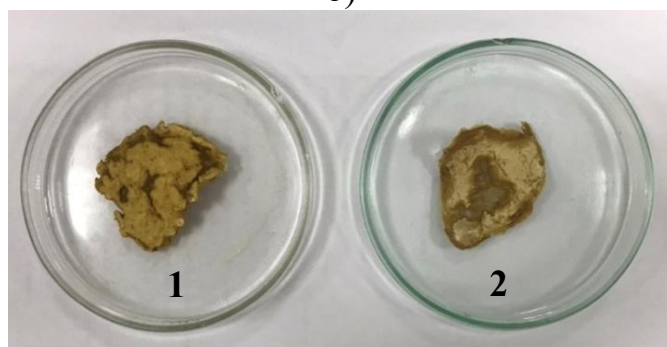
установке для ферментации, позволяющий получить продукт в больших объемах для дальнейшего более широкого спектра исследований. Принципиальная схема и общий вид установки представлен на рисунке 3.14.



а)



б)

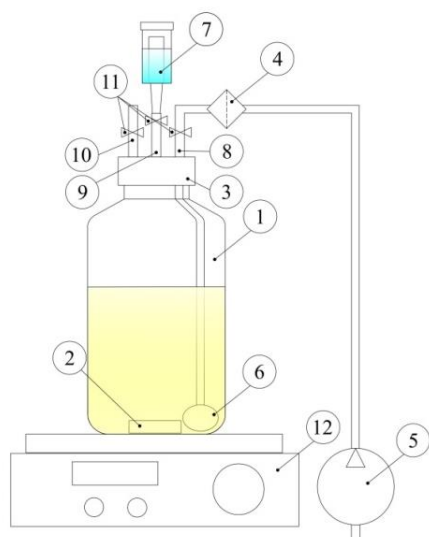


в)



г)

Рисунок 3.13 – Процесс получения ксантана: а) осаждение ксантана изопропиловым спиртом; б) ксантан после осаждения изопропиловым спиртом и фильтрации; в) ксантан после высушивания; г) измельченный ксантан: 1) выход по 1% глюкозе; 2) выход по 1% РВ



а)



б)

Рисунок 3.14 – Лабораторная установка для ферментации: а) принципиальная схема: 1 – лабораторная бутылка; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – крышка GL 45 с тремя штуцерами; 4 – фильтр; 5 – компрессор; 6 – аэратор; 7 – гидрозатвор; 8 – штуцер для подвода стерильного воздуха; 9 – штуцер для отвода излишков воздуха и газообразных продуктов ферментации; 10 – штуцер для загрузки компонентов; 11 – зажим; 12 – магнитная мешалка; б) общий вид лабораторной установки

В лабораторную бутылку (1) из боросиликатного стекла Simax помещался крестообразный якорь (2) магнитной мешалки (12) и заливалась питательная среда (30 % от объема бутылки). Сверху бутылка закрывалась крышкой GL 45 (3) с тремя штуцерами: (8) для подвода стерильного воздуха, (9) для отвода излишков воздуха и газообразных продуктов ферментации и (10) для загрузки компонентов. К штуцерам подсоединялись шланги, закрытые зажимами (11).

Перед началом культивирования зажим (11) на шланге от штуцера (8) снимался и через стерильный фильтр Sartorius stedim Midisart® BV PTFE 0,2 мкм (4) компрессором (5) в бутылку (1) подавался воздух, распределение воздуха внутри бутылки осуществлялось аэратором (6) и за счет вращения якоря магнитной мешалки (2) (якорь, фильтр и аэратор стерилизовали вместе с бутылкой, заполненной средой).

Зажим (11) со шланга от штуцера (9) также снимался и к шлангу

подключался гидрозатвор (7) для отвода излишков воздуха и газообразных продуктов ферментации, а также создания барьера, препятствующего попаданию посторонних микроорганизмов в среду ферментации.

После стерилизации бутылки (1) и охлаждения питательной среды в ней до температуры 28 °С, зажим (11) на шланге от штуцера (10) открывался и в бутылку 24 стерильно вносилась часовая культура бактерий (10 % от объема среды в бутылки), после чего зажим (11) сразу же закрывался. При необходимости в процессе культивирования штуцер (10) использовался также и для подачи в среду стерильного пеногасителя (полидиметилсилоксан) для предотвращения пенообразования.

Для проведения ферментации подготовленная бутылка ставилась на магнитную мешалку (12) и устанавливалась частота вращения 300 об/мин.

Поддержание температуры культивирования 28 °С осуществлялось при помощи нагревательного элемента магнитной мешалки (10), а измерение температуры в бутылке осуществлялось периодически при помощи пирометра RGK PL-12.

Процесс культивирования ксантановой камеди производили на очищенных и нейтрализованных гидролизатах, описанных в главе 3.2.

Данные по параметрам процесса получения ксантана представлены в таблице 3.4. Так как гидролизат древесины содержит несколько углеводов, которые могут быть утилизированы бактериями *Xanthomonas campestris*, то выход ксантана рассчитывали как на глюкозу, так и на общее содержание редуцирующих веществ в гидролизате.

Как видно из табличных данных, по окончании культивирования на гидролизате, нейтрализованным $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выход ксантана как по глюкозе, так и по РВ составил 0 мас.%, что и в исходном гидролизате. Это говорит о токсичности питательной среды. Очистка и нейтрализация гидролизата по образцу №14 приводила к потерям большого количества глюкозы (табл. 3.4) и меньшему, чем в образце №12, выходу ксантана, поэтому проведение очистки и нейтрализации по данному примеру нецелесообразно.

Таблица 3.4 – Показатели процесса получения ксантана

| Наименование показателя | Чистый гидролизат (образец №1) | Нейтрализация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (образец №4) | Одна стадия анионообменная смола TPX-4503 + три стадии активный уголь ОУ-А (образец №14) | Две стадии анионообменная смола TPX-4503 + одна стадия активный уголь ОУ-А (образец №12) |
|---|--------------------------------|---|--|--|
| Содержание глюкозы после культивирования, мас. % | 1,85 | 1,80 | 0 | 0 |
| Содержание редуцирующих веществ после культивирования, мас. % | 3,26 | 3,20 | 0,096 | 0,038 |
| Выход ксантана по глюкозе, мас. % | 0 | 0 | 77,9 | 78,2 |
| Выход ксантана по редуцирующим веществам (РВ), мас. % | 0 | 0 | 38,0 | 43,3 |

Таким образом, двухступенчатая очистка анионообменной смолой Resinex TPX-4503 и однократная очистка активным осветляющим щелочным углем ОУ-А позволяет получить ксантан с выходом 78,2 мас.% по глюкозе и 43,3 мас.% по РВ при минимальных потерях глюкозы на стадиях очистки и нейтрализации за счет снижения содержания токсичных для микроорганизмов фенольных соединений и солей в гидролизате.

3.4 Разработка технологии получения полигидроксibuтирата культивированием штаммов бактерий *Cupriavidus necator* ВКПМ В-8619 на питательной среде на основе гидролизата древесного сырья

В данном исследовании в качестве объекта исследования был использован внутриклеточный микроорганизм, продуцирующий ПГБ – *Cupriavidus necator* ВКПМ В-8619, приобретенный из коллекции НИЦ «Курчатовский институт» (ГосНИИгенетика). Штамм выращивался на агаровых средах и чашках Петри, хранившихся при температуре 4 °С

(рис. 3.15). Для оживления организма культура ежемесячно обновлялась.

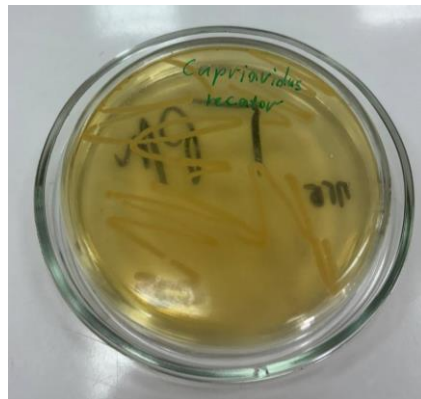


Рисунок 3.15 – Штамм бактерий *Cupriavidus necator* ВКПМ В-8619 на агаровой среде

Для получения культуральной жидкости выращенные штаммы бактерий вносились в предварительно простерилизованные колбы с мясопептонной средой и выдерживались на орбитальном шейкере при температуре 30 °С в течение 24 ч для размножения бактерий. Полученная культуральная жидкость показана на рис. 3.16.

Далее подготавливалась питательная среда для дальнейшего культивирования ПГБ. Для этого использовалась минерально-солевая среда, состоящая из следующих веществ: 1,0 г/л $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, 2,3 г/л KH_2PO_4 , 2,9 г/л K_2HPO_4 , 1 г/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 мг/л CaCl_2 , 50 мг/л $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3$, 0,5 г/л NaHCO_3 , 5 мл/л раствора микроэлементов, 0,5 г/л дрожжевого экстракта и 1,0 г/л пептона. Раствор микроэлементов состоял из следующих компонентов: 2,2 г/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,08 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,2 г/л K_2SO_4 , 0,02 г/л H_3BO_3 , 0,08 г/л CuSO_4 . Для приготовления питательных сред в качестве источника углерода использовался предварительно очищенный и нейтрализованный гидролизат древесного сырья, разбавление которого производилось до содержания глюкозы 1 мас. % и чистая глюкоза с концентрациями 20 г/л и 40 г/л, используемая в качестве инокулята. Для определения потенциала производства ПГБ чистая глюкоза использовалась в качестве контрольных образцов для выявления сравнительных характеристик при выращивании бактерий на питательной среде на основе древесного

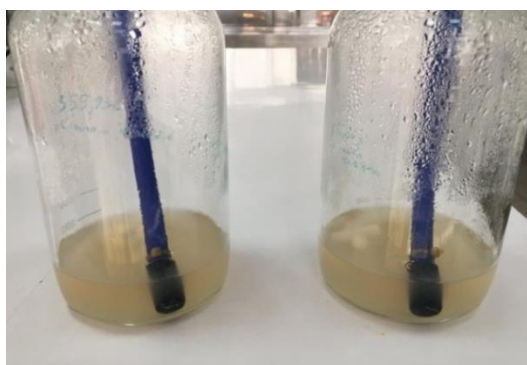
гидролизата и чистой глюкозы.



Рисунок 3.16 – Культуральная жидкость на основе штаммов бактерий *Cupriavidus necator* ВКПМ В-8619

Очищенный древесный гидролизат, глюкоза, дрожжевые экстракты и пептон, K_2HPO_4 , $Fe(NH_4)_3$, $NaHCO_3$ и раствор микроэлементов стерилизовались отдельно при 121 °С (давлении 1 атм) в течение 30 мин (рис. 3.17).

После стерилизации источников углерода, минерально-солевой среды и раствора микроэлементов, и доведения их до комнатной температуры, растворы перед инокуляцией асептически смешивались при комнатной температуре.



а)



б)

Рисунок 3.17 – Подготовка питательных сред: а) стерилизация растворов солей; б) стерилизация глюкозы, дрожжевого экстракта и пептона

Далее по методике, описанной в главе 3.3, производилась ферментация бактерий *Cupriavidus necator* в ПГБ.

Метод, использованный для выделения и количественного определения ПГБ, был адаптирован из гравиметрического метода в работе Kim и др.[122]. Смесь гипохлорита натрия (12,5 мл, 30 об.%) и хлороформа (12,5 мл) перемешивалась с 1 г сухой массы клеток в центрифужных пробирках объемом 50 мл, далее выдерживалась на водяной бане при температуре 30 °С в течение 90 мин (рис. 3.18, а и б). Затем пробирки центрифугировались на центрифуге ОПн-8 в течение 15 мин при оборотах центрифуги 4000 об/мин при температуре 30 °С (рис. 3.18, в). После центрифугирования жидкость разделялась на 3 слоя: верхний (водный раствор гипохлорита), средний (клетки и другие биологические вещества) и нижний (хлороформ, насыщенный ПГБ) (рис. 3.18, г).



а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.18 – Процесс экстракции ПГБ: а) смесь гипохлорита натрия, хлороформа и сухой массы клеток; б) выдержка смеси на водяной бане; в) центрифуга ОПн-8 с ротором РУ; г) экстракционная смесь после центрифугирования

Далее хлороформная фаза отбиралась пипеткой, а ПГБ

восстанавливался осаждением без растворителя с помощью смеси этанола и воды (в соотношении 7:3 об.% на 1,25 мл/г сухой массы клеток) и полученная жидкость фильтровалась (рис. 3.19, а и б). Проэкстрагированная смесь перекладывалась на чашки Петри и оставлялась в вытяжном шкафу на 48 ч для улетучивания избытка растворителя (рис. 3.19, в и г). Затем полученная масса ПГБ в виде хлопьев взвешивалась и определялся выход ПГБ (табл. 3.5).

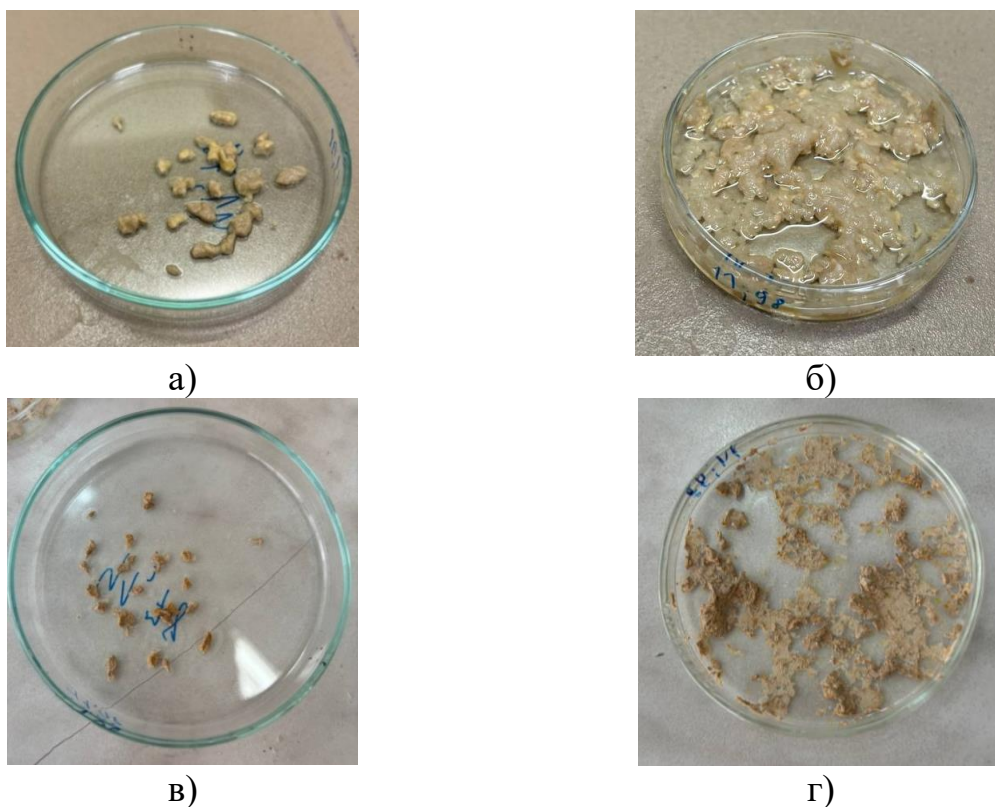


Рисунок 3.19 – Получение ПГБ: а) клетки, другие биологические вещества; б) восстановленный раствором этанола ПГБ; в) сухая масса клеток; г) высушенный ПГБ в виде хлопьев

В таблице 3.5 представлен выход ПГБ на гидролизатах, очищенных и нейтрализованных различным способом, по методике, представленной в главе 3.2.

Из данных таблицы 3.5 видно, что получение ПГБ на чистом и нейтрализованном гидроксидом кальция гидролизатах оказалось нерациональным, поскольку выход ПГБ составил 0 мас.%. Выход на гидролизатах очищенных анионообменной смолой Resinex TPX-4503 в две стадии и при однократной очистке активным осветляющим щелочным углем

ОУ-А (образец № 12) оказался наиболее высоким, так как выход ПГБ составил 23,4 мас.%, однако не стоит исключать получение ПГБ на гидролизатах, очищенных анионообменной смолой Resinex TRX-4503 в одну стадию и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в три стадии (образец № 14), поскольку массовый выход составил 22,2 %, что лишь в 1,05 раз меньше, чем массовый выход при культивировании на образцах №12.

Таблица 3.5 – Показатели процесса получения ПГБ на гидролизатах

| Наименование показателя | Чистый гидролизат (образец №1) | Нейтрализация Са(ОН) ₂ (образец №4) | Одна стадия анионообменной смола TRX-4503 + три стадии активный уголь ОУ-А (образец №14) | Две стадии анионообменной смолы TRX-4503 + одна стадия активный уголь ОУ-А (образец №12) |
|---|--------------------------------|--|--|--|
| Содержание глюкозы после культивирования, мас. % | 1,85 | 1,85 | 0 | 0 |
| Содержание редуцирующих веществ после культивирования, мас. % | 3,26 | 3,26 | 0 | 0 |
| Выход ПГБ по глюкозе, мас. % | 0 | 0 | 22,2 | 23,4 |

В таблице 3.6 представлены показатели выхода ПГБ на очищенном и нейтрализованном гидролизате с содержанием глюкозы 1 мас.%, на глюкозе с концентрацией 20 г/л и 40 г/л.

Из данных, представленных в таблице 3.6 установлено, что при использовании чистой глюкозы с концентрацией 20 г/л в качестве углеродного субстрата выход ПГБ оказался наибольшим и составил 26,5 мас. %, выход ПГБ на очищенном гидролизате составлял 23,4 мас.%, но при использовании чистой глюкозы с концентрацией 40 г/л оказался наименьшим и соответственно наименее эффективным, выход ПГБ составил всего 17,8 мас.%.

Таблица 3.6 – Показатели процесса получения ПГБ в зависимости от питательной среды

| Наименование показателя | Очищенный гидролизат, 1 мас.% глюкозы | Глюкоза, 20 г/л | Глюкоза 40 г/л |
|---|---------------------------------------|-----------------|----------------|
| Содержание глюкозы после культивирования, мас. % | 0 | 0 | 0 |
| Содержание редуцирующих веществ после культивирования, мас. % | 0 | 0 | 0 |
| Выход ПГБ по глюкозе, мас. % | 23,4 | 26,5 | 17,8 |

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что получение биополимеров на основе гидролизатов древесного сырья является целесообразным. Однако для уменьшения воздействия токсических веществ, содержащихся в растворах кислотных гидролизатов, рациональным является очистка и нейтрализация гидролизатов путем комбинирования очисток ионообменными смолами и активными углями. В процессе исследований, было определено, что последовательная очистка и нейтрализация сначала анионообменной смолой Resinex TPX-4503 в две ступени, а затем активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень являются наиболее эффективными, в результате чего гидролизат достаточно очищается от фенольных соединений, а показатели, необходимые для использования гидролизатов в качестве питательной среды, являются соответствующими требованиям.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Одним из главных преимуществ древесно-наполненного композита является то, что его можно проектировать с учетом необходимых качеств или эксплуатационных требований. Его можно изготавливать различной толщины, сорта, размера и стойкости к воздействию, с использованием природных ресурсов, таких как древесные отходы. Дополнительная обработка древесного сырья позволяет увеличить спектр пользования таких материалов. Так, например, гидролиз кислотами позволяет получить целлолигнин для использования в качестве наполнителей в композитных материалах.

В предыдущей главе диссертации была рассмотрена технология производства биополимера – полигидроксибутирата, который, зачастую, используется в промышленности в чистом виде. Однако, в связи с дороговизной получаемого продукта было принято решение использовать полученный биополимер при разработке композитных материалов в качестве связующей матрицы.

В данной главе рассматривается получение композитного материала на основе полученного ПГБ и следующих видов наполнителей: древесная мука, целлолигнин, смесь из древесной муки и целлолигнина. Для определения возможности дальнейшей реализации в промышленность были определены физико-механические и эксплуатационные свойства полученных композитов.

4.1 Объекты и методы исследований

4.1.1 Характеристика исходного сырья

Биополимерная связующая матрица. При создании композитного материала в качестве полимерного связующего использовался

полигидроксibuтират, полученный на основе гидролизата древесного сырья (рис. 4.1), характеристики которого представлены в таблице 4.1.



Рисунок 4.1 – Полигидроксibuтират в виде хлопьев

Таблица 4.1 – Основные характеристики используемого биополимера полигидроксibuтирата

| № п/п | Наименование показателей | Значение |
|-------|--------------------------------------|----------|
| 1 | Плотность, г/м ³ | 1,30 |
| 2 | ПТР, г/10 мин | 34,12 |
| 3 | Ударная вязкость, КДж/м | 43,17 |
| 4 | Температура размягчения, °С | 135 |
| 5 | Прочность при растяжении, МПа | 14,71 |
| 6 | Модуль упругости при растяжении, МПа | 200 |
| 7 | Твердость, Шор D | 48 |

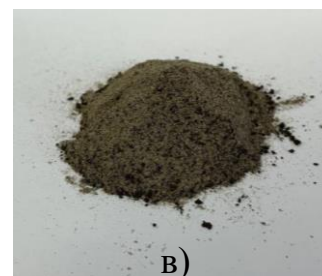
Древесный наполнитель. В композитном материале в качестве наполнителя использовались лесопильные отходы сосновой древесины (размер фракций 1 – 2 мм), а также лигноцеллюлозный твердый остаток после процесса гидролиза и смесь сосновой древесной муки и целлолигнина в соотношении 50/50 мас. %.



а)



б)



в)

Рисунок 4.2 – Образцы наполнителей: а) древесная мука из древесины сосны; б) целлолигнин, полученный в результате процесса гидролиза; в) смесь из древесной муки и целлолигнина

Сушка лигноцеллюлозного сырья после процесса гидролиза (глава III) осуществлялась в вакуумно-сушильном шкафу Memmert VO400 (рис. 4.13) при температуре 100 ± 5 °С до постоянной массы, после чего сырье измельчали до порошкообразного состояния. На рисунке 4.2 представлены образцы полученных наполнителей.

4.1.2 Подготовка образцов композитного материала

Приготовление композитного материала. Смешение компонентов древесно-наполненного композитного материала происходило в камере «Measuring Mixer 350 E» смесительного оборудования Brabender «PLAsti-Corder»® Lab-Station» при температуре 175 °С и скорости вращения роторов 40 об/мин в течение 7 мин. Полученная смесь подвергалась вальцеванию через лабораторные вальцы UBL-6175 А с зазором 4 мм (рис. 4.3).



а)



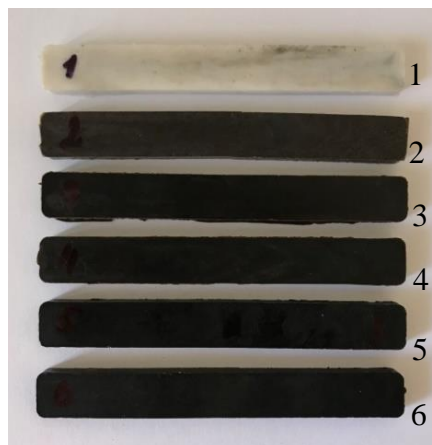
б)

Рисунок 4.3 – Смесительное оборудование Brabender «PLAsti-Corder»® Lab-Station» (а); композитная масса (б)

Физико-механические свойства композитного материала были исследованы на стандартных образцах в виде лопаток и брусков, полученных методом литья под давлением. Для получения образцов предварительно измельченный материал загружался в литьевую машину. Литье происходило при температуре 160 °С и давления впрыска 8 бар. Далее отбирались образцы, имеющие гладкую поверхность без дефектов (рис. 4.4).



а)



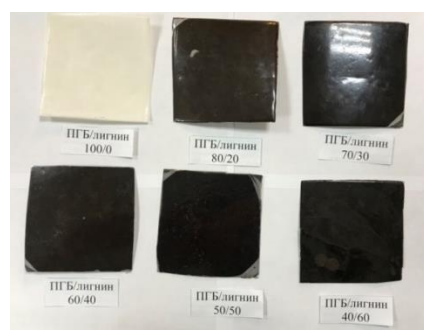
б)

Рисунок 4.4 – Инжекционная литьевая машина для пробоподготовки (а);
 полученные образцы в виде брусков с содержанием ПГБ/наполнитель, % (б):
 1 - 100/0; 2 – 80/20; 3 – 70/30; 4 – 60/40; 5 – 50/50; 6 – 40/60

Для определения эксплуатационных свойств композитного материала образцы для испытаний изготавливались в виде пластин прямоугольного сечения методом гидравлического прессования (рис. 4.5).



а)



б)

Рисунок 4.5 – Гидравлический формовочный пресс Gotech GT-7014-N (а);
 образцы, полученные на формовочном прессе размером 12*12 см (б)

Таблица 4.2 – Состав композитного материала

| № | ПГБ, % | Наполнитель, % |
|---|--------|----------------|
| 1 | 100 | 0 |
| 2 | 80 | 20 |
| 3 | 70 | 30 |
| 4 | 60 | 40 |
| 5 | 50 | 50 |
| 6 | 40 | 60 |
| 7 | 30 | 70 |

В результате были получены 7 образцов композитного материала с различным процентным содержанием наполнителя, указанным в таблице 4.2.

Как показала практика, получить композиты при 70%-ном содержании наполнителя не представляется возможным: из-за очевидного недостатка связующего, композит получался хрупким. Поэтому в исследованиях принимали участие образцы с содержанием наполнителя до 60 %.

4.1.3 Исследование физико-механических свойств композитного материала

Была проведена серия испытаний по определению физико-механических свойств композитного материала: определение плотности материала, определение твердости, определение прочности при растяжении, определение ударной вязкости.

1) Определение плотности композитного материала.

Для определения плотности были использованы образцы композитного материала в виде брусков. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ Р 57713-2017 [29], по методике которого образцы взвешивались на воздухе и в воде на микроаналитических весах ВМ-22.

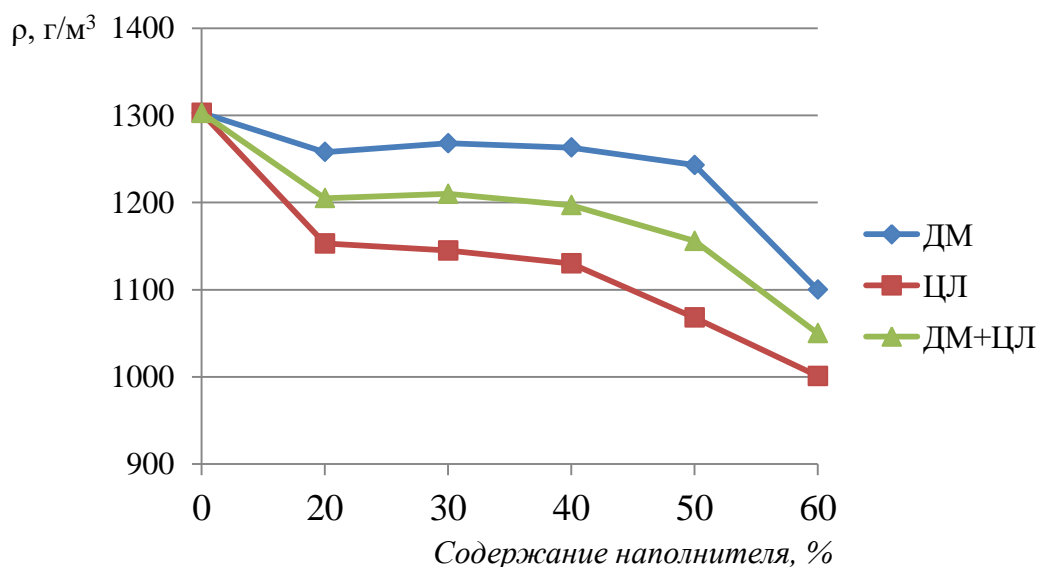


Рисунок 4.6 – Зависимость плотности композитного материала от содержания и вида наполнителя

Результаты определения плотности в зависимости от содержания лигнина представлены на рисунке 4.6.

Анализ полученных графиков показывает, что плотность образцов увеличивается с повышением содержания наполнителя в композиционном материале, что объясняется большей плотностью обработанного древесного наполнителя, по сравнению с ПГБ.

2) Определение твердости композитного материала.

Исследование твердости материала является важной составляющей, так как она определяет способность материала оказывать сопротивление проникновению в него другого предмета. Экспериментальные исследования проводились согласно ГОСТ 24621-2015 на дюрометре Test Stand OS-300-2-00 [24]. На трех различных точках испытуемого образца производилось мгновенное измерение и измерение через 15 секунд, после чего высчитывалось среднее арифметическое значение.

Для определения твердости были сделаны мгновенное измерение и измерение через 15 секунд после приложения нагрузки. На рисунке 4.7 показаны результаты исследования образцов на твердость по Шору D через 15 секунд после приложения нагрузки.

Исходя из графика (рис. 4.7) можно сделать вывод, что твердость композитного материала возрастала с увеличением содержания наполнителя.

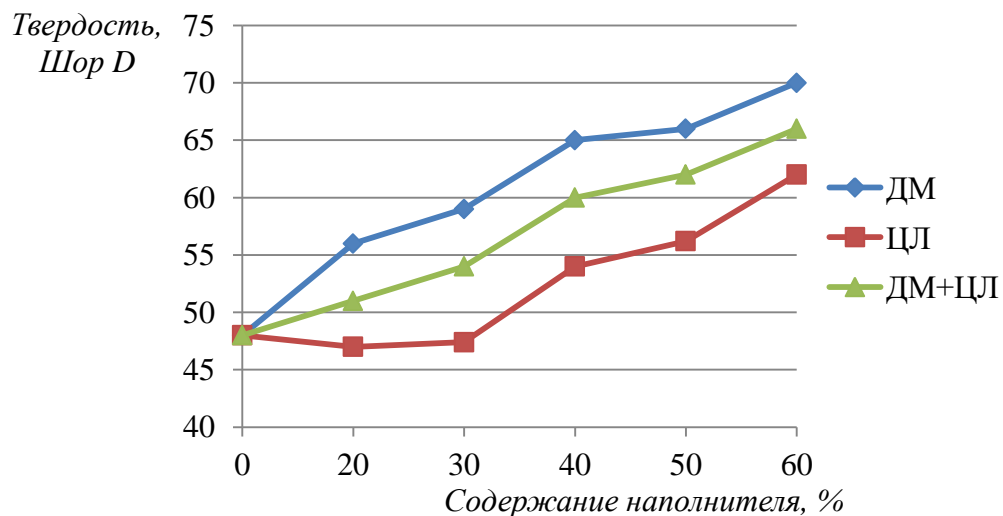


Рисунок 4.7 – Влияние содержания древесного наполнителя на твердость по Шору D

Это связано с тем, что твердость обработанного наполнителя выше, чем у ПГБ. При этом заметно, что при содержании древесного наполнителя в композитном материале от 20 до 40 мас. % наблюдается возрастание твердости на 30 %, при этом при содержании обработанного наполнителя от 50 до 60 мас. % изменения незначительны.

3) Определение прочности при растяжении композитного материала.

Определение прочности при растяжении образцов композитного материала производилось в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на универсальной испытательной машине (рис. 4.8) [19]. Испытуемые образцы в виде лопаток зажимались между зажимами на расстоянии 110 мм и растягивались вдоль продольной оси на разрывной машине при комнатной температуре с постоянной скоростью деформирования 50 мм/мин до момента разрушения образца.



Рисунок 4.8 – Универсальная испытательная машина Gotech AI -7000M

Графики влияния концентрации обработанного древесного наполнителя на предел прочности при растяжении и модуль упругости при растяжении показаны на рисунках 4.9. и 4.10.

Как показали испытания, с увеличением концентрации содержания наполнителя происходило увеличение прочности при содержании древесного наполнителя до 40 % с последующим значительным снижением. Это связано с малым количеством связующей матрицы. Однако, при содержании

наполнителя 50 % прочность композитного материала практически было сопоставимо с прочностью чистого ПГБ.

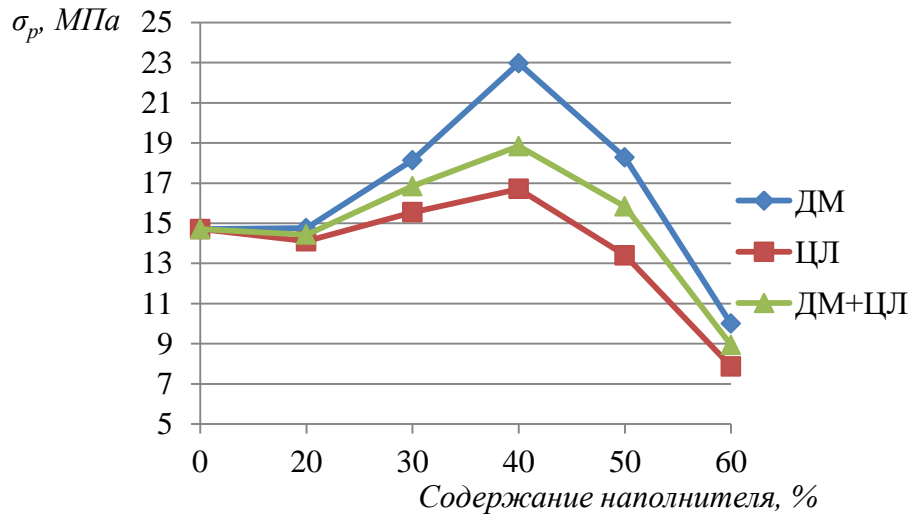


Рисунок 4.9 – Влияние содержания обработанного древесного наполнителя на предел прочности при растяжении

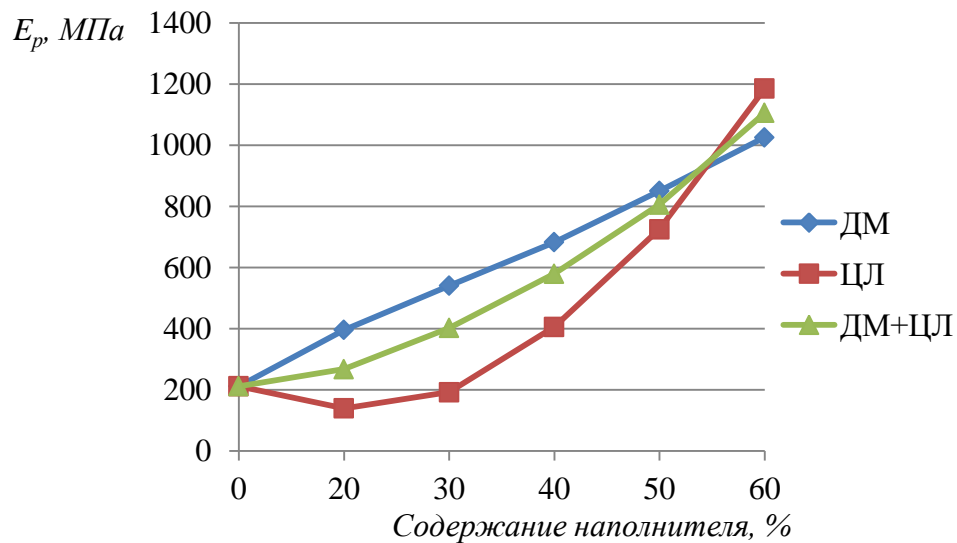


Рисунок 4.10 – Влияние содержания наполнителя на модуль упругости при растяжении

4) Определение ударной вязкости композитного материала.

Испытания на определение ударной вязкости по Изоду проходили по методу, указанному в ГОСТ 19109-2017 [23], в соответствии с которым образцы подвергались разрушению ударом маятника с молотом 2,75 Дж на определенном расстоянии от места закрепления (рис. 4.11).



Рисунок 4.11 – Маятниковый копер для определения ударной вязкости
UGT-7045-MDL

На графике 4.12 приведены результаты исследований ударной вязкости по Изоду.

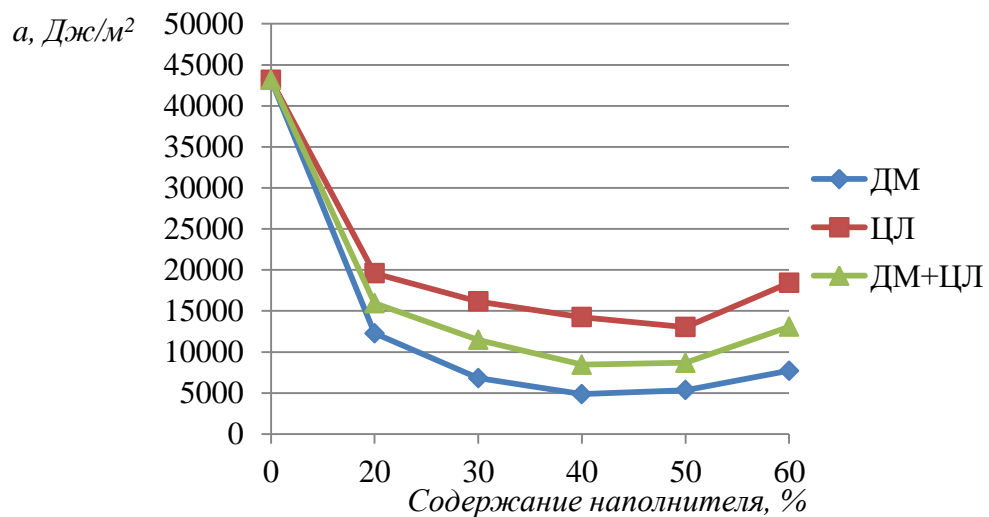


Рисунок 4.12 – Зависимость ударной вязкости композитного материала от содержания древесного наполнителя

По графику (рис. 4.12) наблюдалось линейное уменьшение ударной вязкости при возрастании древесного наполнителя.

4.1.4 Исследование эксплуатационных свойств композитных материалов

Перед проведением серий испытаний на эксплуатационные характеристики материала из предварительно изготовленных пластин

вырезались образцы в виде квадрата со стороной 30×30 мм и толщиной 1 мм, которые подвергались дальнейшей сушке в вакуумно-сушильном шкафу «Mettert VO400» в течение 12 часов при постоянной температуре 100 ± 5 °С до необходимой влажности (рис. 4.13).



Рисунок 4.13 – Сушильный шкаф «Mettmert VO400»

1) Определение водопоглощения композитного материала.

Водостойкость композитов определялась методом окунания образцов в дистиллированную воду по ГОСТ 4650 – 2014 [27]. Для этого композиты предварительно высушенные образцы композитного материала помещались в емкость с дистиллированной водой на 1, 2, 4, 5, 8, 16, 24, 32 суток (рис. 4.14), в течение которых материал вынимался и взвешивался на электронных весах.



Рисунок 4.14 – Процесс исследования на водопоглощение композитного материала

На рисунке 4.15 показан график массовой доли воды, поглощенной образцом от времени выдержки композитного материала. В результате анализа было определено, что увеличение концентрации наполнителя приводит к увеличению водопоглощения материала.

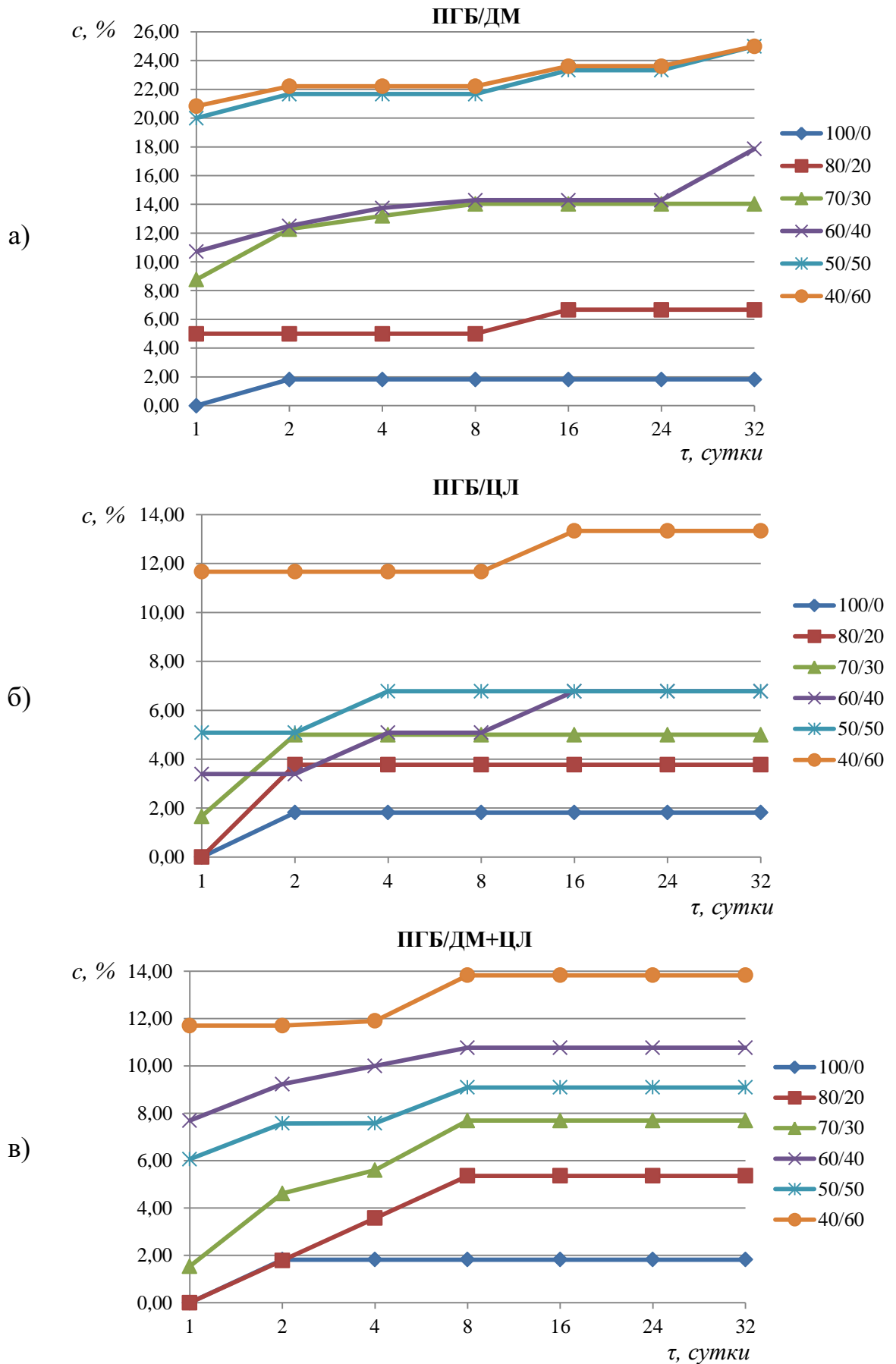


Рисунок 4.15 – Водопоглощение композитного материала с различным содержанием наполнителя: а) ПГБ/древесная мука; б) ПГБ/целлолигнин; в) ПГБ/древесная мука + целлолигнин

2) Определение стойкости композитного материала к действию химических сред

Исследование воздействия химических и щелочных сред на композитные материалы проводили в соответствии с ГОСТ 12020-2018 [21]. Дегидратацию композитов проводили с использованием 5%-ых водных растворов КОН, NaOH, H_3PO_4 и CH_3COOH с температурой 20 °С (рис. 4.16). Образцы в форме квадрата предварительно высушивались, а затем помещались в емкость, таким образом, чтобы емкость была полностью погружена в испытываемую жидкость. Через 12 часов выдержки в растворах композитные материалы высушивались в вакуумно-сушильном шкафу при температуре 50 ± 2 °С до достижения постоянной массы.

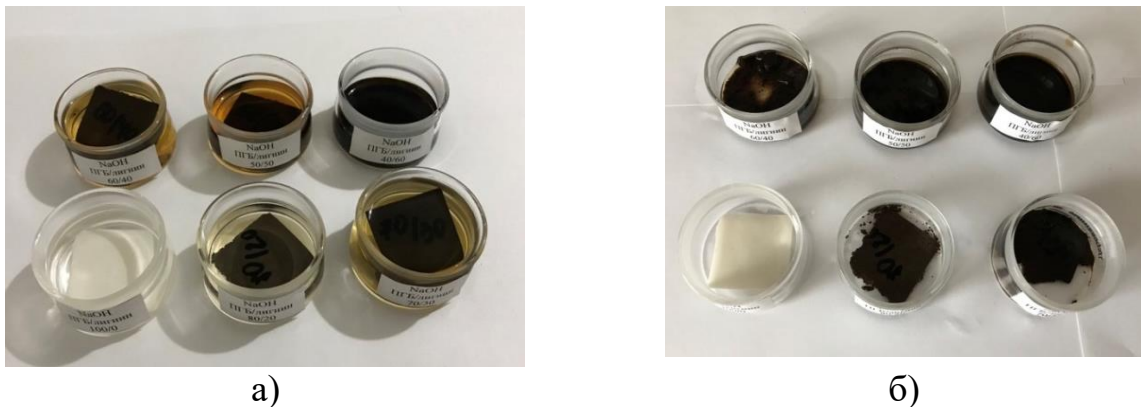


Рисунок 4.16 – Образцы композитного материала в процессе исследования на химическую стойкость: а) массы композитных материалов в момент погружения в водный раствор NaOH; б) образцы после 12 часовой выдержки в водном растворе NaOH

Результаты влияния исследований концентрации древесного наполнителя на стойкость к щелочным и кислотным средам композитного материала представлены на рисунке 4.17.

Композиты, выдерживаемые 12 часов с содержанием ПГБ/ДМ, ПГБ/ЦЛ, ПГБ/ДМ+ЦЛ – 60/40, 50/50, 40/60 %, после выдержки в 5%-ом растворе КОН и NaOH разложились и остался лишь осадок из целлолигнина. Композиты, которые выдерживались в растворах H_3PO_4 и CH_3COOH , практически не подверглись воздействию кислотных сред.

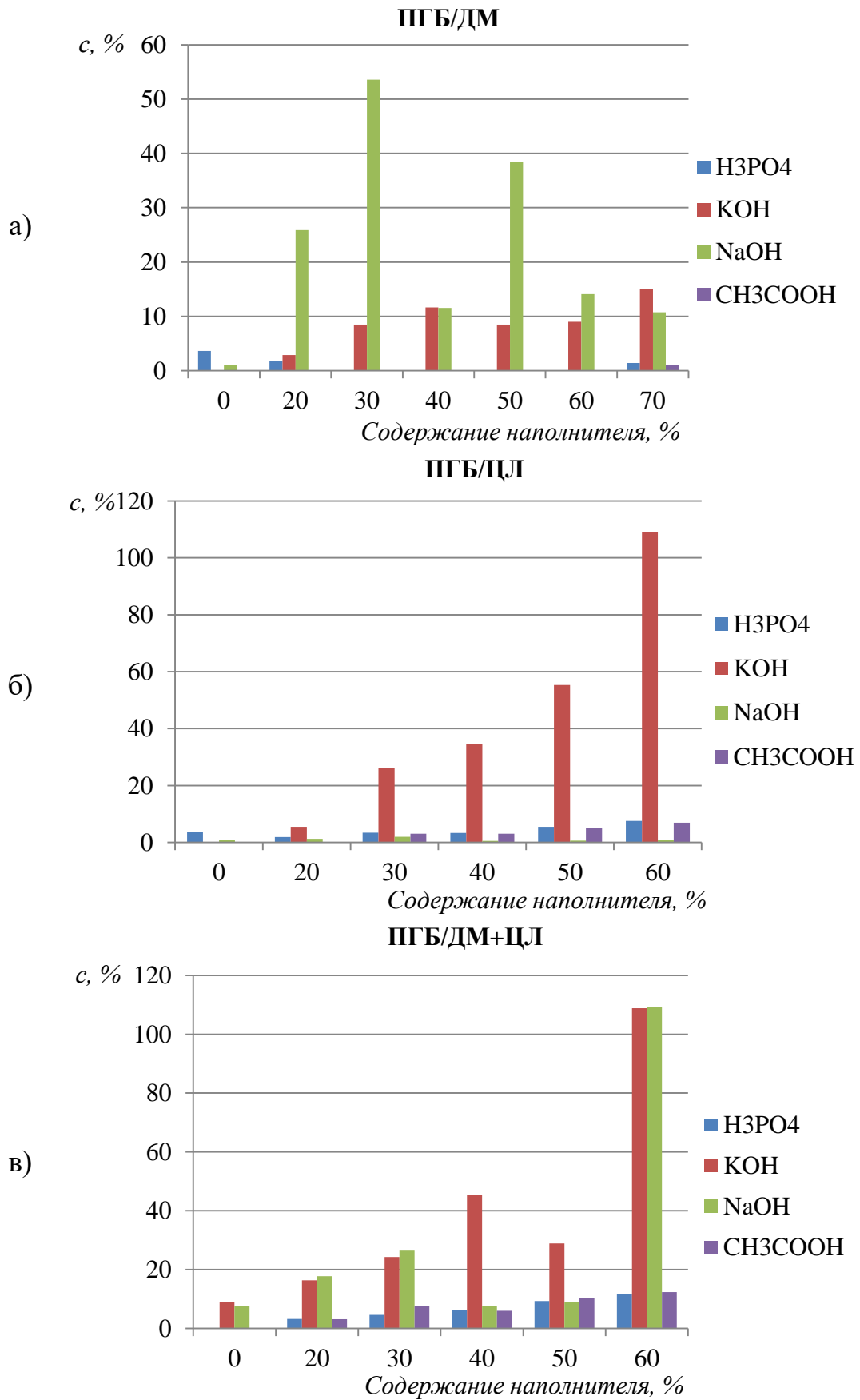


Рисунок 4.17 – Потеря массы образцов в щелочной и кислотной средах в течение 12 часов в следующих составах: а) ПГБ/древесная мука; б) ПГБ/целлолигнин; в) ПГБ/древесная мука+целлолигнин

3) *Определение биологической стойкости композитного материала.*

Исследование на биоразложение композитных материалов проводилось согласно ГОСТ Р 57225-2016 в условиях, имитирующих интенсивный аэробный процесс компостирования [28]. Образцы биопластика (рис. 4.18, б) погружались в твердую основу, состоящую из синтетических твердых отходов (рис. 4.18, а) и после цикла компостирования в 60 дней вынимались и высушивались до постоянной массы.

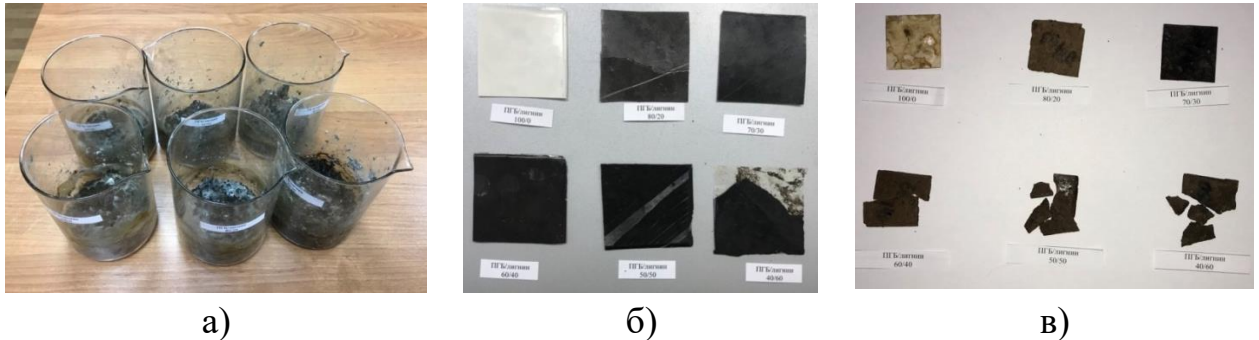


Рисунок 4.18 – Образцы композитного материала: а) в процессе исследования на биоразложение; б) до исследования на биоразложение; в) после исследования на биоразложение

После выдержки в компостной смеси биопластик стал иметь более блеклый оттенок, по сравнению с образцами до выдержки, повысились хрупкость и легкость (рис. 4.18, в).

На рисунке 4.19 представлены графики изменения массы образцов древесно-наполненного композита до и после выдержки в компостном материале.

Анализ результатов исследования на биоразложение на рисунке 4.19 показал, что введение древесного наполнителя в композитный материал ведет к интенсификации процесса биodeградации композитного материала. В композитных материалах с содержанием наполнителя 60 % показал наиболее высокую скорость биodeградации, что связано с уменьшением связующего. Причем сильнее всего разложился композитный материал с содержанием в составе древесной муки по сравнению с другими видами наполнителя. Наименьшую скорость биodeградации показал чистый ПГБ.

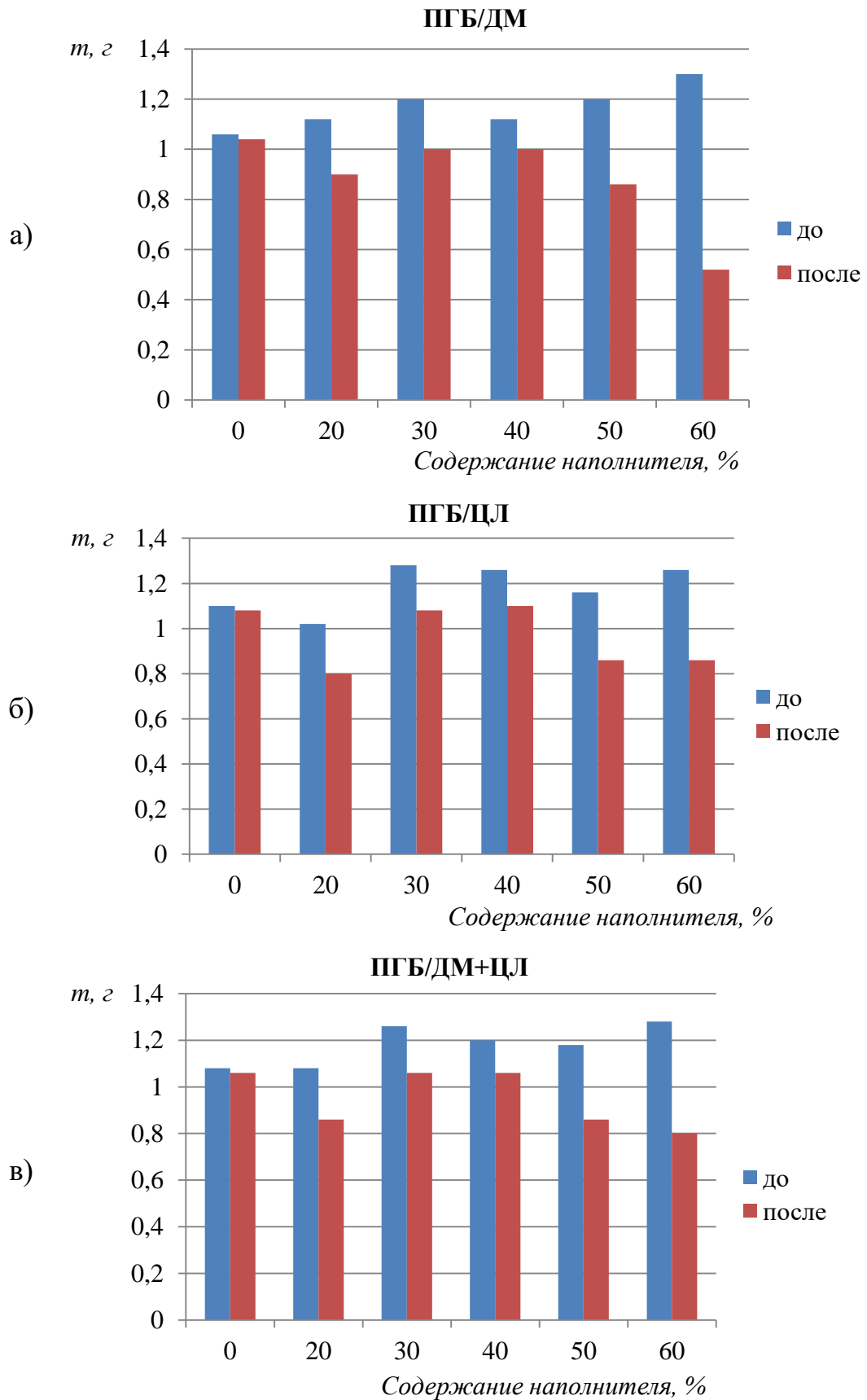


Рисунок 4.19 – Изменение массы образцов композитного материала до и после выдержки в компосте: а) ПГБ/древесная мука; б) ПГБ/целлолигин; в) ПГБ/древесная мука+ целлолигин

4) Определение стойкости композитного материала к ультрафиолетовому воздействию

Исследования стойкости композитов на УФ воздействие проводились в испытательной климатической камере QUV с УФ-лампами (рис. 4.20). Образцы в виде тонких брусков размером 10 мм×1,2 мм с толщиной 1 мм достаточно плотно размещались в тест-панели для того, чтобы все исследуемые образцы попали под излучение, после чего тест-панели помещались в камеру на 96 часов. В аппарате температура достигала 60 °С при мощности УФ-ламп – 1,38 Вт/см² и длине волны 340 нм. После истечения времени образцы извлекались и сравнивались с эталонными образцами.

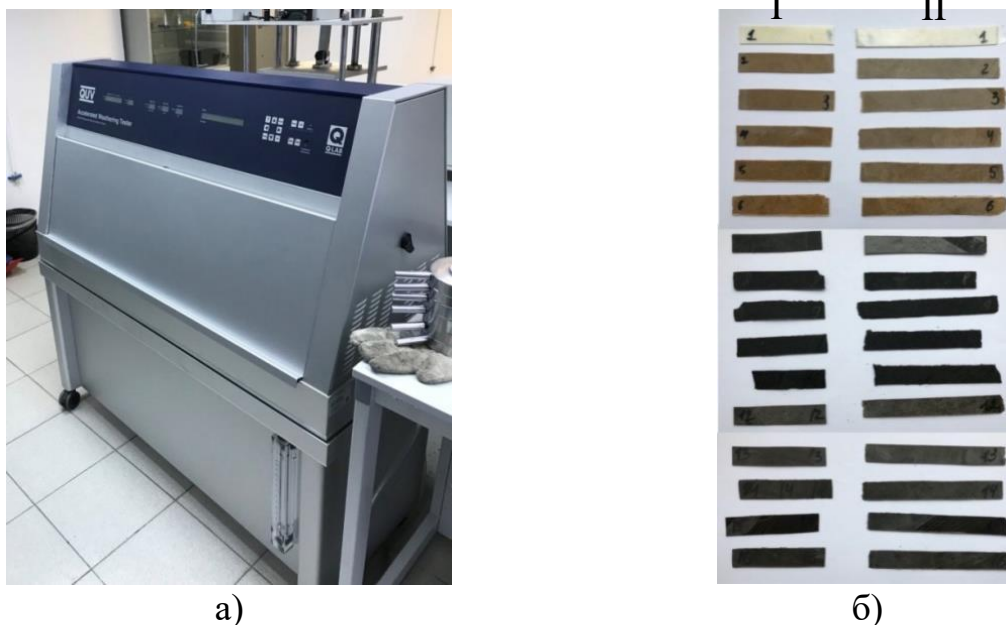


Рисунок 4.20 – Испытательная климатическая камера QUV (а); I – образцы до УФ -облучения, II – после облучения в УФ-камере (б)

Сравнение образцов после выдержки в камере с эталонными образцами производилось на универсальной испытательной машине Gotech AI-7000M (рис. 4.8) по методике, описанной в п. 4.1.3 с расстоянием между зажимами 40 мм при скорости деформирования 10 мм/мин. На рисунке 4.21 представлены результаты испытаний композитных материалов к ультрафиолетовому воздействию.

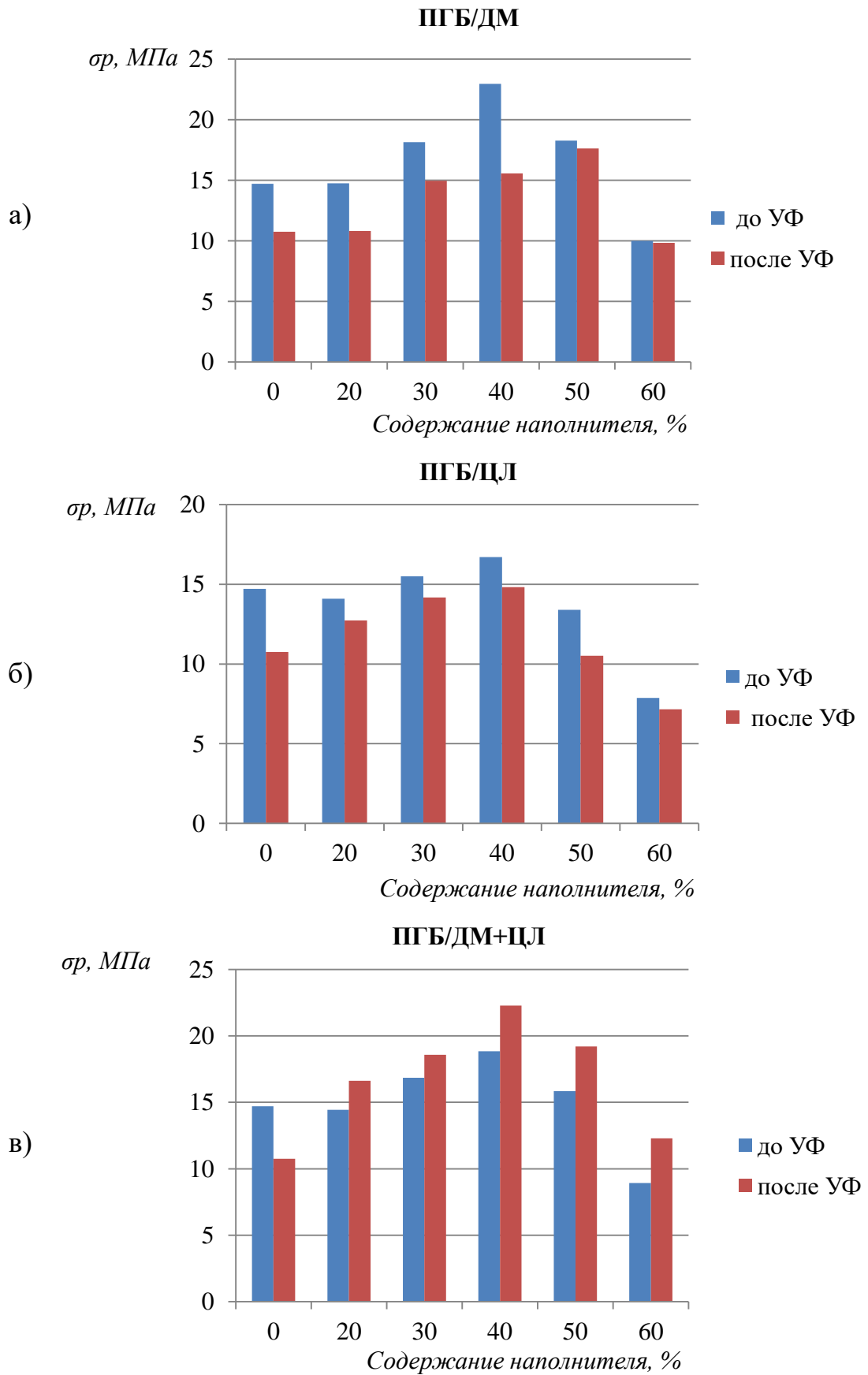


Рисунок 4.21 – Изменение плотности при растяжении образцов композитного материала до и после УФ воздействия: а) ПГБ/древесная мука; б) ПГБ/целлолигин; в) ПГБ/древесная мука+целлолигин

Анализ графиков, представленных на рисунке 4.21, показывает, что в композитных материалах с наполнителями в виде древесной муки и целлолигнина под воздействием УФ-излучения прочность при растяжении снижалась, причем в образцах с наполнителем в виде древесной муки прочность снижалась значительно выше, чем в образцах с целлолигнином. Однако образцы с содержанием смеси древесного наполнителя и целлолигнина показали совершенно другой характер графика, когда при содержании наполнителя от 20 до 60 мас.% УФ-излучение приводило к повышению прочности при растяжении в отличие от композитов до УФ излучения. Это объясняется тем, что структура древесного наполнителя и целлолигнина при взаимодействии друг с другом дополнительно упрочнялась за счет полимеризации компонентов в двух видах наполнителя, а полигидроксibuтират при воздействии температуры проникал в пустые полости клеток, увеличивая прочность композитных материалов.

По результатам исследований можно сделать вывод, что рациональным содержанием наполнителя является 20, 30 и 40 и 50 мас.%, а использование в качестве наполнителя целлолигнина, полученного в результате двухступенчатого гидролиза древесины сосны, является достаточно перспективным, поскольку физико-механические характеристики композитов на основе данного наполнителя практически схожи с характеристиками композитов на основе древесной муки. Следовательно, целесообразно рассмотреть возможность применения полученных составов в промышленности.

ГЛАВА V. ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

В последние годы на рынке посадочного материала активно развивается технология выращивания растений с закрытой корневой системой. Сущность метода выращивания данного материала заключается в том, что саженцы выращивают в специальном субстрате в емкостях. Это способствует сокращению сроков выращивания растений в питомниках, увеличивает всхожесть и приживаемость посадочного материала, так как при посадке и перевозке не нарушается целостность корней, повышает качество посадочного материала, так как он имеет запас питательных веществ в собственном субстрате и уменьшаются трудозатраты при извлечении выращенных растений из контейнера. Выращивание данным методом осуществляется в специальных контейнерах – торфяных брикетах, бумажных, целлюлозных или картонных ячейках и в пластиковых контейнерах. Несмотря на то, что торфяные стаканчики и бумажные ячейки разлагаются под воздействием воды и почвенных микроорганизмов, недостатком использования данных контейнеров является быстрая степень деструкции и невозможность использования в технологиях лесовыращивания, особенно для долгорастущих деревьев, ежегодный прирост которых достаточно мал. В этих случаях используются пластиковые контейнеры, которые не разрушаются в процессе использования. Однако недостатком данных контейнеров является необходимость извлечения посадочного материала из контейнера перед высадкой. Зачастую это приводит к деформации и повреждению корней, поломке растений, кроме того недостатком использования пластиковых контейнеров является ухудшение экологической обстановки в связи с тем, что материал, используемый для их производства является не разлагаемым.

Исходя из вышесказанного, для замещения пластиковых контейнеров целесообразно использовать биоразлагаемые контейнеры. Главным преимуществом использования биоразлагаемых контейнеров является возможность посадки растений вместе с ними без извлечения растения из емкости. Благодаря этому значительно упрощается процесс посадки без повреждения корней растений. Контейнеры разрушаются под действием микроорганизмов на воду, углекислый газ и на растительные составляющие, которые становятся естественным удобрением для растений и почвы.



а)



б)

Рисунок 5.1 – Выращивание растений с закрытой корневой системой в лесном селекционно-семеноводческий центре при ГБУ РТ «Учебно-опытный Сабинский лесхоз»

В главе V рассматриваются пути рационального использования лигноцеллюлозных композитов в производстве контейнеров, их промышленная реализация в сельскохозяйственной промышленности, а также ксантановой камеди в косметической промышленности.

5.1 Разработка технологии получения биокompозитного контейнера для растений с закрытой корневой системой

5.1.1 Определение показателя текучести расплава композитных составов

Для определения показателя текучести расплава (ПТР) композитного материала были использованы композитные составы, содержание наполнителя в которых не превышало 50 % от массы композита, поскольку

включение большего количества наполнителя, согласно главе IV, значительно снижало предел прочности при растяжении композитного материала. В связи с этим для определения ПТР рассматривались образцы с содержанием наполнителя от 0 до 50 %.

Исследования по определению ПТР проводились по методике, описанной в ГОСТ 11645-73 [20]. Согласно ГОСТ экструзионный пластомер GT-7100-MIB предварительно нагревался до температуры 135 °С, после чего измельченный композитный материал помещался в отверстие экструзионной камеры и выдерживался под нагрузкой 2,160 кг в течение 4 мин. По истечении времени предварительно нагретому материалу давали течь. Для измерения ПТР отбирали 5 отрезков экструдированного материала, последовательно отсекаемые через каждые 10 с, после чего они взвешивались и определялась масса каждого отрезка, а затем определялось среднее арифметическое значение для 5 отрезков образцов.

Показатель текучести композитных составов представлен на рисунке 5.2. и в таблице 5.1.

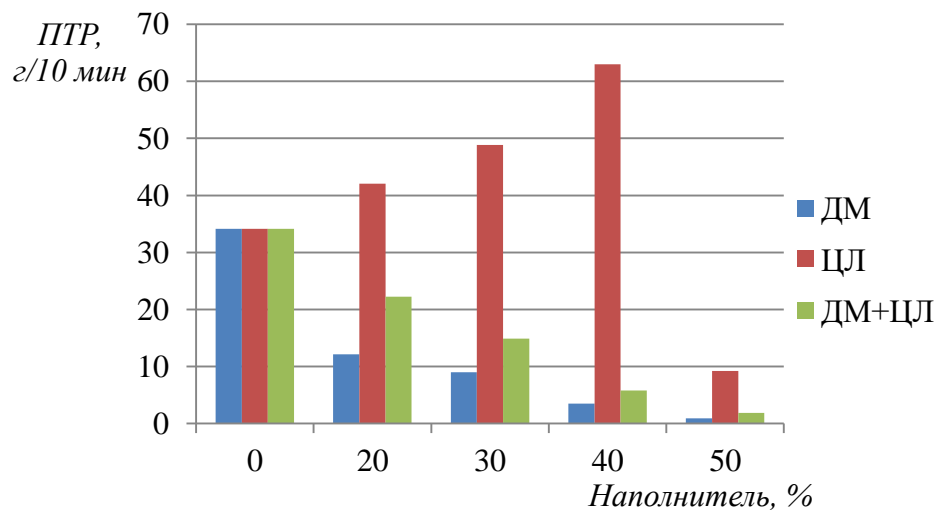


Рисунок 5.2 – Влияние содержания наполнителей композитного материала на показатель текучести расплава

Для сравнения использовались образцы чистого ПГБ и композитные материалы с 20, 30 40, и 50 %-ным содержанием наполнителя. Результаты исследования (рис. 5.2 и табл. 5.1) показывают, что использование различных

видов наполнителя по-разному влияет на показатель текучести расплавов композитных материалов. Так, использование в качестве наполнителя целлюлогнина, полученного путем высокотемпературного кислотного гидролиза древесного сырья, показало наибольшее значение ПТР, особенно при содержании его в композитном материале 40 %. ПТР для композитных материалов с наполнителем в виде смеси древесной муки и целлюлогнина оказался ниже, чем у наполнителя из целлюлогнина. Однако было выявлено, что самый низкий ПТР у составов с наполнителем в виде древесной муки.

Таблица 5.1 – Показатель текучести расплава композитных составов

| ПГБ/наполнитель | ПТР, г/10 мин (древесная мука) | ПТР, г/10 мин, (целлюлогнин) | ПТР, г/10 мин, (древесная мука+целлюлогнин) |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| 100/0 | 34,12 | 34,12 | 34,12 |
| 80/20 | 12,14 | 42,03 | 22,25 |
| 70/30 | 9,01 | 48,85 | 14,87 |
| 60/40 | 3,50 | 63,01 | 5,77 |
| 50/50 | 0,91 | 9,23 | 1,86 |

Исходя из этого, можно сделать вывод, что в наполнителе из древесной муки содержится большее количество связующих – природных полимеров, способствующих высокой вязкости материала, а в целлюлогнине таких связующих значительно меньше, что придает материалу меньшую вязкость и позволяет использовать данный наполнитель для дальнейшей промышленной реализации. В связи с этим можно предположить, что композитный состав состоящий из ПГБ и целлюлогнина возможно использовать при разработке технологии получения контейнеров методом прессования под давлением.

5.1.2 Исследование влияния пигментов на композитный материал на основе полигидроксibuтирата и лигноцеллюлозы

Для определения возможности окрашивания композитного материала были использованы органические пигменты, выполняющую декоративную функцию. Применяемые пигменты отличаются насыщенностью цвета, а

также широкой гаммой цветов и оттенков, помимо этого покрывающая и красящая способность представленных пигментов достаточно высока. Органические пигменты подвержены воздействию абсолютно всех природных явлений, растворимы щелочами и кислотами.

Пигменты, применяемые в композитном материале, смешивались с ПГБ и лигноцеллюлозным наполнителем в смесителе Brabender «PLAsti-Corder»® Lab-Station» (рис. 4.3) при температуре 170 °С в течение 7 мин (по 1% органического синтетического пигмента желтого (Yellow 1517), рубинового (Red 14571) и синего (Blue 1129) цветов). Затем из композитной массы формировались прямоугольные пластины толщиной 1 мм и оценивались цветовые характеристики (рис. 5.3).

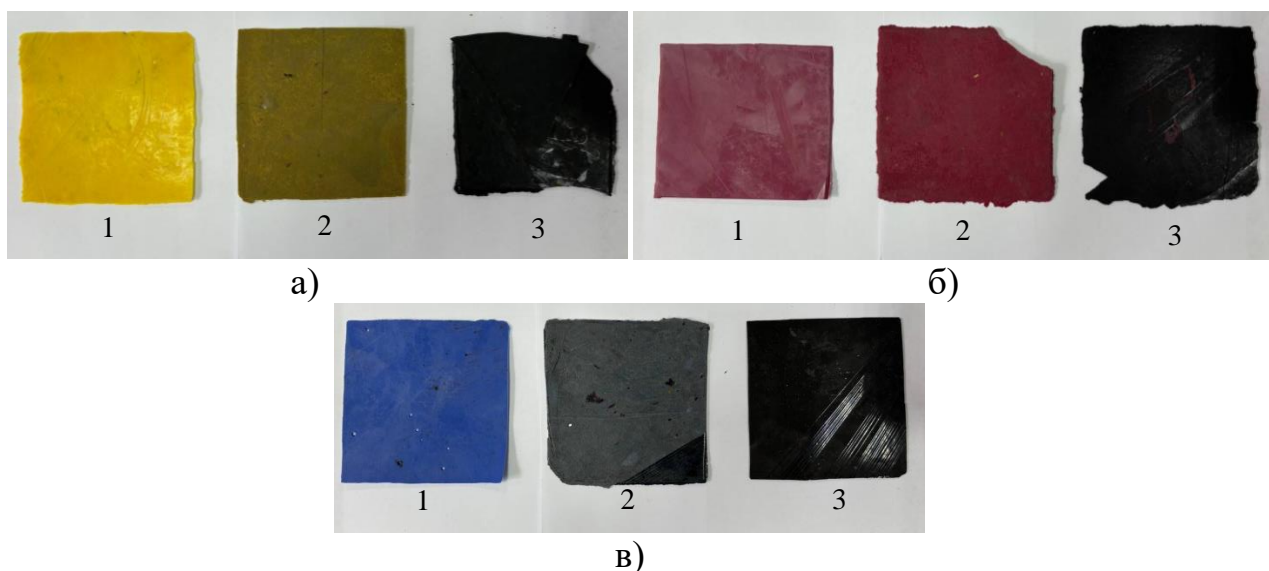











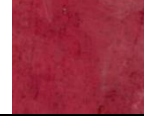



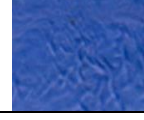
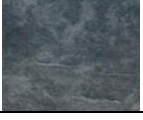

Рисунок 5.3 – Образцы композитного материала перемешанного пигментами: а) композитные материалы смешанные с пигментом Yellow 1517: 1 – 100 % ПГБ +1 % пигмент; 2 – 49,5 % древесная мука + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент; 3 – 49,5 % целлолигнин + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент; б) композитные материалы смешанные с пигментом Red 14571: 1 – 100 % ПГБ +1 % пигмент; 2 – 49,5 % древесная мука + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент; 3 – 49,5% целлолигнин + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент; в) композитные материалы смешанные с пигментом Blue 1129: 1 – 100 % ПГБ +1 % пигмент; 2 – 49,5 % древесная мука + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент; 3 – 49,5% целлолигнин + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент

Для лучшего сравнения влияния на окрашиваемость композитного материала были получены цветные образцы чистого полигидроксибутирата, а также композитных материалов, содержащих древесную муку и

лигноцеллюлозный наполнитель.

Далее был определен цветовой код по системе кодировки цвета RYB, описывающей способ кодирования цвета для цветовоспроизведения с помощью трех основных цветов: R (красный), Y (желтый), B (синий).

Таблица 5.2 – Образцы композита и соответствующие им коды в системе RYB

| Серия | | Пигмент (100%) | ПГБ (100 %)+ пигмент (1 %) | Древесная мука | Целлолигнин, полученный при гидролизе |
|-------|-------------------|---|---|---|---|
| 1 | Состав образцов | | | 100 % древесный наполнитель (ДН) | |
| | Образец композита |  |  |  |  |
| | Значения RYB | | | 229; 206; 175 | 44; 37; 25 |
| 2 | Состав образцов | | | 49,5 % ДН + 49,5 % ПГБ + 1 % пигмент Yellow 1517 | |
| | Образец композита |  |  |  |  |
| | Значения RYB | 251; 212; 57 | 229; 186; 71 | 145; 128; 75 | 71; 73; 48 |
| 3 | Состав образцов | | | 49,5 % ДН + 49,5% ПГБ + 1% Red 14571 | |
| | Образец композита |  |  |  |  |
| | Значения RYB | 145; 13; 9 | 151; 76; 76 | 139; 72; 73 | 45; 29; 34 |
| 4 | Состав образцов | | | 49,5% ДН + 49,5% ПГБ + 1% Blue 1129 | |
| | Образец композита |  |  |  |  |
| | Значения RYB | 66; 96; 208 | 74; 88; 139 | 57; 68; 74 | 29; 31; 30 |

Результаты исследований по смешению компонентов представлены в таблице 5.2, где в зависимости от вида наполнителя показаны полученная цветовая гамма пигментов, древесного наполнителя, композитов и

соответствующие им коды в системе RYB.

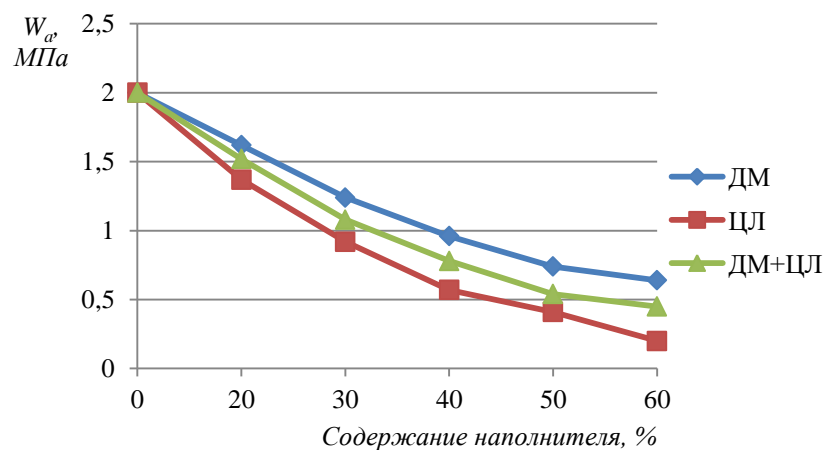
Известно, что высокотемпературная обработка древесного материала ведет к потемнению биомассы, в отличие от древесной муки и приводит к изменению цветовых характеристик композитного материала. Исходя из исследований по определению цветовых характеристик композитного материала был сделан вывод, что использование пигментов в композитных материалах, содержащих в качестве наполнителя целлюлозгин, нерационально, поскольку конечный композит практически не меняет цвет, остается достаточно темным, что дает большую экономию в разработке контейнеров для высадки.

5.1.3 Исследование адгезионных свойств покрытий композитного материала

На адгезионные свойства композитных материалов большое влияние оказывает их состав. Адгезионные свойства материалов были исследованы методом отрыва согласно ГОСТ 32299-2013 [25].



а)



б)

Рисунок 5.4 – Определение адгезии методом отрыва: а) адгезиметр Константа АЦ; б) зависимость разрывного усилия от состава композитного материала

Испытания для определения адгезии проводились методом отрыва с помощью адгезиметра Константа АЦ. Данный метод позволяет определить удельное усилие, необходимое для отрыва покрытия от композитного

материала подложки. Цилиндрический тестовый образец (грибок) приклеивался к испытуемым покрытиям образцов, участок покрытия вокруг грибка подрезался до подложки, к грибку присоединялся адгезиметр, и с его помощью грибок оттягивался от тестируемой поверхности. Сила, прилагаемая к грибку, увеличивалась, пока грибок не отрывался вместе с куском покрытия (рис. 5.4, а).

В результате исследований на адгезионные свойства композитов (рис. 5.4, б), было определено, что с уменьшением содержания наполнителя в композитном материале заметно уменьшалось и значение разрывного усилия образцов, а в композитных образцах, имеющих в качестве наполнителя древесную муку разрывное усилие выше, чем в композитах с наполнением в виде целлюлозы.

5.1.4 Технология производства контейнера на композитных составах

В настоящее время на рынке продукции представлены торфяные ёмкости для высадки рассады, которые на 70 % состоят из торфа и на 30 % из бумаги. Также существуют пластиковые ёмкости, которые являются прочными и долговечными, но поскольку пластиковый контейнер содержит в себе полипропилен и полиэтилен, то высадка рассады в открытый грунт в таких ёмкостях не является экологичным решением [50-51]. Таким образом, было принято решение конструировать контейнер для высадки рассады в открытый грунт с возможностью дальнейшего его биоразложения.

Исследования для определения возможности получения контейнера на основе композитного материала проводились на композитном составе, состоящем из наполнителя в виде целлюлозы и связующего – ПГБ.

Поскольку было установлено, что композитный состав с наполнителем из целлюлозы 40 % имеет достаточно низкую вязкость, соответственно данный композитный состав предлагается использовать в разработке технологии производства контейнеров для посадочного материала методом

термоформования листового композитного материала.

Процесс термоформования начинается с изготовления композитного материала листа прямоугольной формы, который получают путем прессования измельченного композита на формовочном гидравлическом прессе. Примерный вариант композитного листа представлен на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Лист композитного материала

Процесс термоформования представляет собой процесс формования под давлением – на начальном этапе и под вакуумом – на конечной, как показано на рисунке 5.6. Основные операции термоформования заключаются в следующем: сначала лист композитного материала (2) прямоугольной формы зажимается между двумя электронагревательными пластинами (1), предварительно нагретыми до температуры 140 °С (рис. 5.3, а). После чего листовой материал нагревают до температуры размягчения – 135 °С, что позволяет сделать материал достаточно эластичным и при этом сохранить достаточную гибкость, чтобы избежать деформации. Под давлением пуансон (5) начинает опускаться на размягченный лист композита, после чего форма прижимает лист к молду (6), формируя, тем самым, форму контейнера. После контейнеру дают немного остыть в форме, чтобы он затвердел. Затем между полостью формы и листом древесно-полимерного композита образуется вакуум, который позволяет без разрушений изъять полученный композитный контейнер из формы и молда.

Готовое изделие из биокомпозита на основе полигидроксibuтирата и

лигноцеллюлозного сырья представляет собой контейнер для посадочного материала с закрытой корневой системой.

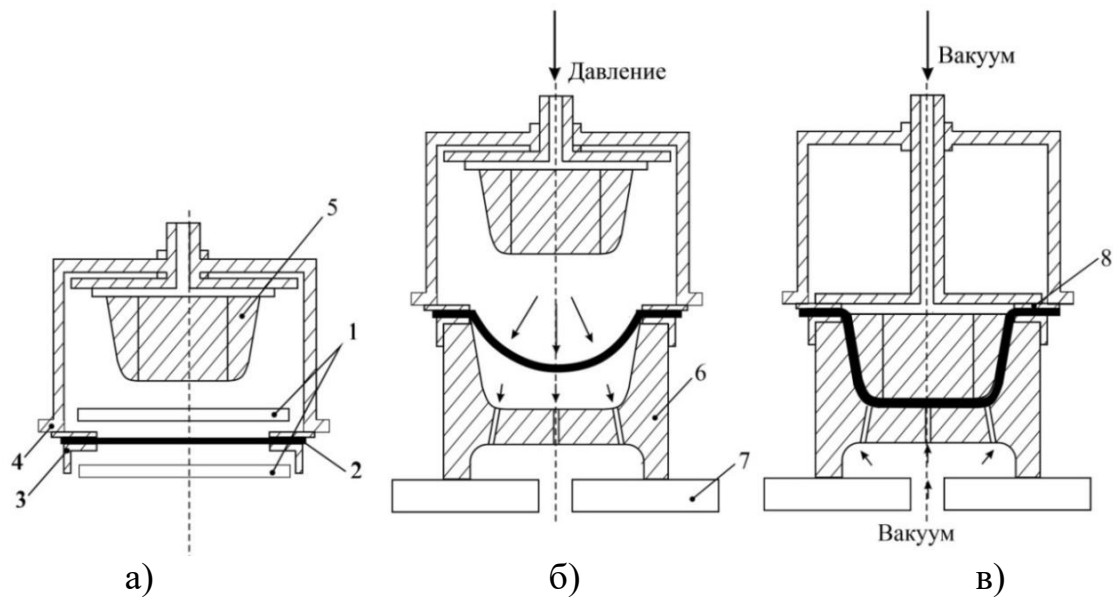


Рисунок 5.6 – Схема термоформования биоразлагаемого контейнера: 1 – электронагревательные пластины; 2 – композитный лист; 3 – прижимная рама; 4 – герметизированная камера; 5 – пуансон; 6 – молд; 7 – опора; 8 – рабочий стол; а) разогрев композитного листа; б) предварительная вытяжка материала сжатым воздухом; в) отпускание рабочего стола с пуансоном и формирование заготовки



Рисунок 5.7 – Контейнер из биокompозита для высадки растений с закрытой корневой системой

В качестве аналога биоразлагаемого контейнера на основе разработанного биокompозита был взят торфяной контейнер диаметром 8 см и высотой 8 см, представленный на рисунке 5.7.

5.2 Определение вязкости и влажности ксантана

Для применения ксантановой камеди в промышленности важными являются такие показатели, как вязкость и влажность.

Качество ксантана оценивали по вязкости 1 % раствора ксантана в 1 %-ом растворе KCl (рис. 5.8, б) на ротационном вискозиметре (шпindelь № 3, 60 об/мин и 6 об/мин), представленном на рисунке 5.8 а.



а)



б)

Рисунок 5.8 – Определение вязкости ксантана: а) ротационный цифровой вискозиметр, б) 1 %-ый раствор ксантановой камеди

Качество ксантана по влажности определяли следующим образом: чистый пустой стаканчик для взвешивания сушили вместе с крышкой в открытом виде при температуре 105 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Массу считали постоянной, если разница между двумя последовательными взвешиваниями не превышало 0,001 г.

Анализируемую пробу ксантана массой от 1,5 до 2 г распределяли равномерным слоем по дну осторожным постукиванием стаканчика, после чего помещали в открытом виде вместе с крышкой в сушильный шкаф и сушили при температуре 105 °С в течение 4 часов. Далее стаканчик закрывали крышкой, охлаждали в эксикаторе с хлористым кальцием 40 мин и взвешивали.

Массовую долю потерь при высушивании ксантана X (%) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m - m_1}{m - m_2} \times 100,$$

где m – масса сухого стаканчика с пробой до высушивания, г; m_1 – масса стаканчика с пробой после высушивания, г; m_2 – масса сухого стаканчика, г.

За окончательный результат анализа принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений (в %).

В таблице 5.3 показаны данные, полученные при определении вязкости и влажности ксантана.

Таблица 5.3 – Вязкость и влажность ксантана

| Наименование показателя | Вязкость 1 %-го раствора ксантана, мПА*с (шпиндель №3, 60 об/мин) | Вязкость 1 %-го раствора ксантана, мПА*с (шпиндель №3, 6 об/мин) | Влажность, % |
|---|---|--|--------------|
| 1 % РВ Две стадии анионообменной смолы ТРХ-4503 + одна активный уголь ОУ-А | 1322,51 | 4991,15 | 96,86 |
| 1 % Глюкоза Две стадии анионообменной смолы ТРХ-4503 + одна активный уголь ОУ-А | 1280,26 | 3831,82 | 97,96 |
| 1 % РВ Одна стадия анионообменная смола ТРХ-4503 + три стадии активный уголь ОУ-А | 1162,14 | 3376,02 | 96,30 |
| 1 % Глюкоза Одна стадия анионообменная смола ТРХ-4503 + три стадии активный уголь ОУ-А | 777,95 | 2380,37 | 98,20 |

Анализ полученных данных показал, что наиболее высокая вязкость у ксантана, культивированного на гидролизате очищенном и нейтрализованном в две стадии слабоосновной анионообменной смолой Resinex ТРХ 4503 и в одну стадию активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень. Вязкость полученного ксантана была недостаточна для

применения ее в нефтяной промышленности, однако возможность использования полученного ксантана в косметической промышленности достаточно высока. Учитывая спрос на натуральные и относительно недорогие ингредиенты в косметической продукции, в будущем ксантановая камедь, полученная на гидролизатах, может занять лидирующее место благодаря своим высоким характеристикам.

5.3 Технико-экономический анализ эффективности предлагаемых решений по получению биополимеров и продуктов на их основе

Для определения экономической целесообразности производства биополимеров и продуктов на их основе был проведен сравнительный анализ предлагаемой технологии с существующими технологиями гидролизного производства и существующими на рынке ПГБ, ксантаном и биоразлагаемым торфяным контейнером.

Расчет произведен для гидролизера со средней загрузкой реактора 30 м^3 сырья, массовое соотношение компонентов (гидромодуль) в реакторе 1:10. Таким образом соотношение составило: $2,7 \text{ м}^3$ древесных опилок (1 часть) и $27,3 \text{ м}^3$ раствора сернистой кислоты (10 частей). Длительность цикла гидролиза составляет 80 мин при периодическом режиме работы в 1 смену (8 часов) с учетом выходных, праздничных и дней на планово-предупредительные работы. Эффективный фонд времени составляет 247 дней.

С учетом вышеперечисленного в год перерабатывается $4001,4 \text{ м}^3$ древесных опилок и $40\,458,6 \text{ м}^3$ раствора кислоты, которая готовится из серы и дистиллированной воды в массовых долях, необходимых для получения 4 мас.% раствора сернистой кислоты.

В результате гидролиза образуется 179 582 кг сухого лигнина в год и 33 368 279,6 кг гидролизата с учетом упаривания.

На следующем этапе ферментирования соответствующими бактериями получается 52 187 552 кг ксантана и 153 494 408,6 кг ПГБ в год.

На основе технологических расчетов и применяемого в производстве оборудования были рассчитаны затраты на получение продукта каждого этапа переработки. На этапе гидролиза учитывались затраты:

- на материалы (сырье, сера и дистиллированная вода);
- на энергетические ресурсы для проведения процесса;
- на заработную плату с отчислениями работников гидролизного производства;
- на содержание оборудования;
- на цеховые расходы, связанные с обслуживанием производства.

На основе произведенного расчета стоимость 1 кг лигнина составила 36 руб. за кг. Стоимость гидролизата, используемого в дальнейшем для культивирования бактерий, составила 3,9 руб. за кг.

Далее были рассчитаны затраты на биосинтез биополимеров (ПГБ и ксантана) на основе полученного гидролизата и соответствующих бактерий. В смету расходов включались аналогичные гидролизному производству затраты, а именно, учитывались материальные и энергетические затраты, на заработную плату и т.п.

По разработанной технологии стоимость полученного ПГБ составила 45 руб. за кг, а ксантана – 17 руб. за кг.

Средняя цена импортного аналога ксантана составляет 200 руб. за кг, поэтому промышленная реализация предлагаемого способа получения ксантана для использования в косметическом производстве в качестве загустителя экономически целесообразна, поскольку позволит сократить расходы 8,5%.

Производство ПГБ также экономически целесообразно, поскольку позволяет снизить стоимость ПГБ в 4-5 раз по сравнению с зарубежными аналогами, стоимость которых составляет 195 руб. за кг, что обеспечит импортозамещение на выгодных условиях. Кроме того, гидролизное производство включает не только получение гидролизата, но и дополнительный продукт – целлолигнин.

Таблица 5.4 – Техничко-экономические показатели эффективности производства биополимеров и продуктов на их основе

| Показатели | Значение | |
|--|-------------------------------|---|
| | По предлагаемой технологии | Зарубежные аналоги |
| Технические: | | |
| 1) сырье | Древесные опилки | Меласса ¹ |
| 2) гидролизующий агент | Сернистая кислота | Сернистая кислота** |
| 3) гидромодуль | 1:10 | 1:5,8 ² |
| 6) объем гидролизера, м ³ | 30 | Отсутствует |
| 7) температура процесса гидролиза, °С | 170 | 190 ² |
| 8) время гидролиза, мин: | | |
| - первая ступень | 20 | 40 ² |
| - вторая ступень | 60 | Отсутствует |
| 9) питательная среда | Гидролизат древесины сосны | Меласса ¹ |
| 10) выход РВ, мас. % | 9 | 5 ² |
| 11) моносахарид | Глюкоза | Глюкоза ² |
| 12) бактерии | | |
| - ПГБ | <i>Cupriavidus necator</i> | <i>Azotobacter chroococcum</i> ³ |
| - ксантан | <i>Xanthomonas campestris</i> | <i>Xanthomonas campestris</i> ⁴ |
| 13) состав контейнера, %: | | |
| - ПГБ | 60 | Отсутствуют |
| - целлюлигин | 40 | Отсутствуют |
| Экономические: | | |
| 1) годовой объем производства: | | |
| - целлюлигин, т | 179,582 | - |
| - гидролизат, т | 33 368,28 | - |
| - ПГБ, т | 15 349, 408 | - |
| - ксантан, т | 52 187,55 | - |
| - биоразлагаемый контейнер, шт | 118 560 | - |
| 2) Годовые затраты: | | |
| - гидролизное производство, руб. | 127 088 612 | - |
| - биополимеры, руб. | 880 207 437 | - |
| - контейнеры, руб. | 1 519 939,2 | - |
| 3) Стоимость полуфабрикатов и продукции: | | |
| - целлюлигин, руб. за 1 кг | 36,2 | 75 |
| - ПГБ, руб. за 1 кг | 45,35 | 190 |
| - ксантан, руб. за 1 кг | 17,2 | 200 |
| - биоразлагаемый контейнер, руб. за 1 шт | 25 | 13 |

Примечания: ¹ в сравнении с технологией, представленной в работе Куриловой А.А. и др.[46], ² в сравнении с технологией, представленной в работе Хариной М.В. и др. [75], ³ в сравнении с технологией, представленной в работе Николаевой Д.А. [53], ⁴ в сравнении с технологией, представленной в работе Patel J.B. [147].

Использование ПГБ и целлюлигина для изготовления контейнеров для высадки рассады с закрытой корневой системой позволит заменить пластиковые и торфяные аналоги.

Основные технико-экономические показатели эффективности производства биополимеров и продуктов на их основе представлены в таблице 5.4.

Проведенный литературный обзор научных исследований свидетельствует о том, что технологии на основе гидролиза древесных отходов отсутствуют. В основном встречаются технологии на отходах сельскохозяйственных и пищевых производств, таких как меласса. Предложенная технология позволяет получать несколько видов продукции: ПГБ, ксантан, целлолигнин, а также биоразлагаемый контейнер на композитном составе, полученном в результате смешения продуктов гидролиза древесного сырья – ПГБ и целлолигнина.

В таблице 5.3 некоторые технические показатели были представлены в сравнении с существующими технологиями, представленными в работах Куриловой А.А., Хариной М.В. и Прудсковой Т.Н [46, 53, 75]. Однако, анализ данных показывает, что технологии получения ПГБ и ксанта на основе древесных опилок имеют большие перспективы, поскольку гидролизат содержит большее количество РВ. На основе технологических параметров были рассчитаны стоимостные показатели с учетом материальных и энергетических затрат, затрат на заработную плату с отчислениями работников гидролизного производства, расходы на содержание оборудования, на цеховые расходы, связанные с обслуживанием производства.

В настоящее время на рынке широко используются торфяные контейнеры, но они характеризуются быстрой биоразлагаемостью, что эффективно для быстрорастущего посадочного материала, который высаживается в течение 3–4 месяцев. Но если рассматривать в качестве посадочных материалов долгорастущие деревья, то предлагаемый композит будет иметь актуальность, несмотря на то, что предлагаемые биоконтейнеры дороже торфяных. Однако получаемый ПГБ по сравнению с зарубежными аналогами дешевле, что обеспечивает импортозамещение, а в условиях

лесовыращивания задел в биоразложение позволяет выращивать в питомниках деревья в течение года. Экономическая эффективность производства ксантана при этом составила 1 830 000 руб./год, ПГБ – 1 450 000 руб./год.

Продолжительность эксплуатации предложенного биоконтейнера дольше, поскольку торфяные контейнеры являются одноразовыми и не могут использоваться для растений с длительным сроком проращивания, а биоконтейнер на основе ПГБ и целлолигнина может использоваться как для быстрорастущих растений с повторным использованием до 4-5 раз, так и для длительно растущих деревьев. С этим учетом экономическая эффективность биоразлагаемого контейнера составила 355 680 руб/год. Таким образом, предложенная технология производства ПГБ, ксантана и биоконтейнера на основе продуктов гидролиза растительного сырья доказывает экономическую целесообразность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализированы существующие отходы древесного и сельскохозяйственного сырья, современное состояние исследований в области получения биополимеров на основе растительного сырья, существующие методы переработки растительного сырья в процессах получения биополимеров и современное состояние процесса гидролиза данного сырья. Определено, что основным источником для производства биополимеров являются продукты сельскохозяйственных производств, которые могут использоваться в качестве источников питательных веществ в животноводстве, а также носят сезонный характер. Следовательно, целесообразным является разработка технологий получения биополимеров из древесных отходов, в частности, путем создания питательной среды из продуктов гидролиза древесины для культивирования бактериальных микроорганизмов, накапливающих биополимеры, что позволит удешевить стоимость биополимеров и продуктов на их основе.

2. Разработана математическая модель процесса гидролиза древесного сырья, учитывающая распад полисахаридов древесины и разложение полученных моносахаридов в побочные продукты, для которых получены константы скорости химической реакции для различных температур. Для гемицеллюлоз константа химической реакции при температуре 160 °С составила $0,0004 \text{ с}^{-1}$, при температуре 170 °С – $0,0007 \text{ с}^{-1}$ и при 180 °С – $0,0013 \text{ с}^{-1}$. Для целлюлозы константа скорости химической реакции составила $0,00023$, $0,00038$ и $0,00053 \text{ с}^{-1}$ для температуры 160, 170 и 180 °С, соответственно. Для моносахаридов данное значение составило $0,00014 \text{ с}^{-1}$ для температуры 160 °С, $0,00016 \text{ с}^{-1}$ – для температуры 170 °С и $0,00019 \text{ с}^{-1}$ – для 180 °С.

3. В результате математического моделирования и экспериментальных исследований разработан технологический режим двухступенчатого гидролиза древесины, позволяющий получить гидролизат,

наиболее пригодный для получения питательной среды. Установлены следующие режимные параметры: гидролизующий агент – сернистая кислота 4 мас.%, температура гидролиза – 170 °С, продолжительность первой ступени 20 мин, второй – 60 мин и гидромодуль 1:10, отличающийся от известных аналогов тем, что полученный гидролизат обладает наименьшим содержанием токсичных для микроорганизмов побочных продуктов при высоком выходе РВ до 11,4 %.

4. Экспериментальными исследованиями установлено, что очистка и нейтрализация кислотного гидролизата слабоосновной анионообменной смолой Resinex TPX 4503 в две ступени и активным осветляющим щелочным углем ОУ-А в одну ступень позволяет получить питательную среду со значением цветности, равным 432, электропроводности – 1,12 мСм/см, со значением рН, равным 7,03, и содержанием фенольных веществ – 0,31 мг-экв галловой кислоты/г сухих веществ, а также без значительных потерь РВ при очистке, составляющих 2,41 мас. %, что позволяет использовать полученную питательную среду в процессах получения биополимеров.

5. Отработан процесс получения ксантана и ПГБ. Гидролизаты, полученные в результате двухступенчатой гидролизной обработки, а также предварительно очищенные и нейтрализованные, использовали в качестве питательной среды при культивировании бактерий *Xanthomonas campestris* для получения ксантана и бактерий *Cupriavidus necator* – для ПГБ. Ферментация проводилась при температуре 28 °С при частоте вращения 300 об/мин в течение 72 ч. В результате были получены биополимеры – ксантан и ПГБ с выходом по глюкозе соответственно 78,2 мас.% и 23,4 мас.%.

6. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства композитного материала на основе ПГБ и целлолигнина. В результате было определено, что наиболее рациональным составом является соотношение 60/40 %, которое позволяет получить прочность при растяжении в 1,13 раз больше по сравнению с биополимером без наполнителя, ударную вязкость

практически в 3 раза большую в отличие от других видов наполнителя, а также хорошую биоразлагаемость и стойкость к УФ-излучению.

7. На основе обобщенных результатов проведенных исследований были определены сферы применения биополимеров. Так на основе полученного полигидроксibuтирата был разработан технологический процесс изготовления композитного контейнера с использованием целлолигнина как наполнителя для использования в сельскохозяйственной промышленности для посадки растений с закрытой корневой системой, а получаемый ксантан применим для использования в косметической промышленности. Экономическая эффективность производства биоконтейнеров для выращивания растений с закрытой корневой системой для лесной промышленности составила 355 680 руб/год. Экономическая эффективность производства ксантана при этом составила 1 830 000 руб/год, ПГБ – 1 450 000 руб./год, биоразлагаемого контейнера – 355 680 руб/год.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в проведении исследований по получению ПГБ на продуктах гидролиза древесины с использованием других штаммов бактерий и отработки эффективности процессов экстрагирования полигидроксibuтирата.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЦ – бактериальная целлюлоза;

ДМ – древесная мука;

ДПК – древесно-полимерный композит;

КК – ксантановая камедь;

ЛЦ – лигноцеллюлоза;

ЛБ – лигноцеллюлозная биомасса;

НК – натуральный каучук;

П(ЗГБ) – поли(3-гидроксibuтират);

П(ЗГВ) – поли(3-гидроксивалерат);

П(ЗГБ/ЗГВ) – поли(3-гидроксibuтират/3-гидроксивалерат);

ПГА – полигидроксиалканоат;

ПГБ – полигидроксibuтират;

ПГВ – полигидроксивалерат;

ПЛА – полилактид;

ПТР – показатель текучести расплава;

РВ – редуцирующие вещества;

ТПК – термопластичный крахмал;

ЦЛ – целлолигнин;

ЭПС – экзополисахарид;

T – температура, °C;

ρ – плотность, кг/м³;

σ – предел прочности, МПа;

E – модуль упругости, МПа;

a – ударная вязкость, Дж/м²;

τ – текущее время, мин (сутки);

pH – показатель кислотности.

ИНДЕКСЫ

р – растяжение;

г.ц. – гемицеллюлозы;

д.с. – древесное сырье;

ж – жидкость;

м.с. – моносахарид;

цел – целлюлоза;

кап. – капилляр;

кон. – конечная;

нач. – начальная;

пов – поверхность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аблаев, А.Р. Процессы гидролиза лигноцеллюлозосодержащего сырья и микробиологическая конверсия продуктов в анаэробных условиях: дисс. канд. техн. наук // А.Р. Аблаев / Казань: Изд-во ФГБОУ ВО КНИТУ. – 2014. – 123 с.
2. Абрамов, В.В. Вторичная переработки полимерных отходов: анализ существующих методов // В.В. Абрамов, Н.М. Чалая / Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. – 2010. – № 11. – С. 25-29.
3. Альхаир, А. Разработка активного упаковочного материала на основе крахмала с использованием в качестве антимикробной добавки масляного экстракта гвоздики // А. Альхаир, Е.А. Щукина, М.И. Губанова, И.А. Кириш, А.М. Ермилова, И.С. Тверитникова / Хранение и переработка сельхозсырья. – 2023. – № 4. – С. 16-31.
4. Артёмов, А.В. Гидрофобизация пластиков без связующих веществ гидролизным лигнином // А.В. Артемов, В.Г. Буриндин, А.С. Ершова, А.Н. Ладыгина / Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 1. – С. 116-124.
5. Болотникова, О.И. Кислотный и энзиматический гидролиз непищевых источников растительной биомассы: перспективы промышленной реализации // О.И. Болотникова, Н.П. Михайлова, А.И. Гинак / Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 39. – С. 89-95.
6. Буряк, В.П. Биополимеры – настоящее и будущее // В.П. Буряк / Полимерные материалы. – 2005. – №11. – С. 8-12.
7. Валеева, Р.Т. Высокотемпературный гидролиз соломы серной кислотой // Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, О.В. Красильникова / Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 1. – С. 219-221.
8. Валишина, З.Т. Исследование структуры целлюлозы из

пенькового волокна и нитрата целлюлозы на ее основе // З.Т. Валишина, Г.Н. Галиуллина, Е.С. Петров, Н.И. Наумкина, А.В. Косточко / Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 149-152.

9. Вильданов, Ф.Ш. Биоразлагаемые полимеры современное состояние и перспективы использования // Ф.Ш. Вильданов, Ф.Н. Латыпова, П.А. Красуцкий, Р.Р. Чанышев / Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – №. 1. – С. 135-139.

10. Виноградский, В.Ф. Скоростная вакуумная сушка древесины в поле ТВЧ // В.Ф. Виноградский / Деревообрабатывающая промышленность. – 1960. – №7. – С. 7-8.

11. Волков, П.В. Получение ферментных препаратов с высокой гидролитической способностью к растительному сырью на основе штамма *Penicillium canescens* // П.В. Волков, А.М. Рожкова, А.Г. Правильников, Р.М. Андрианов, Г.С. Доценко, А.О. Беккаревич, А.В. Кошелев, О.Н. Окунев, И.Н. Зоров, А.П. Синицын / Прикладная биохимия и микробиология. – 2012. – Т. 1. – № 48. – С. 66-73.

12. Волкова, Н.Н. Совершенствование промышленной технологии хлопковой целлюлозы и применение её для производства льняной целлюлозы: дисс. канд. техн. наук // Н.Н. Волкова / Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – 2012. – 111 с.

13. Волова, Т.Г. Полиоксиканоаты (ПОА) – биоразрушаемые полимеры для медицины // Т.Г. Волова, В.И. Севастьянов, Е.И. Шишацкая / Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2003. – 330 с.

14. Вторичное использование полимерных материалов // под ред. Е.Г. Любешкиной / М.: Химия. – 1985. – 192 с.

15. Галяветдинов, Н.Р. Полилактид как перспективный биоразлагаемый полимер для древесно-полимерных композитов // Н.Р. Галяветдинов, Г.Ф. Илалова, А.Р. Мухтарова / Деревообрабатывающая промышленность. – 2017. – № 3. – С. 51-53.

16. Гарынцева, Н.В. Состав, свойства и использование лигнинов окислительной делигнификации древесины пихты, берёзы и осины и суберина коры берёзы: дисс. канд. техн. наук // Н.В. Гарынцева / Красноярск: Изд-во ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет. –2014. – 127 с.

17. Герман, Л.С. Комплексная технология переработки некондиционного зерна как исходная стадия биотехнологических производств: автореф. дисс. канд. техн. наук // Л.С. Герман / М.: Изд-во ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии». – 2012. – 20 с.

18. Гончаров, Д.Б. Реология растворов полигидроксиалканоатов // Д.Б. Гончаров, А.Г. Суковатый / Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2016. – Т. 8. – № 2. – С. 190-197.

19. ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Изд-во Стандартиформ. – 2018. – 20 с.

20. ГОСТ 11645-73 Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 12 с.

21. ГОСТ 12020-2018 Пластмассы. Метод определения стойкости к действию химических сред. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2018. – 23 с.

22. ГОСТ 12572-2015 Сахар. Метод определения цветности. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2015. – 8 с.

23. ГОСТ 19109-2017 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2018. – 15 с.

24. ГОСТ 24621-2015 Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2016. – 11 с.

25. ГОСТ 32299-2013 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. – М.: Изд-во Стандартиформ, 2014. – 16 с.

26. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный

порошкообразный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов. – 1993. – 21 с.

27. ГОСТ 4650-2014 Пластмассы. Метод определения водопоглощения. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2014. – 20 с.

28. ГОСТ Р 57225-2016 Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2016. – 8 с.

29. ГОСТ Р 57713-2017 Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости. – М.: Изд-во Стандартиформ. – 2017. – 15 с.

30. Демьянцева, Е.Ю. Ферментативный катализ в ЦБП: учебно-метод. пособие // Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Копнина / СПб.: Изд-во Ризограф СПбГТУРП. – 2014. – 47 с.

31. Ершова, О.В. Исследование свойств синтетических и биоразлагаемых полимеров, с целью возможности их использования в пищевой отрасли // О.В. Ершова, Э.Р. Муллина, Ю.А. Бессонова, К.В. Багреева / Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т.84. – №1. – С. 245-251.

32. Ершова, О.В. Способы химической модификации целлюлозы с целью создания новых композиционных материалов // О.В. Ершова, Л.В. Чупрова / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 10. – С. 359-362.

33. Жила, Н.О. К вопросу о внутриклеточной деградации полигидроксипутирата // Н.О. Жила, Г.С. Калачева, Т.Г. Волова / Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. – 2015. – Т. 8. – № 2. – С. 220-235.

34. Жила, Н.О. Синтез полигидроксиалканоатов бактериями *Cupriavidus necator* В-10646 при росте на олеиновой кислоте // Н.О. Жила, Г.С. Калачева, Е.Г. Киселев, Т.Г. Волова / Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. – 2020. – Т. 13. – № 2. – С. 208-217.

35. Идельчик, И.Е. Аэродинамика промышленных аппаратов // И.Е. Идельчик / М.: Изд-во Энергия. – 1964. – 287 с.

36. Илалова, Г.Ф. Исследование высокотемпературного гидролиза соснового опила сернистой кислотой с целью увеличения выхода редуцирующих веществ // Г.Ф. Илалова, К.В. Саерова, Р.Р. Сафин, Ш.Р. Мухаметзянов, А.Х. Сафиуллина / Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 3. – С. 71-80.

37. Иорданский, А.Л. Создание биоразлагаемой композиции полигидроксibuтират-хитозан-рифампицин для контролируемого транспорта биологически активных веществ // А.Л. Иорданский, С.З. Роговина, Р.Ю. Косенко, Е.Л. Иванцова, Э.В. Прут / Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 431. – № 4. – С. 500-502.

38. Карпунин, И.И. Классификация биологически разлагаемых полимеров // И.И. Карпунин, В.В. Кузьмич, Т.Ф. Балабанова / Наука и Техника. – 2015. – №5. – С. 53-59.

39. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы структура, свойства, технология // М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин / СПб.: Изд-во Профессия. – 2008. – 560 с.

40. Киселев, Е. Г. Выделение и очистка полигидроксиалканоатов. Масштабирование в условиях пилотного производства // Е.Г. Киселев, А.В. Демиденко, С.В. Барановский, Т.Г. Волова / Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2023. Т. 16. – № 3. – С. 438-446.

41. Корольков, И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья // И.И. Корольков / М.: Изд-во Лесная промышленность. – 1990. – 271 с.

42. Корчагина, А.А. Мискантус гигантский сорта «КАМИС» – новое сырье для нитратов целлюлозы // А.А. Корчагина, Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева, В.Н. Золотухин, Н.В. Бычин, Г.В. Сакович / Журнал сибирского федерального университета. Серия: химия. – 2020. – Т.13. – № 4. – С. 565-577.

43. Кошелева, Д.А. Влияние предварительной термохимической

обработки древесины березы на результаты ее гидролиза // В.В. Вольхин, Е.И. Курбатов / Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – № 12. – С. 172-185.

44. Краев, А.Д. Исследование влияния условий смешения на свойства композитов "полилактид-натуральный каучук" // А.Д. Краев, А.А. Бурков, Д.А. Бояринцев, У.А. Шестакова, И.С. Краева / Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 2. – Т.48. – С. 73-79.

45. Крестан, Э.Ш. Изучение новых видов древесины, как сырья для гидролизной промышленности // Э.Ш. Крестан, Р.И. Ульяновская, К.Н. Варшавская / Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1974. – С. 7-10.

46. Курилова А.А. Разработка питательных сред из растительного сырья для культивирования возбудителей особо опасных инфекций // А.А. Курилова, Т.В. Таран, Л.С. Катунина, С.И. Головнева / Проблемы особо опасных инфекций. – 2009. – Т. 3. – С. 66-68.

47. Лобанок, А.Г. Микробиологический синтез белка на целлюлозе // А.Г. Лобанок, В.Г. Бабицкая / Минск: Наука и техника. – 1976. – 229 с.

48. Марченко, Н.В. Особенности кинетики водо- и влагопоглощения сухостойной древесины сосны обыкновенной // Н.В. Марченко, С.В. Новицкий, Д.Л. Завьялов / Технические науки и технологии. – 2018. – № 3. – Т. 13. – С. 269-276.

49. Мичуров, Д.М. Исследование физико-механических свойств композитов с полимерной фазой полилактида и кострой конопли // Д.М. Мичуров, А.Е. Шкуро, В.В. Глухих / Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 1. – С. 59-63.

50. Мишурина, О.А. Исследование влияния качества исходного сырья на прочностные свойства картонных втулок // О.А. Мишурина, Л.В. Чупрова, Э.Р. Муллина, О.В. Ершова / Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – 254 с.

51. Мухтарова, А.Р. Усовершенствование технологии производства древесно-полимерного композита путем термической обработки наполнителя // А.Р. Мухтарова, Г.Ф. Илалова / В сборнике: Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов. Материалы 10-й международной научно-практической конференции вузов России. – 2018. – С. 165-169.

52. Нагалюк, Е.А. Гидролиз гемицеллюлоз древесины сосны, разбавленной соляной кислотой при гидромодуле 0,84 // Е.А. Нагалюк, Н.В. Чалов / Химия древесины. – 1978. – №6. – С. 36-38.

53. Николаева Д.А. Биосинтез поли-3-гидроксibuтирата разной молекулярной массы культурой *Azotobacter chroococcum* и его биodeградация: дисс. канд. биол. наук // Д.А. Николаева / Москва. – 2004. – 133 с.

54. Пат. 2127783 Российская Федерация, МПК D21C 3/22, 7/00. Способ получения и варки сульфатной целлюлозы (варианты), сульфатная целлюлоза, полученная способом и установка для осуществления способа / С. Маркоччия Бруно, Роберт Прауф Дж., О. Лааксо Ричард, Р. Филлипе Джозеф, К. Рихам Рольф, Т. Ричардсен Джэн, Чэсс Р. Фред; опубл. 20.03.1999. – 38 с.

55. Пат. 2570905 Российская Федерация, МПК C08L 23/06, C08L 3/02, C08L 101/16, C08K 5/053. Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции / Л.С. Дышлюк, Д.Д. Белова, О.О. Бабич, А.Ю. Просеков, К. В. Карчин, Л. К. Асякина; опубл. 20.12.2015. – 8 с.

56. Пат. 2656502 Российская Федерация, МПК C08J 5/18, C08L 5/08, C08L 3/02, A61L 15/22. Способ получения биоразлагаемой пленки на основе хитозана и крахмал / И.В. Фадеева, Е.С. Трофимчук, Е.В. Рогаткина, А.С. Фомин, С.М. Баринoв; опубл. 05.06.2018. – 5 с.

57. Пятакин, В.И. Техническая гидродинамика древесины // В.И. Пятакин, Ю.Г. Тишин, С.М. Базаров / М.: Лесная промышленность. – 1990. – 304 с.

58. Петров, В.А. Получение и свойства нанофибрилярных нитратов целлюлозы // В.А. Петров, Н.В. Аверьянова, М.Р. Гибадуллин, И.А. Хамматов, Н.М. Сибгатуллина, И.Р. Бикмухаметов / Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 14. – С. 115-117.
59. Петрушевский, В.В. Производство сахаристых веществ // В.В. Петрушевский, Е.Г. Бондарь, Е.В. Винокурова / К.: Урожай. – 1989. – 168 с.
60. Плотникова, Г.П. Применение гидролизного лигнина в производстве древесно-полимерных композитов // Г.П. Плотникова, Н.П. Плотников, Е.А. Кузьминых / Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 4. – Т. 20. – С. 133-138.
61. Подзорова, М.В. Экологически безопасные пленки на основе поли-3-гидроксibuтирата и полилактида (обзор) // М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, А.А. Попов / Химическая физика. – 2014. – № 9. – Т. 33. – 57 с.
62. Потапова, Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // Е.В. Потапова / Известия Байкальского государственного университета. – 2018. – № 4. – Т. 28. – С. 535-544.
63. Потороко, И.Ю. Биоразлагаемые композитные материалы на основе картофельного крахмала и поливинилового спирта // И.Ю. Потороко, А.В. Малинин, А.В. Царутов, А.В. Игнатова / Журнал «Индустрия питания». – 2022. – №4. – Т.7. – С. 95-102.
64. Просвирников, Д.Б. Переработка лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки: дисс. докт. техн. наук // Д.Б. Просвирников / Казань: ФГБОУ ВО КНИТУ. – 2020. – 433 с.
65. Сабирова Г.А. Термомодификация древесного наполнителя в производстве древесно-полимерных композитов на основе полилактида: дисс. канд. техн. наук // Г.А. Сабирова / Казань: ФГБОУ ВО КНИТУ. – 2021. – 135 с.

66. Стородубцева, Т.Н. Исследование водопоглощения древесины лиственных и хвойных пород, результаты испытаний // Т.Н. Стородубцева, А.И. Томилин / Актуальные направления научных исследований XXI века: Теория и практика. – 2013. – № 5. – С. 331-336.

67. Ступак, Д.П. Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с гидролизным лигнином // Д.П. Ступак, А.Е. Шкуро, А.В. Артемов / Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. – № 1. – С. 72-80.

68. Суворова, А.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала. // А.И. Суворова, И.С. Тюкова, Е.И. Труфанова / Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 5. – С. 494-504.

69. Сушкова, В.И. Оптимизация режимов перколяционного гидролиза древесных отходов // В.И. Сушкова, Л.А. Солодянкина / Химическая технология. – 2003. – №5. – С. 37-41.

70. Тасекеев, М.С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: Аналит. Обзор // М.С. Тасекеев, Л.М. Еремеева / Алматы: Изд-во НЦ НТИ. – 2009. – 7 с.

71. Титова, О.И. Нитрование соломы пшеницы // О.И. Титова, Т.В. Баринова, О.А. Панченко / Пластические массы. – 2009. – № 2. – С.34-36.

72. Топтунов, Е.А. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова / Журнал Химия растительного сырья. – 2021. – № 4. – С. 31-45.

73. Федоров, М.Б. Получение и исследование волокнистых и пленочных материалов на основе полигидроксибутирата: дисс. канд. хим. наук // М.Б. Федоров / Москва: Изд-во Моск. гос. текст. ун-т им. А.Н. Косыгина. – 2009. – 138 с.

74. Хавпачев, М.А. Механические и теплофизические свойства крейзованных волокон на основе полилактида // М.А. Хавпачев,

Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова / В сборнике Материалы XV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: Изд-во Принт Центр. – 2019. – С. 393-396.

75. Харина, М.В. Высокотемпературный гидролиз свекловичного жома сернистой кислотой // М.В. Харина, В.М. Емельянов / Башкирский химический журнал. – 2013. – Т.20. – №.3. – С. 54-57.

76. Харина, М.В. Предобработка и ферментативный гидролиз лигноцеллюлозосодержащих отходов сельского хозяйства: дисс. канд. техн. наук // М.В. Харина / Казань: Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – 2013. – 147 с.

77. Хасаншина, Р.Т. Экспериментальные исследования гигроскопичности древесины, подвергнутой физико-химической обработке // Р.Т. Хасаншин, Ш.Р. Мухаметзянов, Г.Ф. Илалова, С.И. Поникаров / Деревообрабатывающая промышленность. – 2019. – № 3. – С. 35-41.

78. Хисаметдинов, М.Р. Повышение эффективности выравнивания профиля приемистости и ограничения притока вод на основе совершенствования свойств экзополисахарида ксантана : дисс. канд. техн. наук / М.Р. Хисаметдинов / Бугульма. – 2009. – 150 с.

79. Холькин, Ю.И. Технология гидролизных производств // Ю.И. Холькин / Лесная промышленность. – 1989. – 496 с.

80. Шарков, В.И. Технология гидролизных производств // В.И. Шарков, С.А. Сапотницкий, О.А. Дмитриева, И.Ф. Туманов / Лесная промышленность. – 1973. – 408 с.

81. Шкуро, А.Е. Получение и изучение свойств древесно-полимерных композитов с наполнителями из отходов растительного происхождения // А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, Н.М. Мухин / Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 101-105.

82. Штильман, М. И. Полимеры медико-биологического назначения // М.И. Штильман / М.: Академкнига. – 2006. – 420 с.

83. Якушева, А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // А.А. Якушева / Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8. – С. 360-364.
84. Ямашкин, С.А. Получение и исследование адсорбционных свойств химически модифицированного ксантана // С.А. Ямашкин, В.В. Ревин, А.Н. Черентаев / Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №1-1. – С. 1977-1978.
85. Akhtarkhavari, A. Adhesion and durability of latex paint on wood fibre reinforced polyethylene // A. Akhtarkhavari, M. T. Kortschot, J. K. Spelt / Progress in Organic Coatings. – 2004. – Vol.49. – P.33-41.
86. Auras, R. An overview of polylactides as packaging materials // R. Auras, B. Harte, S. Selke / Macromol. Biosci. – 2004. Vol.4. – P. 835-864.
87. Averous, L. Plasticized starch cellulose interactions in polysaccharide composites // L. Averous, C. Fringant, L. Moro / Polymer. – Vol.42. – P.6566-6572.
88. Badger, P.C. Ethanol from cellulose: a general review // P.C. Badger / Trends in New Crops and New Uses. ASHS Press. – 2002. – P.17-21.
89. Binoj, P. Bioethanol production from rice straw: an overview // P. Binoj, R. Sindhu, R. R. Singhanian / Bioresour Technol. – 2010. – Vol.101. – P. 4767-4774.
90. Canettieri, E.V. Evaluation of the kinetics of xylose formation from dilute sulfuric acid hydrolysis of forest residues of Eucalyptus grandis // E.V. Canettieri, G.J.M. Rocha, J.A. Carvalho / Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol.46. – P. 1938-1944.
91. Chandel, A.K. Dilute acid hydrolysis of agro-residues for the depolymerization of hemicellulose: state-of-the-art. // A.K. Chandel, F.A.F. Antunes, P.V. Arruda / D-Xylitol: fermentative production, application and commercialization. – 2012. – P. 39-61.
92. Chaturvedi, S. A review on properties and applications of xanthan gum // S. Chaturvedi, S. Kulshrestha, K. Bhardwaj, R. Jangir / Microbial Polimers.

– 2021. – P.87-107.

93. Chen, G. Plastics derived from biodegradable sources: present and future: a technical and environmental review // G. Chen, M.K. Patel / *Chemical reviews*. – 2012. – Is. 112. – P. 2082-2099.

94. Cheng, H. Lignocelluloses feedstock biorefinery as petrorefinery substitutes // H. Cheng, L. Wang / *Biomass Now – Sustainable Growth and Use*. – 2013. – P. 347-388.

95. Cyras, V.P. Biodegradable double-layer films based on biological resources: Polyhydroxybutyrate and cellulose // V.P. Cyras, M.S. Commisso, A. N. Mauri, A. Vázquez / *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 106. – P. 749-756.

96. Czaja, W. Microbial cellulose—the natural power to heal wounds // W. Czaja, A. Krystynowicz, S. Bielecki, R. Malcolm Brown Jr. / *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 145-151.

97. Czaja, W.K. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications // W.K. Czaja, D.J. Young, M. Kawecki, R.M. Brown / *Biomacromolecules*. – 2007. Vol. 8. – No. 1. – P. 1-5.

98. Demirbas, A. The importance of bioethanol and biodiesel from biomass // A. Demirbas / *Energy sources. Part B Economics, planning and policy*. – 2008. – Vol. 3. – P. 177-185.

99. Demirgöz, D. Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: Effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties // D. Demirgöz, C. Elvira, J.F. Mano, A.M. Cunha, E. Piskin, R.L. Reis / *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – Vol. 70. – Is. 2.– P. 161-170.

100. Duque, S.H. Techno-Economic and environmental analysis of ethanol production from 10 agroindustrial residues in Colombia // S.H. Duque, C.A. Cardona, J. Moncada / *Energy Fuels*. – 2015. –Vol. 29. – P. 775-783.

101. Evstigneyev, E.I. Study of structure of industrial acid hydrolysis lignin, oxidized in the H₂O₂-H₂SO₄ system // E.I. Evstigneyev, O.S. Yuzikhin, A.A. Gurinov, A.Yu. Ivanov, T.O. Artamonova, M.A. Khodorkovskiy,

E.A. Bessonova, A.V. Vasilyev. /Journal of wood chemistry and technology. – 2016. – Vol. 36. – Is.4. – P. 259-269.

102. Fabra, M.J. Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging // M.J. Fabra, A. Lopez-Rubio, J. Ambrosio-Martin, J.M. Lagaron / Food Hydrocolloids. – 2016. – Vol. 61. – P. 261–268.

103. Fabrício Coutinho de Paula. Polyhydroxyalkanoate production from crude glycerol by newly isolated *Pandoraea* sp / Fabrício Coutinho de Paula, Sérgio Kakazu Carolina, Bilia Chimello de Paula, José Gregório Cabrera Gomez / Journal of King Saud University – Science. – 2017. – Vol. 29. – P. 166-173.

104. Gao, X. Polyhydroxyalkanoates as a Source of Chemicals, Polymers, and Biofuels. // X. Gao; J.C. Chen; Q. Wu, G.Q. Chen / Current Opinion in Biotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 768-774.

105. Geyer, R. Production, use, and fate of all plastics ever made // R. Geyer; J.R. Jambeck, K.L. Law / Science Advances. – 2017. – Vol. 3. – Is. 7. – P.1-5.

106. Ghosh, P., Singh A. Physiochemical and biological treatments for enzymatic/microbial conversion of lignocellulosic biomass // P. Ghosh, A. Singh / Advances in Applied Microbiology. – 1993. – Vol. 39. – P. 295-333.

107. Gismatulina, Yu.A. Nitrocellulose synthesis from *Miscanthus* cellulose // Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, G.V. Sakovich / Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2018. – Vol. 43. – P. 96-100.

108. Gramlich, W.M. Surface treatments of wood-plastic composites (WPCs) to improve adhesion// W.M. Gramlich, D.J. Gardner, D.J. Neivandt / Journal of Adhesion Science and Technology. – 2006. – Vol. 20. – Is. 16. – P.1873-1887.

109. Guilbert, S. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. // S. Guilbert, B. Cuq, N. Gontard /Food Additives and Contaminants. – 1997. – Vol.14. – Is.6-7. – P.741–751.

110. Gupta B.S. Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites // B.S. Gupta, I. Reiniati, M.P.G. Laborie /Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Vol.302. – Is. 1-3. – P. 388-395.

111. Gupta, R. Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of *Prosopis juliflora*, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis*-NCIM 3498 // R. Gupta, K.K. Sharma, R.C. Kuhad / Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100. – Is. 3. – P. 1214-1220.

112. Hand, S. Phage-based extraction of polyhydroxybutyrate (PHB) produced from synthetic crude glycerol // S. Hand, J. Gill, K.-H. Chu /Science of The Total Environment. – 2016. – Vol. 557-558. – P. 317-321.

113. Haugaard, V.K. Impact of polylactate and poly(hydroxybutyrate) on food quality // V.K. Haugaard, B. Danielsen, G. Bertelsen / European Food Research and Technology. – 2003. – Vol. 216. – P. 233-240.

114. Hayes, D.J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges // D.J. Hayes / Catalysis Today. – 2009. – Vol. 145. – Is. 1-2. – P. 138-151.

115. Hong, F. An alternative carbon source from konjac powder for enhancing production of bacterial cellulose in static cultures by a model strain *Acetobacter aceti* subsp. *xylinus* ATCC 23770 // F. Hong, K. Qiu / Carbohydrate Polymers. – 2008. – Vol. 72. – Is. 3. – P. 545-549.

116. Ilalova, G. Hydrolysis as a basis for processing vegetable waste into bioplastics // G. Ilalova, R. Safin, S. Mukhametzyanov, A. Gazizullina / E3S Web of Conferences. – 2020. – Vol. 221. – P. 03009.

117. Ilalova, G.F. Investigation of high-temperature hydrolysis of pine sawdust with sulfurous acid in order to increase the yield of reducing substance, wood // G.F. Ilalova, K.V. Saerova, R.R. Safin, Sh.R. Mukhametzyanov, A.H. Safiullina /American Journal of Sociology. – 2020. – No. 3. – P. 71.

118. Jamshidian, M. Poly-lactic acid: Production, applications,

nanocomposites, and release studies. // M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry / *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2010. – Vol. 9. – Is. 5. – P. 552–571.

119. Joksimovic, G. Investigation of the mechanism of acidic hydrolysis of cellulose // G. Joksimovic, Z. Markovic / *Acta Agriculturae Serbica* – 2007. – Vol. 12. – P. 51-57.

120. Jung, H.I. Influence of glycerol on production and structural-physical properties of cellulose from *Acetobacter sp.* V6 cultured in shake flasks // H.I. Jung, J.H. Jeong, O.M. Lee, G.T. Park, K.K. Kim, H.C. Park, S.M. Lee, Y.G. Kim, H.J. Son / *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – Is. 10. – P. 3602–3608.

121. Karimi, K. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis // K. Karimi, S. Kheradmandinia, M.J. Taherzadeh / *Biomass and Bioenergy*. – 2006. – Vol. 30. – P. 247-253.

122. Kim, B.S. Production of poly(3-hydroxybutyric acid) by fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control // B.S. Kim, S.C. Lee, S.Y. Lee, H.N. Chang, Y.K. Chang, S.I. Woo / *Biotechnology and Bioengineering*. – 1994. – Vol. 43. – Is. 9. – P. 892-898.

123. Kim, J.S. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass // J.S. Kim; Y.Y. Lee; T.H. Kim / *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 199. – P. 42-48.

124. Koller, I. Starch-filled PHB and PHB/HV copolymer // I. Koller, A.J. Owen / *Polymer International*. – 1996. – Vol. 39. – Is. 3. – P. 175-181.

125. Kubiak, K. Complete genome sequence of *Gluconacetobacter xylinus* E25 strain—valuable and effective producer of bacterial nanocellulose // K. Kubiak, M. Kurzawa, M. Jedrzejczak-Krzepkowska, K. Ludwicka, M. Krawczyk, A. Migdalski, M.M. Kacprzak, D. Loska, A. Krystynowicz, S. Bielecki / *Journal of Biotechnology*. – 2014. – Vol. 176. – P. 18-19.

126. Kuhad, R.C. Bioethanol production from *Lantana camara* (red sage): Pretreatment, saccharification and fermentation // R.C. Kuhad, R. Gupta,

Y.P. Khasa, A. Singh / *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – Is. 21. – P. 8348-8354.

127. Kumar, P. Production of co-polymers of polyhydroxyalkanoates by regulating the hydrolysis of biowastes // P. Kumar, S. Ray, V.C. Kalia / *Bioresource Technology*. – 2016. –Vol. 200. –P. 413-419.

128. Lopes, M.S. Poly (lactic Acid) production for tissue engineering applications // M.S. Lopes; A.L. Jardini; R.M. Filho / *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 42. – P. 1402-1413.

129. Lourdin, D. Influence of amylose content on starch films and foams // D. Lourdin, G. Della Valle, P. Colonna / *Carbohydrate Polymers*. – 1995. – Vol. 27. – Is. 4. – P. 261-270

130. Luzier, W.D. Materials derived from biomass/biodegradable materials // W.D. Luzier / *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1992. – Vol. 89. – No. 3. – P. 839-842.

131. Lv, Y. Understanding and technological approach of acid hydrolysis processing for lignocellulose biorefinery: Panorama and perspectives // Y. Lv, Y. Zhang, Y. Xu / *Biomass and Bioenergy*. – 2024. – Vol. 183. – P. 107133.

132. Mark, J.E. *Polymer Data Handbook* // J.E. Mark / Oxford University Press; London, UK: – 2009. – P. 1264.

133. Masood, F. Effect of glucose and olive oil as potential carbon sources on production of PHAs copolymer and tercopolymer by *Bacillus cereus* FA11 // F. Masood, M. Abdul-Salam, T. Yasin, A. Hameed / *3 Biotech*. –2017. – Vol. 7. – P. 87.

134. Masood, F. Polyhydroxyalkanoates— what are the uses? Current challenges and perspectives// F. Masood, T. Yasin, A. Hameed / *Critical Reviews in Biotechnology*. – 2015. – Vol. 35. – Is. 4 – P. 514-521.

135. Modi, S. Assessing the mechanical, phase inversion, and rheological properties of poly-[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) blended with poly-(L-lactic acid) (PLA) // S. Modi, K. Koelling, Y. Vodovotz / *European Polymer Journal*. – 2013. – Vol. 49. – P. 3681-3690.

136. Mohamad Fauzi, A.H. Enrichment of PHA-accumulators for sustainable PHA production from crude glycerol // A.H. Mohamad Fauzi, A.S.M. Chua, L.W. Yoon, T. Nittami, H.K. Yeoh / Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Vol. 122. – P. 200-208.

137. Mosier, N.S. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation // N.S. Mosier, C.M. Ladish, M.R. Ladish / Biotechnology and Bioengineering. – 2002. – Vol. 79. – P. 610-618.

138. Mozejko-Ciesielska, J. Bacterial polyhydroxyalkanoates: still fabulous? // J. Mozejko-Ciesielska, R. Kiewisz / Microbiological Research. – 2016. – Vol. 192. – P. 271-282.

139. Muller, C.M.O. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films // C.M.O. Muller, J.B. Laurindo, F. Yamashita / Food Hydrocolloids. – 2009. – Vol. 23. – Is. 5. – P. 1328-1333.

140. Niemela, K. Simultaneous identification of aromatic and aliphatic low molecular weight compounds from alkaline pulping liquor by capillary gas-liquid chromatography—Mass spectrometry // K. Niemela; E. Sjostrom / Holzforsch. Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood. – 1986. – Vol. 40. – P. 361-368.

141. Njoku, S.I. Pretreatment as the crucial step for a cellulosic ethanol biorefinery: Testing the efficiency of wet explosion on different types of biomass // S.I. Njoku, B.K. Ahring, H. Uellendahl / Bioresource Technology. – 2012. – Vol. 124. – P. 105-110.

142. Ogino, H. Complete genome sequence of NBRC 3288, a unique cellulose-nonproducing strain of *Gluconacetobacter xylinus* isolated from vinegar // H. Ogino, Y. Azuma, A. Hosoyama, H. Nakazawa, M. Matsutani, A. Hasegawa, K. Otsuyama, K. Matsushita, N. Fujita, M. Shirai / Journal of Bacteriology. – 2011. – Vol. 193. – P. 6997-6998.

143. Ohkita, T. Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites // T. Ohkita, S.-H. Lee / Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 100. – P. 3009-3017.

144. Oporto, G.S. Characterizing the mechanism of improved adhesion of modified wood plastic composite (WPC) surfaces // G.S. Oporto, D.J. Gardner, G. Bernhardt, D.J. Neivandt / *Journal of Adhesion Science and Technology*. –2007. – Vol. 21. – Is. 11.– P. 1097-1116.

145. Pakalapati, H. Development of polyhydroxyalkanoates production from waste feedstocks and applications // H. Pakalapati, C.K. Chang, P.L. Show, S.K. Arumugasamy, J.C.W. Lan / *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2018. – Vol. 126. – Is.3. – P. 282-292.

146. Park, H.-M. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids // H.-M. Park, X. Li, C.-Z. Jin, C.-Y. Park, W.-J. Cho, C.-S. Ha / *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2002. – Vol. 287. – P. 553-558.

147. Patel J.B. Xanthan gum derivatives: review of synthesis, properties and diverse applications // J. Patel, B. Maji, N.S.H.N. Moorthy, S. Maiti / *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – P. 27103-27136.

148. Petersen, K. Potential of biobased materials for food packaging // K. Petersen, P.V. Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M.B. Olsen, N.H. Nilsson, G. Mortensen / *Trends in Food Science & Technology*. – 1999. – Vol. 10. – Is. 2. – P. 52-68.

149. Petersen, N. Bacterial cellulose-based materials and medical devices: current state and perspectives // N. Petersen, P. Gatenholm / *Applied Microbiology and Biotechnology*. –2011. – Vol. 91. – No. 5. – P. 1277-1286.

150. Qi, W. Effect of particle microstructure on sulfuric acid distribution during biomass hydrolysis // W. Qi, X. Zhuang, Y. Zhang, Q. Wang, Q. Yu, Z. Yuan / *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2015. – Vol. 37. – Is. 23. – P. 2524-2534.

151. Rabelo, S.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept // S.C. Rabelo, H. Carrere, R. Maciel Filho, A.C. Costa / *Bioresource Technology*. – 2011. – Vol. 102. – Is. 17. – P. 7887-7895.

152. Raquez J.M. Polylactide (PLA)-based nanocomposites // J.M. Raquez,

Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois / Progress in Polymer Science. – 2013. – Vol. 38. –Is. 10-11. – P. 1504-1542.

153. Ray, S. Co-metabolism of substrates by *Bacillus thuringiensis* regulates polyhydroxyalkanoate co-polymer composition/ S. Ray, V.C. Kalia // Bioresource Technology. –2017. –V. 224. – P. 743-747.

154. Sarkar, S. Effect of electron and/or ion nonthermality on dust acoustic wave propagation in a complex plasma in presence of positively charged dust grains generated by secondary electron emission process // S. Sarkar, S. Bhakta / Journal of Modern Physics. –2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 74-86.

155. Satyanarayana, K.G. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers—An Overview // K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych / Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34. – P. 982–1021.

156. Shatalov, A.A. Pereira H. Xylose production from giant reed (*Arundo donax* L.): modeling and optimization of dilute acid hydrolysis // A.A. Shatalov, H. Pereira / Carbohydrate Polymers. – 2012. –Vol. 87. – P. 210-217.

157. Shishatskaya, E. Polymer films of poly-3-hydroxybutyrate synthesized by *Cupriavidus necator* from different carbon sources // E. Shishatskaya, I. Nemtsev, A. Lukyanenko, A. Vasiliev, E. Kiselev, A. Sukovaty, T. Volova / Journal of Polymers and the Environment. – 2021. – Vol. 29. – P. 837-850.

158. Shogren, R.L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates // R.L. Shogren / Carbohydrate Polymers. – 1996. – Vol. 29. – P. 57-62.

159. Singh, A.K. Biomedical applications of microbially engineered polyhydroxyalkanoates: An insight into recent advances, bottlenecks, and solutions // A.K. Singh, J.K. Srivastava, A.K. Chandel, L. Sharma, N. Mallick, S.P. Singh, / Applied Microbiology and Biotechnology. – 2019. – Vol. 10. – P. 2007-2032.

160. Singh, R. Facts, growth, and opportunities in industrial biotechnology // R. Singh / Organic Process Research & Development. – 2011. – Vol. 15. – P. 175-179.

161. Singhania R.R. Genetic modification for enhancing bacterial

cellulose production and its applications // R.R. Singhania, A. K. Patela, M.-L. Tsai, C.-W. Chen, and C.D. Dong / *Bioengineered*. – 2021. – Vol. 12. – No. 1. – P. 6793-6807.

162. Siracusa, V. Biodegradable polymers for food packaging // V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. Dalla Rosa / *Trends in Food Science & Technology*. – 2008. – Vol. 19. – P. 634-643.

163. Song, J.H. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics // J.H. Song, R.J. Murphy, R. Narayan, G.B.H. Davies / *Philosophical transactions of the royal society B: Biological sciences*. – 2009. – Vol. 364. – P. 2127-2139.

164. Sorrentino, A. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications // A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria / *Trends in Food Science and Technology*. – 2007. – Vol. 18. – P. 84-95.

165. Sudesh, K. Sustainability of biobased and biodegradable plastics // K. Sudesh, T. Iwata / *Clean - Soil, Air, Water*. – 2008. – Vol. 36. – P. 433-442.

166. Tonouchi, N. Increased cellulose production from sucrose by *Acetobacter* after introducing the sucrose phosphorylase gene // N. Tonouchi, S. Horinouchi, T. Tsuchida, F. Yoshinaga / *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. – 1998. – Vol. 62. – Is. 9. – P. 1778-1780.

167. Torget, R.W. Fundamental aspects of dilute acid hydrolysis/fractionation kinetics of hardwood carbohydrates. 1. Cellulose hydrolysis // R.W. Torget, J.S. Kim, Y.Y. Lee / *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39. – P. 2817-2825.

168. Volova, T.G. Degradable poly(3-hydroxybutyrate)—the basis of slow-release fungicide formulations for suppressing potato pathogens // T.G. Volova, E.G. Kiselev, S.V. Baranovskiy, N.O. Zhila, S.V. Prudnikova, E.I. Shishatskaya, A.P. Kuzmin, I.V. Nemtsev, A.D. Vasiliev, S. Thomas / *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – P. 3669.

169. Wolkenhauer, A. Plasma treatment of wood-plastic composites to enhance their adhesion properties // A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald,

H. Militz, W. Viol / Journal of Adhesion Science and Technology. – 2008. – Vol. 22. – P. 2025-2037.

170. Wolkenhauer, A. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy // A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz and W. Viol / International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2009. – Vol. 29. – Is. 1. – P. 18-22.

171. Yan, Z. Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of multi-walled carbon nanotubes // Z. Yan, S. Chen, H. Wang, B. Wang, C. Wang, J. Jiang. / Carbohydrate Research. – 2008. – Vol. 343. – P. 73-80.

172. Yin, F. Poly(3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalerate) production from pretreated waste lignocellulosic hydrolysates and acetate co-substrate // F. Yin, D. Li, X. Ma, J. Li, Y. Qiu / Bioresource Technology. – 2020. – Vol. 316 – P. 123911.

173. Zhang, H. Complete genome sequence of the cellulose-producing strain *Komagataeibacter nataicola* RZS01. // H. Zhang, X. Xu, X. Chen, F. Yuan, B. Sun, Y. Xu, J. Yang, D. Sun / Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – P. 1-8.

174. Zhong, C. Metabolic flux analysis of *Gluconacetobacter xylinus* for bacterial cellulose production. // C. Zhong, G.-C. Zhang, M. Liu, X.-T. Zheng, P.-P. Han, S.-R. Jia / Applied Microbiology and Biotechnology. – 2013. – Vol. 97. – P. 6189-6199.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Протокол испытаний



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Комплексная лаборатория «НаноАналитика»

420107, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50

e-mail: nanoanalitika@mail.ru тел.+7(843) 227 40 93

ПРОТОКОЛ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА №139-И-21 от 16.06.2021 г. на 3 листах (лист 1)

Заказчик: ФГБОУ ВО «КНИТУ», каф. АрД, Илалова Г.Ф.

Договор: в рамках написания кандидатской диссертации

Объекты испытаний: твердые гидролизные остатки

Число проб: 5

Метод анализа: ИК-Фурье спектроскопия

Тип прибора: Фурье-спектрометр инфракрасный Frontier (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), свид.-во о поверке № 5087183 до 17.12.2021 г.

Режимы съемки: диапазон сканирования 4000 – 450 см⁻¹; разрешение 4 см⁻¹; количество накоплений – 9

Образцы твердых гидролизных остатков исследованы методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре Frontier (Perkin Elmer). ИК-спектры всех исследованных образцов практически идентичны. Информация об основных пиках представлена в таблице.

Таблица – Результаты ИК-Фурье спектрометрического анализа

| Волновое число, см ⁻¹ | Соответствующее колебание |
|----------------------------------|---|
| 3660-3020 | Валентные колебания гидроксильных групп фенолов (связанные межмолекулярными водородными связями) |
| 2990-2790 | Валентные колебания связей С-Н в метильных и метиленовых группах |
| ~1707 | Валентные колебания связей С=О в несопряженных кетонах, карбонильных соединениях и в сложноэфирных группах |
| 1680-1580 | Валентные колебания связей С=О пара-замещенных фенолов |
| ~1509 | Скелетные колебания связей С-С ароматического кольца |
| 1470-1410 | Скелетные колебания ароматических С-С связей в сочетании с плоскостными деформационными колебаниями связей С-Н |
| ~1267 | Деформационные колебания связи С=О |
| ~1158 | Деформационные колебания связей С-Н и колебания связей С=О в сопряженных сложноэфирных группах |
| 1120-1095 | Деформационные колебания С-Н ароматических соединений |
| ~1030 | Деформационные плоскостные колебания связей С-Н в ароматическом кольце, деформационные колебания связей С-О в первичных спиртах, несопряженные колебания связей С=О |
| 806 и 896 | Деформационные внеплоскостные колебания связей С-Н |

Примечание: Графические материалы приведены в Приложении к Протоколу №139-И-21.

Нормативная документация: Инструкция по эксплуатации к прибору.

Отбор проб: Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Акт приема проб № 139-И-21 от 03.06.2021 г.

Исполнители: Хайруллина З.З.

Дополнительные сведения: Протокол отпечатан в 2х экземплярах. 1-й экземпляр передан Заказчику, 2-й экземпляр передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения лаборатории (копии Протокола не действительны).

Заведующий лабораторией



Г.Г. Исламова

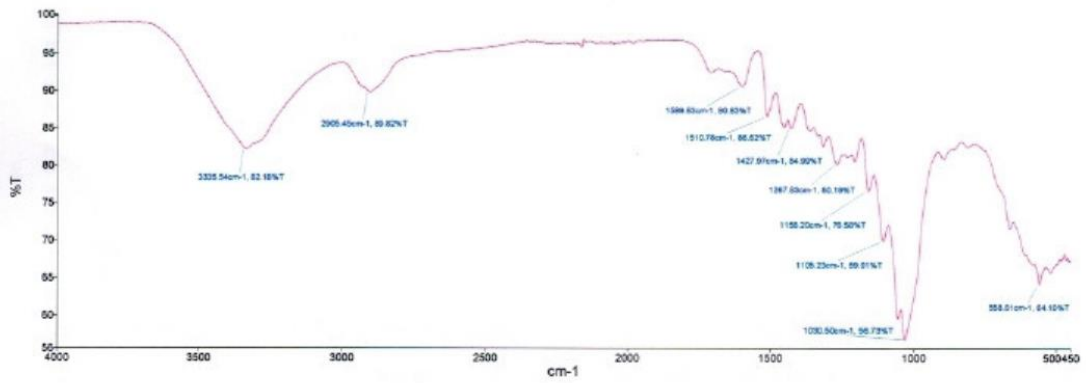


Рисунок 1 - ИК-спектр пропускания образца №1

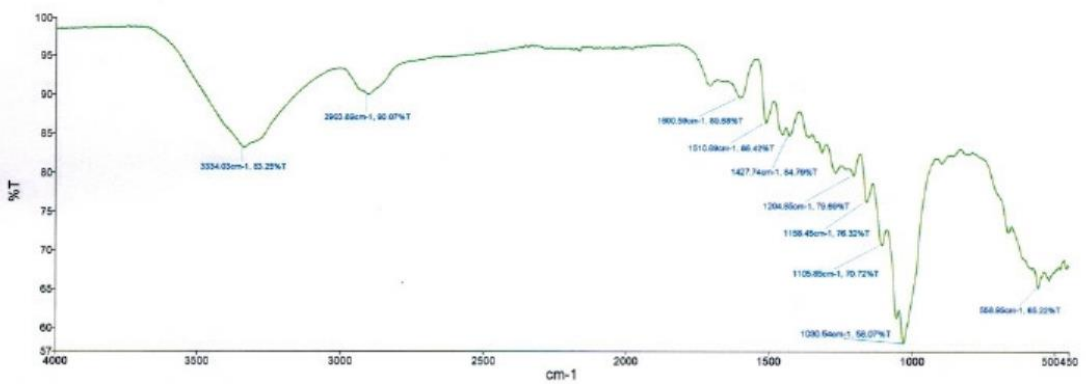


Рисунок 2 - ИК-спектр пропускания образца №2

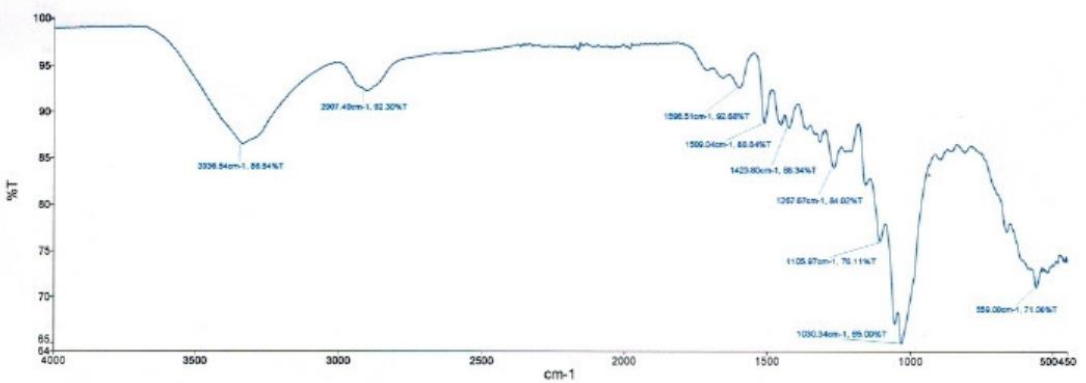


Рисунок 3 - ИК-спектр пропускания образца №3

Приложение
к протоколу №139-И-21, лист 3

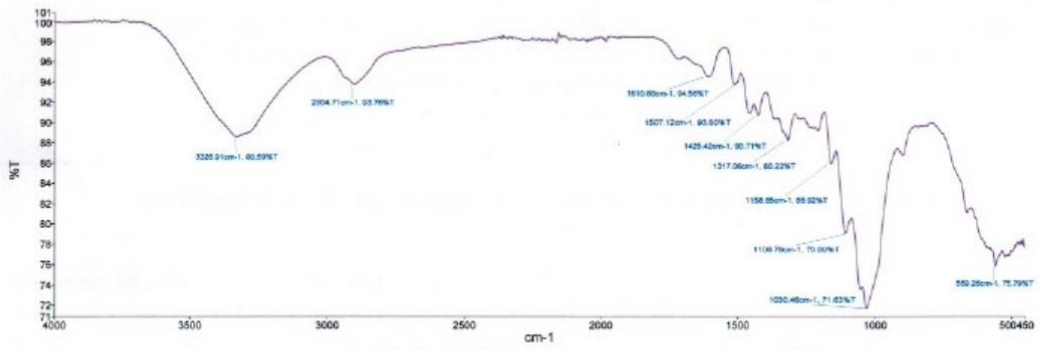


Рисунок 4 - ИК-спектр пропускания образца №4

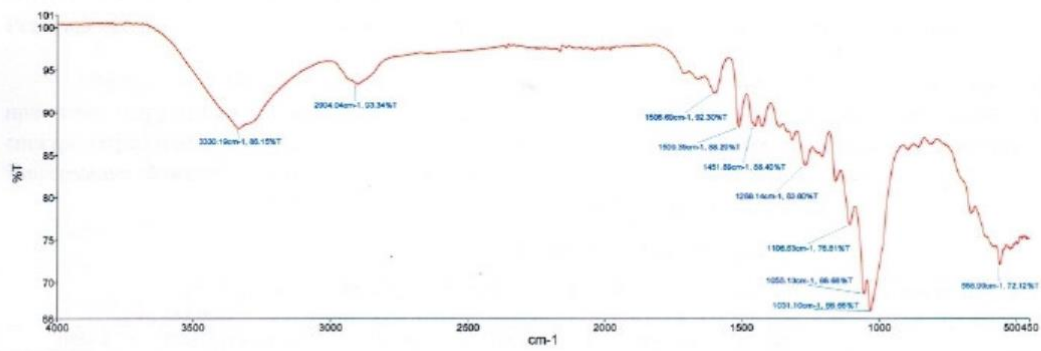


Рисунок 5 - ИК-спектр пропускания образца №5

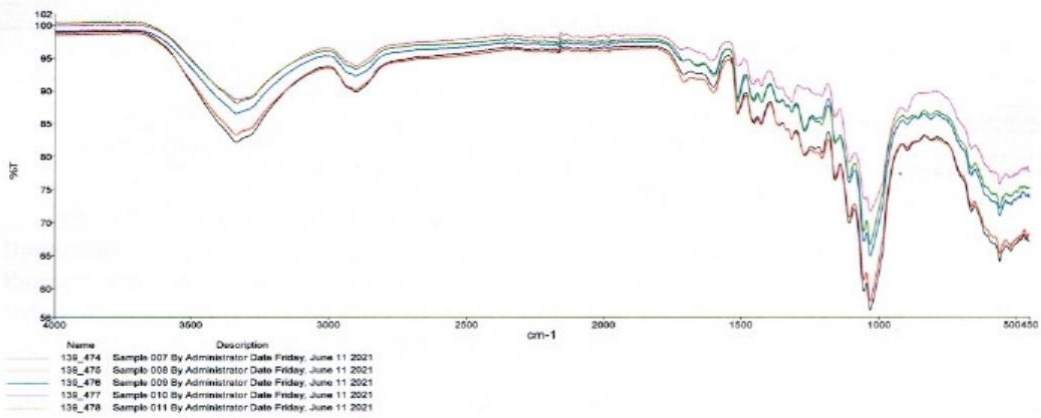


Рисунок 6 - ИК-спектр пропускания всех образцов

Конец Протокола

Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2814316

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИЧНОЙ
БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *Сафин Руслан Рушанович (RU), Илалова Гузель Фандасовна (RU), Галяветдинов Нур Равилович (RU), Сабирова Гульназ Альбертовна (RU), Сафина Альбина Валерьевна (RU), Шагеева Адиля Ильсуровна (RU), Саерова Ксения Вячеславовна (RU), Салимгараева Регина Викторовна (RU)*

Заявка № 2023110388

Приоритет изобретения 24 апреля 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 28 февраля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 24 апреля 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3653164ba9f96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



Диплом конкурса научных работ «ТехноСтарт»



Акт внедрения**АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ****технологии производства биоразлагаемого контейнера на основе полигидроксibuтирата (ПГБ) и целлолигнина для посадки растений с закрытой корневой системой**

«7» декабря 2023 г. комиссия в составе представителей ООО «Пластлайн» директора Кайнова П.А. и начальника производства Столярова Д.В. с одной стороны и представителей ФГБОУ ВО «КНИТУ» д.т.н., профессора Сафина Р.Р., к.т.н., доцента Галяветдинова Н.Р. и старшего преподавателя Илаловой Г.Ф. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на ООО «Пластлайн» принята к внедрению технология производства биоразлагаемого контейнера на основе полигидроксibuтирата (ПГБ) и целлолигнина, полученного в процессе гидролиза древесного сырья для использования в сельскохозяйственной промышленности для посадки растений с закрытой корневой системой.

Разработанная представителями ФГБОУ ВО «КНИТУ» технология позволяет получить биоразлагаемый контейнер с заданным сроком службы для растений с длительным сроком проращивания, который позволит снизить экологическую нагрузку, вызываемую неразлагаемыми контейнерами на основе нефтехимии.

Экономическая эффективность внедрения предлагаемой технологии обусловлена использованием в составе биоразлагаемого контейнера целлолигнина, что позволяет снижать стоимость контейнера и контролировать скорость его биodeградации.

Представители
 ООО «Пластлайн»

П.А. Кайнов
 Д.В. Столяров

Представители
 ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Р.Р. Сафин
 Н.Р. Галяветдинов
 Г.Ф. Илалова