

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2025

УДК 676.022.24

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЛЯ УЛУЧШЕННОГО ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ

И.И. Осовская, В.С. Антонова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

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

В настоящей статье обсуждается влияние влажности, температуры и времени воздействия кислотного и ферментативного гидролиза на физико-химические и физико-механические свойства распушенного материала. Интенсивные поиски новых принципов размола приводят к быстрому внедрению новых, более совершенных размалывающих машин, обладающих повышенной удельной производительностью, мощностью, способностью работать в непрерывном режиме целлюлозно-бумажного производства/ Процесс перевода класса размалывающих машин на дисковые мельницы, являющиеся наиболее универсальной и совершенной конструкцией, находятся в завершающей стадии.

При использовании целлюлозных волокон для получения бумаги важную 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 размола, то для альтернативного (аэродинамического) способа (АДФ) обязательным приемом является активация поверхности волокна.

Объектами исследования выбраны представительные образцы лиственной целлюлозы

после ECF-отбелки и обессмоливания со следующими показателями: белизна 89.5% ISO, содержание смолы — следы, остаточного хлора — 0.03 г/л, лигнина — менее 2%, влагосодержание — 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%, влагосодержание — 5%.

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

Для определения десорбции паров воды целлюлозой была собрана специальная установка. В термостатируемую емкость помещали герметически закрытые эксикаторы с растворами насыщенных солей. Относительная влажность пара над насыщенными растворами солей составляла: CaCl_2 — 0.32, NaBr — 0.65, KCl — 0.84, K_2SO_4 — 0.975 [1]. В эксикаторах размещали сетчатые мешочки с навесками исследуемых образцов целлюлозы 50 %-ной влажности. Для предотвращения попадания конденсата на образцы целлюлозы в эксикаторы вмонтированы пропеллерные мешалки. Образцы находились в эксикаторах в течение 14-20 дней до достижения постоянства

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

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

их массы, что свидетельствовало об установлении равновесного влагосодержания. После установления равновесия целлюлозу извлекали из эксикатора, взвешивали и сушили до абсолютно-сухого состояния. Определяли массу навески абсолютно-сухой целлюлозы и вычисляли десорбцию целлюлозы по разности массы влажной и абсолютно-сухой целлюлозы, отнесенной к массе абсолютно-сухой целлюлозы.

Определение средней степени полимеризации целлюлозы проводили согласно ГОСТ 9105–74. Для растворения целлюлозы использовали железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК). Характеристическую вязкость раствора целлюлозы находили методом, основанным 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 вводилась поправка, учитывающая зависимость глубины проникновения 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 $2\theta = 25\text{--}60^\circ$ со скоростью вращения счетчика 1 град/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 – ортоксилола и четыреххлористого углерода. 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 характеризовали плотностью, которой соответствовал исследуемый образец.

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

Определение впитывающей способности целлюлозы при полном погружении проводили со-

гласно ГОСТ 23646–79. Метод определения впитывающей способности основан на определении массы дистиллированной воды, впитываемой распушенным слоем целлюлозы при полном погружении его в воду в течение определенного времени.

Определение капиллярной впитываемости целлюлозы проводили согласно ГОСТ 12602–93 методом, заключающимся в испытании полоски материала, один конец которой закреплен в вертикальном положении, а другой погружен в воду.

Сопротивление бумаги разрыву определяли на вертикальной разрывной машине «Hounsfield», состоящей из силоизмерительного датчика 250 Н ($\sim 25\text{ кг}$), 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 с постоянной скоростью нагружения. Ширина испытуемых образцов составляла 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 с с последующим измерением свойств в зависимости от продолжительности воздействия.

Для сохранения длины волокна при диспергировании в воздушном потоке на отдельные волокна до диспергирования использовали ферментативную обработку целлюлозы. В качестве фермента использовали Banzyme L90 (OY Banmark AB, Финляндия). Обработку проводили при температуре 50°C , в течение воздействия 5–15 мин с расходом фермента $0.05\text{--}0.2\text{ г/кг}$ абсолютно-сухой целлюлозы. После обработки целлюлозу подсушивали до содержания 45%.

«Сухой» размол (диспергирование на отдельные волокна) [5–9], используемый 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 волокон, что гарантирует равномерное распределение взвешенных волокон. Сформованный однородный поток аэровзвеси целлюлозных волокон поступает по массоподающему

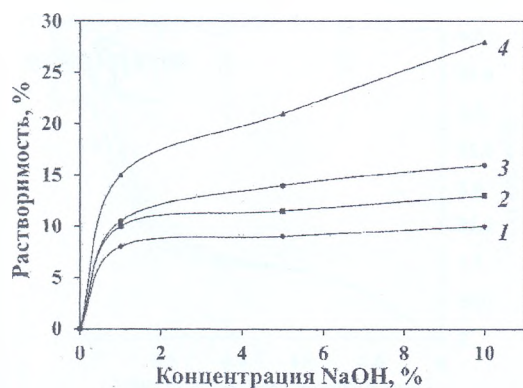


Рис. 1. Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций:

1 — исходная целлюлоза; 2, 3, 4 — целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с, 1 мин и 5 мин соответственно.

каналу на формующую сетку. Формующая сетка переносит слой осаждающихся на ней волокон к сетководущему валику. С помощью сеток 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, рН 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 усло-

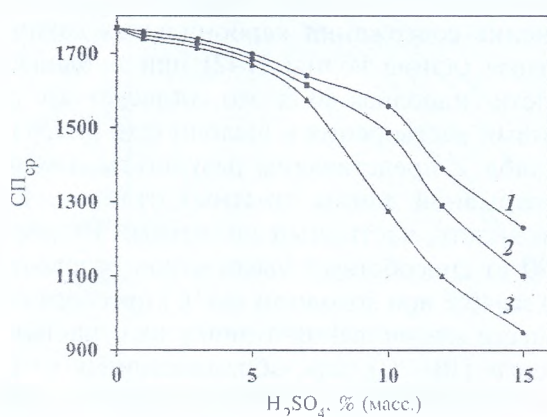


Рис. 2. Зависимость средней степени полимеризации ($СП_{ср}$) от концентрации серной кислоты при продолжительности обработки 40 с (1), 60 с (2) и 300 с (3).

вий 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 вследствие химических или физических воздействий. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция водными растворами H₂SO₄. 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.

Поскольку гидролиз проводили в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва глюкозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал [12]. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать условия, 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.

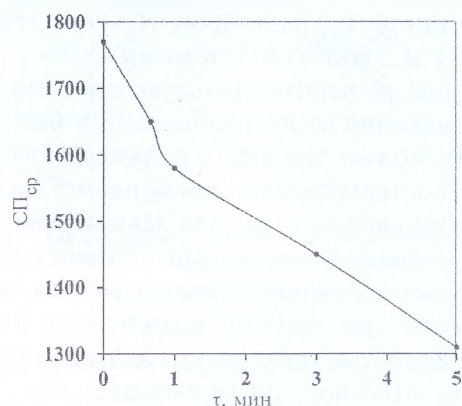


Рис. 3. Зависимость средней степени полимеризации ($СП_{ср}$) от продолжительности воздействия (τ) серной кислоты концентрацией 10%.

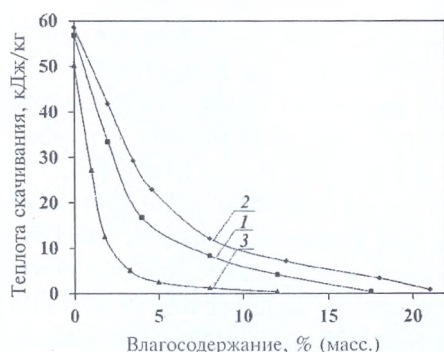


Рис. 4. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы:

1 – исходная целлюлоза; 2 и 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с и 300 с соответственно.

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

Продолжительность воздействия H_2SO_4 , с	Разрывная длина, м
0	1500
40	2500
60	1750
30	1250

Полученные результаты (рис. 1) показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. В 10%-ном растворе NaOH растворяется деструктурированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации (СП²⁹⁸_{ЖВНК}) не более 100–150 [10, 13].

Как видно из данных рис. 1, в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ составляет 12, 16 и 28% для целлюлозы, обработанной 2н. раствором H_2SO_4 в течение 40 с, 60 с и 5 мин соответственно.

Анализируя экспериментальную зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы (рис. 4), можно отметить следующее: влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, показывает увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой с выделением тепла при времени воздействия 40 с. При этом теплота смачивания целлюлозы уменьшается незначительно; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект резко снижается. Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гид-

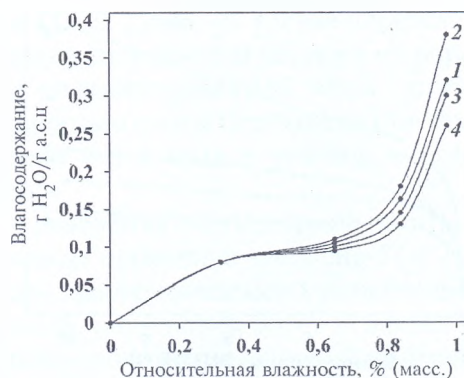


Рис. 5. Изотермы десорбции:

1 – исходная целлюлоза; 2, 3 и 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза в течение 40 с, 1 мин и 5 мин соответственно.

рофильные 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.

Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рис. 5). Сорбция паров воды при $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 0.33 до 0.38 г H_2O /г абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.) 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.ц.).

Результаты термодинамического анализа и средней СП согласуются с данными 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; это согласуется с результатами растворения в щелочи (см. рис. 1).

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) гель, образовавшийся из растворимых НМФ, осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Это способствует повышению прочности опытных отливок.

В связи с этим в работе перед роспуском

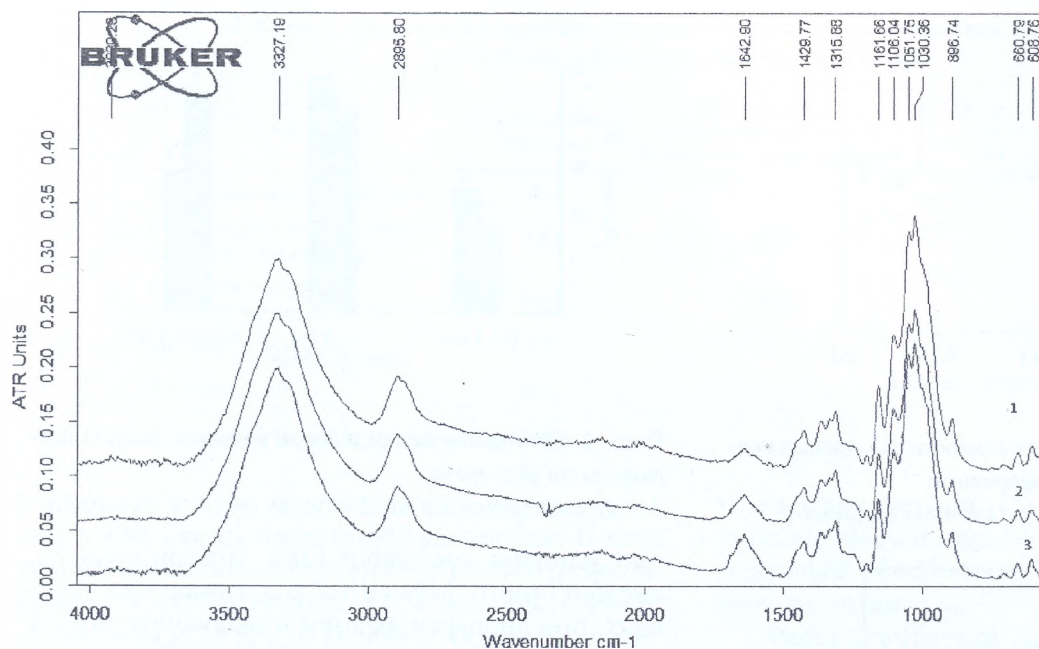


Рис. 6. ИК-спектры отражения исходной целлюлозы (1) и целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с (2) и 300 с (3).

целлюлозного волокна в воздушном потоке для сохранения длины волокна до разделения на отдельные волокна проводили биохимическую предобработку. Ферментативный гидролиз в зависимости от концентрации и продолжительности воздействия на целлюлозное волокно сначала оголяет фибриллы, при дальнейшей обработке начинается деструкция макромолекул целлюлозы, что увеличивает потери волокна.

Влияние ферментативной предобработки на длину целлюлозного волокна контролировали по изменению фракционного состава волокон и измерению степени полимеризации целлюлозы.

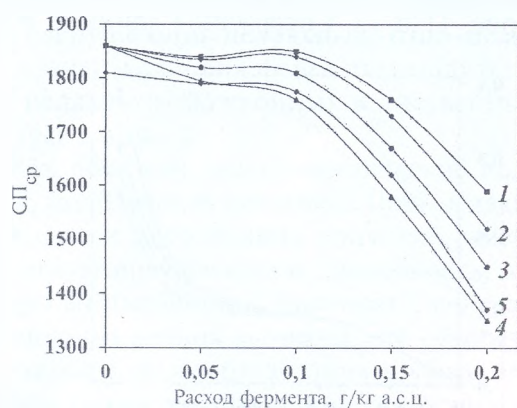


Рис. 7. Зависимость средней СП хвойной целлюлозы от расхода фермента:

1 — необработанная целлюлоза, 2, 3, 4 — целлюлоза до диспергирования, время обработки 5, 10, 15 мин соответственно; 5 — целлюлоза после диспергирования, время обработки 10 мин.

На рис. 7 и 8 показано влияние расхода фермента на степень полимеризации целлюлозы хвойных и лиственных пород древесины. Как видно из рисунков, при расходе фермента менее 0.15 г/кг а.с.п. изменение степени полимеризации незначительно. Незначительное снижение $СП_{ср}$ при продолжительности обработки 10 мин можно объяснить быстрым ферментативным гидролизом присутствующих в образцах более доступных НМФ, доля которых невелика. Увеличение продолжительности и расхода фермента больше 0.15 г/кг а.с.п. приводит к деструкции целлюлозы и значительному снижению $СП_{ср}$. Из этих рисунков следу-

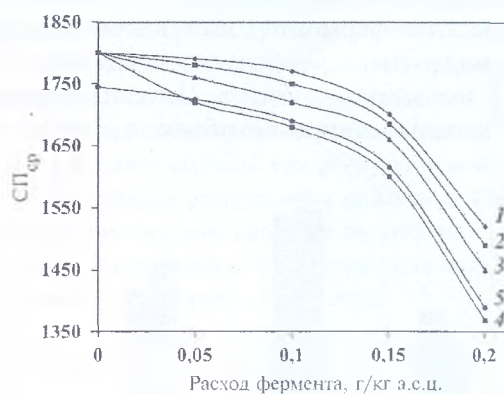


Рис. 8. Зависимость средней СП лиственной целлюлозы от расхода фермента:

1 — необработанная целлюлоза; 2, 3, 4 — целлюлоза до диспергирования, время обработки 5, 10 и 15 мин соответственно; 5 — целлюлоза после диспергирования, время обработки 10 мин.

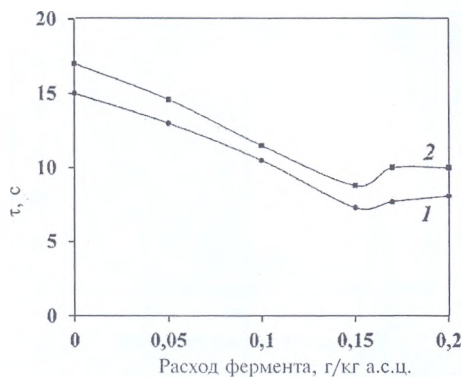


Рис. 9. Зависимость продолжительности (τ) диспергирования целлюлозы от расхода фермента:
1 — лиственная целлюлоза, 2 — хвойная целлюлоза.

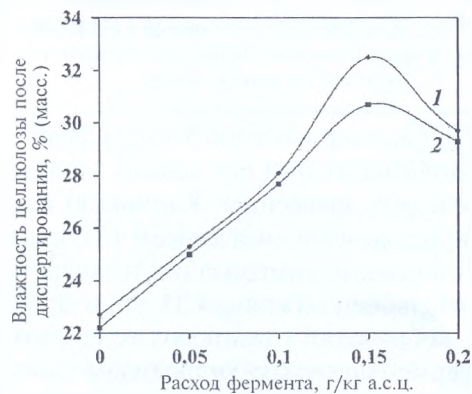


Рис. 10. Влияние расхода фермента на влажность целлюлозы после диспергирования:
1 — лиственная целлюлоза, 2 — хвойная целлюлоза.

ет, что ферментативный гидролиз в течение 10 мин при расходе фермента 0,15 г/кг а.с.ц. является оптимальным для роспуска целлюлозного волокна в воздушном потоке. Потери волокна при ферментативной предобработке в оптималь-

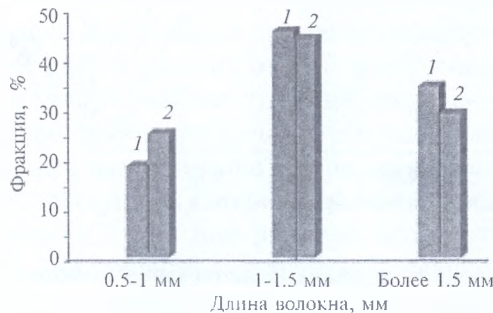


Рис. 11. Диаграмма распределения волокон лиственной целлюлозы по размерам:
1 — до диспергирования; 2 — после диспергирования.

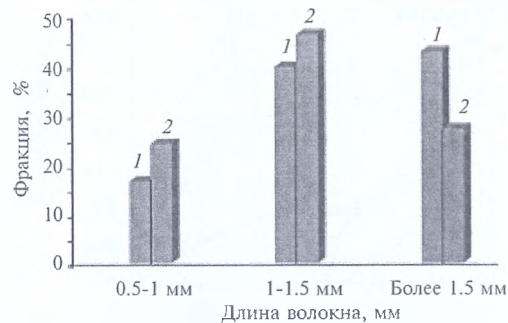


Рис. 12. Диаграмма распределения волокон хвойной целлюлозы по размерам:
1 — до диспергирования; 2 — после диспергирования.

ных условиях составили 1,0%. Потери волокна, обработанного ферментом в оптимальных условиях, при диспергировании в воздушном потоке составили 3,7% для лиственной и 4,5% для хвойной целлюлозы, необработанного — 9,8% для лиственной и 11,5% для хвойной.

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 целлюлозой обеспечивает сохранение длины волокна и позволяет сохранить влагосодержание 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 воло-

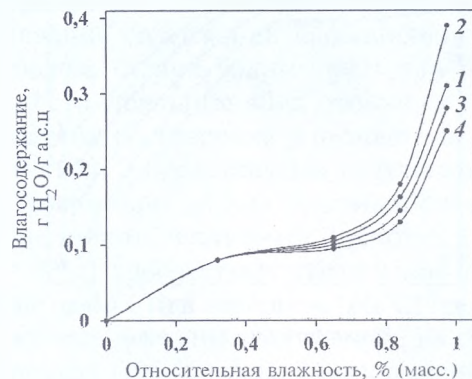


Рис. 13. Изотермы сорбции:
1 — исходная целлюлоза; 2, 3, 4 — целлюлоза после ферментативного гидролиза в течение 10, 5 и 15 мин соответственно.

Таблица 3. Свойства распушенной целлюлозы после последовательной обработки кислотным и ферментативным гидролизом

Показатели	Распушенная целлюлоза	Целлюлоза после воздействия кислотного ферментативного гидролиза	Распушенная целлюлоза (патент RU 2641136 от 16.01.2018 США)
Впитывающая способность, 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	6	6
Белизна, % ISO	88.5	88.5	88.5

* Исходная товарная целлюлозная папка.

кон, более 1.5 мм, составляет 35% для лиственных и 43% для хвойных пород древесины. После диспергирования содержание длинных волокон 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 применили метод равновесной сорбции. Изотермы сорбции представлены на рис. 13. Сорбция паров воды при относительном давлении насыщенного пара $P/P_0 = 0.975$ увеличивается с 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 (fluff-целлюлоза), без запаха и посторонних примесей, имеет необходимую впитывающую способность, капиллярную впитываемость, прочность, нейтральное значение pH водной вытяжки, что обеспечивает 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 норма-

тивных документов [15–18], по свойствам водопоглощения, капиллярной впитываемости и впитывающей способности не уступающая импортным аналогам.

Рассматривается возможность получения fluff-целлюлозы традиционным способом.

– Кислотный гидролиз, увеличивая разрывную длину опытной отливки, снижает длину моноволокна целлюлозы. Снижение содержания фракции волокон средней длины 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 комплексного подхода получают волокнистый материал путем химического воздействия, далее целенаправленно осуществляют ферментативный гидролиз. Последовательность химического и биохимического воздействия проявляется в сохранении влагосодержания длины волокон при роспуске в воздушном потоке. Полученная распушенная целлюлоза (fluff-целлюлоза) по показателям качества не уступает импортным аналогам. Рассматривается возможность получения fluff-целлюлозы традиционным способом.

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. Байкзза, 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. Учеб.-методич. пособие. — СПб: СПбГТУРП, 2013. — 66 с.
5. Дробосюк В.М., Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. // Изв. вузов. Лесной журн. 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 журн. 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. — 627 с.
11. Байкова В.С., Осовская И.И. // Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2015. № 6. — С. 74-78.
12. Kanchanalai P., Temani G., e. a. // BioResources. 2016. V. 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. Дата введения 2020-11-01. — М.: Стандартиформ, 2020. — 12 с.
16. ГОСТ Р 52483–2020. Прокладки (пакеты) женские гигиенические. Общие технические условия. Дата введения 2020-11-01. — М.: Стандартиформ, 2020. — 13 с.
17. ГОСТ Р 58080–2018. Материал композиционный на основе целлюлозы для впитывающих бумажных изделий санитарно-гигиенического назначения. Технические условия. Дата введения 2018-08-01. — М.: Стандартиформ, 2018. — 4с.
18. ГОСТ Р 55082–2012. Изделия бумажные медицинского назначения. Подгузники для взрослых. Общие технические условия. Дата введения 2014-01-01. — М.: Стандартиформ, 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/jcrptm.201501400.
21. Осовская И.И., Антонова В.С. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т.76. № 10. — С.111-118. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111.