

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 676.022.24

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПУШЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская, В.С. Антонова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Технологический процесс оказывает значительное влияние на физико-химические свойства полученной целлюлозы. Это делает необходимым и актуальным изучение изменений параметров кислотного и ферментативного гидролиза на свойства распушенного материала (fluff-целлюлозы) с целью получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования. В настоящей работе проведены исследования закономерностей модификации целлюлозы для активации поверхности посредством поверхностной деструкции целлюлозных волокон при кислотном гидролизе.

В данной статье рассматривается влияние влажности, температуры и продолжительности воздействия кислотного и ферментативного гидролиза на физико-химические и физико-механические свойства распушенной целлюлозы. Высокий уровень этих свойств может быть достигнут в результате поисков новых принципов размала и быстрого внедрения более совершенных размалывающих машин, обладающих повышенной удельной производительностью, мощностью, способностью работать в непрерывном режиме целлюлозно-бумажного производства. Практически во всем мире в завершающей стадии находится процесс перевода класса размалывающих машин на дисковые мельницы, являющиеся более универсальной и совершенной конструкцией.

При использовании целлюлозных волокон для получения бумаги основную роль играет состояние поверхности волокна и его способность к адгезионно-когезионному взаимодействию. Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и шероховатость, химическая неоднородность, зависящая от содержания различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к образованию более прочной связи между волокнами.

Если при традиционном (мокром) способе формирования внешнее фибриллирование волокна происходит на стадии размала, то для альтернативного (аэродинамического) способа (АДФ) обязательным приемом является активация поверхности волокна.

Объектами исследования выбраны представительные образцы лиственной целлюлозы после ECF-отбелки (отбелки без элементарного хлора)

и обессмоливания со следующими показателями: белизна 89.5% ISO, содержание смолы – следы, содержание остаточного хлора 0.03 г/л; лигнина менее 2%; влажность 6%. Характеристика хвойной целлюлозы при тех же условиях подготовки: белизна – 88.4% ISO, содержание смолы 0.5%, остаточного хлора 0.05% г/л, лигнина менее 2%, влажность 5%.

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Показатели	Товарная целлюлоза	
	лиственная	хвойная
Содержание α-целлюлозы, % (масс.)	90.2	88.9
Содержание лигнина, % (масс.)	Следы	Следы
Доля смол и жиров, % (масс.)	0.2	0.25
Зольность, %	0.4	0.5
Белизна, % ISO	89	86

Для определения десорбции паров воды целлюлозой была собрана установка. В термостатируемую емкость помещают герметически закрытые эксикаторы с растворами насыщенных солей. Относительная влажность пара над насыщенными растворами солей составляет: CaCl_2 – 0.32, NaBr – 0.65, KCl – 0.84, K_2SO_4 – 0.975 [1]. В эксикаторах размещают сетчатые мешочки с навесками исследуемых образцов целлюлозы 50%-ной влажности. Для предотвращения попадания конденсата на образцы целлюлозы в эксикаторы вмонтированы пропеллерные мешалки. Образцы находятся в эксикаторах в течение 14-20 дней до достижения постоянства их массы, что свидетельствует об установлении равновесного влагосодержания. После установления равновесия целлюлозу извлекают из эксикатора, взвешивают и сушат до абсолютно-сухого состояния. Определяют массу навески абсолютно-сухой целлюлозы (а.с.ц.) и вычисляют десорбцию целлюлозы по разности массы влажной и а.с.ц., отнесенной к массе.

Измерения теплоты смачивания (ΔH) проводили на калориметре типа Кальве Setaram C80 с применением ампульной ячейки.

Определение средней степени полимеризации (СП) целлюлозы проводили согласно ГОСТ 9105–74. Для растворения целлюлозы использовали железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК). Метод определения характеристической вязкости раствора целлюлозы основан на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра раствора целлюлозы и растворителя.

Спектры образцов снимали на Фурье спектрометре «Vertex»-70 фирмы «Bruker» с применением приставки однократного отражения. При этом вводили поправку, учитывающую зависимость глубины проникания луча от длины волны. Разрешение составляло 4 см^{-1} , число сканов 40.

Рентгенограммы образцов целлюлозы были получены на дифрактометре ДРОН-2 в геометрии на отражение с применением пропущенного через никелевый фильтр CuK_α -излучения в диапазоне углов 2Θ 25–60° со скоростью вращения счетчика 1°/мин. Исследуемые пробы прессовали в таблетки в кюветах диаметром 15 мм и толщиной 2–3 мм под давлением 100 кг/см^2 [2, 3].

В качестве градиентной колонки использовали стеклянный градуированный по плотности цилиндр, который заполняли растворами из двух жидкостей (ортоксилол, четыреххлористый углерод). В цилиндр помещали стеклянные шарики с известной плотностью и создавали градиент плотности от 0.45 до 0.52 г/см^3 . Образцы целлюлозы погружали в раствор с двумя иммерсионными жидкостями разной плотности. Плотность целлюлозы определяли по плотности исследуемого образца.

Удельную площадь поверхности и пористость целлюлозы исследовали на анализаторе сорбции газов «Quantachrome NOVA 4200e» с программным обеспечением «NOVA Win 2.1». Для удаления воды из целлюлозы предварительно проводили дегазацию образца при температуре 150 °С.

Определение впитывающей способности целлюлозы при полном погружении проводили согласно ГОСТ 23646–79. Метод основан на определении массы дистиллированной воды, впитываемой распущенным слоем целлюлозы при полном погружении его в воду в течение определенного времени.

Определение капиллярной впитываемости целлюлозы проводили согласно ГОСТ 12602–93. Метод заключается в испытании полоски материала (отливки), один конец которой закреплен в вертикальном положении, а другой погружен в воду.

Соппротивление бумаги разрыву определяли на вертикальной разрывной машине «Hounsfield», состоящей из силоизмерительного датчика 250 Н (~25 кг), траверсы, зажимов, датчика, фиксирующего перемещение (экстензометр), дисплея и пульта управления [4]. Прибор соответствует требованиям ГОСТ ИСО 1924–1–96 для определения прочности и удлинения при растяжении при постоянной скорости нагружения. Ширина испытуемых образцов 15 мм, расстояние между зажимами разрывной машины – 100 мм.

Модификацию поверхности волокна проводили посредством частичного кислотного гидролиза 2 н раствором H_2SO_4 марки «ч» при 363 К в течение 40–300 секунд с последующим измерением показателей свойств в зависимости от продолжительности воздействия.

Для сохранения целостности волокна при диспергировании в воздушном потоке на отдельные волокна в работе до диспергирования целлюлозу подвергали ферментативной обработке. В качестве фермента использовали Banzyme L90 (ОУ «Banmark АВ», Финляндия). Обработку проводили при температуре 50 °С, времени воздействия 5–15 мин с расходом фермента 0.05–0.2 г/кг а.с.ц. После обработки целлюлозу подсушивали до влажности 45%.

«Сухой» размол (диспергирование на отдельные волокна) [5–9], применяемый в работе, состоит из следующих этапов. Лепестки целлюлозы подаются в массоподающее устройство по диффузорно-конфузорному каналу. По ходу движения целлюлоза огибает ротор с лопатками, установленный в корпусе массоподающего устройства. Вращение ротора способствует разделению целлюлозы на отдельные волокна и обеспечивает интенсивное перемешивание аэровзвеси, что гарантирует равномерное распределение взвешенных волокон. Однородный поток аэровзвеси целлюлозных волокон поступает по массоподающему каналу на формующую сетку, которая переносит слой осаждающихся на ней волокон к сетководущему валику. С помощью сетки сформованный распущенный слой (пушонка) транспортируется на вальцовый пресс, осуществляющий дополнительное увлажнение слоя и его прессование. После прессования пушонку сушили при 105 °С. Измеряли прочность на разрыв, pH водной вытяжки, капиллярную впитываемость и впитывающую способность полученной отливки.

Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и «шероховатость», определяющие полноту смачивания водой; химическая неоднородность, которая

зависит от содержания различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к изменению условий адгезионно-когезионного взаимодействия.

Увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, аморфизации, увеличению числа активных центров, карбонильных и карбоксильных групп [10-11].

Рациональным способом активации поверхности волокна при аэродинамическом способе формирования бумаги в отсутствие фибриллирования является образование на поверхности волокна низкомолекулярных фракций путем химических или физических воздействий. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция водными растворами H_2SO_4 . Степень гидролиза зависит от природы кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности воздействия. Изменяя концентрацию, температуру активирующего агента и продолжительность реакции, можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна. Необходимо заметить: поскольку гидролиз проводили в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва гликозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал [12]. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать условия гидролиза, при которых гидролиз происходит на поверхности целлюлозного волокна. Образование при этом низкомолекулярных фракций (НМФ) контролировали по изменению растворимости в водных растворах гидроксида натрия (рис. 1), измерением средней степени полимеризации (рис. 2 и 3) и методом ИК-Фурье-спектроскопии.

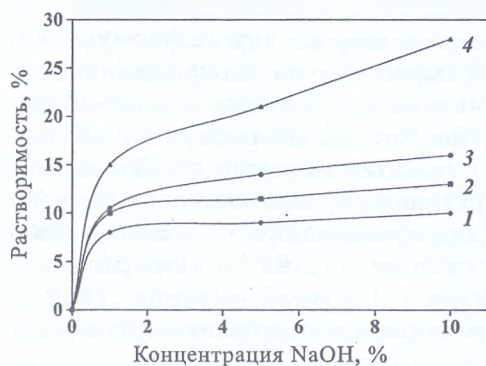


Рис. 1. Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций: 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau = 40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau = 1$ мин); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau = 5$ мин).

Полученные результаты (рис. 1) показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекул целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. В 10%-ном растворе NaOH растворяется деструктурированная фракция целлюлозы с ($СП_{ЖВНК}^{298}$) не более 100-150 [10, 13]. Из данных рисунка видно: в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ составляет 12, 16 и 28% для целлюлозы, обработанной 2 н раствором H_2SO_4 в течение 40 и 60 с и 5 мин соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы.

Анализируя экспериментальные данные, можно отметить: влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, показывает увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой и выделением тепла при времени воздействия 40 с. При этом теплота смачивания целлюлозы уменьшается незначительно; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект резко снижается.

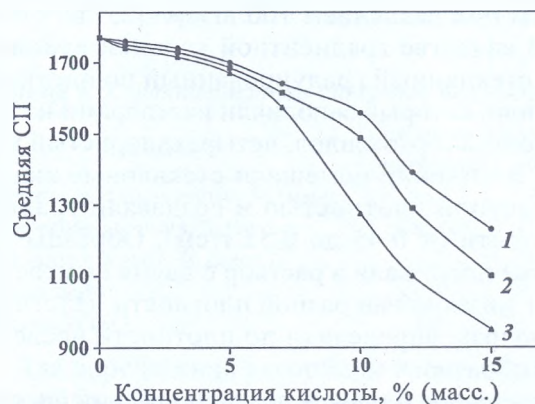


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации от концентрации серной кислоты:

1 – время обработки 40 с; 2 – время обработки 60 с; 3 – время обработки 300 с.



Рис. 3. Зависимость степени полимеризации от времени воздействия серной кислоты. Концентрация кислоты 10 %.

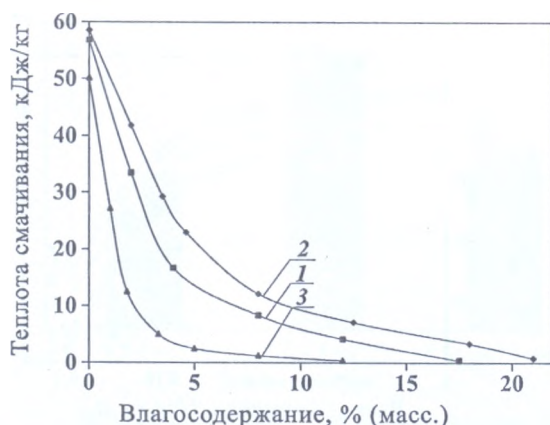


Рис. 4. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы:

1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с).

Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гидрофильные свойства целлюлозы [14]. Однако повышение кристалличности при длительном воздействии (300 с) вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе снижает теплоту смачивания. Конкуренция двух названных процессов отражается на теплоте смачивания (рис. 4). Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рис. 5).

Таблица 2. Влияние продолжительности воздействия серной кислотой на разрывную длину опытных отливок

Продолжительность воздействия H_2SO_4 , с	Разрывная длина, м
0	1500
40	2500
60	1750
300	1250

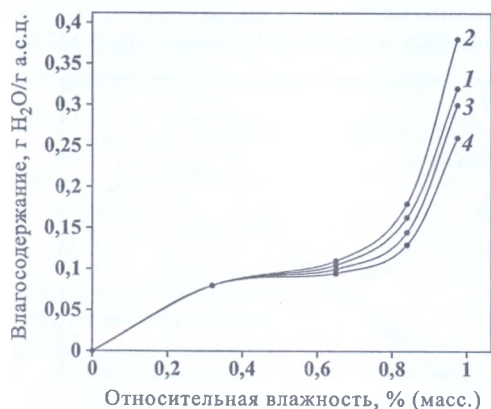


Рис. 5. Изотермы десорбции:

1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=1$ мин); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=5$ мин).

Сорбция паров воды при $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 0.33 до 0.38 г H_2O /г а.с.д. при продолжительности гидролиза 40 с, при более длительном гидролизе (300 с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0.26 г H_2O /г а.с.д.

Данные термодинамического анализа и средние значения СП согласуются с результатами ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 6).

Расчет интегральных интенсивностей по спектрам отражения показал увеличение содержания карбонильных групп в целлюлозе (длина волны 1642) при продолжительности гидролиза 40 с, что согласуется с результатами растворения в щелочи.

В табл. 2 представлены результаты измерений разрывной длины опытных отливок. Как можно видеть, частичный кислотный гидролиз ($\tau=40$ с) способствует увеличению разрывной длины на 40% при холодном (25 °С) прессовании. В процессе высушивания отливки на сушильных цилиндрах (105 °С) образовавшийся гель из растворимых НМФ осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Это способствует повышению прочности опытных отливок.

В связи с этим перед роспуском целлюлозы в воздушном потоке для сохранения длины волокон до разделения на отдельные волокна предварительно проводили биохимическую обработку. Ферментативный гидролиз в зависимости от концентрации и времени воздействия на целлюлозное волокно сначала оголяет фибриллы, при дальнейшей обработке начинается деструкция макромолекул целлюлозы.

Влияние ферментативной предобработки на длину целлюлозного волокна контролировали по изменению фракционного состава волокон и

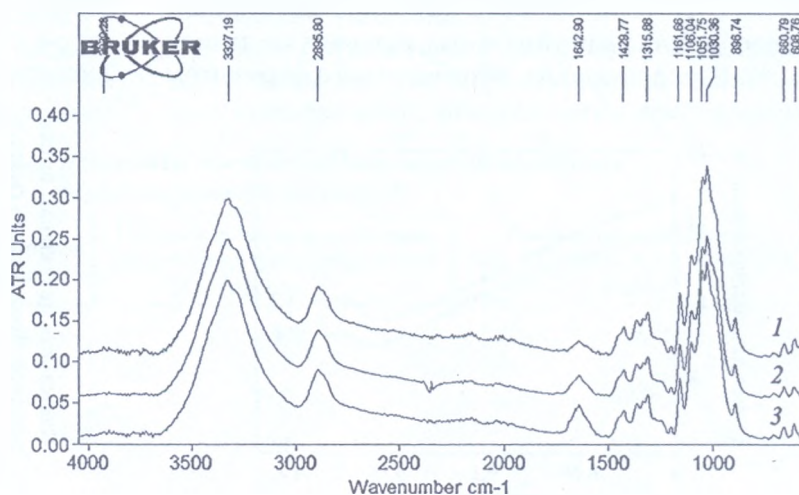


Рис. 6. ИК-спектры отражения целлюлозы:

1 – исходный; 2 – после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с).

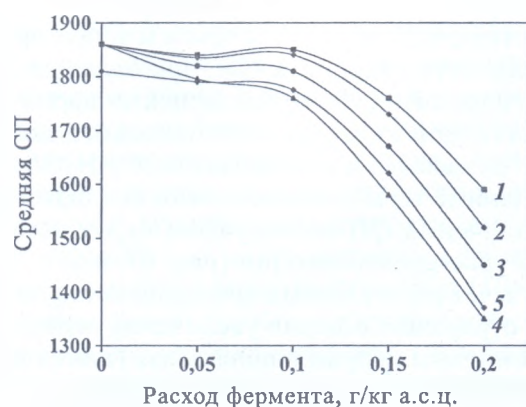


Рис. 7. Зависимость средней СП хвойной целлюлозы от расхода фермента:

1 – необработанная целлюлоза, 2, 3, 4 – целлюлоза до диспергирования (время обработки – 5, 10, 15 мин. соответственно), 5 – целлюлоза после диспергирования (время обработки – 10 мин).

результату измерения степени полимеризации целлюлозы. На рис. 7 и 8 показано влияние расхода фермента на СП целлюлозы хвойных и лиственных пород древесины. Как видно из рисунков, при расходе фермента менее 0,15 г/кг а.с.ц. изменение СП незначительно. Незначительное снижение $СП_{ср}$ при времени обработки 10 мин можно объяснить быстрым ферментативным гидролизом присутствующих в образцах более доступных низкомолекулярных фракций, доля которых невелика. Увеличение расхода фермента больше 0,15 г/кг а.с.ц. и продолжительности обработки приводит к деструкции целлюлозы и значительному снижению $СП_{ср}$. Как видно из этих рисунков, ферментативный гидролиз при расходе фермента 0,15 г/кг а.с.ц. и продолжительности воздействия 10 мин является оптимальным для роспуска целлюлозного волокна в воздушном потоке. Потери волокна при ферментативной предобработке в оптимальных условиях составили 1,0%. Потери волокна, обработанного ферментом

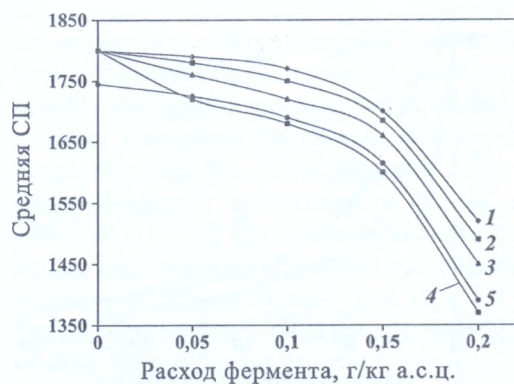


Рис. 8. Зависимость средней СП лиственной целлюлозы от расхода фермента:

1 – необработанная целлюлоза, 2, 3, 4 – целлюлоза до диспергирования (время обработки – 5, 10, 15 мин. соответственно), 5 – целлюлоза после диспергирования (время обработки – 10 мин).

в оптимальных условиях, при диспергировании в воздушном потоке составили 3,7% для лиственной и 4,5% для хвойной целлюлозы, необработанного волокна – 9,8% для лиственной и 11,5% для хвойной целлюлозы.

Роспуск на волокна целлюлозы, обработанной ферментом при оптимальных условиях, происходит за 7,3 с для лиственной и 8,8 с для хвойной (рис. 9). Сокращение продолжительности диспергирования гидролизованной целлюлозы почти в 2 раза в сравнении с исходной необработанной обеспечивает сохранение длины волокна и позволяет сохранить влажность целлюлозы на уровне 32,5% для лиственной и 30,7% для хвойной целлюлозы (рис. 10).

Влияние ферментативного гидролиза на фракционный состав по длине волокон показано на рис. 11 и 12. Содержание длинных волокон более 1,5 мм целлюлозы составляет 35% для лиственных и 43% для хвойных пород древесины. После диспергирования содержание длинных волокон

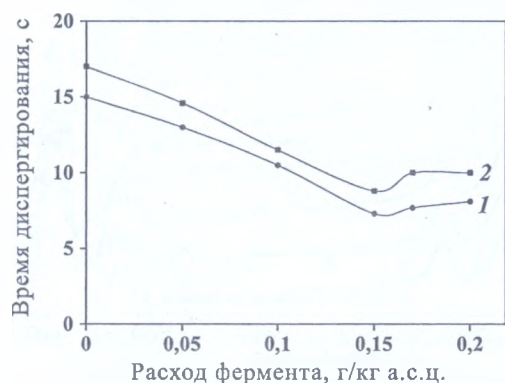


Рис. 9. Зависимость времени диспергирования целлюлозы от расхода фермента:

1 – лиственная целлюлоза; 2 – хвойная целлюлоза.

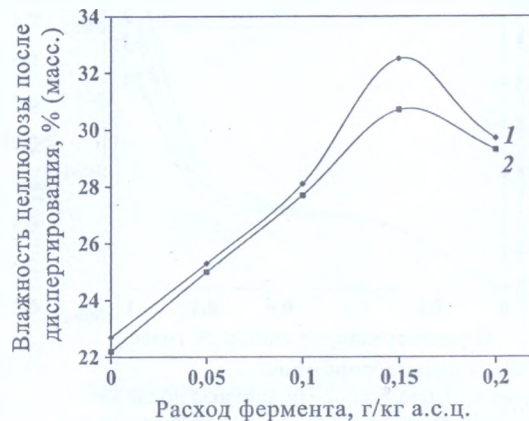


Рис. 10. Влияние расхода фермента на влажность целлюлозы после диспергирования:

1 – лиственная целлюлоза; 2 – хвойная целлюлоза.

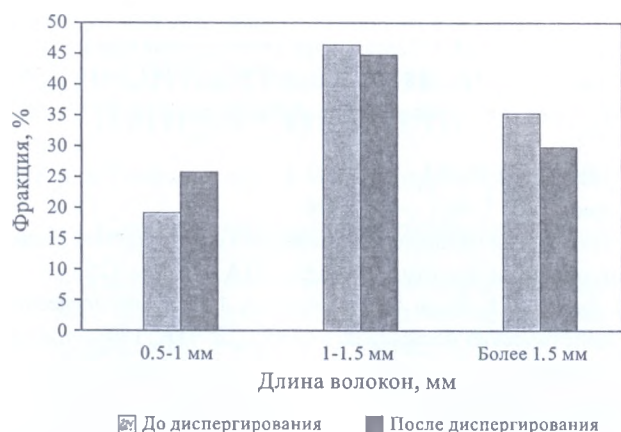


Рис. 11. Диаграмма распределения волокон лиственной целлюлозы по размерам.

более 1.5 мм составляет 32% для лиственной целлюлозы и 28% для хвойной. Более короткие волокна лиственной целлюлозы предпочтительнее, так как в меньшей степени подвержены укорочению при диспергировании [9].

Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применяли метод равновесной сорбции. Изотермы сорбции представлены на рис. 13. Сорбция паров воды при относительном давлении насыщенного пара $P/P_0 = 0.975$ увеличивается от 0.31 до 0.38 г H_2O /г а.с.ц., при более длительном гидролизе поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна снижается.

На основании исследований свойств целлюлозы до и после ферментативного гидролиза выявлены закономерности влияния ферментативного воздействия на получение и свойства распушенной целлюлозы (fluff-целлюлозы), изучены условия ферментативного гидролиза целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины.

Как показали физико-химические исследования, распушенная целлюлоза не имеет запаха и посторонних примесей, ее впитывающая способность, капиллярная впитываемость, прочность и нейтральный pH водной вытяжки обеспечивают

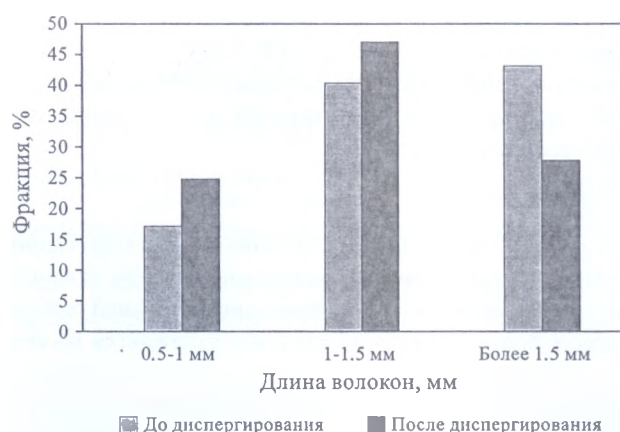


Рис. 12. Диаграмма распределения волокон хвойной целлюлозы по размерам.

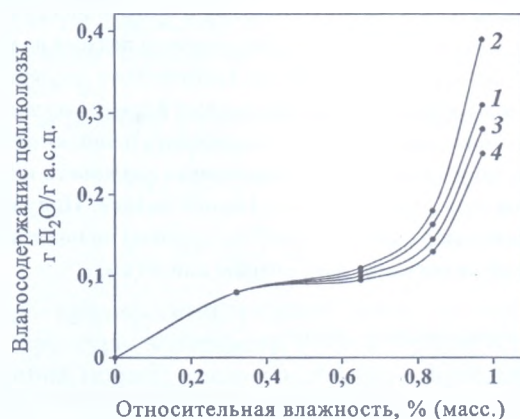


Рис. 13. Изотермы сорбции:

1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после ферментативного гидролиза ($\tau = 10$ мин); 3 – целлюлоза после гидролиза ($\tau = 5$ мин); 4 – целлюлоза после гидролиза ($\tau = 15$ мин).

возможность ее использования в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования (подгузников, прокладок, медицинских масок, полотенец, простыней) (табл. 3).

При оптимальных условиях подготовки целлюлозы получена распушенная целлюлоза с показателями, отвечающими требованиям

Таблица 3. Свойства распушенной целлюлозы после последовательной обработки – кислотного и ферментативного гидролиза

Показатели	Распушенная целлюлоза	Целлюлоза после воздействия кислотного и ферментативного гидролиза	Распушенная целлюлоза (пат. RU\ 2641136 от 16.01.2018, США)
Впитывающая способность распушенной целлюлозы, г	4.1	4.5	4.6
Капиллярная впитываемость опытной отливки, мм	24.6	29.0	28.0
Разрывная длина опытной отливки*, м	980	1590	1300
pH водной вытяжки	7.0	6.0	6.0
Белизна, % ISO	88.5	88.5	88.5

* Исходная товарная целлюлозная папка.

нормативных документов [15-18], по свойствам водопоглощения, капиллярной впитываемости, впитывающей способности не уступающая импортным аналогам.

– Кислотный гидролиз, увеличивая разрывную длину опытной отливки, снижает длину моноволокна целлюлозы. Снижение содержания фракции со средней длиной волокон более 1.2 мм понижается и отражается на суммарной разрывной длине опытных отливок. В связи с этим актуальна и требует решения проблема сохранения длины целлюлозного волокна при роспуске целлюлозы в воздушном потоке.

– Для направленной предобработки целлюлозы перспективно совмещение химических и биохимических методов. На первом этапе такого комплексного подхода получают волокнистый материал путем химического воздействия, далее целенаправленно осуществляют ферментативный гидролиз. Последовательность химического и биохимического воздействия проявляется в сохранении влажности и длины волокон при роспуске в воздушном потоке. Полученная распушенная целлюлоза (fluff-целлюлоза) по показателям качества не уступает импортным аналогам.

Библиографический список

1. Миценко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968. – 352 с.
2. Роговин З.А. Целлюлоза и ее производные. / Пер. с англ. Под ред. П. Байклза, Л. Сегала. – М.: Мир, 1974. – 510 с.
3. Segal L., Greely J., e. a. // Text. Res. J. 1959. V. 29. No. 10. – P. 786-794.
4. Шабиев Р.О., Смолин А.С., Парамонова Л.Л. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья: учебно-методич. пособие. 2013. – 66 с.
5. Дробосюк В.М., Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. // Изв. вузов. Лесной журнал. 2015. № 1. – С. 126-132.
6. Дробосюк В.М. // Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. – СПб.: СПбГТУРП, 2011. – 56 с.
7. Смолин А.С. // Изв. вузов. Лесной журнал. 2013. № 2. – С. 3-9.
8. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А., Малиновская Г.К. // Хим. волокна. 2017. № 1. – С. 22-26.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справ. материалы. В 3-х томах. – СПб.: ЛТА, 2002. – 425 с.
10. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
11. Байкова В.С., Осовская И.И. // Изв. вузов. Химия и химич. технол. 2015. № 6. – С. 74-78.
12. Kanchanalai P., Temani G., e. a. // Bio Resources. 2016. No. 11(1). – P. 1672-1689.
13. Оболенская А.В., Ельницкая З.И., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 512 с.
14. Папков С.П., Файнберг Э.З. // Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
15. ГОСТ Р 52557–2020. Подгузники детские. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 12 с.
16. ГОСТ Р 52483–2020. Прокладки (пакеты) женские гигиенические. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 13 с.
17. ГОСТ Р 58080–2018. Материал композиционный на основе целлюлозы для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 4 с.
18. ГОСТ Р 55082-2012. Изделия бумажные медицинского назначения. Подгузники для взрослых. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
19. Антонова В.С., Осовская И.И., Новоселов Н.П. // Хим. волокна. 2018. № 3. – С. 7-10.
20. Осовская И.И., Байкова В.С., Полторацкий Г.М. // Химия растит. сырья. 2015. № 1. – С. 175-180. DOI: 10.14258/jcrpm.201501400.
21. Осовская И.И., Антонова В.С. // Бутлеровские сообщения. 2023. № 10 (76). – С.111-118. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111.