

УДК 661.728

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗ ХЛОПКА И ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

© *К.С. Момзякова^{1*}, А.А. Шинкарёв¹, Т.Р. Дебердеев¹, З.Т. Валишина¹, А.А. Берлин²,
Р.Я. Дебердеев¹*

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия),
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru*

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, ул. Косыгина, 4/1, Москва, 119334 (Россия)*

Установлено, что экструзионная обработка хлопковой целлюлозы в водной среде с последующей сушкой и размолотом на молотковой дробилке приводит к уменьшению размеров кристаллитов в поперечном направлении ([110] и [100]) в результате механодеструкции макромолекул целлюлозы, а последующий кислотный гидролиз целлюлозы в растворах H₂SO₄ – к возрастанию размеров кристаллитов в поперечном направлении ([$\bar{1}10$], [110] и [100]) за счет процессов сокристаллизации. Показано, что щелочная варка целлюлозосодержащего материала с последующей экструзионной обработкой, отмывкой, сушкой и размолотом на молотковой дробилке приводит к увеличению поперечных размеров кристаллитов в направлении [$\bar{1}10$] и [100] – для целлюлозы льна и в направлениях [$\bar{1}10$], [110] и [100] – для целлюлозы из овса и люцерны в результате частичного удаления из целлюлозосодержащего материала лигнина и гемицеллюлоз.

Выявлены отличия в размерах областей когерентного рассеяния и параметрах кристаллографической ячейки образцов целлюлозы из хлопка и травянистых растений (лен, овес и люцерна), а также между образцами из овса и люцерны, полученными в одинаковых условиях при одинаковом виде исходного сырья (солома).

Установлено, что предложенная ступенчатая технология обработки хлопкового и льняного волокна приводит к незначительному снижению степени кристалличности и средней степени полимеризации, что указывает на перспективность разработанной технологии получения высоковязких порошковых целлюлоз различного назначения.

Между значениями степени упорядоченности структуры образцов целлюлозы из различного растительного сырья, вычисленными с использованием рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурье-спектроскопии, установлены коэффициенты корреляции, позволяющие адекватно сравнивать все известные литературные и экспериментальные данные.

Ключевые слова: порошковая целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза, наноцеллюлоза, хлопок, лен, люцерна, овес, рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье-спектроскопия, структурные параметры, экструдер.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077.

Введение

На сегодняшний день, несмотря на большое число работ, посвященных получению целлюлозы, в частности порошковой (ПЦ), микрокристаллической (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ), актуальным остается вопрос модернизации существующих технологий, направленной в первую очередь на сокращение длительности технологического процесса, проведение его при атмосферном давлении и температуре не более 100 °С, отказ от использования дорогостоящих и концентрированных реагентов, а также поиск альтернативной сырьевой базы

Момзякова Ксения Сергеевна – аспирант,
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

Шинкарёв Алексей Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, доцент,
e-mail: shinkarev84@mail.ru

Дебердеев Тимур Рустамович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой,
e-mail: deberdeev@mail.ru

для получения целлюлозы [1–7].

Разработанная технология позволяет интенсифицировать процесс получения целлюлозы путем обработки исходного сырья в виде технической целлюлозы (хлопковое и льняное волокно), так и в виде соломы травянистых растений (солома овса, люцерны) на модифицированном экструзи-

Окончание на С. 62.

* Автор, с которым следует вести переписку.

онном агрегате, оказывающем интенсивное воздействие на обрабатываемый материал высоких сдвиговых напряжений, обеспечивающих полное разрушение костры, а также дробление и дефибрилляцию целлюлозы в материальном цилиндре экструдера, конструкция которого подробно описана в работе [8].

Надмолекулярная структура является одним из основных факторов, определяющих свойства целлюлозы и продуктов ее модификации [9–18]. В этих условиях одним из наиболее совершенных и удобных инструментов, используемых для оценки формирования надмолекулярной структуры в процессе получения целлюлозы из различного вида сырья, является метод рентгеноструктурного анализа (РСА).

Цель настоящей работы – изучение особенностей надмолекулярной структуры различных целлюлоз и ее изменение после ступенчатой обработки, включающей стадию воздействия на целлюлозосодержащий материал сдвиговых деформаций, реализуемых в модифицированном экструзионном агрегате.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве исходного сырья в настоящей работе выбраны высоковязкая хлопковая целлюлоза (α -целлюлоза – 98.4%, степень полимеризации – 1250, содержание золы – 0.19%); льняное волокно (α -целлюлоза – 88%, степень полимеризации – 860, содержание золы – 0.75%), а также солома овса (α -целлюлоза – 54.8%, содержание золы – 6.8%) и солома люцерны (α -целлюлоза – 69.4%, содержание золы – 5.6%). Льняное волокно, солому люцерны и овса предварительно обрабатывали смесью 3% NaOH и 0.1% H₂O₂ в течение 60 мин при T=90–95 °C и гидромодуле 1 : 10. Хлопковую целлюлозу подвергали предварительному замачиванию в дистиллированной воде в течение нескольких часов для набухания и размягчения волокон целлюлозы. Щелочная обработка сырья способствует частичному удалению нецеллюлозных компонентов, снижению степени полимеризации целлюлозы, а также гидратации волокон, что облегчает дальнейшую экструзионную переработку.

Обработка на модифицированном экструзионном агрегате. После предварительной обработки исходного сырья осуществляли отжим целлюлозной массы до влажности 80–90%. Влажную целлюлозу обрабатывали на 1, 4 или 8 зонах модифицированного экструзионного агрегата. Целлюлозную массу, полученную на выходе из экструдера, отмывали дистиллированной водой пресс-фильтрацией до нейтральной реакции и сушили на открытом воздухе. После чего все образцы размалывали на молотковой дробилке MOLOT 200/400/800. При обработке хлопковой целлюлозы стадия отмывки отсутствовала.

Кислотный гидролиз. Для получения МКЦ и НЦ порошкообразную целлюлозу (ХПЦ-4) подвергали гидролизу в 10, 20 или 30% растворе H₂SO₄ с добавлением 0.7, 1.5, 2.5% H₂O₂ соответственно. Гидролиз проводили при температуре 90 °C в течение 2 ч и постоянном перемешивании. Полученную дисперсию отмывали многократным центрифугированием при 4000 об./мин до pH=3.5. Окончательную отмывку дисперсии проводили диализом до значений pH=7. После чего полученную водную дисперсию частиц обрабатывали на УЗ-установке И100-б/4 (частота 20 кГц, мощность 0.5 кВт) в течение 10 мин. Конечный продукт представлял собой гелеобразную массу от полупрозрачного до белого цвета в зависимости от условий получения. В работе [25] приведены электронные микрофотографии, дисперсный состав, а также некоторые физико-химические и структурные характеристики гидролизованных образцов целлюлозы, на основании которых полученные образцы были отнесены к МКЦ или НЦ (табл. 1).

Обозначения образцов. Условия получения всех образцов целлюлозы, их шифры и средний размер частиц приведены в таблице 1.

Методы исследования. Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker) в геометрии съемки Брэгга-Брентано на отражение θ - θ . Использовалось CuK α излучение, фиксированные щели, Ni K β фильтр, позиционно-чувствительный детектор. Для уменьшения влияния текстуры и усреднения вещества по объему образец вращался в собственной плоскости со скоростью 30 об./мин. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ – 5–65°, шаг – 0.02°,

Валишина Зимфира Талгатовна – доктор химических наук, профессор, e-mail: zimvall@yandex.ru

Берлин Александр Александрович – доктор химических наук, профессор, академик РАН, заведующий кафедрой химической физики, e-mail: berlin@chph.ras.ru

Дебердеев Рустам Якубович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: rudeberdeev@mail.ru

экспозиция – 1 сек/шаг при максимальной ширине окна детектора 5°. Образцы целлюлозы готовили в виде таблеток путем прессования под давлением 400 МПа. Гели ХМКЦ-10, ХМКЦ-20, ХНЦ-30 предварительно высушивались до образования пленки влажностью 5–10% и измельчались до порошкообразного состояния в агатовой ступке.

Таблица 1. Условия получения образцов целлюлозы и их характеристики

Природа и вид исходного сырья	Предварительная щелочная обработка	Обработка на модифицированном экструзионном агрегате, количество зон			Кислотный гидролиз, H ₂ SO ₄ , % масс.			Шифр образца	Средний размер частиц, мкм	Вид продукта
		1	4	8	10	20	30			
Хлопковое волокно	–	–	–	–	–	–	–	ХЦ	–	Волокно
Хлопковое волокно	–	+	–	–	–	–	–	ХПЦ-1	670	Порошок
Хлопковое волокно	–	–	+	–	–	–	–	ХПЦ-4	660	Порошок
Хлопковое волокно	–	–	–	+	–	–	–	ХПЦ-8	400	Порошок
Хлопковое волокно	–	–	+	–	+	–	–	ХМКЦ-10	0.10	Гель МКЦ
Хлопковое волокно	–	–	+	–	–	+	–	ХМКЦ-20	0.04	Гель МКЦ
Хлопковое волокно	–	–	+	–	–	–	+	ХНЦ-30	0.03	Гель НЦ
Льняное волокно	–	–	–	–	–	–	–	ЛЦ	–	Волокно
Льняное волокно	+	–	+	–	–	–	–	ЛЁПЦ-4	370	Порошок
Солома люцерны	–	–	–	–	–	–	–	СЛЮЦ	–	Солома люцерны
Солома люцерны	+	–	+	–	–	–	–	ЛЮЦ-4	–	Волокно
Солома овса	–	–	–	–	–	–	–	СОВС	–	Солома овса
Солома овса	+	–	+	–	–	–	–	ОВСЦ-4	–	Волокно
Древесина	Товарный образец по ТУ 1026-156-07508108-96							МКЦ	40	Порошок

Обозначения: «–» и «+» характеризует отсутствие или наличие стадии.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм изученных целлюлоз проводили в программном модуле DIFFRAC.TOPAS 4.2. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда позволяет провести фитинг экспериментальных дифрактограмм на основе кристаллографических данных модели целлюлозы, функций для описания дифракционных максимумов и фоновой линии. В процессе моделирования последовательно уточнялись следующие параметры: масштабирование, порядок полиномиальной функции фона, параметры, описывающие полуширину отражений, параметры элементарной ячейки, преимущественная ориентация по кристаллографическим направлениям. Авторами работ [11, 17] было показано, что выбранный подход показывает вполне удовлетворительные результаты для описания структуры целлюлоз из различного сырья до и после химической модификации. Было установлено, что рентгенограммы волокнистых и порошковых форм целлюлозы из хлопка [17], льна [11], овса [19] наилучшим образом описываются моделью моноклинной целлюлозы I_β. Поэтому в настоящей работе использовалась модель со структурой целлюлозы I_β (P21) для всех изученных образцов целлюлозы. Для описания дифракционных максимумов использовалась функция фундаментальных параметров [20]. Преимущественная ориентация кристаллографических направлений уточнялась с использованием сферических гармоник [21]. Сходимость экспериментальной и расчетной дифрактограмм оценивалась по величине фактора недостоверности (R_{wp}), а также по визуальному совпадению рентгенограмм. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывались согласно формуле Шеррера [22].

Индекс кристалличности целлюлозных образцов (I_{cr}) рассчитывали методом Сегала по формуле [23]:

$$I_{cr} = \frac{I_{002} - I_A}{I_{002}}, \quad (1)$$

где I₀₀₂ – интенсивность дифракции рентгеновских лучей при 2θ=22,6°; I_A – интенсивности рассеяния при 2θ=19°.

Степень полимеризации образцов целлюлоз оценивали по вязкости их растворов в кадоксене.

Для получения ИК-спектров образцов целлюлозы использовали ИК-Фурье спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-08. Для этого тщательно перемешивали целлюлозный материал вместе с КВг в соотношении 1 : 100 в агатовой ступке и прессовали полученную смесь порошков в форме таблетки при давлении 5 МПа. Полученную таблетку исследовали в диапазоне 500–3600 см⁻¹ с использованием математического обеспечения программы SpLUM.

Обсуждение результатов

Согласно литературным данным [31], обработка древесной сульфатной целлюлозы на экструзионном агрегате (механическое воздействие) приводит к уменьшению степени кристалличности и продольных размеров кристаллитов [040] при сохранении поперечных размеров кристаллитов [002]. При этом МКЦ, полу-

ченная механохимическим способом (механическое воздействие и последующий кислотный гидролиз), характеризуется уже более высокой упорядоченностью структуры (степень кристалличности – 71.5%) и большим поперечным размером областей когерентного рассеяния (ОКР) при существенном уменьшении (от 7.3 до 6.3 нм) продольных размеров кристаллов. Авторы работы [31] отмечают, что при совместном воздействии давления и сдвига в экструдере происходит изменение структурного и морфологического строения древесной целлюлозы (пространственная упаковка макрофибрилл, микро- и макропор). Последнее обстоятельство способствует тому, что развиваемое в полимере давление набухания достаточно для преодоления силы межмолекулярного взаимодействия в структуре целлюлозы. В результате при выделении целлюлозы под действием давления и сдвиговых усилий показатель степени кристалличности древесной целлюлозы ниже, чем при остальных способах получения этого продукта.

В авторитетной работе [9] отмечено, что морфологическое строение волокна, полученного из исходного сырья разной природы (хлопок, древесина), существенно влияет на формирование надмолекулярной структуры целлюлозы. Об этом свидетельствуют данные по изменению межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки в зависимости от природы целлюлозы.

В связи с этим методом РСА проведены исследования структурных свойств порошковых хлопковых целлюлоз, полученных в различных режимах ее обработки на модифицированном экструзионном агрегате в сравнении с целлюлозными продуктами из древесных и травянистых источников сырья.

Положения основных рефлексов на рентгенограммах всех полученных нами образцов целлюлоз (рис. 1, 2) находятся в области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы I, на что указывают типичные для данной модификации рефлексы при $2\theta \sim 14.5^\circ$; 16.5° ; 22.4° и 34.5° (рис. 1). Для образцов ЛЁПЦ-4 и ЛЦ, кроме рефлексов, характерных для целлюлозы I, наблюдаются слабые рефлексы при $2\theta \sim 12^\circ$ и 20° , характерные для полиморфной модификации целлюлозы II, что говорит о получении целлюлозы II в результате выделения исходной льняной целлюлозы (ЛЦ) (рис. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе обработки хлопкового (ХЦ) и льняного волокна (ЛЦ), а также соломы овса (СЛЮЦ) и люцерны (СЛЮЦ) по предложенной технологии и при последующем кислотном гидролизе ХЦ не наблюдаются изменения полиморфной модификации целлюлозы.

Помимо основных рефлексов характерных для целлюлоз, образцы травянистых растений имеют слабые рефлексы при $2\theta = 23.5^\circ$, 29.5° и 38° (рис. 2), что свидетельствует о присутствии в данных образцах примесей минеральных фаз (α -оксид кремния, карбонаты и оксалаты кальция). Наличие данных веществ в исходных (ЛЦ, СЛЮЦ, СОВС) и обработанных (ЛЁПЦ-4, ЛЮЦ-4 ОВСЦ-4) образцах травянистых растений можно объяснить более высокой минерализацией сырья, что показано нами ранее [24]. Кроме того, примесные фазы с более высокими, чем у целлюлозы значениями коэффициентов массового поглощения рентгеновского излучения, приводят к снижению общей интенсивности дифрагированного излучения.

В таблице 2 представлены результаты расчетов размеров ОКР и значения I_{cr} для изученных образцов целлюлозы. Из полученных данных (табл. 2) видно, что обработка волокнистой хлопковой целлюлозы (ХЦ) в смеси с водой на модифицированном экструзионном агрегате с последующей сушкой и размолотом на молотковой дробилке приводит к уменьшению размеров кристаллитов в поперечном направлении макромолекул: [110] и [100] (рис. 3), при этом значительное изменение размеров кристаллитов наблюдается уже после обработки исходной хлопковой целлюлозы (ХЦ) на 1 зоне экструдера (ХПЦ-1) при прочих равных условиях обработки, когда в результате механодеструкции происходит либо нарушение упорядоченного расположения цепочек макромолекул в/между нанофибриллами, либо уменьшение их количества. Полученные результаты хорошо сопоставимы с литературными данными, согласно которым увеличение интенсивности механического воздействия на сухую целлюлозу в мельницах планетарного типа [26], в том числе и на целлюлозу в смеси с водой [27] приводит к уменьшению размеров кристаллитов. В частности, в работе [28] отмечено, что упруго-деформационное воздействие и сдвиг на хлопковую целлюлозу приводит к уменьшению продольных размеров ее кристаллитов при этом размеры кристаллитов, измеренные в поперечном направлении, не претерпевают изменений.

Последующий кислотный гидролиз образца ХПЦ-4 (табл. 2) приводит к увеличению размеров ОКР (образец ХМКЦ-10) в поперечном направлении макромолекул $[\bar{1}10]$, [110] и [100], что свидетельствует о процессах сокристаллизации поверхностей кристаллитов соседних нанофибрилл в результате удаления аморфных областей целлюлоз [29]. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты до 20%, а затем до 30% существенно не влияет на размеры кристаллитов, за исключением некоторого увеличения размера кристаллитов в направлении $[\bar{1}10]$ для образца ХМКЦ-30 относительно образца ХМКЦ-10 на 0.4 нм.

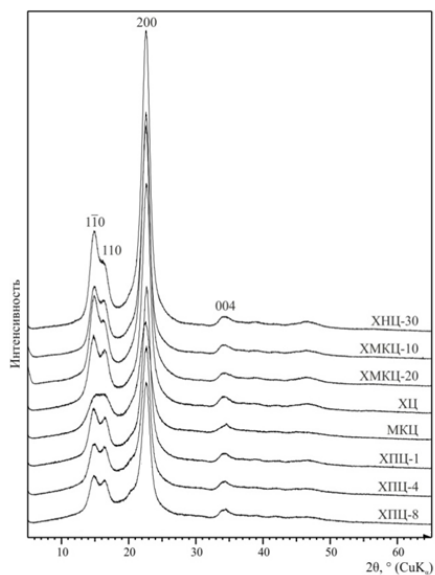


Рис. 1. Рентгенограммы изученных образцов хлопковой целлюлозы и товарной МКЦ

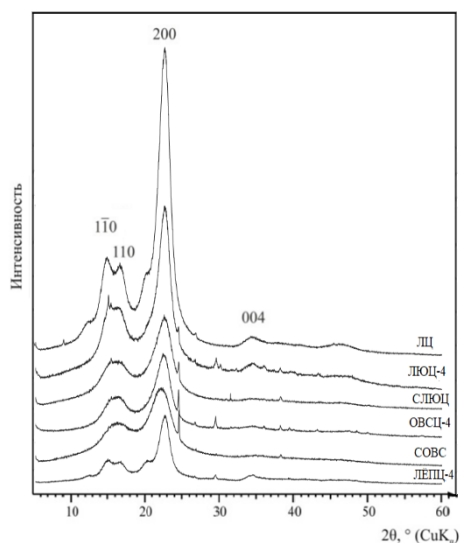


Рис. 2. Рентгенограммы изученных образцов травяной целлюлозы

Таблица 2. Размеры ОКР и значения I_{cr} образцов целлюлозы

Шифр образца	Размер кристаллитов, ОКР, Å в направлениях			I_{cr}	$R_{wp}, \%$
	$[\bar{1}10]$	$[110]$	$[100]$		
ХЦ	54(2)	64(3)	69(3)	0.87(2)	3.95
ХПЦ-1	54(2)	53(2)	63(3)	0.85(2)	3.85
ХПЦ-4	52(2)	50(2)	60(3)	0.80(2)	3.71
ХПЦ-8	52(2)	54(2)	62(3)	0.80(2)	3.71
ХМКЦ-10	63(3)	63(3)	70(3)	0.89(2)	4.12
ХМКЦ-20	65(3)	63(3)	68(3)	0.89(2)	3.66
ХНЦ-30	67(3)	60(3)	69(3)	0.90(2)	4.07
ЛЦ	42(2)	41(2)	47(2)	0.83(2)	3.50
ЛЕПЦ-4	45(2)	38(2)	53(2)	0.78(2)	4.93
СЛЮЦ	26(1)	24(1)	33(1)	0.58(1)	4.9
ЛЮЦ-4	43(2)	42(2)	49(2)	0.67(2)	2.56
СОВС	24(1)	24(1)	26(1)	0.57(1)	3.4
ОВСЦ-4	31(1)	30(1)	36(2)	0.65(2)	3.63
МКЦ	34(1)	35(2)	47(2)	0.76(2)	3.35

Примечание: в скобках указана погрешность в последнем знаке.

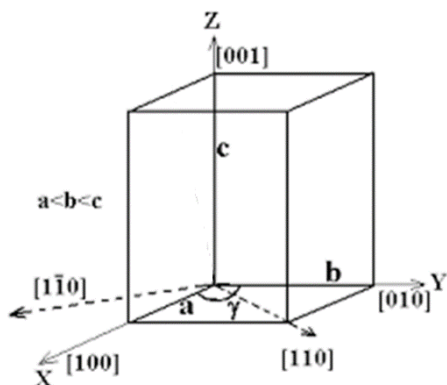


Рис. 3. Ориентация осей элементарной ячейки целлюлозы Iβ и отдельные кристаллографические направления [11]

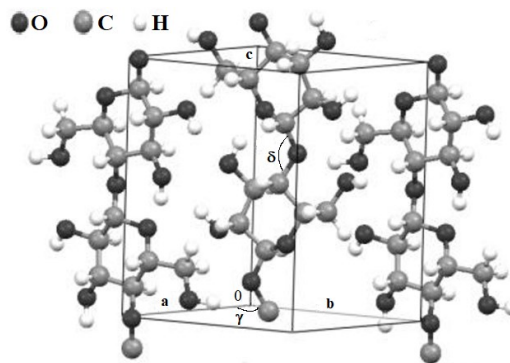


Рис. 4. Элементарная ячейка целлюлозы Iβ с антипараллельной упаковкой цепочек [11]

Об отсутствии изменений размеров ОКР, характеризующих длину кристаллитов, в направлении [001] и увеличении размеров ОКР в направлении [110] сообщалось в работе [11], в данном исследовании исходный хлопок обрабатывали 10%-м раствором H_2SO_4 в течение 120 мин при температуре кипения.

Из таблицы 2 видно, что предварительная щелочная варка льняного волокна (ЛЦ) с последующей обработкой на модифицированном экструзионном агрегате, отмывкой, сушкой и размолом влияет на размеры ОКР следующим образом: в направлении $[\bar{1}10]$ – незначительное увеличение размеров кристаллитов; в направлении [110] – незначительное уменьшение размеров кристаллитов; в направлении [100] – увеличение размеров кристаллитов. Самые большие изменения поперечных размеров кристаллитов в результате щелочной варки, последующей экструзионной обработки, отмывки, сушки и размола претерпевают образцы травяной целлюлозы из соломы овса и люцерны (табл.2), для которых размер кристаллитов в направлениях $[\bar{1}10]$, [110] и [100] вырос в среднем в 1,6 раза для целлюлозы из люцерны и в 1.3 раза – для целлюлозы из овса. Увеличение размеров ОКР в направлениях $[\bar{1}10]$, [110] и [100] для целлюлозы овса и люцерны, и в направлениях $[\bar{1}10]$, [100] для льняной целлюлозы, по-видимому, связано с частичным удалением лигнина и гемицеллюлоз из лигнино-гемицеллюлозной матрицы [24], что делает возможным прямой контакт и сокристаллизацию поверхностей кристаллитов соседних наночастиц [29].

Размеры ОКР во всех исследованных кристаллографических направлениях для образцов целлюлозы из льна (ЛЁПЦ-4), овса (ОВСЦ-4) и люцерны (ЛЮЦ-4) значительно меньше, чем для порошковых хлопковых целлюлоз (ХПЦ-1, ХПЦ-4, ХПЦ-8), что можно объяснить различной природой происхождения целлюлозы (табл. 2). По величинам размеров ОКР образец товарной МКЦ, полученный из сульфатной белой хвойной целлюлозы методом кислотного гидролиза, близок, скорее, к образцам ЛЁПЦ-4, ЛЮЦ-4 и ОВСЦ-4, чем к образцам ХМКЦ-10,20,30.

Согласно литературным данным [29, 30] степень кристалличности и размеры кристаллитов нативной целлюлозы зависят от типа растительного сырья и увеличиваются в ряду: травянистые растения < лубяные волокна < хлопковое волокно. Из таблицы 2 видно, что I_{cr} , вычисленные для образцов ХПЦ-4, ЛЁПЦ-4, ЛЮЦ-4, ОВСЦ-4, согласуются с литературными данными.

В таблице 3 приведены результаты расчета параметров элементарной ячейки всех исследованных образцов целлюлозы.

Из таблицы 3 видно, что при обработке исходной хлопковой целлюлозы (образец ХЦ) на 1 зоне модифицированного экструзионного агрегата (ХПЦ-1) параметры элементарной ячейки целлюлозы a и b уменьшаются, а параметр c увеличивается, что может свидетельствовать об увеличении угла связи δ между ангидроглюкозными остатками (рис. 4). Дальнейшее увеличение количества зон экструдера до 4 приводит к увеличению параметров a и b , при этом период c уменьшается вместе с уменьшением угла моноклинности γ . При увеличении количества зон с 4 до 8 параметры a и b снова уменьшаются, а параметр c увеличивается вместе с увеличением угла моноклинности. При этом стоит отметить, что объем элементарной кристаллографической ячейки в процессе обработки целлюлозы на экструдере увеличивается достигая наибольшего значения после обработки на 4 зонах.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики изученных образцов целлюлозы

Шифр образца	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma, ^\circ$	$*V, \text{Å}^3$	$R_{wp}, \%$
ХЦ	7.892	8.279	10.263	96.01	666.8	5.58
ХПЦ-1	7.883	8.235	10.343	96.06	667.7	4.97
ХПЦ-4	7.893	8.286	10.305	95.75	670.5	5.37
ХПЦ-8	7.890	8.253	10.325	95.86	668.8	5.07
ХМКЦ-10	7.891	8.242	10.342	95.35	669.6	5.53
ХМКЦ-20	7.878	8.239	10.255	95.44	662.7	5.63
ХНЦ-30	7.886	8.250	10.281	95.42	665.9	5.44
ЛЦ	7.940	8.230	10.323	96.40	670.4	4.93
ЛЁПЦ-4	7.914	8.298	10.347	96.04	676.3	4.98
СЛЮЦ	7.943	8.256	10.270	96.16	669.7	3.27
ЛЮЦ-4	7.906	8.294	10.311	95.80	672.7	3.91
ОВСЦ	8.039	8.150	10.155	95.94	661.8	3.43
ОВСЦ-4	7.967	8.280	10.290	95.95	674.5	3.92
МКЦ	7.935	8.260	10.358	96.00	675.1	3.95

Примечание: *Объем элементарной ячейки. $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm 0.002 \text{ Å}$; $\Delta \gamma = \pm 0.04^\circ$; $\Delta V = \pm 0.6 \text{ Å}^3$.

После обработки образца ХПЦ-4 в 10% H₂SO₄ (образец ХМКЦ-10) параметр *a* изменяется в пределах погрешности, а параметр *b* уменьшается, при этом параметр *c* увеличивается. Угол моноклинности при этом уменьшается (табл. 3).

Характер изменения кристаллографических характеристик образцов травяной целлюлозы (ЛЁПЦ-4, ЛЮЦ-4, ОВСЦ-4), полученных в результате последовательной обработки на стадиях щелочной варки, экстракционной обработки, отмывки, сушки и размола, схожий: для всех образцов наблюдается уменьшение параметра *a*, уменьшение или изменение в пределах погрешности параметра *γ*, и увеличение параметров *b*, *c* и *V*.

Образцы целлюлозы, полученные из травянистых растений, отличаются по параметрам кристаллографической ячейки от образцов целлюлозы из хлопка, при этом наибольшие отличия наблюдаются для образца (ОВСЦ-4), который по сравнению с хлопковой целлюлозой (ХПЦ-4) имеет гораздо большие значения параметра *a* и объема элементарной ячейки (табл. 3). Учитывая одинаковые условия получения образцов ОВСЦ-4 и ЛЮЦ-4 и одинаковый вид исходного сырья (солома), разницу в размерах ОКР (табл. 2) и параметрах кристаллографической ячейки (табл. 3) можно объяснить различной природой исходного сырья.

На основании значений поперечных размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки можно оценить количество элементарных ячеек в направлении оси элементарных фибрилл [100], которое минимально для образцов, полученных из травяных целлюлоз (СОВС, ОВСЦ-4, ЛЦ, ЛЁПЦ-4, СЛЮЦ, ЛЮЦ-4) и МКЦ и составляет 3-6 элементарных ячеек. Для образцов хлопковых целлюлоз данный показатель составляет 7-8 элементарных ячеек.

В таблице 4 приведены обобщенные структурные характеристики изученных образцов целлюлозы, полученные по данным рентгеновской дифракции и степень полимеризации по ГОСТ 25438-82.

Обработка хлопкового и льняного волокна (образцы ХЦ и ЛЦ) по предложенной технологии приводит к небольшому снижению их индекса кристалличности I_{cr} (образцы ХПЦ-1,-4,-8, ЛЁПЦ-4), что обусловлено незначительной аморфизацией структуры в процессе воздействия на волокна целлюлозы сдвиговых деформаций [27, 28]. При этом степень полимеризации обработанной хлопковой и льняной целлюлозы остается на достаточно высоком уровне. Учитывая, что в большинстве случаев размол целлюлозы приводит к значительному снижению степени кристалличности и степени полимеризации, предложенный способ обработки имеет явную перспективность относительно получения высоковязких ПЦ. Обработка соломы овса и люцерны, наоборот, является причиной повышения их степени кристалличности, что может быть связано с частичным удалением из их состава нецеллюлозных компонентов и аморфной составляющей целлюлозы (табл. 4).

Для независимой оценки структурного совершенства изученных образцов целлюлоз было проведено изучение их химической структуры по поведению наиболее характерных полос поглощения методом ИК-Фурье спектроскопии (полосы поглощения при 900, 1370, 1430, 2900 см⁻¹). Согласно [18], интенсивности полос поглощения при 900 см⁻¹ (колебания ОН-группы при С₁), 1370 см⁻¹ (деформационные колебания С-Н) и 1430 см⁻¹ (ножничные колебания СН₂-группы) уменьшаются или увеличиваются соответственно с уменьшением или увеличением степени упорядоченности структуры целлюлоз, а поглощение при 2900 см⁻¹ (валентные колебания С-Н) мало зависит от изменения степени кристалличности и поэтому может служить внутренним стандартом. В таблице 5 приведены значения степени упорядоченности структуры исследованных целлюлоз, определенные по соотношению интенсивностей выбранных полос поглощения (D_{1375}/D_{2900} , D_{1430}/D_{2900} и D_{900}/D_{2900}).

Был проведен корреляционный анализ степени кристалличности внутри метода ИК-спектроскопии и между значениями степени кристалличности, вычисленными с использованием метода ИК-спектроскопии и метода РСА. Корреляция для степени кристалличности внутри метода ИК-спектроскопии высокая и весьма высокая: $r(I_1 \text{ и } I_2) = 0.83$; $r(I_1 \text{ и } I_3) = 0.79$; $r(I_2 \text{ и } I_3) = 0.96$. При сравнении значений степени упорядоченности структуры целлюлоз, полученных с использованием двух независимых подходов: ИК-Фурье-спектроскопия (D_{900}/D_{2900}) и РСА (метод Сегала) установлено, что корреляция высокая и коэффициент корреляции $r = 0.75$.

Таблица 4. Структурные параметры изученных образцов целлюлозы и степень полимеризации по ГОСТ 25438-82

Шифр образца	I_{cr}	Размер кристаллитов (ОКР) в направлении [100], Å	Степень полимеризации
ХЦ	0.87(2)	69(3)	1250
ХПЦ-1	0.85(2)	63(3)	1100
ХПЦ-4	0.80(2)	60(3)	930
ХПЦ-8	0.80(2)	62(3)	980
ХМКЦ-10	0.89(2)	70(3)	130
ХМКЦ-20	0.89(2)	68(3)	120
ХНЦ-30	0.90(2)	69(3)	100
ЛЦ	0.83(2)	47(2)	860
ЛЁПЦ-4	0.78(2)	53(2)	580
СЛЮЦ	0.58(1)	33(1)	–
ЛЮЦ-4	0.67(2)	49(2)	940
СОВС	0.57(1)	26(1)	–
ОВСЦ-4	0.65(2)	36(2)	1020
МКЦ	0.76(2)	47(2)	350

Таблица 5. Значения степени упорядоченности структуры целлюлозных образцов, вычисленные по данным ИК-спектроскопии

Шифр образца	Способ расчета индекса упорядоченности структуры целлюлозы		
	I_1	I_2	I_3
	D_{900}/D_{2900}	D_{1375}/D_{2900}	D_{1430}/D_{2900}
ХЦ	0.65	0.83	0.82
ХПЦ-1	0.67	0.94	0.91
ХПЦ-4	0.66	0.92	0.89
ХПЦ-8	0.68	0.90	0.89
ХМКЦ-10	0.75	0.96	0.92
ХМКЦ-20	0.69	0.88	0.86
ХНЦ-30	0.72	0.96	0.92
ЛЁПЦ-4	0.62	0.91	0.88
ЛЮЦ-4	0.63	0.84	0.87
ОВСЦ-4	0.56	0.75	0.77
МКЦ	0.71	0.93	0.89

Выводы

1. Методом РСА определены структурные параметры изученных образцов целлюлозы из различного сырья в сравнении с литературными данными, позволяющие прогнозировать свойства и оптимизировать технологию создания новых целлюлозных материалов с уникальными свойствами.

2. Установлено, что экструзионная обработка хлопковой целлюлозы в водной среде с последующей сушкой и размолотом на молотковой дробилке приводит к уменьшению размеров кристаллитов в поперечном направлении ($[110]$ и $[100]$) в результате механодеструкции макромолекул целлюлозы, а последующий кислотный гидролиз целлюлозы в растворах H_2SO_4 – к возрастанию размеров кристаллитов в поперечном направлении ($[\bar{1}10]$, $[110]$ и $[100]$) за счет процессов сокристаллизации.

3. Показано, что щелочная варка целлюлозосодержащего материала с последующей экструзионной обработкой, отмывкой, сушкой и размолотом на молотковой дробилке приводит к увеличению поперечных размеров кристаллитов в направлении $[\bar{1}10]$ и $[100]$ для целлюлозы льна и в направлениях $[\bar{1}10]$, $[110]$ и $[100]$ – для целлюлозы из овса и люцерны в результате частичного удаления из целлюлозосодержащего материала лигнина и гемицеллюлоз.

4. Определены кристаллографические характеристики целлюлоз хлопка и травянистых растений, полученных по разработанной ступенчатой технологии.

5. Установлено, что предложенная ступенчатая технология обработки хлопкового и льняного волокна приводит к незначительному снижению степени кристалличности и средней степени полимеризации, что указывает на перспективность разработанной технологии получения высоковязких порошковых целлюлоз различного назначения.

6. Получены корреляционные зависимости между значениями степени упорядоченности структуры целлюлоз, вычисленные независимыми методами (РСА и ИК-Фурье-спектроскопия), позволяющие сопоставлять литературные и экспериментальные данные.

Список литературы

1. Валишина З.Т., Косточко А.В., Матухин Е.Л., Александров А.А. Методы модификации целлюлозосодержащего материала // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №20. С. 62–64.
2. Просвириков Д.Б., Сафин Р.Г., Гайнуллина Д.Ш., Просвирикова Т.Д. Способы получения и области применения порошковой целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №17. С. 109–112.
3. Носкова О.А., Зырянова О.А., Вельможин С.Д. Использование древесной целлюлозы для получения белой порошковой целлюлозы // Вестник ПНИПУ. 2016. Т. 24. С. 57–68. DOI: 10.15593/2224-9400/2016.4.04.
4. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнер Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 33–41. DOI: 10.14258/jcrpm.1303033.
5. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Вершинин М.С., Лексин В.В., Момзяков А.А., Дебердеев Р.Я. Получение наноцеллюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 15–21.
6. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №9. С. 109–112.
7. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Структурный анализ травяной целлюлозы // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 29–37.
8. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т. и др. Исследование дисперсного состава порошков целлюлозы, полученных с использованием экструзионных технологий // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22. №6. С. 75–78.
9. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36. DOI: 10.14258/jcrpm.1301029.
10. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А. и др. Модели надмолекулярной структуры целлюлозы // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20. №6. С. 35–51.
11. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе. Петрозаводск: ПетрГУ, 2014. 244 с.
12. Aabloo A., French A.D., Mikelsaar R.H., Pertsin A.J. Studies of crystalline native cellulose using potential-energy calculations // Cellulose. 1994. Vol. 1. Pp. 161–168.
13. Nishiyama Y. Structure and properties of the cellulose microfibril // J. Wood Sci. 2009. Vol. 55. N4. Pp. 241–249. DOI: 10.1007/s10086-009-1029-1.
14. Aldaeus F., Larsson K., Stevanic-Srmdovic J. et al. The supramolecular structure of cellulose-rich wood pulps can be a determinative factor for enzymatic hydrolysability // Cellulose. 2015. Vol. 22. N6. Pp. 3991–4002.
15. Sebe G., Nam-Pichavant F., Ibarboure E. et al. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates // Biomacromolecules. 2012. Vol. 13. N2. Pp. 570–578. DOI: 10.1021/bm201777j.
16. Li Q., Renneckar S. Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles // Biomacromolecules. 2011. Vol. 12. N3. Pp. 650–659. DOI: 10.1021/bm101315y.
17. Алешина Л.А., Луговская Л.А., Филатов А.С. и др. Исследование структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов // Электронный журнал «Исследовано в России». 2002. №203. С. 2237–2243.
18. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of Certain Infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and of amorphous cellulose // Journal of Applied Polymer Science. 1964. Vol. 8. N3. Pp. 1311–1324.
19. Алешина Л.А., Люханова И.В., Будаева В.В. и др. Результаты рентгеноструктурного анализа недревесных целлюлоз // Ученые записки Петрозаводского гос. ун-та. 2011. №8. С. 114–117.
20. Bergmann J., Kleeberg R., Haase A. et al. Advanced fundamental parameter model for improved profile analysis // Mat. Sci. Forum. 2000. Vol. 347–349. Pp. 303–308.
21. Järvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // J. Appl. Cryst. 1993. Vol. 26. Pp. 525–531.
22. Джонс Д.В. Целлюлоза и ее производные. М., 1974. С. 119–154.
23. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer // Textile research journal. 1959. Vol. 29. Pp. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003.
24. Momzyakova K.S., Deberdeev T.R., Valishina Z.T. et al. Research of physical and chemical properties of powder cellulose from various type of raw materials // Materials Science Forum. 2019. Vol. 992. Pp. 791–795.
25. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т. и др. Получение, структура, свойства микрокристаллической и наноцеллюлозы из хлопка // Химическая промышленность. 2019. №6. С. 22–26.

26. Подгорбунских Е.М. Исследование механоферментативных превращений полимеров трудноперерабатываемого растительного сырья: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2018. 24 с.
27. Барышникова С.В., Шарыпова В.И., Жижаева А.М и др. Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза // Журнал Сибирского федерального университета. 2010. Т. 3. №2. С. 120–127.
28. Файзуллаев Б.Х., Акбаров Х.И., Файзуллаев Б.Х. Сравнительные физико-механические свойства измельченных и не измельченных образцов целлюлозы // Проблемы науки. 2017. Т. 9. №22. С. 8–12.
29. Иоелович М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. 2016. Т. 58. №6. С. 604–624.
30. Григорьева Н.П., Галимуллин И.Н., Нугманов О.К. Идентификация структуры травяной целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №23. С. 362–367.
31. Гребенкин А.Н. Взаимосвязь структуры, свойств и технологии диспергирования лубоволокнистого сырья в ультразвуковых и гидродинамических полях: дисс. ... д-ра техн. наук. СПб., 2003.

Поступила в редакцию 17 ноября 2020 г.

После переработки 24 февраля 2021 г.

Принята к публикации 9 апреля 2021 г.

Для цитирования: Момзякова К.С., Шинкарёв А.А., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т., Берлин А.А., Дебердеев Р.Я. Сравнительный рентгеноструктурный анализ целлюлоз хлопка и травянистых растений // Химия растительного сырья. 2021. №3. С. 61–71. DOI: 10.14258/jcprn.2021038852.

Momziakova K.S.^{1}, Shinkarev A.A.¹, Deberdeev T.R.¹, Valishina Z.T.¹, Berlin A.A.², Deberdeev R.Ya.¹ X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF COTTONS AND HERBACEOUS CELLULOSE*

¹ Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia), e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

² Federal Research Center of Chemical Physics named after N.N. Semyonov RAS, ul. Kosygina, 4/1, Moscow, 119334 (Russia)

It was found that the extrusion treatment of cotton cellulose in an aqueous medium, followed by drying and grinding on a hammer mill leads to a decrease in the crystallite size in the transverse direction ([110] and [100]) as a result of mechanical destruction of cellulose macromolecules, and the subsequent acid hydrolysis of cellulose in H₂SO₄ solutions to an increase in the size of crystallites in the transverse direction ($\bar{1}\bar{1}0$, [110] and [100]) due to co-crystallization processes. It is shown that alkaline cooking of cellulose-containing material, followed by extrusion processing, washing, drying and grinding on a hammer mill leads to an increase in the transverse dimensions of crystallites in the $\bar{1}\bar{1}0$ and [100] directions for flax cellulose and in the $\bar{1}\bar{1}0$, [110] and [100] – for cellulose from oats and alfalfa as a result of partial removal of lignin and hemicelluloses from the cellulose-containing material.

Differences were revealed in the sizes of the coherent scattering regions and the parameters of the crystallographic cell of cellulose samples from cotton and herbaceous plants (flax, oats, and alfalfa), as well as between samples from oats and alfalfa obtained under the same conditions with the same type of feedstock (straw).

It has been established that the proposed stepwise technology for processing cotton and linen fibers leads to a slight decrease in the degree of crystallinity and the average degree of polymerization, which indicates that the developed technology for obtaining high-viscosity powder celluloses for various purposes is promising.

Correlation coefficients are established between the values of the degree of ordering of the structure of cellulose samples from various plant raw materials, calculated using X-ray diffraction analysis and FT-IR spectroscopy, which make it possible to adequately compare all the known literature and experimental data.

Keywords: cellulose powder, microcrystalline cellulose, nanocellulose, cotton, flax, alfalfa, oats, X-ray structural analysis, FTIR spectroscopy, structural parameters, extruder.

* Corresponding author.

References

1. Valishina Z.T., Kostochko A.V., Matukhin Ye.L., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 20, pp. 62–64. (in Russ.).
2. Prosvirnikov D.B., Safin R.G., Gaynullina D.Sh., Prosvirnikova T.D. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 17, pp. 109–112. (in Russ.).
3. Noskova O.A., Zyryanova O.A., Vel'mozhin S.D. *Vestnik PNIPU*, 2016, vol. 24, pp. 57–68. DOI: 10.15593/2224-9400/2016.4.04. (in Russ.).
4. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir Ye.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 33–41. DOI: 10.14258/jcprm.1303033. (in Russ.).
5. Momzyakova K.S., Deberdeyev T.R., Vershinin M.S., Leksin V.V., Momzyakov A.A., Deberdeyev R.Ya. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 15–21. (in Russ.).
6. Kostochko A.V., Shipina O.T., Valishina Z.T., Garayeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 9, pp. 109–112. (in Russ.).
7. Nugmanov O.K., Grigor'yeva N.P., Lebedev N.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 1, pp. 29–37. (in Russ.).
8. Momzyakova K.S., Deberdeyev T.R., Valishina Z.T. i dr. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2019, vol. 22, no. 6, pp. 75–78. (in Russ.).
9. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A. i dr. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 1, pp. 5–36. DOI: 10.14258/jcprm.1301029. (in Russ.).
10. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikol'skaya Ye.A. i dr. *Butlerovskiyee soobshcheniya*, 2010, vol. 20, no. 6, pp. 35–51. (in Russ.).
11. Aleshina L.A., Gurtova V.A., Melekh N.V. *Struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva tsellyuloz i nanokompozitov na ikh osnove*. [Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them]. Petrozavodsk, 2014, 244 p. (in Russ.).
12. Aabloo A., French A.D., Mikelsaar R.H., Pertsin A.J. *Cellulose*, 1994, vol. 1, pp. 161–168.
13. Nishiyama Y. *J. Wood Sci.*, 2009, vol. 55, no. 4, pp. 241–249. DOI: 10.1007/s10086-009-1029-1.
14. Aldaeus F., Larsson K., Stevanic-Srncovic J. et al. *Cellulose*, 2015, vol. 22, no. 6, pp. 3991–4002.
15. Sebe G., Ham-Pichavant F. Ibarboure E. et al. *Biomacromolecules*, 2012, vol. 13, no. 2, pp. 570–578. DOI: 10.1021/bm201777j.
16. Li Q., Renneckar S. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, no. 3, pp. 650–659. DOI: 10.1021/bm101315y.
17. Aleshina L.A., Lugovskaya L.A., Filatov A.S. i dr. *Elektronnyy zhurnal «Issledovano v Rossii»*, 2002, no. 203, pp. 2237–2243. (in Russ.).
18. Nelson M.L., O'Connor R.T. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, vol. 8, no. 3, pp. 1311–1324.
19. Aleshina L.A., Lyukhanova I.V., Budayeva V.V. i dr. *Uchenyye zapiski Petrozavodskogo gosud. un-ta*, 2011, no. 8, pp. 114–117. (in Russ.).
20. Bergmann J., Kleeberg R., Haase A. et al. *Mat. Sci. Forum*, 2000, vol. 347–349, pp. 303–308.
21. Järvinen M. *J. Appl. Cryst.*, 1993, vol. 26, pp. 525–531.
22. Dzhons D.V. *Tsellyuloza i yeye proizvodnyye*. [Cellulose and its derivatives]. Moscow, 1974, pp. 119–154. (in Russ.).
23. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. et al. *Textile research journal*, 1959, vol. 29, pp. 786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003.
24. Momzyakova K.S., Deberdeev T.R., Valishina Z.T. et al. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 992, pp. 791–795.
25. Momzyakova K.S., Deberdeyev T.R., Valishina Z.T. i dr. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2019, no. 6, pp. 22–26. (in Russ.).
26. Podgorbunskikh Ye.M. *Issledovaniye mekhanofermentativnykh prevrashcheniy polimerov trudnopererabatyvayemogo rastitel'nogo syr'ya: avtoref. diss. ... kand. khim. nauk*. [Investigation of mechanoenzymatic transformations of polymers of difficult-to-process plant raw materials: abstract of thesis. ... Cand. chem. sciences]. Novosibirsk, 2018, 24 p. (in Russ.).
27. Baryshnikova S.V., Sharypova V.I., Zhizhayeva A.M. i dr. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta*, 2010, vol. 3, no. 2, pp. 120–127. (in Russ.).
28. Fayzullayev B.Kh., Akbarov Kh.I., Fayzullayev B.Kh. *Problemy nauki*, 2017, vol. 9, no. 22, pp. 8–12. (in Russ.).
29. Ioyelovich M.Ya. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 2016, vol. 58, no. 6, pp. 604–624. (in Russ.).
30. Grigor'yeva N.P., Galimullin I.N., Nugmanov O.K. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 23, pp. 362–367. (in Russ.).
31. Grebenkin A.N. *Vzaimosvyaz' struktury, svoystv i tekhnologii dispergirovaniya lubovoloknistogo syr'ya v ul'trazvukovykh i gidrodinamicheskikh polyakh: diss. ... d-ra tekhn. nauk*. [The relationship of structure, properties and technology of dispersion of bast fiber raw materials in ultrasonic and hydrodynamic fields: dis. ... Dr. Tech. sciences]. St.-Petersburg, 2003. (in Russ.).

Received November 17, 2020

Revised February 24, 2021

Accepted April 9, 2021

For citing: Momzyakova K.S., Shinkarev A.A., Deberdeev T.R., Valishina Z.T., Berlin A.A., Deberdeev R.Ya. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 61–71. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021038852.

