

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПРЕГИДРОЛИЗНЫМ РАЗМОЛОМ НА ПРИМЕРЕ ОБРАЗЦОВ
БИОПОВРЕЖДЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД**

**Е. В. Каплёв, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, В. Д. Ворончихин,
С. А. Пожаркова, Е. Р. Колосова, В. А. Патраков**

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31
E-mail: 2052727@mail.ru

Показана возможность получения микрокристаллической целлюлозы с использованием предгидролизного размола на примере образцов сухостойной древесины хвойных пород. Целлюлозу из биоповрежденной древесины выделяли варочным раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na₂S). Варка проводилась в лабораторном автоклаве при максимальной температуре 170 °С в течение 3 часов, жидкостный модуль – 4,8, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. Для повышения содержания в целлюлозе альфа-целлюлозы, проводили двухступенчатую отбелку и облагораживание. Размол волокнистой массы проходил на экспериментальной безножевой установке типа «струя–преграда» (условия размола: концентрация волокнистой массы – 1 %, степень помола варьировалась от 15...85 °ШП). Определен химический состав волокнистой массы после размола. Химическая обработка образцов целлюлозы с разной степенью помола проводилась при параметрах: температура гидролиза от 80 до 100 °С, концентрация соляной кислоты от 54,75 до 91,25 г/л, время гидролитической деструкции от 60 до 120 мин. Проанализирован характер изменения степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы в зависимости от степени помола. Установлено, что с ростом степени помола волокнистой массы с 15 до 85 °ШП индекс кристалличности МКЦ изменяется от 0,64 до 0,78; степень полимеризации от 350 до 95. Получено линейное уравнение регрессии для определения влияния технологических параметров на величину степени полимеризации. Выяснено, что на степень полимеризации микрокристаллической целлюлозы решающее действие оказывает степень помола по Шоттер–Риглеру. Разработанная технология получения микрокристаллической целлюлозы, позволяет решить проблему утилизации биоповрежденной древесины и сократить расходы на получение МКЦ в 1,5 раза.

Ключевые слова: биоповрежденная древесина, микрокристаллическая целлюлоза, гидролиз, размол, степень полимеризации.

Conifers of the boreal area. 2024, Vol. XLII, No. 5, P. 66–73

**TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE
WITH PREHYDROLYSIS GRINDING ON THE EXAMPLE OF SAMPLES
OF BIO-DAMAGED CONIFEROUS WOOD**

**E. V. Kaplyov, L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, V. D. Voronchikhin,
S. A. Pozharkova, E. R. Kolosova, V. A. Patrakov**

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarskii rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
E-mail: 2052727@mail.ru

The possibility of obtaining microcrystalline cellulose using prehydrolysis grinding is shown on the example of samples of dry-resistant coniferous wood. Cellulose from the bio-damaged wood was isolated with a cooking solution, the main components of which were sodium hydroxide and sulfide (NaOH and Na₂S). Cooking was carried out in a laboratory autoclave at a maximum temperature of 170 °C for 3 hours, the liquid module was 4.8, the degree of sulfidity of the cooking solution was 18%. To increase the content of alpha-cellulose in cellulose, two-stage bleaching and refining were carried out. The grinding of the fibrous mass took place on an experimental knife-less installation of the "jet-barrier" type (grinding conditions: the concentration of the fibrous mass was 1 %, the degree of grinding varied from 15 to 85). The chemical composition of the fibrous mass after grinding has been determined. Chemical treatment of cellulose samples with different degrees of grinding was carried out at the following parameters: hydrolysis temperature from 80 to 100 °C, hydrochloric acid concentration from 54.75 to 91.25 g/l, hydrolytic degradation time from 60 to 120 min. The nature of the change in the degree of polymerization of microcrystalline cellulose depending on the de-

gree of grinding is analyzed. It was found that with an increase in the degree of grinding of the fibrous mass from 15 to 85 °C, the crystallinity index of MCC varies from 0.64 to 0.78; the degree of polymerization from 350 to 95. A linear regression equation has been obtained to determine the effect of technological parameters on the degree of polymerization. It was found out that the degree of polymerization of microcrystalline cellulose is decisively influenced by the degree of Shopper–Riegler grinding. The developed technology for producing microcrystalline cellulose makes it possible to solve the problem of recycling of bio-damaged wood and reduce the cost of obtaining MCC by 1.5 times.

Keywords: bio-damaged wood, microcrystalline cellulose, hydrolysis, grinding, degree of polymerization.

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – это природный полимер, который находит широкое применение во многих отраслях производства. Её преимущества перед синтетическими материалами заключаются в доступности исходного сырья, уникальных свойствах, относительной дешевизне и возможности возобновления. Несмотря на то, что она обладает высокой прочностью, устойчивостью к воздействию химических веществ и способностью к образованию связей между волокнами, тем не менее, в чистом виде целлюлоза имеет ограниченную область применения. Поэтому для расширения сферы ее применения с целью получения новых функциональных изделий, исследования в направленном изменении свойств этого полимера являются актуальными [1–3]. К основным способам модификации целлюлозы, которые позволяют изменять её свойства, относятся:

- этерификация – это процесс замещения гидроксильных групп в целлюлозе на другие функциональные группы. В результате этерификации получают сложные и простые эфиры целлюлозы, обладающие новыми свойствами. Например, ацетат целлюлозы используется для производства фото- и киноплёнки, а нитрат целлюлозы применяется в производстве пороха;

- окисление – это процесс разрушения целлюлозы под действием окислителей. В результате окисления получают продукты с меньшей молекулярной массой (глюкоза или целлобиоза), которые в качестве сырья используются, в пищевой промышленности;

- сшивание – это процесс образования поперечных связей между молекулами целлюлозы. В результате сшивания получают материалы с повышенной прочностью и устойчивостью к воздействию химических веществ. Данный вид материалов в основном используется в производстве бумаги, текстиля и строительных материалах;

- деструкция – это процесс разрушения целлюлозы под действием тепла, света или химических веществ. В процессе деструкции образуются материалы с пониженной молекулярной массой и низкой степенью полимеризации, такие как микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), микрофибриллярная целлюлоза (МФЦ), нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) и нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ). Крупнейшими потребителями являются пищевая, химическая, косметическая и фармацевтическая промышленности. В связи с растущими запросами со стороны потребляющих отраслей ожидается, что наибольшим спросом из перечисленных выше материалов, в ближайшее время, будет пользоваться микрокристаллическая целлюлоза. Планируется, что к 2028 году рост рынка

микрокристаллической целлюлозы составит 6,25 %. Основным фактором, который стимулирует рост рынка МКЦ является подъем фармацевтической промышленности.

Несмотря на увеличивающийся спрос использования МКЦ, в настоящее время не существует экологически безопасной, энерго- и ресурсосберегающей технологии. В промышленных масштабах, для достижения химической однородности, чистоты и высокой реакционной способности готового продукта, МКЦ получают по традиционной технологии (концентрированными растворами минеральных кислот H_2SO_4 , HNO_3). Степень полимеризации находится в диапазоне 100...400, степень кристалличности 63...80 %.

Несмотря на то, что кислотный гидролиз целлюлозных материалов применяется уже долгое время, однако до сих пор отсутствуют надежные данные о кинетике изменения степени полимеризации целлюлозы при обработке ее растворами минеральных кислот. В результате не предоставляется возможность спрогнозировать и оценить эффективность существующих методов модификации целлюлозы, что усложняет создание теоретических основ для разработки технологий получения чистой, однородной по физической и химической структуре микрокристаллической целлюлозы из различного вида (древесного и недревесного) целлюлозосодержащего сырья.

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 размола перед химической обработкой [4].

Цель работы – исследование влияния предгидролизного размола волокнистой массы в присутствии воды на изменение величины степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы.

В задачи исследования входило:

- получение небеленой целлюлозы из биоповрежденной древесины хвойных пород;
- химическая обработка полученной целлюлозы (облагораживание и отбелка);
- гидромеханический размол волокнистой массы с использованием безножевой размольной установки типа «струя–преграда»;
- проведение гетерогенного гидролиза размолотой целлюлозы;
- сравнительный анализ степени полимеризации целлюлозы из биоповрежденной древесины хвойных пород при разной степени помола по шкале Шоппер–Риглера.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объект исследования – процесс получения микрокристаллической целлюлозы из биоповрежденной древесины хвойных пород.

Предмет исследования – гетерогенный гидролиз волокнистой массы из биоповрежденной древесины.

В качестве сырья использовалась целлюлоза, полученная из древесины хвойной породы – пихты сибирской (*Abies sibirica*), поврежденной в 2017, 2019 и 2021 годах уссурийским полиграфом. Отбор сырья проводился в апреле 2022 года на территории Енисейского района Красноярского края. Степень повреждения древесины в зависимости от срока повреждения составляла 5...25 %.

Для контроля процесса варки, размола волокнистой массы и качества образцов МКЦ, полученной из биоповрежденной древесины использовали следующие лабораторные методы:

- содержание лигнина определялось по [5];
- массовая доля альфа-целлюлозы определялась по ГОСТ 595–79 [6];
- измерение степени помола по °ШР проводилось в соответствии с ISO 5267–1 [7];
- определение степени полимеризации проводилось в соответствии с ГОСТ 9105–74 [8; 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время целлюлозу промышленным способом в основном получают сульфатным способом. Основное преимущество данного способа заключается в простой технологии регенерации отработанных химикатов, обеспечивающей высокую экономичность получения полуфабриката и минимальное загрязнение сточных вод. При этом методе примерно 85% химикатов, используемых на варку, регенерируется и возвращается в систему для получения варочного раствора [10]. Целлюлозу из биоповрежденной древесины выделяли варочным раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na₂S). Процесс варки проходил в лабораторном автоклаве при максимальной температуре 170 °С в течение трех часов. Жидкостный модуль составлял 4,8, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. После варки целлюлозу промывали и отсортировывали в лабораторной сече. Химический состав волокнистой массы представлен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав волокнистой массы

Срок повреждения, лет	Выход, %	Содержание лигнина, %	Альфа-целлюлоза, %
1	50,4	5,4	88,8
3	47,1	4,9	87,2
5	43,0	4,27	85,3

Из данных, приведенных в табл. 1 видно, что с увеличением срока повреждения древесины, все показатели целлюлозы снижаются. При этом выход целлюлозы на 15 %, содержание лигнина – 21 %, альфа целлюлозы – 4 %. Для дальнейшего исследования

в работе использовались образцы древесины со сроком повреждения 5 лет.

Альфа-целлюлоза характеризует химическую чистоту целлюлозы и служит основой для получения продукта высокого качества. Для получения высококачественной МКЦ необходимо, чтобы количественное содержание данного показателя в целлюлозе перед химической обработкой составляло не менее 95 %. С целью увеличения содержания альфа-целлюлозы, после варки, проводили холодное облагораживание целлюлозы путем ее обработки 9%-м раствором гидроксида натрия при температуре 15 °С. Концентрация волокнистой массы во время процесса облагораживания составляла 10 %. Отбелку целлюлозы вели с использованием гипохлорита натрия (NaOCl).

Ранее авторами [11–14] было исследовано влияние предгидролизного размола волокнистой массы и доказано, что предгидролизный размол способствует снижению технологических расходов на проведение химической обработки целлюлозы и энергоемкости процесса получения микрокристаллической целлюлозы за счет разрушения внешней поверхности оболочек волокон и увеличения их активной поверхности.

Размол волокнистой массы (15...85 °ШР) концентрацией 1 % проводили на экспериментальной безножевой установке типа «струя-преграда» с параметрами, выбранными на основе исследований, ранее проведенных на кафедре машин и аппаратов промышленных технологий: рабочее давление 13 МПа, расстояние от насадки до преграды 0,2 м, угол конусности насадки 45° [15; 16]. Степень помола волокнистой массы определяли по прибору СР-2 по шкале Шоппер–Риглера при температуре воды 20 °С [7]. В табл. 1 приведены данные химического состава волокнистого полуфабриката в зависимости от степени помола волокнистой массы.

Таблица 1
Химический состав волокнистой массы
после размола в установке «струя-преграда»

Степень помола волокнистой массы, °ШР	Содержание лигнина, %	Альфа-целлюлоза, %	Зольность, %
15	0,45	95,1	0,025
33	0,40	95,4	0,023
50	0,33	95,9	0,019
85	0,30	96,1	0,017

Далее целлюлозу подвергали химической обработке. Знания кинетических принципов кислотного гидролиза и механизма гидролитической трансформации целлюлозы важны для контроля качества целлюлозы после химической модификации через кислотный гидролиз различных видов целлюлозосодержащих материалов. Процесс кислотного гидролиза целлюлозы представляет собой сложную реакцию, которая зависит от ряда факторов: концентрации кислоты [17]; типа среды (водная, неводная или смешанная) [18]; температуры [19]; химической и физической структуры полимера [20]. Эти знания позволяют прогнозировать такие характеристики конечного продукта, как вязкость, степень полимеризации,

содержание золы и белизна, и эффективно управлять процессом химической модификации целлюлозы.

Гидролиз образцов целлюлозы после размола проводился в зависимости от степени помола волокнистой массы при следующих условиях: температура 80...100 °С, в присутствии соляной кислоты (НСl) концентраций 54,75...91,25 г/л, на установке для гидролиза продолжительностью 60...120 мин. Для определения характеристической вязкости и степени полимеризации целлюлозы после гидролиза применяли комплексное соединение гексанатрий тристарат железа [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований влияния предгидролизного размола волокнистой массы в присутствии воды на изменение величины степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы приведены на рис. 1.

Как видно из графиков, качественные характеристики МКЦ при концентрации соляной кислоты 54,75 г/л и 73 г/л практически не отличаются друг от друга, тогда как количественные значения степени полимеризации с повышением концентрации кислоты и степени помола волокнистой массы по Шоппер-Риглеру снижаются.

Увеличение концентрации кислоты у образцов при 15 °ШР и 30 °ШР на 36,5 г/л позволяет ускорить процесс деструкции целлюлозы на начальном этапе в два раза. Это связано с тем, что во время кислотного гидролиза разрушаются наиболее реакционноспособные связи. Кислота взаимодействует с наименее прочными связями в аморфных областях целлюлозы, которые

чередуются с упорядоченными кристаллическими областями. Это приводит к резкому увеличению удельной поверхности, повышению степени кристалличности и уменьшению средней степени полимеризации. У образцов со степенью помола 85°ШР не зависимо от концентрации обрабатываемой кислоты через 60 минут достигаются значения предельной степени полимеризации и химическая реакция замедляется и постепенно прекращается.

Снижение степени полимеризации с ростом степени помола происходит за счет разрушения внешней поверхности оболочки волокон и увеличения их активной поверхности. В результате облегчается проникновение кислоты в растительную клетку с последующим равномерным нагревом всего гидролизующего материала, что в конечном итоге позволяет снизить концентрацию кислоты и продолжительность химической обработки и приводит к более высокому выходу конечного продукта.

Структурную однородность, чистоту готового продукта исследовали рентгеновским дифрактометром ДРОН-3 (излучение CuK α , сканирование 1 град/мин, шаг сканирования 0,02 град) и на сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi SU3500 (ускоряющее напряжение – 0,3...30 кВ, детектор – вторичных и обратно рассеянных электронов). Установлено, что с ростом степени помола волокнистой массы с 15 до 85 °ШР (при постоянной концентрации кислоты, температуре и продолжительности гидролиза) индекс кристалличности МКЦ изменяется от 0,64 до 0,78, что свидетельствует о высоком влиянии предгидролизного размола на процесс получения МКЦ.

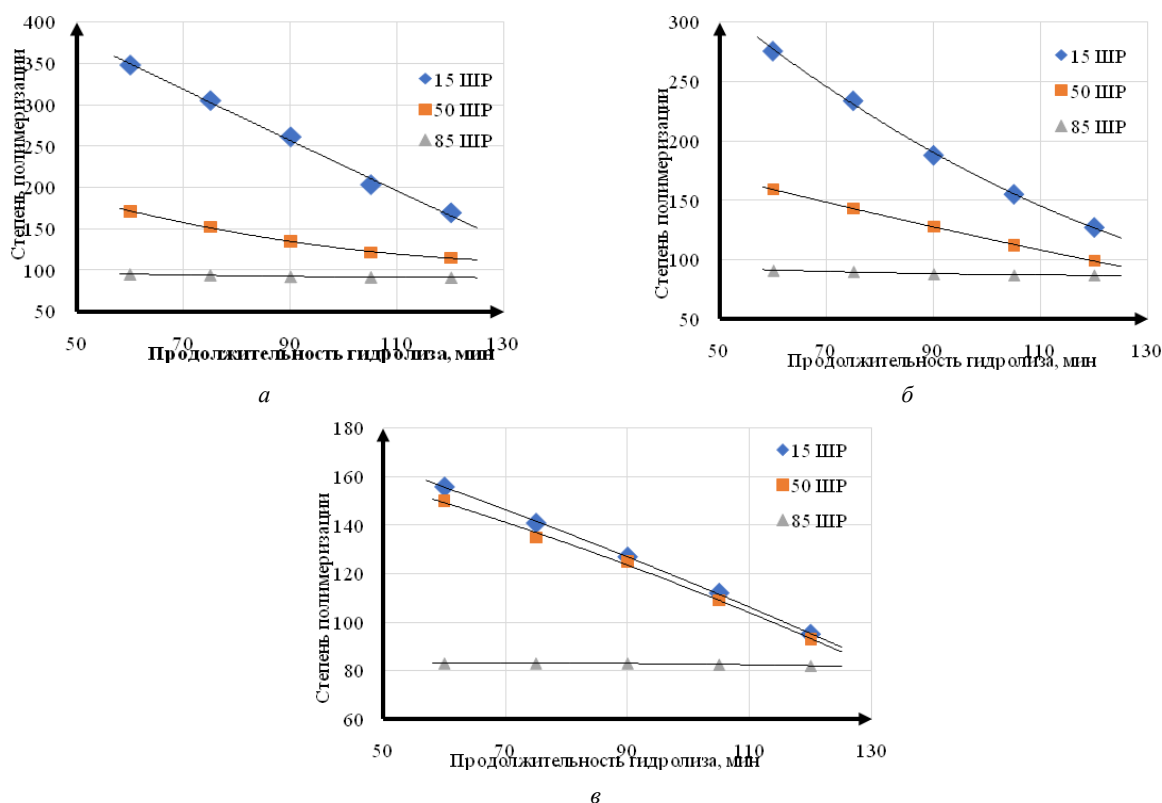


Рис. 1. Зависимость СП от продолжительности гидролиза при различных степенях помола волокнистой массы, полученной из биоповрежденной пихты:

а – концентрация HCl 54,75 г/л; б – концентрация HCl 73 г/л; в – концентрация HCl 91,25 г/л

Для получения уравнений математического описания процесса гидролиза применялся метод полнофакторного планирования эксперимента. Принятые обозначения, факторы и уровни их варьирования приведены в табл. 2, 3. Для математической обработки результатов использовали пакет программ Statistica (планирование экспериментов, регрессионный и дисперсионный анализы).

Для определения приемлемых условий проведения процесса гидролитической деструкции целлюлозы, выделенной из биоповрежденной древесины при жидкостном модуле 1:15 в ходе эксперимента варьировали четырьмя факторами: X_1 – концентрация кислоты (диапазон варьирования 54,75–91,25 г/л), X_2 – температура (диапазон варьирования 80–100 °С), X_3 – продолжительность гидролиза (60–120 мин), X_4 – степень помола (15–85 °ШР). Результаты этой серии опытов характеризовали одним выходным параметром: Y_1 – степень полимеризации. Четырехфакторный план эксперимента составил 81 режим проведения процесса гидролиза.

В результате математической обработки экспериментальных данных, было получено линейное урав-

нение регрессии для определения влияния входных факторов (X_1 , г/л, X_2 , °С, X_3 , мин, X_4 , °ШР) на степень полимеризации, которое имеет вид:

$$Y_1 = 1573,34 - 3,952 \cdot X_3 - 7,378 \cdot X_4 - 12,019 \cdot X_2 - 10,036 \cdot X_1 - 0,0037 \cdot X_3^2 + 0,026 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,015 \cdot X_3 \cdot X_2 + 0,014 \cdot X_3 \cdot X_1 + 0,011 \cdot X_4^2 + 0,0084 \cdot X_4 \cdot X_2 + 0,027 \cdot X_4 \cdot X_1 + 0,026 \cdot X_2^2 + 0,058 \cdot X_2 \cdot X_1 + 0,0056 \cdot X_1^2$$

Полученное уравнение с достаточной степенью точности аппроксимирует искомые зависимости. Величина коэффициента детерминации для уравнений в среднем составила $0,97 \pm 3$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность коэффициентов полученных уравнений.

Оценку влияния исследуемых факторов (режима гидролиза) на степень полимеризации МКЦ проводили по графической интерпретации уравнений регрессии, приведенных на рис. 2–4.

Таблица 2
Параметры полнофакторного эксперимента

Параметр	Обозначение	
	натуральное	нормализованное
Входные параметры (управляемые факторы)		
Концентрация кислоты, г/л	с	X_1
Температура, °С	t	X_2
Длительность гидролиза, мин	τ	X_3
Степень помола, °ШР	°ШР	X_4
Выходные параметры (контролируемые факторы)		
Степень полимеризации	СП	Y_1

Таблица 3
Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

Фактор	Обозначение		Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
	натуральное	нормализованное		–1	0	+1
Концентрация кислоты, г/л	с	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

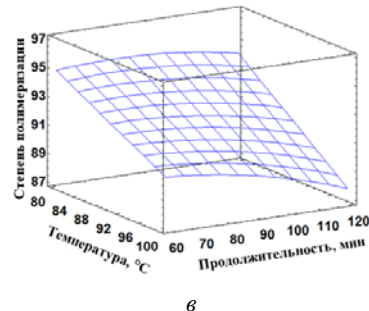
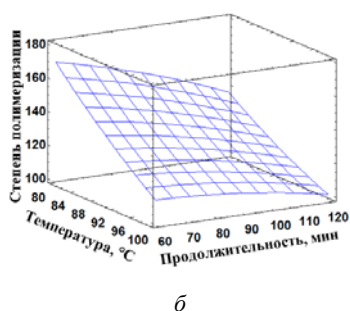
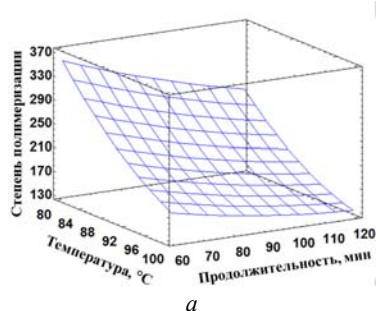


Рис. 2. Поверхность отклика СП от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 54,75 г/л): а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

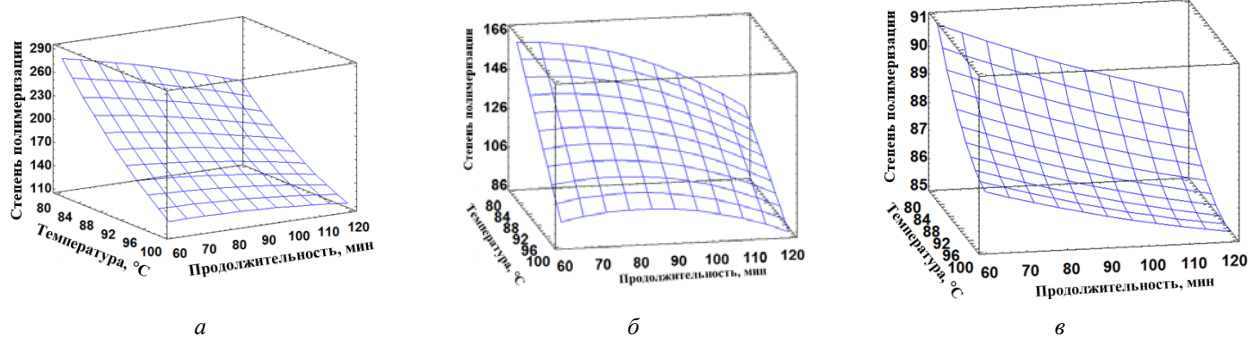


Рис. 3. Поверхность отклика СП от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 73 г/л): а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

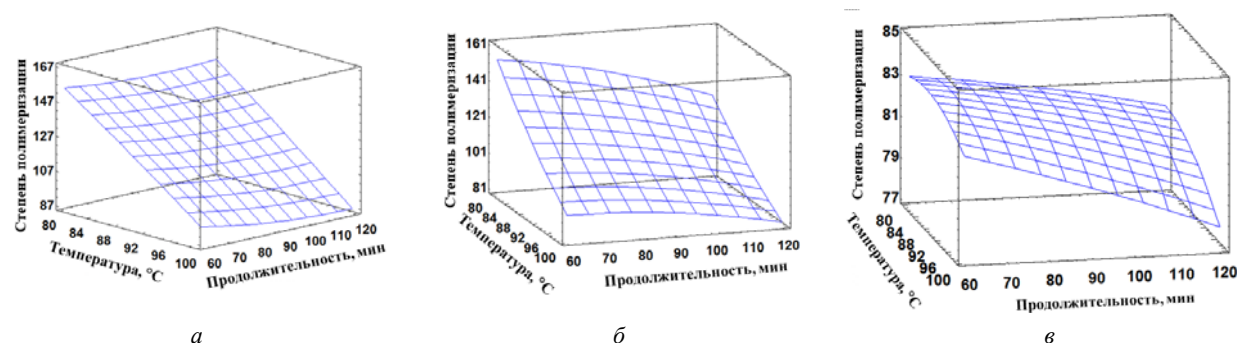


Рис. 4. Поверхность отклика СП от температуры и продолжительности гидролиза (концентрация кислоты 91,25 г/л): а – 15 °ШР; б – 50 °ШР; в – 85 °ШР

Приведенные на рис. 2–4 графические зависимости:

- показывают наличие прямо пропорциональных зависимостей между степенью помола волокнистой массы, продолжительностью, температурой проведения гидролиза и степенью полимеризации МКЦ;
- доказывают, что с увеличением степени помола волокнистого полуфабриката, продолжительности и температуры процесса гидролиза наблюдается снижение степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что:

- биоповрежденная древесина является полноценным сырьем для получения микрокристаллической целлюлозы;
- с увеличением степени помола до 85 °ШР, степень полимеризации микрокристаллической целлюлозы снижается на 120 %, индекс кристалличности повышается на 18 %;
- полученная математическая модель процесса гидролиза целлюлозы позволяет спрогнозировать качество МКЦ в любой момент времени при заданных условиях технологического процесса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Bio-damaged wood processing in microcrystalline cellulose production / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov [et al.] // BioResources. 2023. Vol. 18, No. 4. P. 8284–8295. DOI 10.15376/biores.18.4.8284-8295.

2. Obtaining microcrystalline cellulose based on bio-damaged wood as a way to improve the sanitary and forest pathological state of forests / E. V. Kaplyov, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko, Yu. D. Alashkevich // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2023. Vol. 1231, No. 1. P. 012031. DOI 10.1088/1755-1315/1231/1/012031.

3. Патент № 2813723 С1 Российская Федерация, МПК C08B 15/00, D21C 1/04, D21C 3/00. способ получения гидрогеля микрокристаллической целлюлозы : № 2023113733 : заявл. 24.05.2023 : опубл. 15.02.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, Е. В. Каплев, Е. А. Слизикова ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева».

4. Патент № 2797202 С1 Российская Федерация, МПК D21C 1/04, C08B 15/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2022132617 : заявл. 13.12.2022 : опубл. 31.05.2023 /; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева».

5. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.

6. ГОСТ 6840–78. Целлюлоза. Метод определения альфа-целлюлозы. М., 1978. 7с.

7. ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001. Целлюлоза. Определение способности к обезвоживанию. Часть 1. Метод Шоппер–Риглера. 2001. 8 с.

8. ГОСТ 9105–74. Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации. М., 1974. 7 с.

9. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1985. 412 с.

10. Холмова М. А., Комаров В. И., Гурьев А. В. / Целлюлоза высокого выхода. Способы получения. Свойства (обзор) // Химия растительного сырья. 2007. № 2. С. 5–12.

11. Industrial hemp hurd processing for microcrystalline cellulose production and its usage as a filler in paper / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov [et al.] // BioResources. 2024. Vol. 19, No. 2. P. 2811–2825. DOI 10.15376/biores.19.2.2811-2825.

12. Роль предгидролизного размола при получении микрокристаллической целлюлозы: на примере образцов биоповрежденной древесины *Picea abies*, *Larix sibirica* и *Populus tremula* / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв [и др.] // Лесотехнический журнал. 2024. Т. 14, № 1(53). С. 203–218. DOI 10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12.

13. Анализ движения потока волокнистой суспензии в размалывающей установке при получении мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв [и др.] // Химия растительного сырья. 2023. № 3. С. 317–327. DOI 10.14258/jcprm.20230312008.

14. Безножевой размол растительных полимеров при получении мелкодисперсной целлюлозы / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, Е. В. Каплёв [и др.] // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материалы VII Международной научно-технической конференции имени профессора В. И. Комарова, Архангельск, 14–16 сентября 2023 года / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова». RUS: Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, 2023. С. 380–384.

15. Обработка безножевым способом макулатурной массы / Л. В. Кутюва, В. В. Конюхова, Ю. Д. Алашкевич, А. Г. Шведов // Хвойные бореальной зоны. 2008. Т. 25, № 3-4. С. 359–361.

16. Каплёв Е. В., Юртаева Л. В. Способ размола - фактор, влияющий на качество волокнистой суспензии // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Красноярск, 17 мая 2018 года. Красноярск : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 2018. С. 73–75.

17. Veno T., Murakami M., Murakami K., Imamura R. Studies on the manufacture of low DP pulps by irradiation (part 4) / DP distribution of irradiation pulps // Kamipa Gikesi. 1971. 25. № 10. P. 512–521.

18. Ekman K., Eklund V., Hattunen J. J. Use of electron beam treatment adjust DP of cellulose. // J. Ind. Irradiat. Technol. 1984. Vol. 2, № 3-4. P. 345.

19. Фролов М. В. Структурная механика бумаги (бумажных материалов из химических и натуральных волокон). М. : Лесная промышленность, 1982. С. 212.

20. Ektap K., Hattunen J. J. Turnnen O. T. Sellulose a Karda-maatti alkalilinkoinen Sellulosajoholannaine. // Kemia-Kemi. 1984. Vol. IL, № 5. P. 393.

21. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1985. 412 с.

REFERENCES

1. Bio-damaged wood processing in microcrystalline cellulose production / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov [et al.] // BioResources. 2023. Vol. 18, No. 4. P. 8284–8295. DOI 10.15376/biores.18.4.8284-8295.

2. Obtaining microcrystalline cellulose based on bio-damaged wood as a way to improve the sanitary and forest pathological state of forests / E. V. Kaplyov, L. V. Yurtayeva, R. A. Marchenko, Yu. D. Alashkevich // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2023. Vol. 1231, No. 1. P. 012031. DOI 10.1088/1755-1315/1231/1/012031.

3. Patent № 2813723 C1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C08B 15/00, D21C 1/04, D21C 3/00. sposob polucheniya gidrogelya mikrokristallicheskoj tsellyulozy : № 2023113733 : zayavl. 24.05.2023 : opubl. 15.02.2024 / Yu. D. Alashkevich, L. V. Yurtayeva, Ye. V. Kaplev, Ye. A. Slizikova ; zayavitel' Federal'noye gosudarstvennoye byudzhethnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya "Sibirskiy gosudarstvennyy universitet nauki i tekhnologiy imeni akademika M. F. Reshetneva".

4. Patent № 2797202 C1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK D21C 1/04, C08B 15/00. Sposob polucheniya mikrokristallicheskoj tsellyulozy : № 2022132617 : zayavl. 13.12.2022 : opubl. 31.05.2023 / ; zayavitel' Federal'noye gosudarstvennoye byudzhethnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya "Sibirskiy gosudarstvennyy universitet nauki i tekhnologiy imeni akademika M. F. Reshetneva".

5. Obolenskaya A. V., Yel'nitskaya Z. P., Leonovich A. A. Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy : uchebnoye posobiye dlya vuzov. M., 1991. 320 s.

6. GOST 6840–78. Tsellyuloza. Metod opredeleniya al'fa-tsellyulozy. M., 1978. 7s.

7. ISO 5267-1:1999/Cor.1:2001. Tsellyuloza. Opredeleniye sposobnosti k obezvozhivaniyu. Chast' 1. Metod Shopper–Riglera. 2001. 8 s.

8. GOST 9105–74. Tsellyuloza. Metod opredeleniya sredney stepeni polimerizatsii. M., 1974. 7 s.

9. Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P., Akim G. L. i dr. Prakticheskiye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy. M., 1985. 412 s.

10. Kholmova M. A., Komarov V. I., Gur'yev A. V. Tsellyuloza vysokogo vykhoda. Sposoby polucheniya. Svoystva (obzor) // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2007. № 2. S. 5–12.

11. Industrial hemp hurd processing for microcrystalline cellulose production and its usage as a filler in paper / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, E. V. Kaplyov [et

al.] // BioResources. 2024. Vol. 19, No. 2. P. 2811–2825. DOI 10.15376/biores.19.2.2811-2825.

12. Rol' predgidroliznogo razmola pri poluchenii mikrokristallicheskoj tsellyulozy: na primere obraztsov biopovrezhdennoy drevesiny Picea abies, Larix sibirica i Populus tremula / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, Ye. V. Kaplev [i dr.] // Lesotekhnicheskij zhurnal. 2024. T. 14, № 1(53). S. 203–218. DOI 10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12.

13. Analiz dvizheniya potoka voloknistoy suspenzii v razmalyvayushchey ustanovke pri poluchenii melkodispersnoy tsellyulozy / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, Ye. V. Kaplev [i dr.] // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2023. № 3. S. 317–327. DOI 10.14258/jcprm.20230312008.

14. Beznoshevoy razmol rastitel'nykh polimerov pri poluchenii melkodispersnoy tsellyulozy / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, Ye. V. Kaplev [i dr.] // Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov : materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii imeni professora V. I. Komarova, Arkhangel'sk, 14–16 sentyabrya 2023 goda / Ministerstvo nauki i vysshego obrazovaniya Rossiyskoy Federatsii, Federal'noye gosudarstvennoye avtonomnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya “Severnnyy (Arkticheskij) federal'nyy universitet imeni M. V. Lomonosova”. RUS: Severnyy (Arkticheskij) federal'nyy universitet imeni M. V. Lomonosova, 2023. S. 380–384.

15. Obrabotka beznoshevym sposobom makulturnoy massy / L. V. Kutovaya, V. V. Konyukhova, Yu. D. Alashkevich, A. G. Shvedov // Khvoynyye boreal'noy zony. 2008. T. 25, № 3-4. S. 359–361.

16. Kaplev Ye. V., Yurtayeva L. V. Sposob razmola - faktor, vliyayushchiy na kachestvo voloknistoy suspenzii // Molodyye uchenyye v reshenii aktual'nykh problem nauki : sbornik materialov Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh, Krasnoyarsk, 17 maya 2018 goda. Krasnoyarsk : Federal'noye gosudarstvennoye byudzhethnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya “Sibirskiy gosudarstvennyy universitet nauki i tekhnologii imeni akademika M.F. Reshetneva”, 2018. S. 73–75.

17. Veno T., Murakami M., Murakami K., Imamura R. Studies on the manufacture of low DP pulps by irradiation (part 4)/ DP distribution of irradiation pulps // Kamipa Gikesi. 1971. 25, № 10. P. 512–521.

18. Ekman K., Eklund V., Hattunen J. J. Use of electron beam treatment adjust DP of cellulose. // J. Ind. Irradiat. Technol. 1984. Vol. 2, № 3-4. P. 345.

19. Frolov M. V. Strukturnaya mekhanika bumagi (bumazhnykh materialov iz khimicheskikh i natural'nykh volokon). M. : Lesnaya promyshlennost', 1982. S. 212.

20. Ektap K., Hattunen J. J., Turnnen O. T. Sellulose a Karda-maatti alkalilinkoinen Sellulosajaholannaine. // Kemia-Kemi. 1984. Vol. II, № 5. P. 393.

21. Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P., Akim G. L. i dr. Prakticheskiye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy. M., 1985. 412 s.

© Каплёв Е. В., Юртаева Л. В.,
Алашкевич Ю. Д., Ворончихин В. Д.,
Пожаркова С. А., Колосова Е. Р.,
Патраков В. А., 2024

Поступила в редакцию 07.10.2024
Принята к печати 11.10.2024