

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ БЕРЕЗЫ*

С. Н. Казицин, Д. В. Василишин, А. В. Шишмарева,
Д. Д. Добрынкина, В. Д. Ворончихин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31
E-mail: sergeikaz060890@yandex.ru

В настоящей статье проведена оценка влияния способов предварительной механоактивации древесных частиц на возможность получения ацетата целлюлозы. Результаты исследования свидетельствуют о целесообразности использования гидродинамической механоактивации опилок березы для повышения содержания альфа-целлюлозы в холоцеллюлозе. Это достигается повышением удельной поверхности древесных волокон путем фибриллирования и, как следствие, интенсификацией процесса азотнокислой делигнификации.

Оценка размеров и распределения древесных частиц, выполненная ситовым методом, с помощью аналитической просеивающей машины, показала, что опилки механоактивированные гидродинамическим способом более эффективно подверглись измельчению. В ходе исследования поверхности древесных частиц методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в процессе гидродинамической обработки заметно изменяется морфолого-анатомическое строение опилок.

При проведении процесса делигнификации гидродинамически активированных опилок березы повышается степень проникновения реагента, вследствие чего, преимущественно, происходит гидролиз вторичных составляющих: лигнина и бета- гамма-целлюлозы. Благодаря этому при выходе холоцеллюлозы 31,4 % наблюдается более высокое содержание в ней альфа-целлюлозы 82,8 %.

При ацетилировании гетерогенным способом был получен ацетат целлюлозы, соответствующий триацетату целлюлозы, хорошо растворимый в хлороформе, с содержанием связанной уксусной кислоты 60,3–61,1 %. В случае ацетилирования гомогенным способом был получен диацетат целлюлозы, хорошо растворимый в ацетоне при перемешивании, с повышенным содержанием связанной уксусной кислоты 54,1–58 %.

Ключевые слова: активация древесины, гидродинамическая обработка, опилки, древесные отходы, древесная мука, ацетат целлюлозы.

Conifers of the boreal area. 2024, Vol. XLII, No. 2, P. 73–79

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING CELLULOSE ACETATE FROM MECHANOACTIVATED BIRCH PARTICLES

S. N. Kazitsin, D. V. Vasilishin, A. V. Shishmareva,
D. D. Dobrynina, V. D. Voronchikhin

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarskii rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
E-mail: sergeikaz060890@yandex.ru

In the present article the influence of methods of preliminary mechanoactivation of wood particles on the possibility of obtaining cellulose acetate is evaluated. The results of the study indicate the feasibility of using hydrodynamic mechanical activation of birch sawdust to increase the alpha-cellulose content in holocellulose. This is achieved by increasing the specific surface area of wood fibers through fibrillation and, as a consequence, intensifying the process of nitrate delignification.

Evaluation of the size and distribution of wood particles by sieve method, using an analytical sieving machine, showed that sawdust mechanically activated by hydrodynamic method was more effectively pulverized. During the study of the surface of wood particles by scanning electron microscopy, it was found that the morphological and anatomical structure of sawdust changed markedly during the hydrodynamic treatment process.

During the delignification process of hydrodynamically activated birch sawdust the degree of penetration of the reagent increases, as a result of which, mainly hydrolysis of secondary components occurs: lignin and beta-gamma-cellulose. As a result, with a yield of holocellulose of 31.4 %, a higher alpha-cellulose content of 82.8 % is observed.

* Исследование выполнено при поддержке Красноярского краевого фонда науки в рамках проекта № 20231105-06121 «Получение композиционных материалов на основе ацетата целлюлозы из механоактивированных древесных частиц» в соответствии с Договором о предоставлении гранта № 695 от 21.12.2023 г.

In the case of acetylation by heterogeneous method, cellulose acetate corresponding to cellulose triacetate, well soluble in chloroform, with a bound acetic acid content of 60.3–61.1 % was obtained. In the case of acetylation by homogeneous method, cellulose diacetate was obtained, well soluble in acetone under stirring, with an increased content of bound acetic acid of 54.1–58 %.

Keywords: wood activation, hydrodynamic treatment, sawdust, wood waste, wood flour, cellulose acetate.

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к проблеме рационального использования древесных ресурсов ввиду возрастающей экологической важности, истощения традиционной сырьевой базы и удорожания производств. Технологии утилизации древесных отходов производства и потребления, а также безотходные технологии глубокой переработки древесины включены в приоритетные направления на территориях государств, ориентированных на принципы устойчивого развития экономики, в том числе в Российской Федерации [1].

Учеными разных стран проводятся исследования, направленные на развитие направлений по рациональному, неистощительному и комплексному использованию древесного сырья различного типа [2; 3].

К числу приоритетных направлений глубокой переработки древесины относится использование возобновляемых целлюлозосодержащих ресурсов в качестве сырья для производства биокomпозитов с полимерной фазой производных целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями [4]. Данное направление представляется перспективным по причине возобновляемости древесного сырья, наличия широкого спектра свойств, а также доступности, что делает древесину относительно дешевым сырьем.

Химический состав древесины, представляет собой, сложный комплекс, в который входят основные части: углеводная (целлюлоза, гемицеллюлоза), ароматическая (лигнин) и экстрактивные вещества. Доля целлюлозы в древесине варьируется от 38 % до 51 % в зависимости от её породы и метода выделения [5], что наряду с возможностью химической модификации целлюлозы путем ацетилирования, подчеркивает ее использование в качестве полимерной основы в биокomпозитных материалах [6].

Существуют различные способы выделения целлюлозы из древесной биомассы, основанные на частичной или полной делигнификации [7; 8; 9; 10; 11; 12; 13]. Как известно [14] древесина, состоящая на 85–95 % из прочно переплетенных и связанных ковалентными или нековалентными связями высокомолекулярных веществ – целлюлозы, нецеллюлозных углеводов и лигнина, является сложной полимерной композицией.

Для ослабления прочной сети химических связей между целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином требуется соответствующий метод предварительной обработки, который улучшает доступность данных компонентов для гидролиза.

Среди известных способов предварительной обработки, механическая обработка (дробление, измельчение и размол) древесного сырья является распространенной, в том числе из-за наименьшей нагрузки на окружающую среду [15; 16]. Для измельчения могут быть использованы различные машины, которые

отличаются разнообразием по конструкции, но по принципу действия относятся к аппаратам со стесненным или свободным ударом [17]. В мельницах со стесненным ударом (шаровые, кольцевые мельницы) измельчение происходит под действием мелющих тел при раздавливании, истирании, ударе. В мельницах со свободным ударом измельчение сырья происходит в результате соударения частиц с движущимися рабочими органами машины (в воздушной или водной среде) или при ударе частиц, летящих в потоке газа, с неподвижными рабочими органами устройства [18]. Данный вид обработки с минимальными затратами энергии приводит к увеличению доступной удельной поверхности лигноцеллюлозного материала, с одновременным разрушением ультраструктуры клеточных стенок, и понижению кристалличности целлюлозы [19; 20].

Авторами работ [21; 22] был изучен процесс делигнификации древесины, предварительно активированной паровзрывной обработкой. Авторы отмечают, что ключевая роль в повышении эффективности процесса делигнификации играет процесс взрывного разделения на волокна, дефибрирования при высоких температурах паровзрывной активации.

В литературе известен метод, основанный на предварительной обработке горячей водой или паром, который может быть использован для частичного удаления лигнина из древесины [23].

В работе [24] был предложен механизм солиubilизации лигнина в горячей воде. Авторами было выдвинуто предположение, что лигнин в горячей воде сначала мигрирует из клеточной стенки в виде расплавленных частиц, а затем вымывается из реактора. На процесс делигнификации горячей водой оказывает влияние размер древесных частиц, с уменьшением размера частиц древесины улучшается удаление лигнина [25].

Kim H. J. с соавторами [26] сравнили три различных способа измельчения: шаровое, истирающее и планетарное. Было обнаружено, что истирание и планетарное измельчение эффективно уменьшают размер частиц биомассы по сравнению с шаровым, а самый высокий выход глюкозы и галактозы, как составных компонентов получаемого материала, был получен при планетарном измельчении.

Одним из перспективных способов предварительной обработки древесины для получения холоцеллюлозы является гидродинамическая активация. Данный процесс предварительной подготовки частиц может способствовать повышению эффективности этапа делигнификации и выходу холоцеллюлозы, необходимой для получения ацетата целлюлозы. Проведенные ранее исследования [27] показали, что в результате гидродинамической обработки заметно изменяется морфолого-анатомическое строение древесных частиц

(опилок). Активированное таким способом растительное сырье будет обладать повышенной доступностью для различных химических растворителей.

Древесина березы является малоценной и одной из основных лесообразующих пород на территории РФ. Однако использование её в качестве сырья для получения целлюлозы ограничено повышенной плотностью древесины [28], что обуславливает поиск эффективных способов предварительной подготовки и процессов делигнификации.

Целью данной работы является оценка влияния способов предварительной механоактивации древесных частиц на возможность получения ацетата целлюлозы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследований в работе использовались древесные частицы берёзы (*Bétula*), следующих видов:

- опилки влажностью 85 ± 12 %, полученные в процессе распиловки круглых лесоматериалов на ленточнопильном станке MJ3210 (ООО «Сибфорест», г. Красноярск), прошедшие через сито с ячейкой 0,5 мм;
- мука древесная марки «180», которая широко представлена на рынке (ООО «ДОП», г. Волжск, Республика Марий Эл);
- гидродинамически активированные опилки.

Гидродинамическая активация опилок

Обработка древесных опилок, полученных в процессе распиловки круглых лесоматериалов на ленточнопильном станке MJ3210 (ООО «Сибфорест», г. Красноярск), проводилась в лабораторном гидродинамическом диспергаторе роторно-пульсационного типа (рис. 1). Для обработки предварительно древесные опилки просеивали через сито с ячейкой 2 мм и смешивали с водопроводной водой температурой от 8 до 10 °С в баке (1) до концентрации 10 %. После смешивания опилок с водой установка включалась и осуществлялась многократная циркуляция массы, прохождением через рабочую камеру (3) установки (ротор и статор). Частота вращения ротора 2950 об/мин. Продолжительность обработки составляла 25 минут [29].



Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки:
1 – бак; 2 – запорная арматура (задвижка); 3 – корпус рабочей камеры установки; 4 – сливной шаровый кран; 5 – труба циркуляционная; 6 – шаровый кран; 7 – электродвигатель; 8 – рама; 9 – щит управления

После гидродинамической обработки древесные частицы замораживали до температуры -40 °С под вакуумом $1,3 \times 10^{-4}$ атм. и подвергали лиофильной сушке в установке Lyoph Pride LP10 (ilShin Bio Base Co., Ltd., Корея) для сохранения структуры древесины в состоянии, близком состоянию при максимальных значениях набухания и гидратации. Древесные частицы после сушки подвергались помолу с помощью измельчителя MMBP 1000 (Robert Bosch GmbH; Германия).

Характеристика древесных частиц

Фракционирование древесных частиц осуществлялось с использованием аналитической просеивающей машины Retsch AS 200 control (Retsch GmbH, Haan, Germany). Измерения проводились три раза по 10 мин, масса навески в сухом состоянии составляла 25–30 г. Навеску исследуемого материала просеивали через набор сит с размером ячеек 20, 40, 63, 80, 100 и 300 мкм.

Процентное содержание остатка на каждом сите определяли по отношению к массе исходной навески с использованием лабораторных весов с точностью взвешивания 0,001 г.

Морфологию поверхности древесных частиц наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Hitachi SU3500 (Япония).

Делигнификация проводилась азотнокислым методом, в сравнительном анализе использовались параметры выдержки 60 минут в азотной кислоте и 30 минут в гидроксиде натрия [30].

Анализ на содержание альфа-целлюлозы проводился общепринятым методом в химии растительного сырья, основанным на гидролизе гемицеллюлозы и остаточного лигнина в сильнощелочной среде [31].

Ацетилирование предварительно активированной целлюлозы проводилось на основе базовых принципов в гетерогенной и гомогенной фазах действием кетена при катализе серной кислотой [32; 33].

Анализ на содержание связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы проводился методом кислотного-основного титрования [33].

Статистическая обработка

Результаты экспериментальных данных химической обработки приведены в диапазонах. Опыты проводились в трех значимых повторениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен гранулометрический состав образцов опилок, муки и активированных опилок, измельченных различными способами. Опилки, полученные способом резания, состояли более чем на 90 % из частиц, оставшихся на сите с диаметром ячеек 100 мкм. В составе древесной муки марки «180» на сите с диаметром ячеек 100 мкм осталось около 60 % частиц, составляющих структуру муки. Опилки механоактивированные гидродинамическим способом содержали более 25 % фракций, прошедших через сито с диаметром ячеек 40 мкм и около 55 % оставшихся на сите с диаметром ячеек 100 мкм.

В результате механоактивации заметно изменяется морфолого-анатомическое строение опилок. Характер таких изменений хорошо демонстрируется микрофотографиями. На рис. 3 приведены микрофотографии образцов опилок, древесной муки марки «180» и механоактивированных гидродинамическим способом опилок.

Опилки (рис. 3, а) при увеличении в 250 раз выглядят как небольшие фрагменты древесной ткани, имеющие клеточную структуру. Изображение древесной муки (рис. 3, б) показывает пластинчатую форму древесной частицы с относительно гладкой поверхностью и расслоениями на торцевой части.

После обработки в гидродинамическом диспергаторе отчетливо видно расслоение приторцовых поверхностей частиц (рис. 3, в). При этом увеличивается количество волокнистых элементов на поверхности частиц в виде частично разрушенных и отслоившихся клеточных стенок. При увеличении в 250 видно, что отдельные волокна представляют собой фрагменты клеточных стенок с высоким содержанием пор, определяющих величину удельной поверхности.

Результаты сравнительного анализа влияния способов измельчения древесных частиц березы на содержание холоцеллюлозы и альфа-целлюлозы, образующихся этапе делигнификации представлены в таблице.

При проведении процесса делигнификации показатель выхода холоцеллюлозы и содержания в ней альфа-целлюлозы зачастую обратно пропорциональны. Вероятно, это связано с тем, что при прохождении гидролиза происходит разрушение лигнина, бета- и гамма-целлюлозы и частично альфа-целлюлозы. Вследствие этого при увеличении содержания в продукте альфа-целлюлозы уменьшается общий выход холоцеллюлозы по отношению к исходному сырью. Это заметно в образцах «Опилки» и «Древесная мука «180». В образце «Опилки» выход холоцеллюлозы составляет 30,8–32,6 %, что ниже, чем у образца «Древесная мука «180» (33,7–35,2 %), но при этом выше содержание альфа-целлюлозы (69,7–71,8 %). При этом из-за схожего способа измельчения березы образцы «Опилки» и «Древесная мука «180» близки по содержанию альфа-целлюлозы.

В случае гидродинамической механоактивации опилок березы повышается степень проникновения реагента, вследствие чего, преимущественно, происходит гидролиз вторичных составляющих: лигнина и бета- гамма-целлюлозы. Благодаря этому при выходе холоцеллюлозы 31–32,3 % наблюдается более высокое содержание в ней альфа-целлюлозы 81,2–83,2 %.

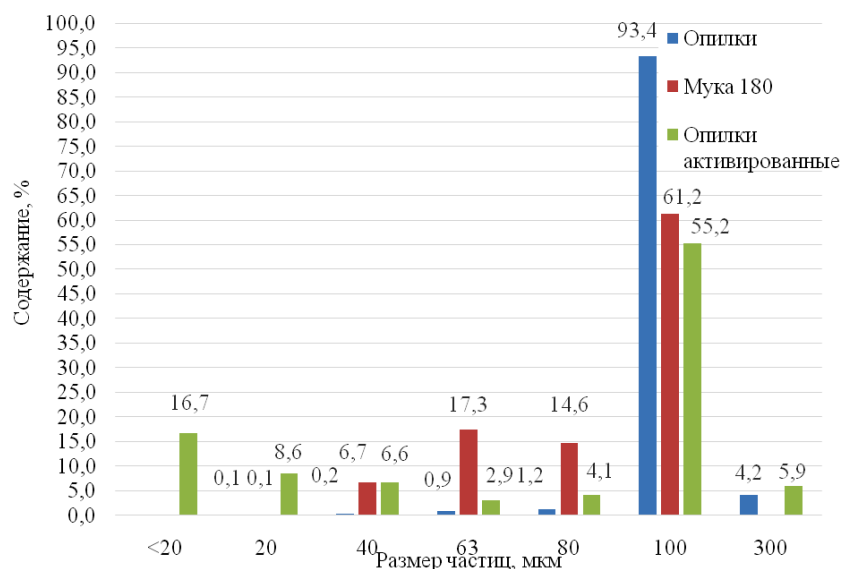


Рис. 2. Распределение древесных частиц по размерам в зависимости от способа их получения

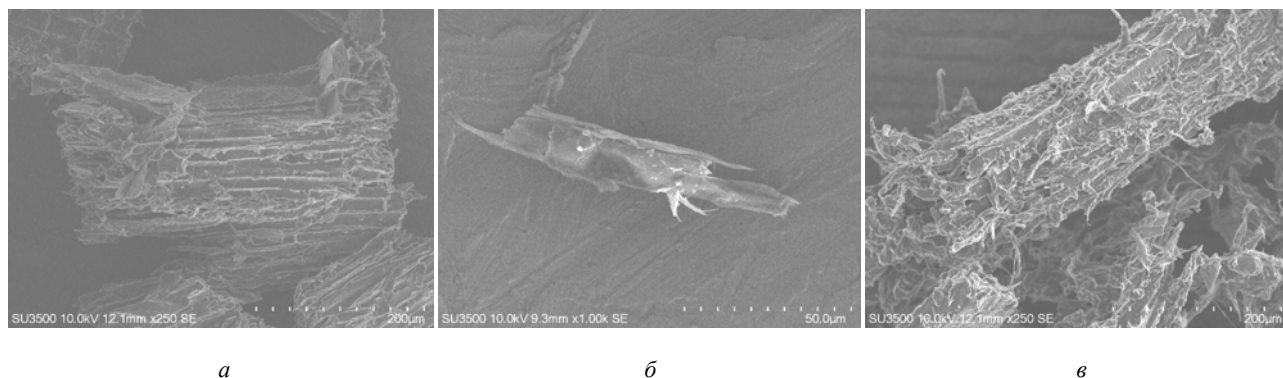


Рис. 3. Микроснимки поверхностей древесных частиц: (а) опилки, (б) древесная мука марки «180», (в) активированные опилки

Результаты получения холоцеллюлозы из частиц березы и содержания в ней альфа-целлюлозы

Наименование исходного сырья	Выход холоцеллюлозы, %.	Содержание альфа-целлюлозы в исходном сырье, %.	Содержание альфа-целлюлозы в холоцеллюлозе, %.
Опилки	30,8–32,6	21,9–23,1	69,7–71,8
Древесная мука «180»	33,7–35,2	22,8–24,6	66,8–70,3
Гидродинамически активированные опилки	31–32,3	25,8–26,2	81,2–83,2

Для дальнейшего получения ацетата целлюлозы необходима холоцеллюлоза с содержанием альфа-целлюлозы около 90 %. Для этого наилучшим образом подходит гидродинамически активированное сырье, продолжительность делигнификации которого была увеличена: выдержка в 8 % растворе азотной кислоты 90 минут, в 10 % растворе гидроксида натрия 45 минут. В результате такой выдержки была получена холоцеллюлоза с выходом 29,9–31,8 % к изначальному сырью с содержанием альфа-целлюлозы 88–92,8 %, что позволяет успешно проводить этерификацию.

Полученный ацетат целлюлозы в гетерогенной фазе соответствует триацетату целлюлозы (рис. 4, а), хорошо растворимому в хлороформе, с содержанием связанной уксусной кислоты 60,3–61,1 %.



Рис. 4. Внешний вид (а) триацетат целлюлозы; (б) диацетат целлюлозы

При проведении процесса в гомогенной фазе был получен диацетат целлюлозы (рис. 4, б), хорошо растворимый в ацетоне при перемешивании, с повышенным содержанием связанной уксусной кислоты 54,1–58 %.

В обоих способах получения ацетата целлюлозы в качестве катализатора использовалась серная кислота. Наибольшую значимость в рассматриваемом процессе имеет стадия промывки ацетата целлюлозы, так как кислая среда снижает термостабильность полученного продукта, из-за чего требуется нейтрализация.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о целесообразности использования гидродинамической механоактивации опилок березы, как способа предобработки, для дальнейшего процесса делигнификации и этерификации, за счет повышения удельной поверхности волокон путем фибриллирования.

Опилки прошедшие гидродинамическую подготовку интенсивнее подвергаются азотнокислой делигнификации с возможностью получения холоцеллюлозы с высоким содержанием альфа-целлюлозы, в отличие от частиц, измельченных сухим способом на

режущем и размольном оборудовании. Применение такой холоцеллюлозы в синтезе ацетатов целлюлозы позволяет получать как триацетат, так и диацетат.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации» [Интернет ресурс]. URL: <http://www.garant.ru/hotlaw/federal/335057/>.
2. Singh, T., Arpanaei, A., Elustondo, D., Wang, Y., Stocchero, A., West, T. A., & Fu, Q. (2022). Emerging technologies for the development of wood products towards extended carbon storage and CO₂ capture. *Carbon Capture Science & Technology*, 4, 100057.
3. Tuntsev, D. V., Prosvirnikov, D. B., & Kozlov, R. R. (2018). Physical and chemical properties of activated lignocellulose and its areas of application. *Solid State Phenomena*, 284, 779–784.
4. Yang, X., & Berglund, L. A. (2021). Structural and ecofriendly holocellulose materials from wood: microscale fibers and nanoscale fibrils. *Advanced Materials*, 33(28), 2001118.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина(химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 512 с.
6. Прокопьев А. А., Салимгареева Р. В., Сафин Р. Р. Обзор современных исследований в области ацетилирования древесины // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2022. № 2. С. 106–114.
7. Song, J., Chen, C., Zhu, S., Zhu, M., Dai, J., Ray, U., ... & Hu, L. (2018). Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. *Nature*, 554(7691), 224–228.
8. Yano, H. (2001). Potential strength for resin-impregnated compressed wood. *Journal of materials science letters*, 20, 1127–1129.
9. Frey, M., Biffi, G., Adobes-Vidal, M., Zirkelbach, M., Wang, Y., Tu, K., ... & Keplinger, T. (2019). Tunable wood by reversible interlocking and bioinspired mechanical gradients. *Advanced science*, 6(10), 1802190.
10. Li, Y., Fu, Q., Yu, S., Yan, M., & Berglund, L. (2016). Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: combining functional and structural performance. *Biomacromolecules*, 17(4), 1358–1364.
11. Keplinger, T., Wang, X., & Burgert, I. (2019). Nanofibrillated cellulose composites and wood derived scaffolds for functional materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(7), 2981–2992.
12. Segmehl, J. S., Studer, V., Keplinger, T., & Burgert, I. (2018). Characterization of wood derived hierarchical cellulose scaffolds for multifunctional applications. *Materials*, 11(4), 517.

13. Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*, 6, 141.
14. Эриньш, П. П. Структура и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы [Текст] / П. П. Эриньш // *Химия древесины*. 1977. № 1. С. 8–25.
15. Sun, S., Sun, S., Cao, X., & Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource technology*, 199, 49–58.
16. Панкрушина, Н. А. Физическая активация процессов экстракции и органического синтеза / Н. А. Панкрушина, О. И. Ломовский, Т. П. Шахтшнейдер // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 6. С. 704–715. DOI 10.15372/ChUR2019194.
17. Rumpf H. Beanspruchungstheorie der Prallzerkleinerung // *Chemie Ingenieur Technik*. 1959. Vol. 31, № 5. S. 323–337.
18. Голязимова О. В., Политов А. А., Ломовский О. И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного растительного сырья с помощью химической обработки // *Химия растительного сырья*. 2009. № 2. С. 53–58.
19. Brandt, K. L., Gao, J., Wang, J., Wooley, R. J., & Wolcott, M. (2018). Techno-economic analysis of forest residue conversion to sugar using three-stage milling as pretreatment. *Frontiers in Energy Research*, 6, 77.
20. Wang, J., Gao, J., Brandt, K. L., Jiang, J., Liu, Y., & Wolcott, M. P. (2018). Improvement of enzymatic digestibility of wood by a sequence of optimized milling procedures with final vibratory tube mills for the amorphization of cellulose. *Holzforschung*, 72(6), 435–441.
21. Просвинников Д. Б. и др. Исследование процесса делигнификации древесины, предварительно активированной паровзрывной обработкой // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 22. С. 103–106.
22. Prosvirnikov, D. B., Safin, R. G., & Zakirov, S. R. (2018). Microcrystalline cellulose based on cellulose containing raw material modified by steam explosion treatment. *Solid State Phenomena*, 284, 773–778.
23. Akpan, E. I., & Adeosun, S. O. (Eds.). (2019). *Sustainable lignin for carbon fibers: principles, techniques, and applications*. Springer.
24. Zhuang, X., Yu, Q., Wang, W., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., & Yuan, Z. (2012). Decomposition behavior of hemicellulose and lignin in the step-change flow rate liquid hot water. *Applied biochemistry and biotechnology*, 168, 206–218.
25. Borrega, M., & Sixta, H. (2015). Water prehydrolysis of birch wood chips and meal in batch and flow-through systems: a comparative evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(23), 6075–6084.
26. Kim, H. J., Lee, S., Kim, J., Mitchell, R. J., & Lee, J. H. (2013). Environmentally friendly pretreatment of plant biomass by planetary and attrition milling. *Bioresource technology*, 144, 50–56.
27. Ермолин В. Н. и др. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2019. № 5 (371). С. 148–157.

28. Кузнецова С. А. и др. Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины березы // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2008. Т. 1, № 1. С. 80–87.

29. Delviawan, A., Kojima, Y., & Kobori, H. (2020). The influence of wet milling time of wood flour on the water resistance of wood plastic composite. *Proceedings of ugsas-gu & bwel joint poster session on agricultural and basin water environmental sciences*, 9

30. Антишин Д. В., Василишин Д. В., Красикова Т. В., Губин Д. Д. Выделение целлюлозы из рога широколистного азотнокислым методом делигнификации // *Chemical Bulletin*. 2022. С. 19.

31. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. *Экология*. Москва, 1991. 320 с.

32. Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. Л.: Химия, 1974. 208 с.

33. *Химия древесины и синтетических полимеров: лаб. практикум для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины»* / сост. А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко. Мн.: БГТУ, 2005. 82 с.

REFERENCES

1. Ukaz Prezidenta RF ot 7 iyulya 2011 g. № 899 “Ob utverzhdenii prioritetnykh napravleniy razvitiya nauki, tekhnologii i tekhniki v Rossijskoj Federacii i perechnya kriticheskikh tekhnologii Rossijskoj Federacii” [Internet resurs] URL: <http://www.garant.ru/hotlaw/federal/335057/>.
2. Singh, T., Arpanaei, A., Elustondo, D., Wang, Y., Stocchero, A., West, T. A., & Fu, Q. (2022). Emerging technologies for the development of wood products towards extended carbon storage and CO2 capture. *Carbon Capture Science & Technology*, 4, 100057.
3. Tuntsev, D. V., Prosvirnikov, D. B., & Kozlov, R. R. (2018). Physical and chemical properties of activated lignocellulose and its areas of application. *Solid State Phenomena*, 284, 779–784.
4. Yang, X., & Berglund, L. A. (2021). Structural and ecofriendly holocellulose materials from wood: microscale fibers and nanoscale fibrils. *Advanced Materials*, 33(28), 2001118.
5. Fengel D., Vegener G. *Drevesina(himiya, ul'trastruktura, reakcii)*. M., 1988. 512 s.
6. Prokop'ev, A. A. Obzor sovremennykh issledovanij v oblasti acetilirovaniya drevesiny / A. A. Prokop'ev, R. V. Salimgaraeva, R. R. Safin // *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'*. 2022. № 2. S. 106–114.
7. Song, J., Chen, C., Zhu, S., Zhu, M., Dai, J., Ray, U., ... & Hu, L. (2018). Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. *Nature*, 554(7691), 224–228.
8. Yano, H. (2001). Potential strength for resin-impregnated compressed wood. *Journal of materials science letters*, 20, 1127–1129.
9. Frey, M., Biffi, G., Adobes-Vidal, M., Zirkelbach, M., Wang, Y., Tu, K., ... & Keplinger, T. (2019). Tunable wood by reversible interlocking and bioinspired mechanical gradients. *Advanced science*, 6(10), 1802190.
10. Li, Y., Fu, Q., Yu, S., Yan, M., & Berglund, L. (2016). Optically transparent wood from a nanoporous

cellulosic template: combining functional and structural performance. *Biomacromolecules*, 17(4), 1358–1364.

11. Keplinger, T., Wang, X., & Burgert, I. (2019). Nanofibrillated cellulose composites and wood derived scaffolds for functional materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(7), 2981–2992.

12. Segmehl, J. S., Studer, V., Keplinger, T., & Burgert, I. (2018). Characterization of wood derived hierarchical cellulose scaffolds for multifunctional applications. *Materials*, 11(4), 517.

13. Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*, 6, 141.

14. Erin'sh, P. P. Stroenie i svoystva drevesiny kak mnogokomponentnoj polimernoj sistemy [Tekst] / P. P. Erin'sh // *Himiya drevesiny*. 1977. № 1. S. 8–25.

15. Sun, S., Sun, S., Cao, X., & Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource technology*, 199, 49–58.

16. Pankrushina, N. A. Fizicheskaya aktivaciya processov ekstrakcii i organicheskogo sinteza / N. A. Pankrushina, O. I. Lomovskij, T. P. Shahtshnejder // *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2019. T. 27, № 6. S. 704–715. DOI 10.15372/KhUR2019194.

17. Rumpf H. Beanspruchungstheorie der Prallzerkleinerung // *Chemie Ingenieur Technik*. 1959. Vol. 31, № 5. S. 323–337.

18. Golyazimova, O. V. Uvelichenie effektivnosti izmel'cheniya lignocellyuloznogo rastitel'nogo syr'ya s pomoshch'yu himicheskoy obrabotki / O. V. Golyazimova, A. A. Politov, O. I. Lomovskij // *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2009. № 2. S. 53–58.

19. Brandt, K. L., Gao, J., Wang, J., Wooley, R. J., & Wolcott, M. (2018). Techno-economic analysis of forest residue conversion to sugar using three-stage milling as pretreatment. *Frontiers in Energy Research*, 6, 77.

20. Wang, J., Gao, J., Brandt, K. L., Jiang, J., Liu, Y., & Wolcott, M. P. (2018). Improvement of enzymatic digestibility of wood by a sequence of optimized milling procedures with final vibratory tube mills for the amorphization of cellulose. *Holzforschung*, 72(6), 435–441.

21. Prosvirnikov D. B. i dr. Issledovanie processa delignifikacii drevesiny, predvaritel'no aktivirovannoj parovzryvnoj obrabotkoj // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. T. 18. № 22. S. 103–106.

22. Prosvirnikov, D. B., Safin, R. G., & Zakirov, S. R. (2018). Microcrystalline cellulose based on cellulose containing raw material modified by steam explosion treatment. *Solid State Phenomena*, 284, 773–778.

23. Akpan, E. I., & Adeosun, S. O. (Eds.). (2019). *Sustainable lignin for carbon fibers: principles, techniques, and applications*. Springer.

24. Zhuang, X., Yu, Q., Wang, W., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., & Yuan, Z. (2012). Decomposition behavior of hemicellulose and lignin in the step-change flow rate liquid hot water. *Applied biochemistry and biotechnology*, 168, 206–218.

25. Borrega, M., & Sixta, H. (2015). Water prehydrolysis of birch wood chips and meal in batch and flow-through systems: a comparative evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(23), 6075–6084.

26. Kim, H. J., Lee, S., Kim, J., Mitchell, R. J., & Lee, J. H. (2013). Environmentally friendly pretreatment of plant biomass by planetary and attrition milling. *Bioresource technology*, 144, 50–56.

27. Ermolin V. N. i dr. Formirovanie struktury plit maloj plotnosti iz gidrodinamicheski aktivirovannyh myagkih othodov derevoobrabotki // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Lesnoj zhurnal*. 2019. № 5 (371). S. 148–157.

28. Kuznecova S. A. i dr. Ekologicheskii bezopasnyj process polucheniya cellyulozy iz drevesiny berezy // *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himiya*. 2008. T. 1, № 1. S. 80–87.

29. Delviawan, A., Kojima, Y., & Kobori, H. (2020). The influence of wet milling time of wood flour on the water resistance of wood plastic composite. *Proceedings of ugsas-gu & bwel joint poster session on agricultural and basin water environmental sciences*, 9.

30. Antishin D. V., Vasilishin D. V., Krasikova T. V., Gubin D. D. Vydelenie cellyulozy iz rogoza shirokolistnogo azotnokislym metodom delignifikacii // *Chemical Bulletin*. 2022. S. 19.

31. Obolenskaya A. V., El'nickaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellyulozy*, Ekologiya, Moskva, 1991, 320 s.

32. Bytenskiy V. Ya., Kuznecova E. P. *Proizvodstvo efirov cellyulozy*. L.: Himiya, 1974. 208 s.

33. Himiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov: lab. praktikum dlya studentov special'nosti 1-48 01 05 "Himicheskaya tekhnologiya pererabotki drevesiny" / sost. A. I. Lamotkin, Zh. V. Bondarenko. Mn.: BGТУ, 2005. 82 s.

© Казицин С. Н., Василишин Д. В.,
Шишмарева А. В., Добрынкина Д. Д.,
Ворончихин В. Д., 2024