

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ С ПРЕДГИДРОЛИЗНЫМ РАЗМОЛОМ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

Л.В. Юртаева

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Россия, 660037, г. Красноярск, Проспект им. газеты «Красноярский рабочий», д. 31

2052727@mail.ru

Описана возможность получения микрокристаллической целлюлозы из альтернативных дорогой деловой древесины источников сырья — однолетних растений. Проведены сульфатные варки образцов пшеничной соломы (*Triticum sp.*) и костры технической конопли сорта Сурская в лабораторном автоклаве с последующим размолотом волокнистой суспензии в полупромышленной дисковой мельнице от 15...85 градусов Шоппер — Риглера (°ШР), химической обработкой образцов целлюлозы (условия гидролиза в зависимости от степени помола: температура $t = 80...100$ °С, концентрация соляной кислоты 54,75...91,25 г/л, время 60...120 мин). Получены количественные данные о бумагообразующих свойствах волокнистой массы — длине волокна, водоудерживающей способности, фракционном составе с различным содержанием лигнина и разной степенью помола. Выявлено, что количественные значения разрывной длины при степени помола 85 °ШР у образцов из пшеничной соломы в 1,3 раза больше, чем у образцов из костры технической конопли, сопротивление раздиранию в 1,2 раза, сопротивление продавливанию отличается незначительно, всего на 10 %. Проанализирован характер изменения степени полимеризации и насыпной плотности образцов конечного продукта после химической обработки. Определены наиболее эффективные условия ее проведения. Рассмотрена возможность регулирования качественных показателей микрокристаллической целлюлозы в зависимости от ее назначения. Установлено, что предварительный размол в водной среде, уменьшает «жесткость» процесса гидролиза и позволяет снизить степень полимеризации у образцов микрокристаллической целлюлозы из костры технической конопли на 78 %, пшеничной соломы — на 56 %. Результаты исследования могут служить основой для создания экономически выгодного технологического процесса при получении микрокристаллической целлюлозы.

Ключевые слова: размол, микрокристаллическая целлюлоза, гидролиз, фибрилляция, однолетние растения

Ссылка для цитирования: Юртаева Л.В. Получение микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений с предгидролизным размолотом волокнистой массы // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2025. Т. 29. № 2. С. 120–134. DOI: 10.18698/2542-1468-2025-2-120-134

Целлюлозно-бумажная промышленность — одна из крупнейших и значимых отраслей экономики, которая перерабатывает древесину, производит целлюлозу, бумажно-картонные изделия и некоторые побочные продукты — талловое масло, лигносульфонат и фурфурол. Ее продукция является незаменимой и востребованной в различных отраслях экономики. Однако для сохранения конкурентоспособности на рынке и удовлетворения постоянно растущего спроса на продукцию целлюлозно-бумажной промышленности необходимо ее регулярно развивать, внедряя новейшие технологии [1].

Перспективной в этом направлении признана глубокая переработка древесины, позволяющая получать широкий ассортимент таких продук-

тов, как биотопливо, строительные материалы, мебель и многих других, способствуя увеличению добавленной стоимости и повышению эффективности использования лесных ресурсов. К одному из продуктов глубокой переработки древесины относится микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) — природный полимер, получаемый из древесины и других лигноцеллюлозных материалов, который имеет высокую степень чистоты, мелкодисперсен, что делает его идеальным материалом для многих сфер применения [2–7].

Основными отраслями, использующими МКЦ при добавлении в готовую продукцию, являются пищевая промышленность (в качестве загустителя, стабилизатора и агента, улучшающего структуру продуктов), фармакологическая (для создания лекарственных форм и повышения стабильности препаратов), косметическая

(как добавка в кремы, гели, лосьоны и другие продукты для улучшения текстуры, вязкости и стабильности), строительная (в виде пластирующих и тиксотропных добавок для сухих строительных смесей, бетонов и цементных растворов), а так же химическая промышленность (в качестве добавки, предотвращающей комкование и слеживание сыпучих материалов и реактивов, стабилизатора и эмульгатора в производстве красок и эмульсий на водной основе). Широкая область применения МКЦ объясняется тем, что она обладает высокой степенью биоразлагаемости, не токсична, безвредна и не взаимодействует с ингредиентами изделий, в которые ее добавляют [8, 9]. Несмотря на увеличивающийся спрос промышленного производства МКЦ, многие способы ее получения остаются не эффективными, но признаны экологичными и экономически целесообразными [10–14].

Поскольку основными источниками сырья для производства МКЦ служат преимущественно дорогие волокна — древесное и хлопковое, одним из способов решения данной проблемы может быть замена дорогих на более дешевые альтернативные источники сырья — сельскохозяйственные отходы производства: солому, костру технической конопли. К преимуществам использования данных видов сырья относят следующие:

- быстрая возобновляемость, что особенно важно для безлесных районов;
- низкие экономические затраты;
- утилизация сельскохозяйственных отходов (однолетних растений).

Ежегодно в России производится от 16 до 24 т соломы, из которой только 0,2 % используется в виде сырья в промышленности [15, 16].

Рассмотрим анатомическое строение стеблей однолетних растений (рис. 1, табл. 1) [17–19].

Анализ анатомического строения стеблей показал, что строение соломы и конопли отличается. Пшеничные стебли обладают меньшей прочностью и стержневой устойчивостью, но имеют более грубые (за счет большей ширины) отдельные ячейки в отличие от конопли. При этом в составе клеточных стенок лигноцеллюлозных материалов, в зависимости от вида растительного полимера, содержится разное количество целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Натуральная целлюлоза представляет собой полукристаллический полимер, состоящий из кристаллической и аморфной областей в форме волокон, связанных между собой гемицеллюлозой и защищенных лигнином, что затрудняет ее химическую переработку. В зависимости от сорта и мест произрастания лигноцеллюлозные

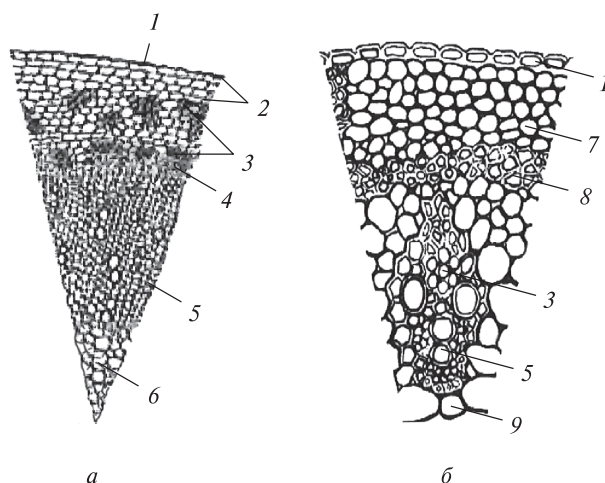


Рис. 1. Фрагменты строения стеблей однолетних растений: *a* — солома; *б* — техническая конопля; 1 — эпидерма; 2 — первичная кора; 3 — флоэма; 4 — камбий; 5 — ксилема; 6 — сердцевина; 7 — хлоренхима; 8 — склеренхима; 9 — основная паренхима

Fig. 1. Fragments of the structure of stems of one-year old plants: *a* — straw; *б* — technical hemp; 1 — epidermis; 2 — primary bark; 3 — phloem; 4 — cambium; 5 — xylem; 6 — core; 7 — chlorenchyme; 8 — sclerenchyme; 9 — basic parenchyma

материалы содержат около 32...47 % целлюлозы, 19...27 % гемицеллюлозы и 5...24 % лигнина. Для получения высококачественной МКЦ важно удалить максимальное количество лигнина и гемицеллюлозы из клеток растительных полимеров, поскольку они снижают адсорбционную способность растительных волокон [20–23].

Анализ различных направлений получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений и сельскохозяйственных отходов показал следующее.

Выбор способа ее производства зависит от вида исходного сырья. Так, например, использование технической конопли в реальном производстве может быть затруднено вследствие необходимости жесткого контроля содержания канабионидов. К тому же многие растительные материалы, обладая пористой структурой, замедляют тепломассообменный процесс во время химической обработки. В результате затрудняется проникновение кислоты в растительные клетки с последующим равномерным нагревом всего гидролизующего материала, и, так как МКЦ имеет низкое соотношение аморфной и кристаллической областей, это приводит к низким выходам и плохим свойствам продукта.

В настоящее время не существует технологии, обеспечивающей промышленный способ производства МКЦ с точки экологичности и управляемости процесса [22, 24–28].

Т а б л и ц а 1

Анатомическое строение стеблей однолетних растений

Anatomical structure of annual plants stems

Часть стебля	Солома пшеницы	Конопля
Внешняя первичная покровная ткань	Однослойный эпидермис, стенки клеток которого утолщены, но обычно не содержат лигнина	Эпидерма с многочисленными железистыми волосками
Первичная кора	Слабо выражена	Хорошо развита и дифференцирована (колленхима, хлорофиллоносная паренхима, крахмалоносная эндодерма)
Сердцевина	Отсутствует	Со временем разрушается, в результате чего образуется полость
Флоэма	Наличие во флоэме только проводящих элементов — ситовидных трубок с клетками-спутницами	Состоит из паренхимы, лубяных волокон и проводящих элементов
Первичное строение	Сохранение в течение всей жизни	Рано сменяется вторичным
Пучки	Коллатеральные, закрытого типа (без камбия)	Проводящие, открытого типа (имеют камбий)
Расположение сосудисто-волокнистых пучков	Разбросанное	Кольцевое или сливаются (непучковое строение)
Клетчатка	Содержится в сложной структуре эндосперма	Содержится в волокнах луба
Центральная часть стебля (цилиндр)	Крупноклеточная паренхима, которую пронизывают проводящие пучки, окруженные склеренхимным кольцом	Флоэма, за которой располагается камбий, ксилема и сердцевина

В связи с этим в Сибирском государственном университете имени академика М.Ф. Решетнева, в лаборатории кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ведутся исследования в области получения МКЦ из различных видов сырья с предварительным размолотом волокнистых полуфабрикатов в водной среде как ножевым, так и безножевым способами размолот перед химической обработкой [29, 30]. На наш взгляд, способность размалывающего оборудования разделять различные растительные полимеры на волокна, измельчать их и развивать у них определенные свойства можно использовать не только в целях получения длинноволокнистых фракций, но и таких мелкодисперсных, как МКЦ. Предполагается, что размол волокнистой массы в присутствии воды перед гидролизом будет способствовать снижению расходов на проведение химической обработки целлюлозы и энергоемкости процесса получения МКЦ вследствие разрушения внешней поверхности оболочки волокон и увеличения их активной поверхности.

Цель работы

Цель работы — исследование влияния предгидролизного размолот волокнистой массы в водной среде на процесс получения микрокристаллической целлюлозы из однолетних растений.

Материалы и методы

В задачи исследования входили следующие процессы:

- получение целлюлозы из однолетних растений;
- размол волокнистой суспензии с использованием полупромышленной дисковой мельницы (предгидролизный размол) [31, 32];
- сравнение бумагообразующих свойств волокнистой массы и физико-механических характеристик образцов бумаги до и после размолот;
- химическая обработка целлюлозы после размолот;
- сравнение степени полимеризации макромолекул целлюлозы из однолетних растений при разной степени помола по шкале Шоппер — Риглера.

В качестве сырья выступали целлюлоза, полученная из пшеничной соломы (*Triticum sp.*), и костры технической конопли сорта Сурская.

Контроль процесса варки, размолот волокнистой массы и качества образцов микрокристаллической целлюлозы, полученной из однолетних растений, осуществляли с помощью следующих лабораторных методов:

- определения массовой доли лигнина в целлюлозе (ГОСТ 11960) [33];
- массовой доли альфа-целлюлозы (ГОСТ 6840–78) [34];

– измерения степени помола по °ШР (ISO 5267–1–1999) [35];

– средней длины волокна (прибор СДВ-Т, Россия);

– измерения фракционного состава (аппарат ФДМ) [36].

При фракционировании использовали сита с параметрами: сито № 1 — 30 нитей на дюйм (отверстие 0,595 мм), сито № 2 — 50 нитей на дюйм (0,297 мм), сито № 3 — 100 нитей на дюйм (0,149 мм);

– получения отливок (ISO 5269–1–2005) [37];

– определения физико-механических характеристик готовых отливок, среди которых разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию (ISO 5270–2012), (ISO 1924–2–2008), (ISO–1974–2012) [38–40];

– определения степени полимеризации (ГОСТ 25438–82) [41].

В качестве катализатора гидролиза использовали соляную кислоту квалификации «х. ч.» (ГОСТ 3118–77). Растворы готовили с использованием дистиллированной воды (ГОСТ 6709–72).

Высушенные на воздухе стебли пшеницы и костры технической конопли, заготовленные по окончании вегетационного периода, измельчали в лабораторной мельнице марки VLM-2 (Россия) на отрезки длиной до 7 мм.

Получение целлюлозы из пшеничной соломы и костры технической конопли осуществлялось варочным раствором, основными компонентами которого служили гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na₂S). Варка проводилась в лабораторном автоклаве при максимальной температуре 160 °С в течение 3 ч, жидкостном модуле — 4,5, степени сульфидности варочного раствора — 18 %. Промывку и сортирование целлюлозы проводили в лабораторной ссече.

Выход целлюлозных продуктов определяли гравиметрическим методом и рассчитывали по уравнению

$$Y = \frac{m}{m_0},$$

где Y — выход целлюлозного продукта, % (мас.);

m — масса абсолютно сухого целлюлозного продукта, г;

m_0 — масса абсолютно сухой древесины, г.

Гидроразмол волокнистой массы с одновременной отбелкой гипохлоритом натрия (NaOCl) при гидромодуле 1:18 проводился в полупромышленной дисковой мельнице после роспуска в гидроразбивателе при концентрации 10 кг/м³. Пробы отбирались каждые 5 мин до степени помола 85 °ШР.

Конструктивные и технологические характеристики ножевой традиционной восьмисекторной гарнитуры с прямолинейной формой ножей и углом 22,5°:

Наружный/внутренний

диаметр, мм 300/120

Толщина/высота ножей/ширина

канавки, мм 4/4/4

Секундная режущая длина, м/с 23074

Площадь контакта ножей ротора

и статора, м² 0,0198

Отношение площади поверхности

ножей к общей площади поверхности

гарнитуры, % 45

Частота вращения ротора, об./мин 2000

Межножевой зазор, мм 0,1.

Это наиболее эффективные характеристики с точки зрения продолжительности размола и степени разработки волокна, а также на основании ранее проведенных исследований [29, 31, 42, 43].

После размола выполняли последовательно описанные ниже процедуры.

Определяли содержание лигнина, альфа-целлюлозы, среднеарифметическую длину волокна, водоудерживающую способность, фракционный состав.

Проводили механические испытания лабораторных образцов массой 75 г/м², изготовленных на листоотливном аппарате «PL6-С». Перед определением механических характеристик отливки подвергали кондиционированию при температуре 23 ± 1 °С и относительной влажности воздуха 50 ± 2 %. Каждая характеристика составляет среднее арифметическое пяти измерений с относительной погрешностью $2,5 \pm 2$ %. Разрывную длину замеряли с помощью машины РМБ-30-2М, сопротивление продавливанию — на приборе фирмы ТМІ – ПГБ, сопротивление раздиранию — на приборе Р-1.

Образцы целлюлозы сухостью 93...98 % подвергали кислотному гидролизу (химической обработке). Навеску целлюлозы массой 10 г обрабатывали в трехгорлой круглодонной колбе из термостойкого стекла вместимостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, различными концентрациями раствора HCl (соотношение твердого и жидкого компонентов 1:15) при постоянном перемешивании со скоростью 120 об./мин. Колбу нагревали до различных значений температуры. Из реакционной смеси отбирали пробы при различных параметрах реакции в соответствии с планом эксперимента, который состоял для каждого вида сырья из матрицы на 81 режим проведения процесса гидролиза (табл. 2). Каждый образец из гидролизного

Т а б л и ц а 2

Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

Levels and intervals of the studied factors variety

Фактор	Обозначение		Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
	натуральное	нормализованное		–1	0	+1
Концентрация кислоты, г/л	c	X_1	18,25	54,75	73	91,25
Температура, °С	t	X_2	10	80	90	100
Длительность гидролиза, мин	τ	X_3	30	60	90	120
Степень помола, °ШР	°ШР	X_4	35	15	50	85

раствора промывали дистиллированной водой, пока фильтрат не достигал нейтрального значения pH. Затем образец центрифугировали для удаления воды и высушивали на воздухе.

Интервалы варьирования в зависимости от степени помола: температура $t = 80 \dots 100$ °С, концентрация соляной кислоты 54,75...91,25 г/л, время 60...120 мин.

Для математической обработки результатов использовали пакет программ Statistica (планирование экспериментов, регрессионный и дисперсионный анализы).

Для определения степени полимеризации целлюлозы после гидролиза определялась вязкость раствора комплексным соединением гексанатрия тристарта железа. Степень полимеризации рассчитывали по формуле

$$СП = \frac{[\eta]}{K_m},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость;

K_m — вязко-молекулярная константа, равная для растворов железо-винно-натриевого комплекса 0,33.

Для записи дифрактограмм использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK α , сканирование 1 град/мин, шаг сканирования 0,02 град. Расчет индекса кристалличности (IC) проводился по методу Сегала [44].

Гидролизованную целлюлозу подвергали диспергированию на шаровой мельнице до мелкодисперсного состояния. Размеры частиц полученных образцов МКЦ замеряли на сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi SU3500 (ускоряющее напряжение — 0,3...30 кВ, детектор — вторичных и обратно рассеянных электронов).

Насыпную плотность (Y , г/см³) вычисляли по формуле

$$Y = \frac{g_1 - g}{V},$$

где g — масса мерного цилиндра, г;

g_1 — масса мерного цилиндра с гидролизованной целлюлозой, г;

V — объем мерного цилиндра, занимаемый гидролизованной целлюлозой, см³.

Результаты и обсуждение

После сульфатной варки выход целлюлозы из пшеничной соломы составил 42 %, из костры технической конопли — 38 %.

Вид сырья, размеры, свойства и химический состав исходных волокнистых материалов оказывают существенное влияние на свойства волокнистой суспензии (флокуляцию, реологические свойства и др.) [45, 46], поэтому эти характеристики следует учитывать как при составлении композиции волокнистой массы, так и при организации всего технологического процесса получения МКЦ.

Поскольку преимущественное укорочение волокон является необходимым условием для получения МКЦ, размол в водной среде в полупромышленной дисковой мельнице проводился при низкой концентрации волокнистой массы. При такой концентрации воздействие ножей размалывающей гарнитуры происходит равномерно по всему объему волокнистой суспензии. Использование ножевой традиционной восьмисекторной гарнитуры с прямолинейной формой ножей и углом 22,5° позволяет получить оптимальные соотношения как рубящего, так и фибриллирующего эффектов (развитие внутренней и внешней фибрилляции) [31].

Увеличение внешней фибрилляции связано в полном или частичном отделении от волокна фибрилл (образование мелких частиц) и ослабление его прочности.

Увеличение внутренней фибрилляции является результатом разрыва водородных связей между структурными элементами целлюлозных волокон (микро- и макроволокон) и

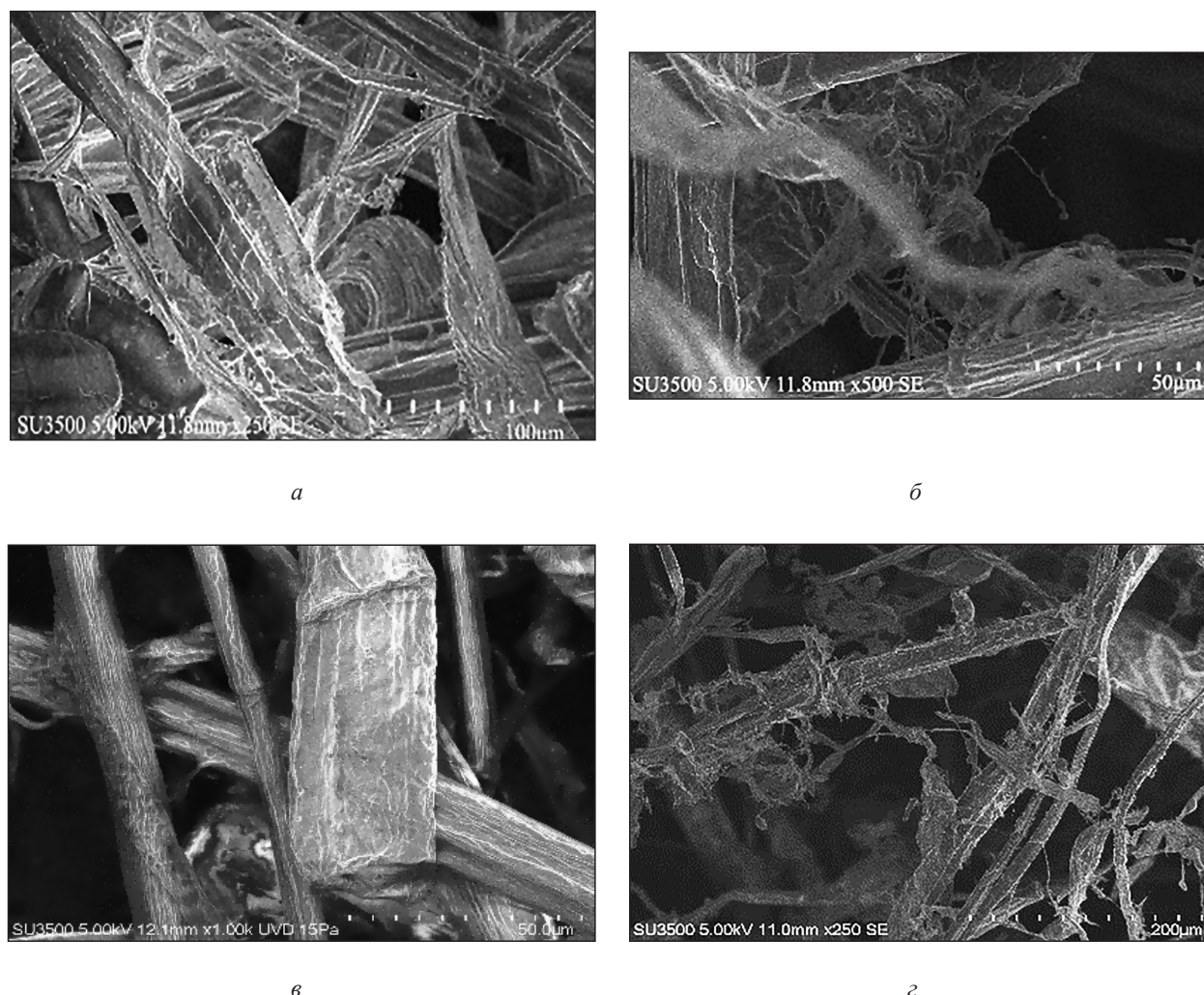


Рис. 2. Структура образцов волокон целлюлозы на снимках электронного микроскопа SEM Hitachi SU3500, иллюстрирующей эффективность разработки волокнистой суспензии во время размолва: *степень помола волокнистой массы °ШР*: а — костры, 15; б — костры, 85; в — соломы, 15; г — соломы, 85

Fig. 2. The structure of cellulose fiber samples on SEM Hitachi SU3500 electron microscope images illustrating the efficiency of fiber slurry development during milling: *the degree of grinding of the fibrous mass, °SR*: а — hemp refuse, 15; б — hemp refuse, 85; в — hemp refuse, 15; г — hemp refuse, 85

молекулами воды, что приводит к увеличению способности волокон к набуханию и, как следствие, в дальнейшем к лучшему проникновению кислоты во время химической обработки.

В целях контроля процесса размолва и определения скорости отдачи воды волокнистой суспензией, проводился забор массы на определение степени помола, измеряемой в условных градусах Шоппер — Риглера, при значениях 15...85 °ШР (табл. 3).

Как видно из табл. 3, с увеличением степени помола количество лигнина и средняя длина снижаются, водоудерживающая способность и содержание мелкой фракции увеличиваются. Унос волокон целлюлозы из пшеничной соломы составляет в 1,9 раза больше, чем волокон

целлюлозы из костры технической конопли, поскольку тонкие и длинные волокна пшеничной соломы более подвержены внешней фибрилляции (рис. 2).

По результатам микроскопического исследования сделаны следующие выводы:

- образцы до размолва имеют относительно ровную и гладкую поверхность, что указывает на ее жесткую и высокоупорядоченную структуру их поверхности;

- вследствие размолва волокна модифицируются, расщепляются в продольном направлении с образованием лент из волосообразных нитей.

При этом с ростом степени помола происходит развитие внешней удельной поверхности

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные данные предгидролизного размола волокнистой массы
Experimental data of prehydrolysis slush refining

Вид сырья	Лигнин, %	Альфа-целлюлоза, %	Средняя длина волокна, мм	Водоудерживающая способность, %	Состав по фракциям, %		
					грубая	средняя	мелкая
До размола (15 °ШР)							
Костра	2,17	89,4	2,34	216	2,37	2,07	0,43
Солома	1,61	87,5	2,85	260	2,73	0,71	0,30
После размола в воде (85 °ШР)							
Костра	1,18	89,4	1,43	468	1,27	1,37	0,87
Солома	0,91	87,5	1,89	519	1,55	0,84	0,54

Т а б л и ц а 4

Зависимость физико-механических характеристик от степени помола
Dependence of physical and mechanical characteristics on the refining degree

Вид сырья	15 °ШР	35 °ШР	60 °ШР	85 °ШР	НС-2 (60)	НС-3 (60)
Разрывная длина, км						
Костра	3,2	6,6	8,0	7,4	8,2	7,8
Солома	5,1	7,2	10,2	9,2		
Сопротивление раздиранию, мН						
Костра	161	475	636	598	760	630
Солома	157	510	745	696		
Сопротивление продавливанию, кПа						
Костра	105	173	325	340	—	—
Солома	165	280	380	350		
Примечание. НС-2, НС-3 — показатели согласно ГОСТ 11208–82 при степени помола 60 °ШР.						

Примечание. НС-2, НС-3 — показатели согласно ГОСТ 11208–82 при степени помола 60 °ШР.

волокон (см. рис. 2, б, г), снижается скорость водоотдачи, повышаются адсорбция, водоудерживающая способность и количественные значения механических показателей.

После размола волокнистой массы (табл. 4) в водной среде до 60 °ШР, количественные значения механических показателей изменились следующим образом: разрывная длина у образцов из костры технической конопли увеличилась в 2,5 раза, у образцов из пшеничной соломы в 2 раза; сопротивление раздиранию, соответственно, в 3,9 и 4,4 раза; сопротивление продавливанию в 3,2 и 2,2 раза. Это свидетельствует о том, что расслоение стенки (внутренняя фибрилляция) было интенсивнее во время размола у волокон костры технической конопли.

Механические свойства отливок при степени помола 60 °ШР, соответствуют следующим показателям (ГОСТ 11208–82):

– из целлюлозы костры технической конопли для изготовления влагопрочной бумаги, бумаги — основы для внутренних слоев декоративно слоистого пластика, картона для торцовых крышек фильтрующих элементов;

– пшеничной соломы для изготовления мешочной бумаги, светонепроницаемой бумаги, бумаги для текстильных патронов и конусов, основы для клеевой ленты, для гладких слоев картона, картона коробочного, водостойкого, обивочного, прокладочного, обувного и других видов бумаги и картона.

Для удаления аморфной части, имеющей значение связки между фибриллами, и получения микрокристаллической целлюлозы образцы целлюлозы (костры технической конопли и пшеничной соломы) со степенью помола 15 °ШР, 50 °ШР, 85 °ШР подвергали химической обработке до предельной степени полимеризации.

Для определения приемлемых условий проведения процесса гидролитической деструкции целлюлозы в ходе эксперимента использовали четыре фактора: X_1 — концентрация кислоты; X_2 — температура; X_3 — продолжительность гидролиза; X_4 — степень помола (см. табл. 2). Результаты серии опытов характеризовали выходным параметром Y_1 (степень полимеризации). Четырехфакторный план эксперимента по каждому виду сырья составил 81 режим проведения процесса гидролиза.

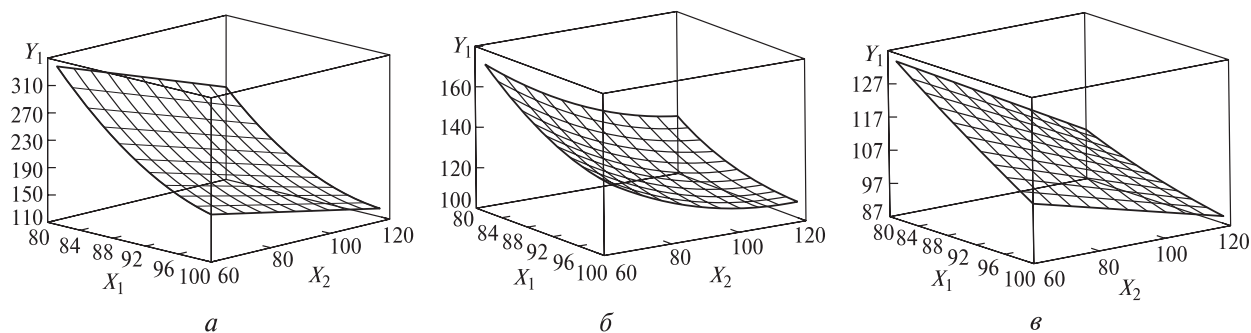


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,75 г/л): степень помола волокнистой массы костры, °ШР: а — 15; б — 50; в — 85

Fig. 3. Dependence of the degree of polymerization on the temperature and duration of hydrolysis (acid concentration 54,75 g/l): the degree of grinding of the fibrous mass of bonfires, °SR: а — 15; б — 50; в — 85

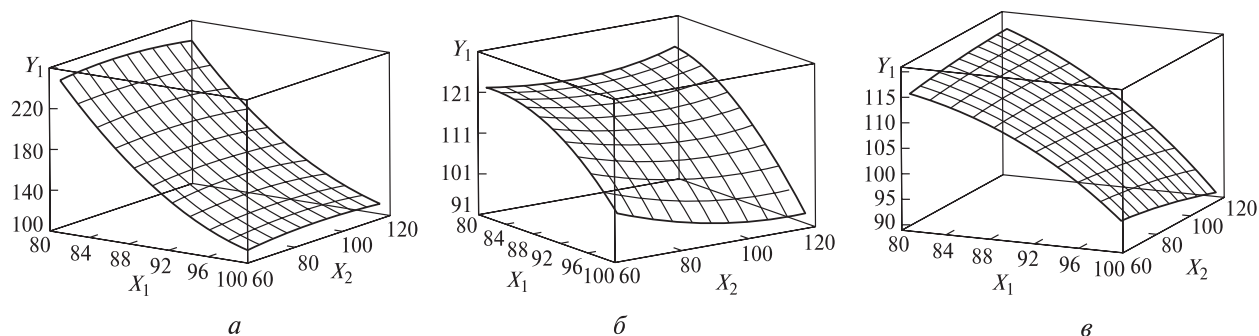


Рис. 4. Зависимость степени полимеризации от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 73 г/л): степень помола волокнистой массы костры, °ШР: а — 15; б — 50; в — 85

Fig. 4. Dependence of the degree of polymerization on the temperature and duration of hydrolysis (acid concentration 73 g/l): the degree of grinding of the fibrous mass of bonfires, °SR: а — 15; б — 50; в — 85

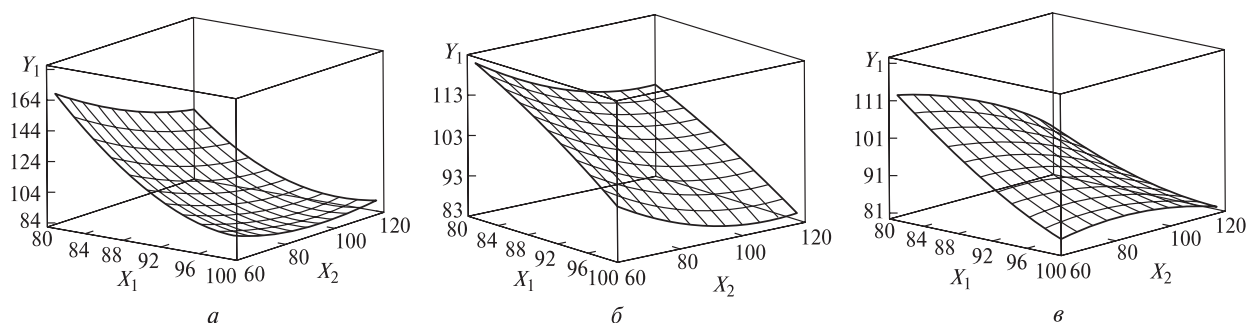


Рис. 5. Зависимость степени полимеризации от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,25 г/л): степень помола волокнистой массы костры, °ШР: а — 15; б — 50; в — 85

Fig. 5. Dependence of the degree of polymerization on the temperature and duration of hydrolysis (acid concentration 91,25 g/l): the degree of grinding of the fibrous mass of bonfires, °SR: а — 15; б — 50; в — 85

Т а б л и ц а 5

Характеристики образцов микрокристаллической целлюлозы

Characteristics of microcrystalline cellulose samples

Сырье	Выход, %	Насыпная плотность, г/мл	Степень кристалличности	Степень полимеризации	Условия проведения гидролиза
До размола (15 °ШР)					
Костра	97,0	0,244	0,70	292	Концентрация HCl 91,25 г/л, температура 100 °С, время 60 мин
Солома	97,0	0,182	0,69	310	Концентрация HCl 91,25 г/л, температура 100 °С, время 60 мин
После размола в воде (85 °ШР)					
Костра	96,0	0,316	0,80	55	Концентрация HCl 54,75 г/л, температура 90 °С, время 60 мин
Солома	96,0	0,239	0,77	95	Концентрация HCl 54,75 г/л, температура 90 °С, время 60 мин
Хлопок, Avicel стандарт FAO UN MCC 460 i	—	0,280...0,360	0,63...0,82	265	Концентрация HCl 91,25 г/л, температура 100 °С, время 30 мин

Эксперименты показали, что независимо от степени помола целлюлозы и концентрации соляной кислоты наименьшие значения степени полимеризации определены при температуре гидролиза 100 °С, в течение 120 мин (рис. 3, в, рис. 4, в, рис. 5, в). Выход готового продукта — $88,0 \pm 2$ %. Условия процесса, при которых были достигнуты наибольшие значения степени полимеризации, соответственно: 80 °С/60 мин; выход продукта 96,0 %. Наблюдаемое снижение степени полимеризации подтверждает предположение исследователей [47–49], что кислота проникает внутрь волокна интенсивнее с повышением температуры и при большей продолжительности процесса. Отсюда следует, что межмолекулярные водородные связи и внутримолекулярные гликозидные связи целлюлозы в таких условиях легче разрушаются, что приводит к ее набуханию одновременно с химической деградацией. Набухание целлюлозы увеличивает площадь контакта между кислотой и целлюлозой и, следовательно, повышает эффективность гидролиза.

При подборе оптимальных условий гидролиза целлюлозы, полученной из костры технической конопли и пшеничной соломы, задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих получение микрокристаллической целлюлозы с наименьшими затратами при условии разумного компромисса по выходным параметрам: выход продукта ≥ 93 %; степень полимеризации ≤ 350 ; белизна ≥ 85 %. Задача оптимизации: в пределах изученной области факторного пространства $54,75 \leq X_1 \leq 91,25$; $80 \leq X_2 \leq 100$;

$60 \leq X_3 \leq 120$; $15 \leq X_4 \leq 85$ вычислить, какой из факторов оказывает наибольшее влияние на количественное значение параметра Y_1 .

Линейное уравнение регрессии (на примере МКЦ из костры технической конопли) для определения влияния входных факторов (X_1 , г/л; X_2 , °С; X_3 , мин; X_4 , °ШР) на степень полимеризации принимает вид

$$Y_1 = 1321,29 - 6,336X_1 - 7,941X_2 - 5,643X_3 - 8,305X_4 - 0,011X_1^2 + 0,04X_1X_2 + 0,015X_1X_3 + 0,033X_1X_4 + 0,012X_2^2 + 0,011X_2X_3 + 0,016X_2X_4 + 0,008X_3^2 + 0,022X_3X_4 + 0,016X_4^2.$$

Представим поверхности откликов показателя степени полимеризации как функции от температуры и продолжительности гидролиза при разной степени помола (см. рис. 3–5).

Уравнение регрессии с достаточной степенью точности аппроксимирует искомые зависимости. Величина коэффициента детерминации для уравнений в среднем составляет $0,97 \pm 3$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность коэффициентов полученного уравнения. Из уравнения следует, что при гидролизе целлюлозы наибольшее влияние на величину степени полимеризации оказывает степень помола волокнистой массы, наименьшее — время химической обработки.

Выполнен сравнительный анализ условий проведения химической обработки однолетних растений и характеристик полученных образцов МКЦ из костры технической конопли и пшеничной соломы и Avicel стандарта FAO UN MCC 460 i (табл. 5).

Установлено (см. табл. 5), что выходные показатели полученных образцов соответствуют показателям для МКЦ Avicel стандарт FAO UN MCC 460 i. Гидролиз целлюлозы, прошедшей предварительный размол в водной среде, значительно уменьшил «жесткость» процесса и позволил получить МКЦ с более низкими значениями степени полимеризации. С ростом степени помола степень полимеризации снижается у образцов микрокристаллической целлюлозы из костры технической конопли на 78 %, пшеничной соломы — на 56 %.

Параметры гидролиза, такие как температура, время и концентрация кислоты, оказывают существенное влияние на степень кристалличности целлюлозы, что определяет упорядоченность ее полимерных цепей [8, 50]. Более того, на этапе гидролиза можно заранее предсказать значение этого параметра.

В данном исследовании показано, что в зависимости от условий гидролиза (вида сырья и степени помола) значение показателя степени кристалличности увеличилось на 9 ± 1 %.

Различное протекание кислотного гидролиза целлюлозы объясняется следующими причинами:

— анатомическими особенностями волокон — меньшей пористостью и высокой способностью поглощать кислоту;

— процессом размола, в результате которого разрушение межмолекулярных связей внутри клеточной стенки и увеличение внутренней фибрилляции волокон происходят интенсивнее у волокон костры технической конопли, что в дальнейшем способствует лучшему проникновению кислоты внутрь волокна и удалению его аморфной части.

В дальнейших исследованиях предстоит вывести уравнение регрессии для определения влияния входных факторов (X_1 , г/л; X_2 , °C; X_3 , мин; X_4 , °ШР) на степень кристалличности.

Выводы

1. Растительные полимеры однолетних растений (костры технической конопли и соломы) являются полноценным сырьем для получения МКЦ.

2. Для достижения требуемых характеристик МКЦ, важно учитывать вид лигноцеллюлозного материала.

3. Размол волокнистой массы в водной среде перед процессом гидролиза повышает ее реакционную способность на 40 %.

4. В результате механохимической деструкции наименьшее значение степени полимеризации и среднего размера частиц достигнуто у МКЦ из костры технической конопли.

5. Использование целлюлозы, предварительно обработанной на ножевой размалывающей установке, позволяет при химической обработке снизить концентрацию кислоты в 1,6 раза.

Благодарности

Автор выражает благодарность Савенкову Сергею Сергеевичу и сельскохозяйственному кооперативу «Нетрисо» за предоставленное сырье (техническую коноплю).

Список литературы

- [1] Юртаева Л.В., Алашкевич Ю.Д., Каплев Е.В., Патраков В.А. Безножевой размол растительных полимеров при получении мелкодисперсной целлюлозы // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов, 2023. С. 380–384.
- [2] Пугачева И.Н., Енютина М.В., Никулин С.С., Седых В.А. Применение микрокристаллической целлюлозы в производстве каучуковых композитов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2012. № 2. С. 128–129.
- [3] Hoenich N.A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future // BioResources, 2006, v. 1, pp. 270–280. DOI: 10.15376/BIORES.1.2.270-280
- [4] Умаров С.З., Наркевич И.А., Костенко Н.Л., Пучнина Т.Н. Медицинское и фармацевтическое товароведение. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2003. 368 с.
- [5] Kunze J., Fink H.P. Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea // Wiley-VCH Verlag Chemie, 2005, v. 223, no. 1, pp. 175–188.
- [6] Karakuş K., Atar I., Bozkurt F. Wood Ash and Microcrystalline Cellulose (MCC) Filled Unsaturated Polyester Composites // Kastamonu University J. of Forestry Faculty, 2017. DOI: 10.17475/kastorman.297702
- [7] Оев А.М., Оев С.А., Махкамов К.М., Марупов Р.М. Физико-химические основы применения микрокристаллической целлюлозы в щебнемасличных асфальтах // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2006. № 9. С. 115–120.
- [8] Коваленко В.И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // Успехи химии, 2010. Т. 79. № 3. С. 261–272. DOI: 10.1070/RC2010v079n03ABEH004065
- [9] Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis // Biomacromolecules, 2013, pp. 1223–1230. DOI: 10.1021/bm400219u
- [10] Yurtaeva L.V., Alashkevich Yu.D., Marchenko R.A., Vasilyeva D.Yu., Tarazeev D.S. Obtaining fine-dispersed cellulose from annual plants // Uzbekistan Citation, 2023, v. 1231. DOI: 10.1088/1755-1315/1231/1/012030
- [11] Патент № 2147057 Российская Федерация, МПК D21C 9/00, C08B 1/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Карманов А.П., Кочева Л.С., Киселева А.А., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», № 99117051; заявл. 04.08.1999; опубл. 27.03.2000. 10 с.

- [12] Патент № 2155192 Российская Федерация, МПК C08B 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Тихомиров А.В., Буланов Р.А., заявитель и патентообладатель ОАО «Нижегородский завод «Октябрь»». № 99116394; заявл. 04.08.1999; опубл. 27.08.2000. 9 с.
- [13] Патент № 2178033 Российская Федерация, МПК D21C 1/04, C08B 15/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых / Кочева Л.С., Карманов А.П., Данилова Л.И., Попова М.Ф., заявитель и патентообладатель Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН. № 2006126226; заявл. 19.07.2006; опубл. 10.12.2007. 12 с.
- [14] Патент № 2395636 Российская Федерация, МПК D21B 1/36, D21C 1/04, C08B 1/00, C08B 15/02. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины / Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Ибрагимова Е.Ф., заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО РАН). № 2009126875; заявл. 13.07.2009; опубл. 27.07.2010. 6 с.
- [15] Каплев Е.В., Юртаева Л.В. Способы получения порошковых целлюлозных материалов: Сборник материалов III Всерос. науч.-практ. конф.: Состояние окружающей среды, проблемы экологии и пути их решения, Усть-Илимск, 20–21 декабря 2021 года. Иркутск, 2022. С. 79–85.
- [16] Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M. Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides // *Nature*, 1959, pp. 632–633. DOI: 10.1038/184632a0
- [17] Иванов В.М., Медведев Г.А., Мищенко Е.В., Михальков Д.Е. Практикум по растениеводству. Волгоград: Изд-во Волгоградского ГАУ, 2022. 388 с.
- [18] Минич И.Б., Минич А.С., Чурсина Н.Л. Биологические основы сельского хозяйства. Томск: Изд-во ТГПУ, 2019. 64 с.
- [19] Дорофеев В.Ф. Анатомическое строение стебля некоторых видов пшеницы и его связь с полеганием // *Ботанический журнал*, 1962. № 3. С. 374–380.
- [20] Harrizul R., Regina A. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from rice straw using chemical and enzymatic techniques // *International Research J. of Pharmacy*, 2019, no. 10(7), pp. 27–32. DOI: 10.7897/2230-8407.1007213
- [21] Ахметшин И.Р. Получение микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Казань, 2018. 133 с.
- [22] Момзякова К.С. Совершенствование технологии получения целлюлозы из травянистых растений: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Казань, 2021. 150 с.
- [23] Ивлева А.Р., Канарский А.В., Казаков Я.В., Севастьянова Ю.В. Влияние лигнина и гемицеллюлозы на адсорбционные свойства растительных волокон // *Вестник технологического университета*, 2015. Т. 18. № 17. С. 123–125.
- [24] Иванкин А.Н. Химическая и биodeградация белковых компонентов растительного происхождения // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2023. Т. 27. No 1. С. 85–94. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-1-85-94
- [25] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Хвалько Д.Д. Древесина как химическое сырье. История и современность. V. Древесная целлюлоза как природное полимерное сырье. Часть I // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2023. Т. 27. № 3. С. 128–142. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142
- [26] Торлопов М.А. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Патент № 2528261 РФ, опубл. 10.09.2014. 7 с.
- [27] Никольский С.Н. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Патент № 2684082 РФ, опубл. 03.04.2019. 10 с.
- [28] Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Юртаева Л.В., Каплев Е.В., Марченко Р.А. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Патент № 2797202 РФ, опубл. 31.05.2023. 8 с.
- [29] Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03. Ленинград, 1980. 334 с.
- [30] Кутюва Л.В. Комплексный параметр процесса обработки волокнистых суспензий безножевым способом в установке типа «струя — преграда»: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Красноярск, 1998. 150 с.
- [31] Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствование основных технологических параметров ножевых размалывающих машин: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Красноярск, 2004. 182 с.
- [32] Алашкевич Ю.Д., Юртаева Л.В., Решетова Н.С., Марченко Р.А. Влияние ножевого способа размолла волокнистой массы на процесс получения порошковой целлюлозы // *Химия растительного сырья*, 2020. № 4. С. 493–499.
- [33] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [34] ГОСТ 6840–78 Целлюлоза. Метод определения альфа-целлюлозы. Государственный комитет СССР по стандартам. Москва, 1978. 7 с.
- [35] ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001 Целлюлоза. Определение способности к обезвоживанию. Ч. 1. Метод Шоппер — Риглера. 8 с.
- [36] Примаков С.Ф. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. М.: Лесная пром-сть, 1980. 168 с.
- [37] ISO 5269-1:2005 Целлюлоза. Приготовление лабораторных листов для физических испытаний. Ч. 1. Метод с применением стандартного листоотливного аппарата. 12 с.
- [38] ISO 5270:2012 Целлюлоза. Лабораторные листы. Определение физических свойств. 20 с.
- [39] ISO 1924-2:2008 Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. 20 с.
- [40] ISO 1974:2012 Бумага. Определение сопротивления раздиранию. Метод Эльмендорфа: описание стандарта и тендеры. 15 с.
- [41] ГОСТ 25438–82 Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. М., 1982. 22 с.
- [42] Юртаева Л.В., Решетова Н.С., Алашкевич Ю.Д., Марченко Р.А., Каплев Е.В. Получение аналитической зависимости прочностных свойств бумаги от бумагообразующих показателей волокнистой массы // *Химия растительного сырья*, 2020. № 4. С. 501–509.
- [43] Юртаева Л.В., Алашкевич Ю.Д., Каплев Е.В., Слизилова Е.А. Влияние размолла однолетних растительных полимеров на процесс получения мел-

- кодисперсной целлюлозы // Хвойные бореальной зоны, 2023. Т. 41. № 4. С. 361–368.
- [44] Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer // *Textile Research J.*, 1959, v. 29, pp. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003
- [45] Yurtayeva L.V., Alashkevich Y.D., Kaplyov E.V., Slizikova E.A., Marchenko R.A. Bio-damaged wood processing in microcrystalline cellulose production // *BioResources*, 2023, no. 18(4), pp. 8284–8295.
- [46] Петрова А.А. Влияние характера полости размола ножевой гарнитуры с пространственным расположением ножей на градус помола волокнистой массы // *Chronos*, 2022. Т. 7. № 4(66). С. 57–59.
- [47] Kale R.D., Bansal P.S., Gorade V.G. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose // *J. of Polymers and the Environment*, 2018, no. 26, pp. 355–364. DOI: <http://doi.org/10.1007/S10924-017-0936-2>
- [48] Li T., Chen C., Brozena A.H., Hu L., Zhu J.Y. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material // *Nature*, 2021, v. 590, no. 7844, pp. 47–56. DOI: 10.1038/s41586-020-03167-7
- [49] Queiroz L.P., Kerins B.M., Yadav J., Farag F., Faisal W., Crowley M.E., Lawrence S.E. Investigating microcrystalline cellulose crystallinity using Raman spectroscopy // *Cellulose*, 2021, no. 28, pp. 8971–8985. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04093-1>
- [50] Макарова Е.И., Будаева В.В., Золотухин В.Н., Люханова И.В., Алешина Л.А. К вопросу о роли степени кристалличности целлюлозы при ферментативном гидролизе // *Ползуновский вестник*, 2013. № 3. С. 188–193.

Сведения об авторе

Юртаева Лариса Владимировна — канд. техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 2052727@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024.

Одобрено после рецензирования 29.03.2024.

Принята к публикации 13.02.2025.

MICROCRYSTALLINE CELLULOSE PRODUCTION FROM ANNUAL PLANTS WITH SLUSH PREHYDROLYSIS REFINING

L.V. Yurtaeva

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31, Krasnoyarskii rabochii av., 660037, Krasnoyarsk, Russia

2052727@mail.ru

The widespread use of microcrystalline cellulose in various industries and the production of polymer composites from it is due to the growing demand for it as an alternative to non-renewable and scarce fossil materials. Despite the fact that the production of microcrystalline cellulose still has some disadvantages, it has recently attracted increasing interest due to its renewability, non-toxicity, economic value, biodegradability, high mechanical properties, large surface area and biocompatibility. The article shows the possibility of obtaining microcrystalline cellulose from alternative sources of raw materials to expensive business wood — annual plants. Sulfate cooking of annual plant samples (industrial hemp and wheat straw) was performed in a laboratory autoclave under constant conditions: hydromodule 4,5; degree of sulfidity of the cooking solution 18 %; temperature 160 °C. To destroy the outer surface of the fiber shell, increase their active surface and reduce the cost of chemical treatment, the fibrous mass was ground in a semi-industrial disc mill (refining degree 15...85 °C). The water retention capacity of cellulose fibers from industrial hemp bonfires increased by 2,2 times, wheat straw by 2 times, the breaking length respectively by 64 and 52 %, and the penetration by 40 and 34 %. The cellulose samples were hydrolyzed with hydrochloric acid concentration of 73 g/l at 15 °C for 30 minutes and 54,75 g/l at 80 °C for 60 minutes. The degree of polymerization was determined by a viscometric method. The best results were achieved with a refining degree of 85 °C at the campfire of technical hemp — the degree of polymerization is 55, the bulk density is 0,316 g/ml, wheat straw is 95 and 0,239 g/ml, respectively. Thus, the possibility of obtaining microcrystalline cellulose from agricultural waste (bonfires of industrial hemp and wheat straw) with preliminary prehydrolysis refining in a semi-industrial disc mill is shown.

Keywords: refining, microcrystalline cellulose, hydrolysis, fibrillation, annual plants

Suggested citation: Yurtaeva L.V. *Poluchenie mikrokristallicheskoy tsellyulozy iz odnoletnikh rasteniy s predgidroliznym razmolom voloknistoy massy* [Microcrystalline cellulose production from annual plants with slush prehydrolysis refining]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2025, vol. 29, no. 2, pp. 120–134. DOI: 10.18698/2542-1468-2025-2-120-134

References

- [1] Yurtaeva L.V., Alashkevich Yu.D., Kaplyov E.V., Patrakov V.A. *Beznoshevoy razmol rasti-tel'nykh polimerov pri poluchenii melkodispersnoy tsellyulozy* [Knife-free grinding of plant polymers in the production of fine cellulose]. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov* [Problems of mechanics of pulp and paper materials], 2023, pp. 380–384.
- [2] Pugacheva I.N., Enyutina M.V., Nikulin S.S., Sedykh V.A. *Primenenie mikrokristalli-cheskoy tsellyulozy v proizvodstve kauchukovykh kompozitov* [The use of microcrystalline cellulose in the production of rubber composites]. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International J. of Applied and Fundamental Research], 2012, no. 2, pp. 128–129.
- [3] Hoenich N.A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future. *BioResources*, 2006, v. 1, pp. 270–280. DOI: 10.15376/BIORES.1.2.270-280
- [4] Umarov S.Z., Narkevich I.A., Kostenko N.L., Puchinina T.N. *Meditsinskoe i farmatsevti-cheskoe tovarovedenie* [Medical and pharmaceutical commodity science]. Moscow: GEOTAR-MED, 2003, 368 p.
- [5] Kunze J., Fink H.P. Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea. *Wiley-VCH Verlag Chemie*, 2005, v. 223, no. 1, pp. 175–188.
- [6] Karakuş K., Atar I., Bozkurt F. Wood Ash and Microcrystalline Cellulose (MCC) Filled Unsaturated Polyester Composites. *Kastamonu University J. of Forestry Faculty*, 2017. DOI: 10.17475/kastorman.297702
- [7] Oev A.M., Oev S.A., Makhkamov K.M., Marupov R.M. *Fiziko-khimicheskie osnovy prime-neniya mikrokristalli-cheskoy tsellyulozy v shchebnemastichnykh asfal'takh* [Physico-chemical bases of application of microcrystalline cellulose in crushed stone mastic asphalt]. *DAN RT*, 2006, no. 9, pp. 115–120.
- [8] Kovalenko V.I. *Kristallicheskaya tsellyuloza: struktura i vodorodnye svyazi* [Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds]. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 2010, v. 79, no. 3, pp. 261–272. DOI: 10.1070/RC2010v079n03ABEH004065
- [9] Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 2013, pp. 1223–1230. DOI: 10.1021/bm400219u
- [10] Yurtaeva L.V., Alashkevich Yu.D., Marchenko R.A., Vasilyeva D.Yu., Tarazeev D.S. Obtaining fine-dispersed cellulose from annual plants. *Uzbekistan Citation*, 2023, v. 1231. DOI: 10.1088/1755-1315/1231/1/012030

- [11] Karmanov A.P., Kocheva L.S., Kiseleva A.A. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy* [A method for producing microcrystalline cellulose]. Pat. 2147057 RF, publ. 27.03.2000.
- [12] Tikhomirov A.V., Bulanov R.A. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy* [A method for producing microcrystalline cellulose]. Pat. 2155192 RF, publ. 27.08.2000.
- [13] Kocheva L.S., Karmanov A.P., Danilova L.I., Popova M.F. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy iz solomy zlakovykh* [A method for producing microcrystalline cellulose from cereal straw]. Pat. 2178033 RF, publ. 10.12.2007.
- [14] Kuznetsov B. N., Danilov V. G., Yatsenkova O. V., Ibragimova E. F. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy iz avtogidrolizovannoy drevesiny* [A method for producing microcrystalline cellulose from autohydrolyzed wood]. Pat. 2395636 RF, publ. 27.07.2010.
- [15] Kaplev E.V., Yurtaeva L.V. *Sposoby polucheniya poroshkovykh tsellyuloznykh materialov* [Methods for the production of powdered cellulose materials]. Sostoyanie okruzhayushchey sredy, problemy ekologii i puti ikh resheniya [The state of the environment, environmental problems and ways to solve them], 2022, pp. 79–85.
- [16] Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M. Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature*, 1959, pp. 632–633. DOI: 10.1038/184632a0
- [17] Ivanov V.M., Medvedev G.A., Mishchenko E.V., Mikhalkov D.E. *Praktikum po rastenievodstvu* [Practical training on crop production]. Volgograd: Volgograd State University, 2022, 388 p.
- [18] Minich I.B., Minich A.S., Chursina N.L. *Biologicheskie osnovy sel'skogo khozyaystva* [Biological foundations of agriculture]. Tomsk: TGPU, 2019, 64 p.
- [19] Dorofeev V.F. *Anatomicheskoe stroenie steblya nekotorykh vidov pshenitsy i ego svyaz' s poleganiem* [Anatomical structure of the stem of some wheat species and its relation to lodging]. *Botanicheskiy zhurnal* [Botanical Journal], 1962, no. 3, pp. 374–380.
- [20] Harrizul R., Regina A. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from rice straw using chemical and enzymatic techniques. *International Research J. of Pharmacy*, 2019, no. 10(7), pp. 27–32. DOI: 10.7897/2230-8407.1007213
- [21] Akhmetshin I.R. *Poluchenie mikrokristallicheskoy tsellyulozy iz lignotsellyuloznogo materiala, aktivirovannogo parovzryvnoy obrabotkoy* [Production of microcrystalline cellulose from lignocellulose material activated by steam blasting]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). 05.21.03. Kazan, 2018, 133 p.
- [22] Momzyakova K.S. *Sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya tsellyulozy iz travyanistykh rasteniy* [Improving the technology of obtaining cellulose from herbaceous plants]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). 05.17.06. Kazan, 2021, 150 p.
- [23] Ivleva A.R., Kanarskiy A.V., Kazakov Ya.V., Sevast'yanova Yu.V. *Vliyanie lignina i gemitsellyulozy na adsorbtsionnye svoystva rastitel'nykh volokon* [The effect of lignin and hemicellulose on the adsorption properties of plant fibers]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, v. 18, no. 17, pp. 123–125.
- [24] Ivankin A.N. *Khimicheskaya i biodegradatsiya belkovykh komponentov rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Chemical and biological degradation of phytochemical protein components]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 1, pp. 85–94. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-1-85-94
- [25] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Yu.V., Khval'ko D.D. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. V. Drevesnaya tsellyuloza kak prirodnoe polimernoe syr'e. Chast' I* [Wood as chemical raw material. History and modernity. V. Wood pulp as natural polymer raw material. Part I]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 3, pp. 128–142. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142
- [26] Torlopov M.A. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy* [A method for producing microcrystalline cellulose]. Pat. 2528261 RF, publ. 10.09.2014.
- [27] Nikol'skiy S.N. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy* [A method for producing microcrystalline cellulose]. Pat. 2684082 RF, publ. 03.04.2019.
- [28] Alashkevich Yu.D., Kovalev V.I., Yurtaeva L.V., Kaplev E.V., Marchenko R.A. *Sposob polucheniya mikrokristallicheskoy tsellyulozy* [A method for producing microcrystalline cellulose]. Pat. 2797202 RF, publ. 31.05.2023.
- [29] Alashkevich Yu.D. *Osnovy teorii gidrodinamicheskoy obrabotki voloknistykh materialov v razmol'nykh mashinakh* [Fundamentals of the theory of hydrodynamic processing of fibrous materials in grinding machines]. Dis. Dr. Sci. (Tech.). 05.21.03. Leningrad, 1980, 334 p.
- [30] Kutovaya L.V. *Kompleksnyy parametr protsessa obrabotki voloknistykh suspenziy beznozhevym sposobom v ustanovke tipa «struya — pregrada»* [A complex parameter of the process of processing fibrous suspensions with a knife-free method in a jet — barrier type installation]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). 05.21.03. Krasnoyarsk, 1998, 150 p.
- [31] Nabieva A.A. *Otsenka vliyaniya i sovershenstvovanie osnovnykh tekhnologicheskikh para-metrov nozhevykh razmalyvayushchikh mashin* [Assessment of the impact and improvement of the main technological parameters of knife grinding machines]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). 05.21.03. Krasnoyarsk, 2004, 182 p.
- [32] Alashkevich Yu.D., Yurtaeva L.V., Reshetova N.S., Marchenko R.A. *Vliyanie nozhevogo spo-soba razmola voloknistoy massy na protsess polucheniya poroshkovoy tsellyulozy* [The effect of the knife method of grinding fibrous mass on the process of obtaining powdered cellulose]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2020, no 4, pp. 493–499.
- [33] Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii dre-vesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on wood and pulp chemistry]. Moscow: Ecology, 1991, 320 p.
- [34] GOST 6840–78 *Tsellyuloza. Metod opredeleniya al'fa-tsellyulozy* [Cellulose. Method of determination of alpha cellulose]. Moscow: Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam [USSR State Committee on Standards], 1978, 7 p.
- [35] ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001 *Tsellyuloza. Opredelenie sposobnosti k obezvozhivaniyu. Chast' 1. Metod Shopper — Riglera* [Cellulose. Determination of the ability to dehydrate. Part 1. Shopper-Rigler Method], 8 p.

- [36] Primakov S.F. *Laboratornyy praktikum po tsellyulozno-bumazhnomu proizvodstvu* [Laboratory workshop on pulp and paper production]. Moscow: Forest industry, 1980, 168 p.
- [37] ISO 5269-1:2005 *Tsellyuloza. Prigotovlenie laboratornykh listov dlya fizicheskikh ispytaniy. Chast' 1. Metod s primeneniem standartnogo listootlivnogo apparata* [Cellulose. Preparation of laboratory sheets for physical tests. Part 1. The method using a standard leaf-watering device], 12 p.
- [38] ISO 5270:2012 *Tsellyuloza. Laboratornye listy. Opredelenie fizicheskikh svoystv* [Cellulose. Laboratory sheets. Determination of physical properties], 20 p.
- [39] ISO 1924-2:2008 *Bumaga i karton. Opredelenie prochnosti pri rastyazhenii* [Paper and cardboard. Determination of tensile strength], 20 p.
- [40] ISO 1974:2012 *Bumaga. Opredelenie soprotivleniya razdiraniyu. Metod El'mendorfa: opisanie standarta i tendery* [Paper. Determination of tear resistance. Elmendorf method: description of the standard and tenders], 15 p.
- [41] GOST 25438–82 *Tsellyuloza dlya khimicheskoy pererabotki. Metody opredeleniya kharakteristicheskoy vyazkosti* [Cellulose for chemical processing. Methods for determining the characteristic viscosity], Moscow, 1982, 22 p.
- [42] Yurtaeva L.V., Reshetova N.S., Alashkevich Yu.D., Marchenko R.A., Kaplev E.V. *Poluchenie analiticheskoy zavisimosti prochnostnykh svoystv bumagi ot bumagoobrazuyushchikh pokazateley voloknistoy massy* [Obtaining analytical dependence of paper strength properties on paper-forming parameters of fibrous mass]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2020, no. 4, pp. 501–509.
- [43] Yurtaeva L.V., Alashkevich Yu.D., Kaplev E.V., Slizikova E.A. *Vliyanie razmola odnoletnikh rastitel'nykh polimerov na protsess polucheniya melkodispersnoy tsellyulozy* [The effect of grinding annual plant polymers on the process of obtaining fine cellulose]. *Khvoynye boreal'noy zony* [Coniferous trees of the boreal zone], 2023, v. 41, no. 4, pp. 361–368.
- [44] Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer // *Textile Research J.*, 1959, v. 29, pp. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003
- [45] Yurtayeva L.V., Alashkevich Y.D., Kaplyov E.V., Slizikova E.A., Marchenko R.A. Bio-damaged wood processing in microcrystalline cellulose production. *BioResources*, 2023, no. 18(4), pp. 8284–8295.
- [46] Petrova A.A. *Vliyanie kharaktera polosti razmola nozhevoy garnitury s prostranstvennym raspolozheniem nozhey na gradus pomola voloknistoy massy* [The influence of the nature of the grinding cavity of a knife set with a spatial arrangement of knives on the degree of grinding of a fibrous mass]. *Chronos*, 2022, v. 7, no. 4(66), pp. 57–59.
- [47] Kale R.D., Bansal P.S., Gorade V.G. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose. *J. of Polymers and the Environment*, 2018, no. 26, pp. 355–364. DOI: <http://doi.org/10.1007/S10924-017-0936-2>
- [48] Li T., Chen C., Brozena A.H., Hu L., Zhu J.Y. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature*, 2021, v. 590, no. 7844, pp. 47–56. DOI: 10.1038/s41586-020-03167-7
- [49] Queiroz L.P., Kerins B.M., Yadav J., Farag F., Faisal W., Crowley M.E., Lawrence S.E. Investigating microcrystalline cellulose crystallinity using Raman spectroscopy. *Cellulose*, 2021, no. 28, pp. 8971–8985. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04093-1>
- [50] Makarova E.I., Budaeva V.V., Zolotukhin V.N., Lyukhanova I.V., Aleshina L.A. *K voprosu o roli stepeni kristallichnosti tsellyulozy pri fermentativnom gidrolize* [On the role of the degree of crystallinity of cellulose in enzymatic hydrolysis]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky vestnik], 2013, no. 3, pp. 188–193.

Acknowledgments

The author would like to thank Sergey Sergeyevich Savenkov and the agricultural co-operative society «Hempico» for providing the raw material (technical hemp).

Author's information

Yurtaeva Larisa Vladimirovna — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 2052727@mail.ru

Received 12.01.2024.

Approved after review 29.03.2024.

Accepted for publication 13.02.2024.