

**З. Т. Валишина, Н. С. Марков, Е. Н. Афанасьев,
А. А. Александров**

ПЕНЬКОВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА С УЛУЧШЕННЫМИ СТРУКТУРНЫМИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ключевые слова: целлюлоза, конопляное волокно, структурные параметры, фракционный состав, модуль упругости.

Рассматривается метод получения высоковязкой пеньковой целлюлозы на основе сульфатной обработки волокна, которая в отличие от переработки древесины проводится в относительно не высоком интервале температур (150-170° С), в растворе щелочи, включающем поверхностно-активное вещество и восстановитель, с применением экологичного варианта отбели с использованием раствора перекиси водорода. Разработанный метод позволяет использовать конопляное волокно с содержанием костры вплоть до 13% и разрывной нагрузкой волокна - не менее 200 кгс в качестве источника целлюлозы. Из-за рыхлой структуры соломы конопли, возникающей благодаря предварительной обработке, происходит более лёгкое проникновение варочного раствора внутрь сырья, что в свою очередь ускоряет процессы делигнификации. Предварительная обработка сырья увеличивает выход, а также физические свойства конечного продукта – целлюлозы, в основном, из злаковых культур (ржи, пшеницы и др). Благодаря рыхлой морфологии злаковых растений кислород легко проникает внутрь материала, что в свою очередь ускоряет процессы делигнификации. Плотная структура конопляного волокна, неоднородность свойств в зависимости от места и условий произрастания усложняют процесс переработки волокна. Предлагаемая модифицированная сульфатная обработка пенькового волокна с содержанием лигнина 9 % мас. обеспечивает интенсификацию процессов делигнификации однолетнего растительного сырья и фибрилляцию волокон целлюлозы. При решении задачи использованы стандартные методы анализа для исследования физико-химических свойств целлюлоз различной природы; ИК-Фурье-спектроскопия для изучения меж- и внутримолекулярных взаимодействий в образцах исследуемых целлюлоз; надмолекулярной структуры пеньковой и льняной целлюлозы различного вида в сравнении с образцами древесной сульфитной целлюлозы в форме РБ методом РСА; количественная оценка качества и степени измельчения образцов целлюлозы различной природы и вида; определение физико-механических характеристик отливок из образцов пеньковой целлюлозы в сравнении с отливками из конопляной целлюлозы зарубежного стандарта, а также с образцами из древесной сульфитной целлюлозы. Предлагаемый метод обеспечивает уменьшение содержания лигнина (0,7-0,9 %) и сохранение средней степени полимеризации (СП = 1200 - 1600) за счет избирательности процесса делигнификации волокна, снижения процесса деструкции высокомолекулярной фракции целлюлозы, что позволяет получение высоковязкой пеньковой целлюлозы с улучшенными структурными и физико-механическими характеристиками.

**Z. T. Valishina, N. S. Markov, E. N. Afanasyev,
A. A. Alexandrov**

HEMP PULP WITH IMPROVED STRUCTURAL AND PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS

Key words: cellulose, hemp fiber, structural parameters, fractional composition, elastic modulus.

The method of obtaining high-viscosity hemp cellulose on the basis of sulfate treatment of fiber, which, unlike wood processing, is carried out in a relatively low temperature range (150-170° C), in an alkali solution, including surfactant and reducing agent, with the use of an environmentally friendly variant of bleaching using hydrogen peroxide solution, is considered. The developed method allows to use hemp fiber with the content of bark up to 13% and fiber breaking load - not less than 200 kgf as a source of cellulose. Due to the loose structure of hemp straw resulting from pretreatment, the cooking solution penetrates more easily into the raw material, which in turn accelerates delignification processes. Pretreatment of raw materials increases the yield as well as the physical properties of the final product - cellulose, mainly from cereal crops (rye, wheat, etc.). Due to the loose morphology of cereal plants, oxygen easily penetrates inside the material, which in turn accelerates delignification processes. Dense structure of hemp fiber, heterogeneity of properties depending on the place and conditions of growth complicate the process of fiber processing. The proposed modified sulfate treatment of hemp fiber with lignin content of 9 wt% provides intensification of delignification processes of annual plant raw materials and fibrillation of cellulose fibers. In solving the problem, standard analytical methods were used to study the physicochemical properties of celluloses of different nature; FT-IR spectroscopy to study inter- and intramolecular interactions in the samples of the studied celluloses; supramolecular structure of hemp and flax cellulose of different kinds in comparison with samples of wood sulfite cellulose in the form of RB by X-ray diffraction method; quantitative assessment of quality and degree of pulverization of cellulose samples of different nature and kind; determination of physical and mechanical characteristics of castings from hemp cellulose samples in comparison with castings from hemp cellulose of foreign standard, as well as with samples from wood sulfite cellulose. The proposed method provides reduction of lignin content (0,7-0,9 %) and preservation of average degree of polymerization (DP = 1200 - 1600) due to selectivity of fiber delignification process, reduction of destruction process of high molecular weight fraction of cellulose, which allows obtaining high viscosity hemp pulp with improved structural and physical-mechanical characteristics.

Введение

Конопля является быстро возобновляемым ресурсом производства бумажной продукции [1-3].

Древесина как сырьё производства бумаги используется на мировом рынке относительно недавно. На протяжении девяти десятилетий своей истории бумага производилась почти исключительно из недре-

весных растительных волокон, таких как хлопок, конопля, лен, тростник [1,4-5]. Целлюлоза, выделенная из конопляного сырья, отличается прочностью и не желтеет, в отличие от древесной целлюлозы [6].

Отсутствие современного машиностроения в области возделывания и переработки конопли, технологий по переработке сырья, а также уменьшение площадей посева привели к упадку отечественной отрасли коноплеводства. В результате площади посевов этой культуры снизились в Российской Федерации, по сравнению с 60-ми годами прошлого века, более чем в 350 раз [2].

Возрождение коноплеводческой отрасли в условиях острой нехватки хлопкового волокна стало важной актуальной задачей отечественной отрасли. На протяжении последних десяти лет отмечается положительная динамика роста объемов производства. Самые большие посевные площади технической конопли в России располагаются в Приволжском федеральном округе [2-3].

Однако сегодня в отечественном производстве волокна конопли находят ограниченное применение. Известно, что разрывная прочность лубяных волокон (25-30 Гс) на порядок больше показателя хлопка (3-6 Гс); различие в величинах удельной прочности: 35-105 Гс и 30,8-76,3 Гс соответственно [7]. Помимо расширения сырьевой базы для получения целлюлозы важным остается вопрос оптимизации существующих методов переработки лубяных растений (лен, пенька) [5, 8].

Однако сведения о сравнительных структурных свойствах высоковязкой целлюлозы, физико-механических свойствах отливок из пеньковой целлюлозы и льняной целлюлозы практически отсутствуют.

Целью данной работы является разработка технологических подходов получения высоковязкой целлюлозы из низкосортного пенькового волокна с использованием приема предварительной активации волокна и путем выбора оптимальных технологических параметров процесса, обеспечивающих улучшение структурных и физико-механических характеристик.

В связи с этим проводится комплексное исследование природы и характера меж- и внутримолекулярных взаимодействий, надмолекулярной структуры, морфологических особенностей структуры волокон высоковязких пеньковых целлюлоз, полученных модифицированным сульфатным методом в сравнении с данными образцов зарубежного стандарта, хлопковой и древесной сульфитной целлюлозой.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются целлюлозы, выделенные из низкосортного конопляного волокна, содержащих в свой состав не менее 9,0 % лигнина. Целлюлоза выделялась с помощью модифицированной сульфатной варки с предварительной активацией исходного волокна. Характеристики исследуемых образцов приведены в таблице 1. Для сравнения приведены характеристики целлюлозы из очищенного волокна пеньки (образец ПЦ-6), льняной целлюлозы (ЛЦ) и конопляной целлюлозой зарубежного стандарта (КЦ-1 и КЦ-2).

Исследуемые образцы пеньковой целлюлозы из волокна-1 были получены в лабораторных условиях путем осуществления последовательно стадий: предгидролиза – автоклавной варки – отбелки. Образец ПЦ-4 отличается от образца ПЦ-5 составом компонентов в варочном растворе при автоклавной обработке. Выбранный процесс делигнификации продукта после предгидролиза заключается в автоклавной обработке (125-140° С) в растворе щелочи концентрации (1,5-3 % масс) в присутствии ПАВ и сульфата натрия, компонента в качестве регулятора вязкости (снижение деструкции целлюлозы). Образец ПЦ-6 получен в лабораторных условиях из очищенного волокна-2 с содержанием лигнина не более 5 %, смол и жиров - 0,48%, пентозанов - не более 2,69%.

Для сравнения свойств полученных видов пеньковой целлюлозы с древесной целлюлозой выбрали древесную сульфитную целлюлозу в форме рулонной бумаги (образец Др/РБ) : массовой доли α -целлюлозы, % - 95,7; лигнина, % - 0,1; степени полимеризации - 890; разрывной длины, м, при размоле на мельнице ЦРА до 60° ШР -2600.

ИК – спектры полученных образцов снимали на Фурье-спектрометре “Termo Nicolet” в диапазоне от 400-4000 см⁻¹ с математическим обеспечением программы “OMNIC”. Образцы в виде таблеток получали путем перемешивания с порошком КВг в соотношении 1:50 и прессованием в пресс – форме при давлении до 200 кгс/см² [5].

Для выполнения структурных исследований используется рентгеновский дифрактометр с гониометром RigakuUltima IV. Расчеты степени кристалличности отражают соотношение общей интенсивности всех кристаллических рефлексов к аморфной составляющей по методу Сегала [9], определение размера области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических рефлексов при углах дифракции 2 θ около 22,806 проводят по методике Шеррера [9]. Среднюю степень полимеризации образцов целлюлозы в кадоксеновом растворе определяли вискозиметрическим методом [10]. Для изучения морфологии поверхности полученного образца пеньковой целлюлозы применяли растровый электронный микроскоп JCM-6000 NEOSCOPE [11].

Испытания на разрыв исследуемых образцов целлюлозы проводили с помощью универсальной разрывной машины фирмы SHIMADZU серии AGS-X в соответствии с ГОСТ 13525.1-79 [12]. Подготовку образцов для испытания на растяжение проводили несколькими приемами. Образцы: ПЦ-1, ПЦ-4, ПЦ-6, ЛЦ и ДР/РБ измельчали сухим помолотом в мельнице роторной ножевой мельнице РМ 120М, используя решетку с диаметром отверстий 3 мм. Далее образцы заливали дистиллированной водой и оставляли набухать в течение 6 суток при температуре 25° С. Степень помола полученных образцов изучали на анализаторе волокна Metso FS5 [13]. Водные суспензии измельченных образцов с концентрацией 1,5 % измельчали в ножевой мельнице RetschGM 200 в течение 3 мин при 3000 об/мин для получения однородной пульпы. Полученную пульпу разбавляли дистиллированной водой до концентрации 0,5 % и готовили отливки после обезвоживания при помощи воронки

Бюхнера, послойно формируя образец, спрессовывая стеклянной крышкой. Образцы высушивали в течение суток на воздухе и далее в сушильном шкафу при температуре 80-83 °С до постоянной массы (режим-1).

Волокна образцов ПЦ-2, ПЦ-3, ПЦ-5 нарезали ножницами, таким образом, чтобы длина волокна со-

ставляла 0,6-1 см. Заливали образцы дистиллированной водой (объем-200 мл) и оставляли набухать в течение 7 суток при температуре 25 °С. В остальном - режимы подготовки образцов были аналогичны (режим-2).

Таблица 1 – Характеристика исследуемых образцов целлюлозы

Table 1 – Characterization of the studied cellulose samples

Образец	Массовая доля α-целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Степень полимеризации	Выход, %	Волокно
Образец ПЦ-1	93,1	0,75	870	-	Волокно-1 ГОСТ 9993-74 сорт 3 Лигнин – 9-13 %
Образец ПЦ-2	92,7	0,70	1200	-	
Образец ПЦ-3	92,4	0,80	1540	67,6	
Образец ПЦ-4	93,2	0,90	1560	66,1	
Образец ПЦ-5	93,6	0,82	1470	68,7	
Образец ПЦ-6	94,8	0,5	1530	65,2	Волокно-2 очищенное Лигнин-5%
Образец КЦ-1	94,8	1,5	1050	-	Зарубежный стандарт LECF
Образец КЦ-2	95,7	0,55	850	-	
Образец ЛЦ	96,8	1,47	1400	-	ООО «АПК Вологодчина»

Образцы КЦ-1, КЦ-2 зарубежного стандарта в форме «папка» и древесную сульфитную целлюлозу в виде рулонной бумаги Др/РБ нарезали ножницами на квадраты с размерами 1х1 см, заливали дистиллированной водой и оставили набухать в течение трех суток при температуре 25 °С. Для получения однородной пульпы образцы измельчали в ножевой мельнице RetschGM200 в течение 30 с при 3000 об/мин (режим-3).

По окончании испытания отливок в рабочей области программы TRAPEZIUMLITEX строили графики зависимости удлинения от силы при растяжении.

Обсуждение результатов

Большинство физико-химических, физико-механических свойств целлюлозы из лубяных культур (лен, конопля) определяются ее надмолекулярной структурой, обусловленной взаимным расположением макромолекулярных цепей и существованием связывающих их сил [5,7, 10, 14-15].

Сравнительный анализ полученных образцов пеньковых целлюлоз и пеньковой целлюлозы зарубежного стандарта, показал, что в ИК - спектрах всех полученных образцов наблюдаются полосы, характерные для структуры целлюлозы-1 (рис. 1, 2). По форме полосы поглощения ОН-групп можно судить о химической однородности целлюлозы [14]. Наиболее симметричные полосы поглощения в этой области отмечаются для образцов пеньковой целлю-

лозы ПЦ-2, ПЦ-5, КЦ-2 ($a/b = 0,56-0,59$). Для определения кристалличности целлюлоз в работе [15] предложено использовать отношение оптической плотности полос 1375 и 1430 к таковой при 2900 см^{-1} . Из данных таблицы 2 видно, что более высокой упорядоченностью структуры характеризуются образцы полученных пеньковых целлюлоз, по сравнению с образцами зарубежного производства.

Полученные результаты по степени упорядоченности исследуемых образцов целлюлозы подтверждаются также методом РСА (табл.2).

ерные для структуры целлюлозы-1 (рис. 1, 2).

Структуры пеньковых целлюлоз зарубежного стандарта КЦ-1 и КЦ-2 существенно отличаются между собой интенсивностью поглощения и положением максимума полос (рис 2). При этом структура образца КЦ-2 (содержание лигнина 0,55%) практически не отличается от структуры полученных отечественных образцов пеньковой целлюлозы (рис. 2).

Незначительные различия в структуре исследуемых образцов пеньковых целлюлоз и образца КЦ-2 по сравнению со структурой хлопковой целлюлозы наблюдаются в области валентных колебаний ОН-групп. У полученных образцов пеньковой целлюлозы, по сравнению с ХЦ (3412 см^{-1}) максимум полосы поглощения в этой области смещен в сторону более высоких частот (3425-3428 см^{-1}), однако, у зарубежного образца (образец КЦ-2) и образца ПЦ-2 максимум сме-

щен незначительно (3418 см^{-1} , 3419 см^{-1}) соответственно. У образца КЦ-1 максимум полосы поглощения смещен в область высоких значений на 27 см^{-1} по сравнению с образцом ХЦ (рис 2).

В области полос с максимумом при $580\text{--}570\text{ см}^{-1}$ проявляются внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп. У образцов ПЦ-1 и ПЦ-3 смещается максимум этой полосы в сторону меньших значений на 10 см^{-1} , а у остальных изученных образцов, в том числе и образца ХЦ, максимум смещен в область более высоких значений на $43\text{--}45\text{ см}^{-1}$.

По форме кривой рассеяния и интенсивности малоуглового диффузного рассеяния можно определить размеры кристаллитов, являющихся характеристикой надмолекулярной структуры и физико-химических, физико-механических свойств целлюлозы

(табл.2). Для всех исследуемых образцов характерно наличие на дифрактограммах интерференционных пиков, соответствующих кристаллической фазе целлюлозы 1 [9].

Из результатов исследований следует, что структура и свойства целлюлоз определяются природой и формой исходного сырья (хлопковая, пеньковая, льняная, древесная; волокно, папка, рулонная бумага), способом выделения целлюлозы (модифицированный сульфатный метод, сульфитный метод), особенностями получения образцов зарубежного стандарта, характером меж- и внутримолекулярных взаимодействий с участием ОН-групп, особенностями надмолекулярной структуры (табл.2).

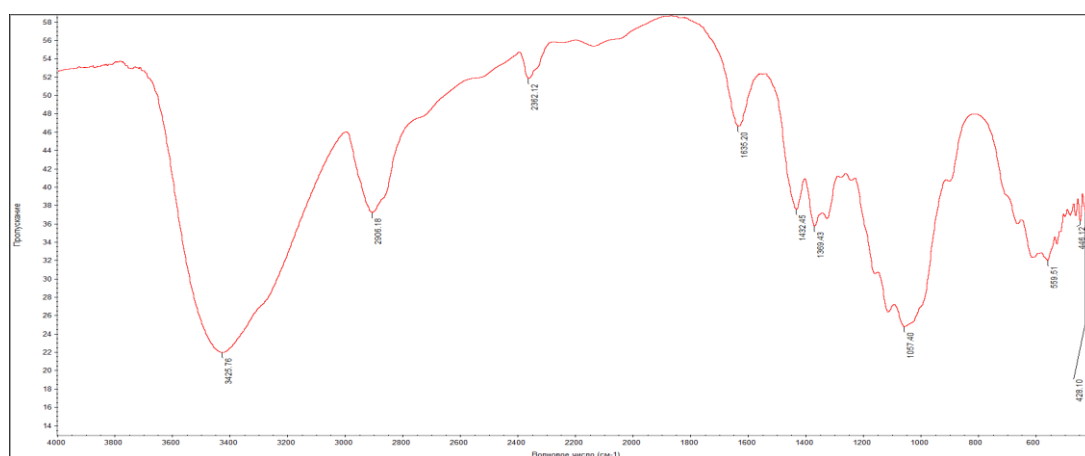


Рис 1 – ИК-спектр образца пеньковой целлюлозы ПЦ-3

Fig. 1 – IR spectrum of hemp cellulose sample PC-3

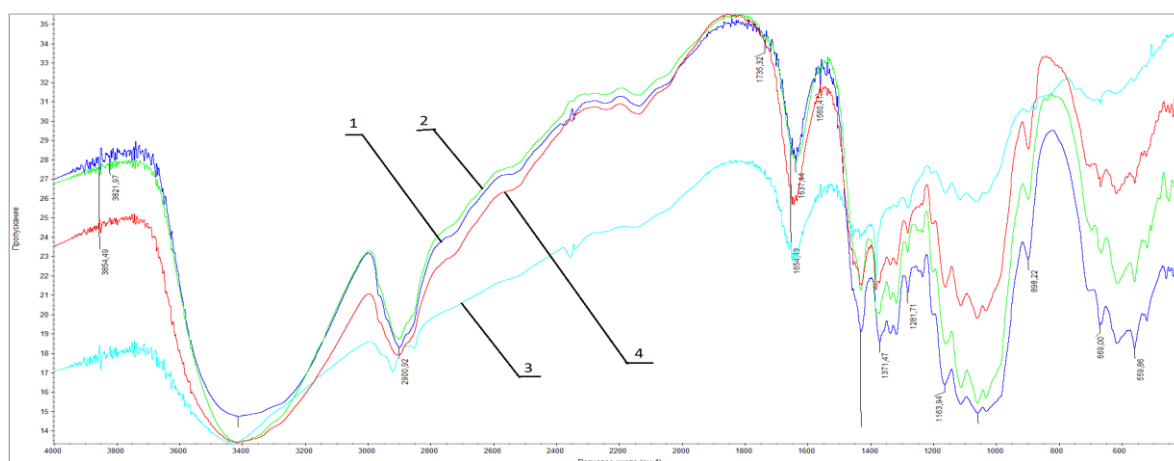


Рис 2 – ИК спектры образцов: 1 - ХЦ марки 35 [10]; 2 - образец пеньковой целлюлозы 6-А [10]; 3 - образец пеньковой целлюлозы КЦ-1; 4-образец пеньковой целлюлозы КЦ-2

Fig 2 – IR spectra of samples: 1 - CC grade 35 [10]; 2 - sample of hemp pulp 6-A [10]; 3 - sample of hemp pulp KC-1; 4- sample of hemp pulp KC-2

Таблица 2 – Влияние факторов на формирование прочностных свойств образцов целлюлозы различной природы и формы**Table 2 – Influence of factors on formation of strength properties of cellulose samples of different nature and shape**

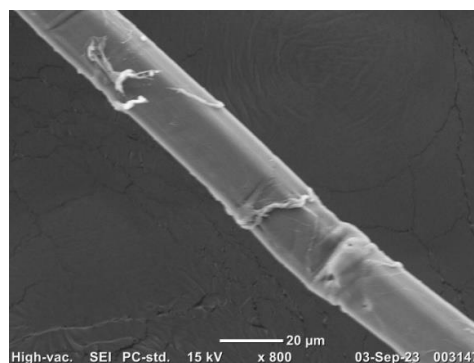
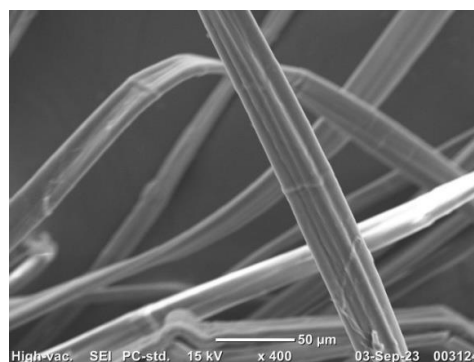
Образец	Содержание лигнина, %	СП	ИК	РСА		Lc (w)	Модуль упругости, МПа	Условия подготовки образца для отливок
			D1375/D2900 D1430/D2900	Размер кристаллита, Å	Степень кристалличности, %			
Образец ПЦ-1	0,83	870	1,002 0,957	59,5	92,0	1,656	9,92	Режим 1
Образец ПЦ-4	0,90	1560	-	-	-	1,664	35,75	Режим 1
Образец ПЦ-6	0,50	1530	0,99 0,95	50,50	88,4	1,808	24,32	Режим 1
Образец ЛЦ	1,47	1400	0,930 0,900	48,3	81,6	1,869	10,85	Режим 1
Образец Др/РБ	0,10	890	-	40,3	82,2	1,036	1,44 1,02	Режим 1 Режим 3
Образец ПЦ-2	0,70	1200	0,981 0,943	53,6	90,0	2,688	108,90	Режим 2
Образец ПЦ-5	0,82	1470	0,958 0,922	54,9	90,0	3,642	130,11	Режим 2
Образец ПЦ-3	0,80	1540	1,037 0,984	55,3	91,0	3,672	79,20	Режим 2
Образец КЦ-1	1,50	1050	0,900 0,850	57,1	88,0	1,843	33,51	Режим 3
Образец КЦ-2	0,55	850	0,900 0,890	63,0	86,0	1,825	64,56	Режим 3

Сравнительные структурные параметры льняной целлюлозы ООО «АПК Вологодчина», полученные по данным ИК-Фурье-спектроскопии и РСА, указывают, что по степени упорядоченности структуры (размер ОКР и значение СК: 48,3 Å и 81,6%) [14] она уступает высоковязкой пеньковой целлюлозе (образец ПЦ-6: 50,50 Å и 88,40 %).

Поверхность пеньковой целлюлозы представляет собой также, как и волокна ХЦ, крученые уплощенные волокна (рис 3). Толщина волокон пеньковой целлюлозы колеблется в пределах 11,11-15,4 мкм. По форме и величине волокна не отличаются. Основную массу беленой целлюлозы, пеньковой целлюлозы (рис 3) составляют тонкие удлиненные трубкоподобные волокна. Толщина волокон льняной целлюлозы занимает промежуточное положение между размерами волокон пеньковой и древесной сульфитной целлюлозы (17,4 мкм).

Известно, что льняное волокно имеет наибольшее относительное разрывное усилие и наименьшее разрывное удлинение. Это связано с тем, что лен по сравнению с хлопком обладает более ориентированной и плотной структурой. Также, волокна льна малоэластичны ($\epsilon = 2-3\%$). Меньшая капиллярная пористость льняного волокна по сравнению с хлопковым проявляется в их большей прочности при растяжении 8260 кгс/см² и 4760 кгс/см², соответственно [4].

Следует отметить, что величина средней степени полимеризации оказывает влияние на прочностные характеристики, с увеличением которой наблюдается рост прочности при растяжении (табл. 2).

**Рис. 3А – Микрофотография образца пеньковой целлюлозы ПЦ-1 (масштаб 1: 800)****Fig. 3A – Microphotograph of a sample of PC-1 hemp pulp (scale 1: 800)****Рис 3Б – Микрофотография образца льняной целлюлозы ЛЦ (масштаб 1:400)****Fig. 3B – Microphotograph of a sample of linseed pulp LC (scale 1:400)**

В случае использования жестких технологических режимов обработки целлюлозного полупродукта (давления, температуры, расхода активной щелочи более 14% от массы [8]) прочностные характеристики целлюлозы снижаются почти на порядок (табл. 2).

Волокна сульфатной целлюлозы при всех прочих равных условиях придают бумаге, как правило, более высокие показатели механической прочности, чем волокна сульфитной целлюлозы [4]. На целлюлозно-бумажных производствах, для увеличения физико-механических характеристик промышленной продукции – бумаги используют активные наполнители.

Механические свойства технической целлюлозы и бумажного листа определяются межволоконными связями, возникающими в результате образования Н-связей между макромолекулами целлюлозы на поверхностях фибрилл и волокон [4].

С механической точки зрения процесс помола целлюлозы заключается в передаче энергии, необходимой для образования новых поверхностей (межволоконных связей), придании гибкости и пластичности вследствие ослабления и частичного разрушения межфибриллярных связей вторичной клеточной стенки, приводящего к фибрилляции волокна [16-17].

Наибольшее количество хлопьевидной мелочи образуется при сухом помоле древесной сульфитной целлюлозы в форме рулонной бумаги (29,39%), у образца КЦ-2 -26,59% и наименьшее количество мелочи - у образца ПЦ-3 (7%), что видимо влияет на формирование прочностных свойств отливок.

Качество размолотого целлюлозосодержащего сырья определяются степенью помола, средним массовым показателем длины волокна, фракционным составом, его удельной поверхностью [17].

На формирование прочностных характеристик изученных видов целлюлозы влияют совокупность факторов, которых нужно учитывать при создании изделий на их основе:- вид волокна (подготовка исходного волокна, содержание лигнина); способ получения (автоклавная варка или варка при атмосферном давлении); структурные параметры; фракционный состав.

Результаты комплексного исследования формирования прочностных характеристик изученных видов целлюлозы, приведены в таблице 2.

Все волокнистые образцы, прошедшие подготовку по режиму 2 перед испытаниями имеют показатели модуля упругости значительно выше, чем образцы, подготавливаемые для отливки по режиму 1. Образцы, прошедшие подготовку по режиму 2 имеют значения среднего массового показателя длины волокна в 1,5 раза больше, чем образцы, подготовленные по режиму 1. Это говорит о зависимости физико-механических показателей от степени помола [17]. Этим объясняется большее значение модуля упругости образца ПЦ-3 (модуль упругости = 79,20 МПа) в сравнении с образцом ПЦ-4 (модуль упругости = 35,75 МПа), хотя первый образец пеньковой целлюлозы получен при более жестких режимах автоклавной обработки (табл.2). Прочность волокон зависит от степени кристалличности, размеров кристаллита, и от степени ориентации. Все эти показатели сово-

купно характеризуют плотность упаковки целлюлозы. Чем выше плотность упаковки, тем сильнее проявляется межмолекулярное взаимодействие и тем выше прочность волокна [4].

Наблюдаемое различие в прочностных свойствах пеньковой и льняной целлюлозы, по-видимому, обусловлены меньшей упорядоченностью структуры измельченной льняной целлюлозы ООО АПК «Вологодчина» (табл. 2).

Таким образом, образцы пеньковой целлюлозы с содержанием лигнина (0,7-0,9 %) характеризуются наибольшими значениями модуля упругости (108,90-130,11 МПа). Средняя степень полимеризации составляет более 1200 у образцов, полученных по технологическому режиму, включающему автоклавную варку при температуре не выше 125°C с использованием улучшенной отбелки [18], подготовку отливок к физико-механическим испытаниям по режиму 2, принципиально отличающемуся от режима 1 степенью помола, величиной $L_c(w)$ – средневзвешенной по массе длины волокна (2,688-3,642 мм).

Выводы

1. Установлено, что разработанные оригинальные подходы обеспечивают избирательность процесса делигнификации в условиях автоклавной обработки за счет введения в состав варочного раствора восстановителя совместно с сульфидом натрия, взятых в оптимальных соотношениях и сочетаниях между собой, обеспечивающих предотвращение развития процесса поликонденсации фрагментов лигнина, позволяющие получение пеньковой целлюлозы со средней степенью полимеризации 1200-1540 и улучшенными структурными и физико-механическими характеристиками.

2. Показано, что полученные образцы пеньковой целлюлозы методом модифицированной сульфатной обработки выгодно отличаются по прочностным показателям от образцов пеньковой целлюлозы зарубежного стандарта в форме «папка» с содержанием лигнина 0,55-1,5%.

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-механических методов анализа, исследования свойств материалов и изделий» факультета энергетических материалов и изделий ФГБОУ ВО «КНИТУ». Благодарность выражаем к.т.н., доценту каф. ХТВМС Гибадуллину М.Р за техническую поддержку при испытании на разрывной машине.

Литература

1. Е.Б.Антропова, А.П. Балаченкова, М.И.Бусыгин и др. под ред. В.А.Чуйко, История целлюлозно-бумажной промышленности России. БумПром, Архангельск, 2009. 231 с.
2. Возрождение коноплеводства в России. Информационно-аналитическая записка [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.rushemp.org/ru/article/vozrozhdenie-konoplevodstva-rossii>.
3. А.А. Смирнов, В.А. Серков, О.Н. Зеленина Достижения науки и техники АПК, 12, 57-63, (2011).

4. А.А.Берлин, Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология.учебн.пособие. Профессия, Санкт-Петербург, 2009. 560 с.
5. А.В. Косточко, З.Т. Валишина, О.Т. Шипина и др., Вестник КГТУ, **17**, 21, 29-31 (2014).
6. Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова, Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. СПбГТУРП, Санкт-Петербург, 2015. 83 с.
7. С.И. Григорова, Лен в пороховой промышленности: научное издание. ФГУП «ЦНИИХМ», Москва, 2012. 248 с.
8. У.О. Цибульский и др., Известия вузов. Лесной журнал, **4**, 95-100 (2010).
9. О.Т. Шипина, З.Т. Валишина, А.В. Косточко, Вестник Казан. технол. ун-та, **18**, 7, 166-170 (2015).
10. З.Т. Валишина, А.А. Александров, А.В. Косточко и др., Вестник Казан. техн. ун-та, **18**, 2, 259-262 (2015).
11. З.Т. Валишина, Д.М. Губаева и др., Вестник технолог. ун-та, **26**, 10, 105-109 (2023).
12. В.Н. Александров, М.Р. Гибадуллин, П.О. Сафронов, А.В. Косточко, Механические свойства полимерных материалов: учебное пособие. Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, Казань, 2011. 82 с.
13. А.А. Саешин, З.Т. Валишина, И.И. Малов и др., Вестник технолог. ун-та, **19**, 18, 103-106 (2016).
14. З.Т. Валишина, Р.И. Хакимзянова, И.О. Городнев, и др., Структура и динамика молекулярных систем.: Сб. трудов XXV Всероссийск. Конф. Сб статей. ФГБУН Институт физ. химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, 2018. С.58-65.
15. О.А. Андреева и др., Журнал прикладной химии, **75**, 9, 1545-1548 (2002).
16. Д.А. Дулькин, О.И. Блинусова, Л.А. Блинова, Химия растительного сырья, **1**, 75-83 (2007).
17. В.П. Аликин, В.А. Бушмелев, Т.Б. Глобина, В.Е. Головко, Химия и технология бумаги : межвуз. сб. науч. тр., **10**, 83 – 87 (1982).
18. Р.Т. Калдыбаев, Д.С. Набиев, Г.Ю. Калдыбаева, Г.К. Елдияр, М.А. Махмудова, А.А. Турганбаева, Технология текстильной промышленности, **6**, 158-158 (2019).
2. Revival of hemp growing in Russia. Informational and analytical note [Electronic resource]. - Mode of access: <http://www.rushemp.org/ru/article/vozhrozhdenie-konoplevodstva-rossii>.
3. A.A. Smirnov, V.A. Serkov, O.N. Zelenina Achievements of science and technology APK, **12**, 57-63, (2011).
4. A.A.Berlin, Polymer composite materials: structure, properties, technology.textbook. Profession, St. Petersburg, 2009. 560 p.
5. A.V. Kostochko, Z.T. Valishina, O.T. Shipina et al, Herald of Kazan Technological University, **17**, 21, 29-31 (2014).
6. E.P. Terentyeva, N.K. Udoenko, E.A. Pavlova, Chemistry of wood, cellulose and synthetic polymers: textbook. SPbG-TURP, St. Petersburg, 2015. 83 p.
7. S.I. Grigorova, Flax in the gunpowder industry: scientific publication. FSUE "TsNIIHM", Moscow, 2012. 248 p.
8. U.O. Tsibulsky et al, Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal, **4**, 95-100 (2010).
9. O.T. Shipina, Z.T. Valishina, A.V. Kostochko, Herald of Technological University, **18**, 7, 166-170 (2015).
10. Z.T. Valishina, A.A. Alexandrov, A.V. Kostochko, et al, Herald of Technological University, **18**, 2, 259-262 (2015).
11. Z.T. Valishina, D.M. Gubaeva et al, Herald of Technological University, **26**, 10, 105-109 (2023).
12. V.N. Aleksandrov, M.R. Gibadullin, P.O. Safronov, A.V. Kostochko, Mechanical properties of polymeric materials: textbook. Kazan State Technological University, Kazan, 2011. 82 p.
13. A.A. Saetshin, Z.T. Valishina, I.I. Malov et al, Herald of Technological University, **19**, 18, 103-106 (2016).
14. Z.T. Valishina, R.I. Hakimzyanova, I.O. Gorodnev, et al, Structure and Dynamics of Molecular Systems: Proceedings of the XXV All-Russian. Conf. Proceedings. Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N.Frumkin, RAS, Moscow, 2018. P.58-65.
15. O.A. Andreeva et al, Russian Journal of Applied Chemistry, **75**, 9, 1545-1548 (2002).
16. D.A. Dulkin, O.I. Blinushova, L.A. Blinova, Chemistry of plant raw materials, **1**, 75-83 (2007).
17. V.P. Alkin, V.A. Bushmelev, T.B. Globina, V.E. Golovko, Chemistry and technology of paper : interuniversity collection of scientific works, **10**, 83-87 (1982).
18. R.T. Kaldybaev, D.S. Nabiev, G.Y. Kaldybaeva, G.K. Yeldiyar, M.A. Makhmudova, A.A. Turganbaeva, Technology of textile industry, **6**, 158-158 (2019).

References

1. Е.В.Антропова, А.Р.Валаченкова, М.И.Бусыгин et al. ed. by V.A.Chuiko, History of the pulp and paper industry of Russia. BumProm, Argangelsk, 2009. 231 p.
-
- © **З. Т. Валишина** – доктор химических наук, профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений (ХТВМС), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zimval1@yandex.ru; **Н. С. Марков** – магистр кафедры ХТВМС, КНИТУ; **Е. Н. Афанасьев** – аспирант кафедры ХТВМС, КНИТУ; **А. А. Александров** – заведующий лабораторией, кафедра ХТВМС, КНИТУ, alexananat@gmail.com.
- © **Z. T. Valishina** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds (CTMC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zimval1@yandex.ru; **N. S.Markov** – Student of the CTMC department, KNRTU; **E. N. Afanasyev** – PhD-student of the CTMC department, KNRTU; **A. A. Alexandrov** – Head of Laboratory, the CTMC department, KNRTU, alexananat@gmail.com.