

На правах рукописи

СМИТ РЕГИНА АНАТОЛЬЕВНА

**ВЛИЯНИЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ЛИПАЗЫ НА
ОСТАТОЧНУЮ СМОЛИСТОСТЬ ВОЛОКНИСТЫХ
ПОЛУФАБРИКАТОВ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена на кафедре Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель: **Демьянцева Елена Юрьевна**
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Официальные оппоненты: **Пономарёв Дмитрий Андреевич**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова»

Красиков Валерий Дмитриевич
доктор химических наук, главный научный сотрудник, зав. аналитической лаборатории, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «10» июня 2021 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4, зал заседаний Учёного совета (А-231).

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

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

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

Автореферат разослан: « » 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Махотина Людмила Герцевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Многолетней проблемой на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) являются смоляные затруднения, негативно влияющие как на качество готовой продукции, так и на технологический процесс ее получения. Традиционными способами решения проблемы является выдерживание древесины, отделение мелкого волокна, добавка наполнителей в бумажную массу. Используемые поверхностно-активные вещества (ПАВ) на стадии варки не позволяют в полной мере достичь требуемого результата. Экономичным и технологически простым решением дополнительного снижения общей смолистости целлюлозы после варки является введение на стадии промывки волокна поверхностно-активных веществ. Интенсифицировать процесс обессмоливания и снизить расход реагентов позволит применение синергетических смесей ПАВ в присутствии биокатализаторов, использование которых является одним из направлений наилучших доступных технологий в ЦБП. Перспективы совместного использования синтетических ПАВ и фермента липазы, катализирующего гидролиз триглицеридов, послужили основой настоящего исследования.

Несмотря на большое количество исследований по влиянию ПАВ на липолитическую активность липазы, результат их совместного применения при производстве волокнистых полуфабрикатов противоречив и не очевиден.

Основой механизма обессмоливания является процесс солюбилизации смолистых веществ амфифильными соединениями, поэтому установление закономерностей данного процесса и его регулирование предопределяет успешный результат выбранной технологии. Исследование поведения таких мультикомпонентных систем как ПАВ-фермент-солюбилизат требует особого внимания, поскольку изменение состояния смоляных частиц, являющихся многокомпонентной системой вариативного состава, будет напрямую зависеть от характера взаимодействия фермент-субстратного комплекса в присутствии амфифильных соединений различной природы.

Целью работы является определение влияния синергетических композиций поверхностно-активных веществ различных классов и фермента липазы на солюбилизацию смолистых компонентов с оценкой эффективности обессмоливания волокнистых полуфабрикатов.

Для достижения обозначенной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Изучить процессы самоорганизации (критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), поверхностную активность (G), размеры мицелл индивидуальных амфифильных соединений и солюбилизационных агрегатов) в смешанных системах ПАВ, ПАВ-липаза.
2. Исследовать солюбилизацию модельных компонентов экстрактивных веществ древесины и целлюлозы, как основного процесса, протекающего при обессмоливании, синергетическими смесями амфифильных соединений.

3. Оценить влияние ПАВ на каталитическую активность липазы и возможность применения иммобилизованной липазы в качестве добавки для обессмоливания целлюлозы.

4. Определить влияние выбранных обессмоливающих композиций на остаточную смолистость волокнистых полуфабрикатов (сульфатной лиственной/хвойной и сульфитной хвойной целлюлоз, композиции для газетной бумаги), дисперсность поверхностной смолы, электроповерхностные свойства технических целлюлоз.

Научная новизна. Впервые обоснована и применена коллоидно-химическая концепция при разработке систем на основе ПАВ и фермента липазы для солюбилизации смолистых компонентов целлюлозы. Обнаружена модификация мицелл ПАВ при действии солюбилизаторов – модельных компонентов смолы (олеиновой и абиетиновой кислот, триолеина, бетулина). Показано обессмоливание различных волокнистых полуфабрикатов выбранными композициями и возможность применения фермент-полиэлектролитных комплексов для снижения смоистости сульфатной лиственной целлюлозы.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в комплексном коллоидно-химическом исследовании взаимодействий в системах ПАВ различных классов и фермента липазы с экстрактивными веществами волокнистых полуфабрикатов для решения проблемы смоляных затруднений. На примере солюбилизации модельных компонентов смолы исследуемыми системами установлены критерии их обессмоливающего действия в зависимости от механизма включения солюбилизатора. Полученные данные могут послужить основой для разработки композиций амфифильных соединений для обессмоливания технических целлюлоз и древесных масс в соответствии с направлениями развития наилучших доступных технологий.

Методы исследования. В работе использованы современные методы исследования: тензиометрия (метод отрыва кольца дю Нуи), солюбилизация модельных компонентов смолы (спектрофотометрия, потенциометрия, интерферометрия, гравиметрия), динамического светорассеяния, экстракционно-гравиметрического и микроскопического методов, определение ζ -потенциала волокон на приборе Mutek SZP-06.

Степень достоверности результатов обеспечена многократным проведением экспериментов и их воспроизводимостью, применением методов статистической обработки результатов исследований, использованием надежных аналитических методов и стандартной измерительной аппаратуры, а также согласованностью полученных результатов и их соответствием с литературными источниками.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимости поверхностных и агрегационных свойств обессмоливающих композиций на основе ПАВ (неионогенных, анионоактивного и катионоактивного типов), липазы от состава их смесей.
2. Описание механизма включения солюбилизаторов - модельных компонентов смолистых веществ целлюлозы в ассоциаты амфифильных соединений.

3. Воздействие ПАВ на липолитическую активность фермента как в нативном, так и в иммобилизованном состоянии.

4. Влияние выбранных обессмоливающих систем на остаточную смолистость волокнистых полуфабрикатов, дисперсность поверхностной смолы и электрокинетический потенциал технических целлюлоз.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях: «Современные проблемы науки о полимерах», ИВС РАН (СПб, 2014 г.); «Инновации молодёжной науки» (СПб, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе» (Петрозаводск, 2016); «Современные задачи промышленных технологий в теплоэнергетическом и лесопромышленном комплексах» (СПб, 2016); «Менделеев-2017» (СПб, 2017); «Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine» (СПб, 2017); «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (СПб, 2020).

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 12 печатных работах, 4 из которых включены в перечень журналов, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора заключается в определении цели и задач работы, постановке и проведении экспериментальной работы, обработке полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов, а также в подготовке к публикации полученных результатов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, 6 выводов, библиографического списка из 221 наименования и 1 приложения. Работа изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 58 иллюстраций и 27 таблиц.

Работа поддержана персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов (2013, 2014 гг.).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, продемонстрированы научная новизна и практическая значимость работы.

В **первом разделе** (аналитический обзор литературы) рассмотрены состав смолы, причины возникновения и методы борьбы со смоляными затруднениями в ЦБП, перспективы биотехнологических способов снижения смолистости волокнистых полуфабрикатов.

Во **втором разделе** (методическая часть) приведены объекты и методы исследования. Модельными компонентами смолы выбраны олеиновая кислота, абиетиновая кислота, триолеин, бетулин, канифоль. Для их солюбилизации использованы следующие поверхностно-активные вещества: неионогенные ПАВ (НПАВ) - синтанол ДС-10 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов), синтаמיד-5 (N-моно-(2-

полиэтиленгликольэтил) амид синтетических жирных кислот), катионоактивный ПАВ (КПАВ) - катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид), анионоактивный ПАВ (АПАВ) - додецилсульфат натрия (ДДСН), Infinity DA 2723 (в качестве объекта сравнения), а также ферментный препарат липазы Lipex 100L (Novozymes A/S), полученный глубинным брожением генетически модифицированных микроорганизмов *Aspergillus oryzae*. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что солубилизация компонентов смолы, представляющих собой различные классы соединений, будет зависеть от типа используемого ПАВ. Носителями для иммобилизации фермента выбраны альгинат натрия и натрий карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ). Действие обессмоливающих добавок (при расходе 1 кг ПАВ или композиции/т а.с.ц., 0,5 кг липазы/т а.с.ц.) исследовали на волокнистых полуфабрикатах: небелёных сульфатной лиственной (СФАЛ) и хвойной (СФАХ) целлюлозах, сульфитной хвойной (СФИХ) и композиции для производства газетной бумаги (11,5% сульфатная хвойная беленая целлюлоза, 29% термомеханическая масса, 3% оборотный брак, 56,5% дефибрерная масса. Обработку проводили при $t=35^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$. Методом микроскопии оценена дисперсность поверхностной смолы СФАЛ.

Третий раздел посвящён результатам исследований и их обсуждению.

Обессмоливание является сложным и многостадийным коллоидно-химическим процессом. За диспергирование, растворимость и устойчивость смолы в производственных процессах, а также за расход обессмоливающих добавок ответственны их следующие характеристики: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и поверхностная активность (G), исследованию которых посвящена первая часть. Интенсифицировать обессмоливание волокнистых полуфабрикатов возможно применением *синергетических композиций*. Синергизм проявляется в уменьшении ККМ и увеличении G в смесях веществ относительно аддитивных значений. Исследованы композиции ПАВ и ПАВ-липаза при различных соотношениях компонентов. Выбор оптимальных смесей осуществляли согласно максимальному синергетическому эффекту и практической целесообразности их применения. Содержание липазы в смесях с ПАВ составляет не более 30 %. Согласно псевдофазной модели Рубина-Розена рассчитаны параметры взаимодействия (β), содержание первого компонента (X_1) в смешанных мицеллах (таблица 1).

Отрицательные значения β показывают, что энергия притяжения между молекулами в смешанных мицеллах превышает энергию межмолекулярного взаимодействия в индивидуальных мицеллах. Неаддитивность в смешанных системах НПАВ проявляется за счёт усиления гидрофобных взаимодействий. В смешанных системах ионогенное ПАВ (ИПАВ) - неионогенное ПАВ, вероятно, имеет место ион-дипольное взаимодействие между заряженной группой ИПАВ и оксиэтилированной группой НПАВ. Все смешанные агрегаты обогащены НПАВ из-за их бóльшей способности к мицеллообразованию.

Таблица 1 – Характеристики синергетических смесей ПАВ и ПАВ-липаза

Смесь ПАВ	ККМ, масс. %	$\frac{ККМ_{адд}^*}{ККМ_{эксп}}$	G, мДж·м/кг	$\frac{G_{эксп}^*}{G_{адд}}$	-β	X ₁
синтанол ДС-10 - синтаמיד – 5 (70:30)	0,0015	6	2500	5,0	17,0	0,55
синтанол ДС-10- катамин АБ (60:40)	0,0010	136	3850	9,0	19,7	0,55
синтанол ДС-10 – ДДСН (80:20)	0,0050	5	794	2,0	15,6	0,62
синтаמיד-5 – ДДСН (10:90)	0,0070	13	463	7,0	18,2	0,49
синтаמיד-5 – катамин АБ (80:20)	0,0090	2	443	2,0	13,5	0,57
Lipex 100 L + синтанол ДС-10 (30:70)	0,0040	24	892	2,0	—	
Lipex 100 L + синтаמיד-5 (30:70)	0,0100	10	392	2,0		
Lipex 100 L + катамин АБ (30:70)	0,1000	1	52	0,8		
Lipex 100 L + ДДСН (10:90)	0,0740	2	38	0,9		
Lipex 100 L-синтанол ДС-10 + синтаמיד-5 (30:50:20)	0,0050	19	668	0,4		

* адд – аддитивные значения; эксп – экспериментальные значения.

Дисперсность смешанных агрегатов (гидродинамический радиус R_h , нм) исследована методом динамического светорассеяния (таблица 2). Развитая мицеллярная поверхность ($R_h=2-4$ нм) будет способствовать интенсивному растворению смолы.

Таблица 2 – Гидродинамический радиус мицелл амфифильных соединений и их солюбилизационные ёмкости относительно канифоли

№ п/п	Объект	СЕ, г/г	СЕэксп/СЕадд	R_h , нм	
				исх.	с каниф.
Индивидуальные ПАВ					
1	синтаמיד-5	0,35	—	4;32	98
2	синтанол ДС-10	0,28		3	8
3	додецилсульфат натрия (ДДСН)	0,17		2	2
4	катамин АБ	0,19		2	85
5	Lipex 100L	0,03		15	10
Смеси ПАВ					
6	синтанол ДС-10 - синтаמיד – 5 (70:30)*	0,56	1,87	4	27
7	синтанол ДС-10 – ДДСН (80:20)	0,31	1,20	2	5
8	синтанол ДС-10 - катамин АБ (60:40)	0,31	1,27	3	40
9	синтаמיד-5 – катамин АБ (80:20)	0,35	1,10	25	423
10	синтаמיד-5 – ДДСН (10:90)	0,14	0,75	3	3
Смеси ПАВ и ферментного препарата					
11	Lipex 100 L + синтанол ДС-10 (30:70)	0,36	1,76	4	5
12	Lipex 100 L + синтаמיד-5 (30:70)	0,46	1,81	4;42	90
13	Lipex 100 L + катамин АБ (30:70)	0,22	1,53	2	20
14	Lipex 100 L + ДДСН (10:90)	0,11	0,71	2	2
15	Lipex 100 L-синтанол ДС-10 + синтаמיד-5 (30:50:20)	0,46	1,15	4	56

*- далее в тексте обозначается как смесь НПАВ

Мицеллы синергетических смесей имеют компактную структуру с мономодальным R_h , не превышающим радиусы индивидуальных компонентов, что свидетельствует о включении в мицеллу одновременно обоих компонентов. Однако смесь синтаמיד-5–катамин АБ имеет структуру с неаддитивным R_h ,

равным 25 нм. По-видимому, в данной смеси оксиэтилированные цепочки хуже координируются вокруг катиона, что выражается в меньшем значении β этой системы (таблица 1).

В растворе ферментного препарата обнаружены ассоциативные образования молекул липазы с R_h 15 нм (таблица 2), с массой молекулы белка 30 кДа (по данным гель-электрофореза), что соответствует размеру молекулы порядка 5 нм.

При введении синтанола ДС-10 и смеси НПАВ к липазе образуются единые компактные структуры с R_h 4 нм. Вероятно, происходит связывание гидрофобных доменов ПАВ и белка по модели «жемчужного ожерелья», когда молекулы ПАВ образуют вдоль полипептидной цепи фермента мицеллоподобные агрегаты. В смеси липазы и синтамида-5 связывание фермента происходит по гидрофобному механизму с возможным частичным встраиванием фермента в мицеллу ПАВ. Размеры агрегатов смеси ИПАВ с липазой идентичны мицеллам индивидуальных ПАВ.

Обессмоливающие композиции образуют пены, устойчивость которых не превышает значений аналогичной характеристики применяемого на предприятиях отрасли диспергатора Infinity DA 2723, что не потребует введения дополнительных количеств пеногасителя.

Вторая часть посвящена определению влияния ПАВ на каталитическую активность (A , ед/г) липазы. Методом планирования эксперимента определены оптимальные условия действия фермента в присутствии ПАВ. Максимальное значение каталитической активности фермента в системе синтанол ДС-10–

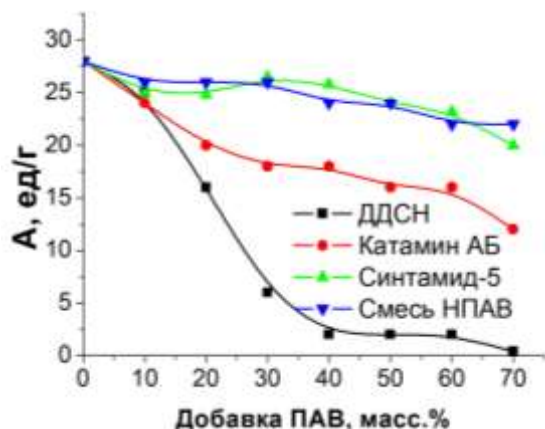


Рисунок 1 – Зависимость каталитической активности ферментного препарата от добавки ПАВ

липидная фаза наблюдается: рН 7, температура процесса 30–35°C, количество ПАВ 60–70%. При этих условиях определяли влияние катамина АБ, ДДСН, синтамида-5 и синергетической смеси НПАВ на гидролитическую активность ферментного препарата (рисунок 1).

Падение каталитической активности липазы в присутствии АПАВ обусловлено денатурирующим действием ДДСН на белки. Введение катамина АБ приводит к снижению активности липазы, что объясняется уменьшением

необходимой для активации фермента плотности отрицательного заряда на поверхности раздела фаз. Введение неионогенных ПАВ (синтаמיד-5 и смесь НПАВ) приводит к некоторому ингибированию каталитической активности липазы.

Иммобилизация липазы позволит сохранить её каталитическую активность. Исследована самоорганизация и ферментативная активность иммобилизованной липазы в отсутствие и присутствии ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования фермент-полиэлектролитного комплекса (ФПК) ниже, чем у исходного ферментного препарата (0,3 масс.%) и составляет

0,15–0,20 масс.%, что связано со взаимной агрегацией его компонентов без экранирования гидрофобных участков липазы. Активность иммобилизованной липазы выше более, чем в 2 раза, по сравнению с нативным ферментным препаратом и максимальна при соотношении липаза:полисахарид 1:2 (рисунок 2). При введении НПАВ и их синергетической смеси к ФПК не происходит снижения каталитической активности нативного фермента (рисунок 3).

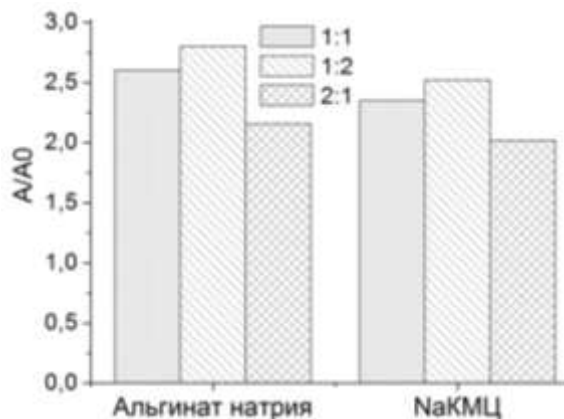


Рисунок 2 – Зависимость относительной активности липазы от соотношения липаза:альгинат натрия и липаза:NaCMЦ

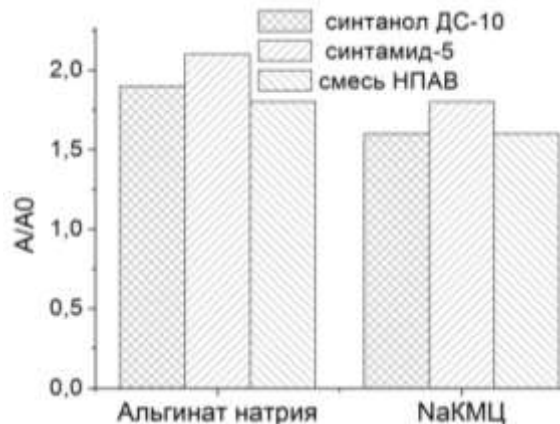


Рисунок 3 – Зависимость относительной активности комплексов липаза:полисахарид (1:2) от добавки НПАВ

Третья часть посвящена исследованию *солюбилизирующего действия* исследуемых систем. По зависимостям концентрации растворённых компонентов смолы от концентрации амфифилов определены солюбилизионные ёмкости (СЕ, г/г), а также коэффициент распределения солюбилизиата в системе мицелла-вода, K_m (таблица 3).

При солюбилизации всех объектов в мицеллах синтамида-5 наблюдается диффузионный механизм встраивания солюбилизиата (ввиду неизменности СЕ и lgK_m). Увеличение гидрофильности мицелл синтанол ДС-10 (за счет удлинения оксиэтилированной цепи) привело к повышению растворимости модельных компонентов смолы. Высокая солюбилизирующая способность к полициклическим соединениям у ДДСН связана с их локализацией вблизи полярных групп ПАВ на поверхности мицеллы. Вероятный механизм солюбилизации олеиновой кислоты при действии ДДСН – сомицеллизация, а триолеин встраивается внутрь гидрофобного ядра, в пользу чего свидетельствует увеличение значения lgK_m . Меньшие значения солюбилизирующей ёмкости мицелл катамина АБ связаны с его низкой полярностью и преобладанием диффузионного механизма солюбилизации. Действие липазы наблюдается только в отношении олеиновой кислоты и триолеина, что связано с ферментативным гидролизом.

При смешении различных ПАВ наблюдается увеличение гидрофобности смешанных мицелл (увеличение значений lgK_m , таблица 3). В результате возрастает солюбилизирующая способность относительно триолеина в отличие от других модельных компонентов смолы.

Таблица 3 – Солюбилизация модельных компонентов смолы в исследуемых системах

№ ц/п	Объект	Абетиновая кислота			Олеиновая кислота			Бетулин			Триолеин			
		СЕ, г/г	СЕэксп/ СЕадд	lgKm	СЕ, г/г	СЕэксп/ СЕадд	lgKm	СЕ, г/г	СЕэксп/ СЕадд	lgKm	СЕ, г/г	СЕэксп/ СЕадд	lgKm	
Индивидуальные ПАВ														
1	Сингамид-5	0,46		4,80	0,44		4,80	0,37		4,74	0,46		4,80	
2	Синтанол ДС-10	0,85		4,46	0,74		4,38	0,54		4,29	0,72		4,36	
3	ДДСН	1,09		4,21	0,51		4,02	0,99		4,18	1,16		4,22	
4	Кагамин АБ	0,27		4,59	0,22		4,52	0,30		4,63	0,27		4,59	
5	Лірех 100L	0,05		—	0,13		—	0,04		—	0,10		—	
Смеси ПАВ														
6	Синтанол ДС-10 - Сингамид - 5 (70:30)	0,76	1,04	5,08	0,67	1,03	5,04	0,34	0,70	4,85	0,77	1,20	5,08	
7	Синтанол ДС-10 – ДДСН (80:20)	0,98	1,00	5,14	0,54	0,77	4,99	0,38	0,60	4,88	0,86	1,06	5,11	
8	Синтанол ДС-10 - Кагамин АБ (60:40)	0,47	0,76	5,55	0,36	0,68	5,46	0,21	0,41	5,28	0,54	1,00	5,59	
9	Сингамид-5 – Кагамин АБ (80:20)	0,39	0,92	5,30	0,14	0,35	4,93	0,35	0,98	5,27	0,42	1,00	5,32	
10	Сингамид-5 – ДДСН (10:90)	0,97	1,13	5,44	0,16	0,32	4,89	0,87	0,94	5,41	0,89	0,82	5,42	
Смеси ПАВ и ферментного препарата														
11	Лірех 100 L + Синтанол ДС-10 (30:70)	0,65	0,83	5,49	0,65	1,17	4,97	0,36	0,92	5,32	0,69	1,29	5,50	
12	Лірех 100 L + Сингамид-5 (30:70)	0,26	0,77	5,33	0,71	2,05	5,64	0,38	1,40	5,46	0,62	1,76	5,60	
13	Лірех 100 L + Кагамин АБ (30:70)	0,36	1,76	4,32	0,29	1,88	4,26	0,35	1,58	4,31	0,56	2,56	4,45	
14	Лірех 100 L + ДДСН (10:90)	1,04	1,05	5,73	0,72	1,66	5,64	0,93	1,04	5,70	0,97	0,92	5,71	
15	Лірех 100 L- Синтанол ДС-10+ Сингамид-5 (30:50:20)	0,66	1,02	5,39	0,30	0,64	5,15	0,51	1,04	5,32	0,47	0,82	5,21	

Включение в смешанную мицеллу абиетиновой кислоты и бетулина нарушает конформацию оксиэтиленовых цепей и ухудшает контакты между полярными группами ПАВ.

Добавление липазы к поверхностно-активным веществам способствует солюбилизации триолеина и бетулина, а также олеиновой кислоты.

Несмотря на денатурирующее действие додецилсульфата натрия, значения солюбилизационной ёмкости его смеси с липазой по отношению ко всем модельным компонентам смолы находятся на уровне аддитивных значений. Добавление липазы к синтамиду-5 и катамину АБ приводит к улучшению их солюбилизующей способности.

Помимо солюбилизации индивидуальных компонентов смолы изучена солюбилизация канифоли, как модели смолы сульфитной хвойной целлюлозы (таблица 2).

Наибольшей солюбилизационной ёмкостью из исследуемых амфифильных соединений обладает синтамид-5, вероятно, из-за взаимодействий между спиртовыми группами гидрофильной части НПАВ и кислотными группами компонентов канифоли (благодаря Н-связям). Образование крупных частиц (98 нм) происходит за счёт диффузии солюбилизата в углеводородный объём мицеллы – диффузионно-солюбилизационный механизм встраивания канифоли. Солюбилизация канифоли в мицеллах синтанол ДС-10 происходит по диссоциационно-солюбилизационному механизму, когда мицелла первоначально распадается и затем соединяется с частицами смолы, переводя их в раствор с образованием устойчивой дисперсии с небольшим увеличением размеров мицелл с 3 до 8 нм. Дисперсность солюбилизационной системы, образованной АПАВ, свидетельствует о возникновении наноэмульсии. Солюбилизация канифоли в КПАВ прототируется электростатическими взаимодействиями.

При смешении поверхностно-активных веществ наблюдается более интенсивная солюбилизация канифоли, чем модельных компонентов смолы.

При введении канифоли к липазе не наблюдается её солюбилизации, но происходит перестройка ассоциатов фермента с уменьшением их размеров. При введении липазы к ПАВ не наблюдается её влияния на механизм солюбилизации.

Результаты исследования дисперсности смешанных систем ПАВ-липаза и солюбилизации модельных компонентов смолы и канифоли подтверждает предположение о мицеллоподобной ассоциации в смесях фермента с синтамидом-5 и катамином АБ, а в остальных - модели «жемчужного ожерелья».

Четвертая часть посвящена исследованию обессмоливающего действия изучаемых систем в выбранных условиях. Результаты по снижению смолистости и остаточного содержания лигнина (число Каппа) волокнистых полуфабрикатов под действием обессмоливающих добавок приведены в таблице 4. Совместное применение поверхностно-активных веществ и энзимов может повысить обессмоливающую способность композиции за счёт хороших

эмульгирующих и стабилизирующих свойств ПАВ, а также ферментативного гидролиза триглицеридов.

Таблица 4 – Общее содержание экстрактивных веществ (Е, % к а.с.ц.) и число Каппа (κ) исходных волокнистых полуфабрикатов, степень обессмоливания (СО, %) и снижение числа Каппа ($\Delta\kappa$) при действии обессмоливающих добавок и их смесей*

Реагенты	Волокнистый полуфабрикат					
	СФАЛ		СФАХ	СФИХ		Композиция для газетной бумаги
	Е, %	κ	Е, %	Е, %	κ	
	0,70	12,6	0,49	1,55	42,3	3,14
	СО	$\Delta\kappa$	СО	СО	$\Delta\kappa$	СО
Синтанол ДС-10	38	2,3	32	16	1,1	33
Синтаמיד-5	18	2,0	59	38	2,9	38
Катамин АБ	17	2,1	14	16	3,1	33
ДДСН	24	2,9	24	20	3,6	36
Lipex 100L	68	3,2	18	49	3,3	39
Infinity DA 2723	16	2,1	41	25	1,5	35
Синтанол ДС-10 + Синтаמיד-5 (70:30)	68/32	2,4	56/40	60/24	3,3	42/36
Катамин АБ + Синтанол ДС-10 (40:60)	30/30	2,4	24/25	19/16	2,5	45/33
Катамин АБ + Синтаמיד-5 (20:80)	51/18	2,1	44/50	37/34	2,7	41/41
ДДСН + Синтанол ДС -10 (20:80)	40/35	2,9	36/30	25/16	1,2	32/34
ДДСН + Синтаמיד-5 (90:10)	20/23	2,5	25/28	21/22	3,5	37/37
Синтанол ДС-10 + Lipex 100L (70:30)	35/47	2,3	30/28	45/26	3,8	33/35
Синтаמיד-5+Lipex 100L(70:30)	39/33	3,8	30/47	44/41	2,8	32/42
Катамин АБ + Lipex 100L(70:30)	40/32	3,1	16/15	18/15	3,1	46/35
ДДСН + Lipex 100L(90:10)	35/28	2,9	20/23	19/23	3,5	19/36
Синтанол ДС-10-Синтаמיד-5 +Lipex100L(50:20:30)	52/68	0,3	38/45	55/57	1,0	26/41
Степень обессмоливания СФАЛ при действии иммобилизованной липазы Е, %						
Добавка ПАВ	—	Синтанол ДС-10	Синтаמיד-5	Смесь НП АВ		
Lipex 100L- альгинат натрия 1:2	78	70/50	75/36	69/71		
Lipex 100L- NaКМЦ 1:2	72	69/48	70/34	66/69		

* - в знаменателе обозначено аддитивное значение степени обессмоливания

Результаты исследования показали, что обессмоливающая способность выбранных систем коррелирует с их солюбилизирующей способностью. Так, действие синтанола ДС-10, в отличие от синтамида-5, лучше на сульфатной целлюлозе, как и его солюбилизирующая способность относительно триолеина.

В случае ионных ПАВ лучшей обессмоливающей способностью обладает АПАВ, что обуславливается его хорошим солюбилизирующим действием относительно компонентов лиственной смолы, а также в результате

диспергирования. КПАВ следует применять либо в синергетических смесях, либо для систем, не содержащих волокно.

Лучшее обессмоливание наблюдается при действии смеси неионогенных ПАВ. При введении ДДСН к синтамиду-5 величины степени обессмоливания всех образцов лежат на уровне аддитивных значений по солубилизации, что, вероятно, связано с преобладанием микроэмульгирования над солубилизацией (по данным исследования дисперсности мицелл). Смесь ДДСН с синтанолом ДС-10 обладает аддитивным обессмоливающим действием, что также симбатно данным по солубилизационной ёмкости.

Ферментный препарат оказывает лучшее обессмоливающее действие на целлюлозу лиственных пород, что связано с гидролизом триглицеридов. Иммунизация липазы увеличивает её обессмоливающее действие по сравнению с обессмоливающим действием нативного ферментного препарата, что связано с повышением каталитической активности фермента. Введение индивидуальных НПАВ к фермент-полиэлектролитным комплексам способствует увеличению степени обессмоливания в 1,2-1,9 раз относительно аддитивных значений, чего не наблюдается при добавлении смеси НПАВ.

Согласно данным по солубилизации модельных компонентов экстрактивных веществ (в частности триолеина и бетулина) и канифоли введение синтамида-5 и катамина АБ к липазе способствует синергетическому обессмоливанию. Несмотря на ингибирование каталитической активности фермента в присутствии ИПАВ, обессмоливающая способность таких смесей не снижается. Применение липазы с синтанолом ДС-10 и смесью НПАВ не привело к синергетическому снижению общей смолистости сульфатной лиственной целлюлозы по сравнению с индивидуальными веществами.

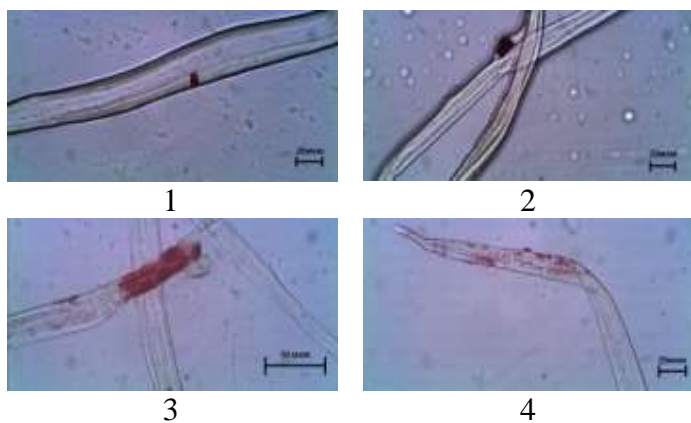


Рисунок 4 – Вид поверхностной смолы:

- 1 – коагулированная 5,0-7,5 μm ;
- 2 – коагулированная 7,5-25,0 μm ;
- 3 – коагулированная 28-165 μm ;
- 4 – диспергированная

методом, распределяя частицы поверхностной смолы относительно их вида и размера на группы: коагулированная 5,0-7,5 мкм; коагулированная 7,5-25,0 мкм; 28-165 мкм и диспергированная (менее 5 мкм) (рисунок 4, таблица 5).

В исходной сульфатной целлюлозе поверхностная смола находится в основном в коагулированном состоянии с присутствием частиц преимущественно больших размеров. Во всех представленных случаях

Поскольку к смоляным затруднениям не всегда приводит повышенное общее содержание смолы, а именно состояние, в котором она находится на волокне, для уточнения обессмоливающего действия реагентов был проведен микроскопический подсчет смоляных частиц, окрашенных препаратом судан III.

Оценку дисперсного состава проводили микроскопическим

уменьшилось количество крупных частиц смолы, снизилось процентное содержание частиц среднего размера, при одновременном увеличении количества мелких частиц и диспергированной смолы. Введение липазы приводит к эффективному снижению, как общей смолистости целлюлозы, так и поверхностной смолы.

При аддитивном снижении смолистости, как в случае смесей ДДСН-синтаמיד-5 и катамин АБ-синтанол ДС-10, не наблюдается эффективности при диспергировании поверхностной смолы. Однако синергетическое обессмоливание при действии смесей катамин АБ-синтаמיד-5 и ДДСН-синтанол ДС-10 сопровождается снижением количества коагулированной смолы. При действии смеси синтанол ДС-10 — синтаמיד-5 (70:30) содержание диспергированной смолы поднялось до 19,3% при высоком значении степени обессмоливания. Вероятно, это связано с тем, что обессмоливающее действие данной смеси происходит по диффузионно-солюбилизационному механизму.

Таблица 5 – Количество коагулированной и диспергированной (дисп.) смолы в целлюлозе по данным микроскопического анализа и ζ -потенциал

Вид обработки	Вид и количество смолы на СФА целлюлозе, шт				$-\zeta$, мВ	
	коагулированная, мкм			дисп.	СФАЛ	СФИХ
	5,0-7,5	7,5-25,0	28-165			
Без обработки	0,0	18,3	3,0	6,0	33	51
синтанол ДС-10	0,0	12,0	1,3	27,3	27	60
синтаמיד-5	6,0	7,7	0,0	15,7	33	59
ДДСН	8,3	17,0	1,0	21,3	28	62
катамин АБ	24,3	20,3	0,0	31,7	29	48
Lipex 100L	0,0	9,0	0,3	11,7	30	56
Infinity DA 2723	15,0	20,1	1,6	15,2	—	
синтанол ДС-10+Lipex 100L	10,3	6,3	0,0	27,0	32	56
синтаמיד-5+Lipex 100L	11,7	16,3	0,0	27,0	30	58
катамин АБ+Lipex 100L	10,0	12,3	0,3	9,7	29	52
ДДСН+Lipex 100L	18,0	1,1	0,7	10,3	29	61
ДДСН+Синтаמיד-5	8,3	17,7	1,7	15,0	24	52
синтаמיד-5+катамин АБ	13,0	10,1	0,3	15,3	25	58
синтанол ДС-10+синтаמיד-5	14,0	6,0	0,0	19,3	28	59
катамин АБ+синтанол ДС-10	18,0	32,3	2,0	12,0	29	59
ДДСН+синтанол ДС-10	12,3	24,3	0,8	19,0	29	57
синтанол ДС-10+синтаמיד-5 + Lipex 100L	15,0	22,4	1,5	25,0	28	52

Обнаружено уменьшение величины ζ -потенциала (таблица 5) сульфатной лиственной целлюлозы, связанное с сорбцией ПАВ на поверхности волокна чему способствует большая степень дисперсности суспензии. При этом из-за большой гидратации волокон отсутствует выраженное влияние типа используемого ПАВ. Степень гидратируемости волокон сульфитной хвойной целлюлозы не столь велика, поэтому заметно влияние типа ПАВ: катамин АБ, сорбируясь на волокне, экранирует отрицательно заряженные карбоксильные группы, снижая тем самым величину ζ -потенциала. Применение большинства

обессмоливающих композиций на сульфитной хвойной целлюлозе приводит к увеличению плотности отрицательного заряда на поверхности волокон.

Выводы по диссертационной работе

1. Разработаны составы синергетических смесей поверхностно-активных веществ и липазы с содержанием в них фермента не более 30% для эффективного обессмоливания волокнистых полуфабрикатов без существенной потери каталитической активности липазы.

2. Определён механизм солюбилизации модельных компонентов смолы в зависимости от природы как солюбилизата, так и солюбилизатора. Показано преимущество смешанных систем амфифильных соединений для солюбилизации образцов многокомпонентного состава.

3. Установлена корреляция между солюбилизующим действием и способностью к обессмоливанию исследуемых систем. Максимальный эффект наблюдается при введении липазы к НПАВ синтамиду-5 и КПАВ катамину АБ.

4. Обнаружено, что при образовании фермент-полиэлектролитных комплексов липаза-альгинат натрия и липаза- NaKMЦ каталитическая активность фермента возрастает в 2,5 раза, что приводит к увеличению обессмоливающего действия.

5. Обработка синергетическими композициями приводит к уменьшению количества поверхностной коагулированной смолы и остаточной смолистости технических целлюлоз и оказывает влияние на их электроповерхностные свойства.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ

1. Копнина, Р.А. Влияние смесей амфифильных соединений и ферментных препаратов на смолистость волокнистых полуфабрикатов / Р.А. Копнина, Е.Ю. Демьянцева, И.А. Карпов, О.С. Андранович // Бутлеровские сообщения. 2015. – Т. 42. – № 4. – С. 158-161.

2. Смит, Р.А. Влияние липазы на мицеллообразующую и солюбилизующую способность неионогенных поверхностно-активных веществ / Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. – Вып. 6. – С. 54-60.

3. Смит, Р.А. Анализ состояния смолы при обессмоливании сульфатной лиственной целлюлозы / Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович // Изв. вузов. Лесн. журн. – 2019. – № 4. – С. 168–178.

4. Смит, Р.А. Особенности солюбилизующего действия амфифильных соединений при обессмоливании целлюлозы / Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович, А.П. Филиппов // Изв. вузов. Лесн. журн. – 2021. – № 1. – С. 180-191.

Прочие публикации

5. Копнина, Р.А. Влияние совместного применения ПАВ и энзимов на экстрактивные вещества древесных полуфабрикатов / Р.А. Копнина,

- Е.Ю. Демьянцева, И.А. Карпов // Тезисы 10-й конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – СПб, ИВС РАН. – 2014. – С. 101.
6. Копнина, Р.А. Солюбилизационные системы при производстве целлюлозных материалов / Р.А. Копнина, О.С. Андранович // Инновации молодёжной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых / С.-Петербургск. Гос. ун-т технологии и дизайна. – СПб.: СПбГУТД, – 2016. – С. 287–288.
7. Копнина, Р.А. Исследование солюбилизации смеси неионогенных поверхностно-активных веществ / Р.А. Копнина, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2а : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук. – 2016 г. – С. 360.
8. Смит, Р.А. Исследование обессмоливания волокнистых полуфабрикатов различными агентами / Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович // Сборник докладов, материалы Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе», Петрозаводск, 6-7 октября 2016. – С.72–75.
9. Смит, Р.А. Обессмоливание волокнистых полуфабрикатов ферментами и поверхностно-активными веществами / Р.А. Смит, О.С. Андранович, К.В. Щирая, Е.Ю. Демьянцева // Современные задачи промышленных технологий в теплоэнергетическом и лесопромышленном комплексах: материалы научно-практической конференции студентов и аспирантов. Санкт – Петербург, 9 декабря 2016 года. – ВШТЭ СПбГУПТД, СПб. – 2016. – С. 53–54.
10. Smith, R.A. The influence of lipase and nonionic surfactant on the pattern of sulphate cellulose pitch / R.A. Smith, E.Yu. Demyantseva, O.S. Andranovich, M.R. Grigor'ev // X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2017», 4–7 апреля. С. 202.
11. Smith, R.A. Comparative analysis of deresination action of surfactants and enzymes / R.A. Smith, E.Yu. Demyantseva, M.R. Grigor'ev, O.Yu. Dergacheva, O.S. Andranovich // Thesis of International conference «Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine», Saint–Petersburg, September 18–22, 2017. – Saint–Petersburg. – Pp. 68–69.
12. Смит, Р.А. Солюбилизация органических кислот в растворах амфифильных соединений / Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, Л.А. Главатских // Всероссийская научно–практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Ч. 1) / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2020. – С. 236–239.