

УДК 676.1

## СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТРАВЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© *О.К. Нугманов\**, *Н.П. Григорьева*, *Н.А. Лебедев*

*Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт по нефтепромышленной химии» (ОАО «НИИнефтепромхим»), ул. Н. Ершова, 29, Казань, 420061 (Россия), e-mail: info@neftpx.ru*

Проведен сравнительный анализ структуры травяных целлюлоз (из льна, мискантуса, рапса и камыша) с хлопковой и древесной методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентген-дифрактометрии. Установлено, что по химическому строению и структуре травяная целлюлоза, полученная методом термомеханохимической активации, практически идентична хлопковой.

*Ключевые слова:* хлопковая, древесная, травяная целлюлозы, термомеханохимический способ, структура целлюлозы, ИК-спектроскопия, порошковая рентген-дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия.

### **Введение**

Промышленные процессы переработки целлюлозы являются, как правило, гетерогенными, протекают в диффузионном режиме, что предопределяет зависимость глубины и кинетики протекающих превращений от строения твердой полимерной фазы. В целлюлозе можно выделить несколько иерархических уровней структурной организации. Это надмолекулярная структура с характерным расстоянием от нескольких десятков ангстрем и выше и два низших уровня – кристаллический и молекулярный с характерным расстоянием порядка одного ангстрема. Наиболее информативными методами изучения иерархии структуры целлюлозы являются оптическая и электронная микроскопии, рентгеновская дифракция в больших и малых углах, ИК- и ЯМР-спектроскопии и ряд других.

Интересно отметить, что исторически для извлечения более полной структурной информации в основном использовались целлюлозосодержащие образцы недревесного происхождения – рами, хлопок, конопля, лен, джут и прочее, отличающиеся высокой ориентацией волокон и степенью кристалличности [1–11].

Цель настоящей статьи – сравнительная идентификация надмолекулярной, кристаллической и молекулярной структур и свойств целлюлоз, выделенных из травяных культур различного происхождения методом термомеханохимической активации [12–18].

Идентификация структуры и свойств недревесной целлюлозы является необходимым научным этапом для технологического освоения производства целлюлоз из различных травяных культур как дополнительного (резервного) источника углеводного сырья. Решение этой проблемы приобретает особую актуальность для южных и дальневосточных регионов Российской Федерации, а также республик Средней Азии, отличающихся острым дефицитом древесины и избытком прочей растительной биомассы (рапс, камыш, рис, подсолнечник, топинамбур, гуза-пая и т.д.).

---

*Нугманов Олег Казарманович* – заведующий техническим отделом, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, тел./факс: +7 (843) 273-49-92, e-mail: nugmanovok@rambler.ru

*Григорьева Надежда Петровна* – заведующая научно-поисковым сектором технического отдела, тел.: +7 (843) 238-02-03, e-mail: petrowna06@rambler.ru

*Лебедев Николай Алексеевич* – генеральный директор, кандидат технических наук, тел.: +7 (843) 272-52-14, e-mail: info@neftpx.ru

### **Экспериментальная часть**

Объектами исследования были образцы травяных целлюлоз, полученных по укороченному (небеленая) и полному (беленая) технологическим циклам [14–17], из льна, мискантуса, рапса и камыша.

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

В качестве контрольных образцов использовали хлопковую (ОАО «Нижегородский завод «Октябрь», г. Нижний Новгород) и древесную (Советский целлюлозно-бумажный комбинат, Калининградская область, г. Советск) целлюлозы.

Травяную целлюлозу получали термомеханохимическим способом на пилотной установке АШБ-50 (аппарат шнековый бучильный, диаметр валов 50 мм).

Исследования полученных образцов целлюлоз проводили методами ИК-спектроскопии, порошковой рентген-дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии в отделе физико-химических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 фирмы БРУКЕР, Германия. Образцы целлюлоз прессовались в виде таблеток с бромистым калием. Результаты регистрировали с помощью ИК микроскопа HYPERION 2000, фирмы БРУКЕР, Германия, в комплекте со спектрометром Tensor 27.

Порошковые дифрактограммы получали на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовали  $\text{Cu K}_\alpha$  излучение ( $\lambda$  1,54063 Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты выполняли при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом.

Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$  – 2–60°, шаг – 0,008°, время набора спектра в точке – 0,1–0,5 сек. Для каждого из образцов получали несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных. Для взятых соединений из базы данных по порошковой дифрактометрии (ICDD PDF-2, Release 2005) были найдены соответствующие демонстрационные рентгеновские дифрактограммы, сравнение с которыми полученных экспериментальных дифрактограмм позволило проидентифицировать вещества.

Обработку полученных данных выполняли с использованием пакета программ EVA [EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCAVIM 2005.] и TOPAS [TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. User Manual. BRUKER. AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany. 2005. 88 p.].

Анализ морфологической структуры целлюлоз проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе HITACHI TM-1000. Образцы сканировались с различным увеличением. Изображения сканированных объектов сохранялись в виде стандартного JPG-файла, а также файла в формате TXT с параметрами проведенного эксперимента.

### **Обсуждение результатов**

Сопоставлены ИК-спектры контрольных образцов хлопковой и древесной целлюлоз с ИК-спектрами беленых и небеленых целлюлоз (рис. 1, 2): из льна, мискантуса, рапса и камыша.

Анализ рисунков показал, что в спектрах всех образцов наблюдаются полосы, характерные для целлюлозы:

- область 3700–3100  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания гидроксильных групп, вовлеченных внутри- и межмолекулярные водородные связи;
- область 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания C–H-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы;
- область 1635  $\text{cm}^{-1}$  – молекулы адсорбированной воды;
- область 1500–900  $\text{cm}^{-1}$  – различные колебания C–H-, C–O- и O–H-связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы;
- область 860–400  $\text{cm}^{-1}$  – различные колебания пиранозного кольца и деформационных колебаний гидроксильных групп.

Из рисунков видно, что ИК-спектры целлюлоз травянистого происхождения из льна (беленой и небеленой), мискантуса (беленой и небеленой), а также камыша (беленой) практически идентичны спектру хлопковой целлюлозы (контрольный образец). В ИК-спектре древесной целлюлозы (контрольный образец) наблюдается плечо около 1733  $\text{cm}^{-1}$ , относящееся к поглощению карбонильной группы, связанное, по всей видимости, с окислением древесной целлюлозы в процессе ее получения.

В ИК-спектрах травяных целлюлоз из рапса (беленой и небеленой) и камыша (небеленой), помимо полос поглощения, присущих целлюлозе, зафиксированы небольшие по интенсивности полосы неидентифицированной примеси (см. табл.).

## Полосы поглощения неидентифицированной примеси

Целлюлоза	Полосы поглощения примеси, см <sup>-1</sup>				
Из рапса, небеленая	1596	1508	1463	1267	875
Из рапса, беленая	1597	1508	1459	1268	876
Из камыша, небеленая	1600	1508	не набл.	1267	не набл.

Примечание. Отсутствие пары полос в спектре целлюлозы из камыша (небеленой) свидетельствует о том, что в этой целлюлозе доля примеси невелика.

Полосы около 1600, 1500 и 875 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к колебаниям ароматических фрагментов в молекулах примеси, полоса при 1267 см<sup>-1</sup> может быть связана с валентными колебаниями группы –C–O–C–, полоса при 1460 см<sup>-1</sup> обусловлена деформационными колебаниями метиленовых групп в молекулах примеси. Можно предположить, что эта примесь является лигнином, поскольку в молекулярной структуре лигнина присутствуют все названные фрагменты.

Беленые и небеленые образцы травяных целлюлоз заметно отличаются по внешнему виду. Тем не менее отсутствует различие между ИК-спектрами беленых и небеленых целлюлоз из льна и мискантуса. Очевидно, что процесс отбеливания не сопровождается заметными изменениями молекулярной структуры целлюлозы. В случае с белеными образцами целлюлоз из рапса и камыша в ИК-спектрах наблюдается уменьшение доли неидентифицированной примеси (предположительно лигнина) по сравнению с ИК-спектрами небеленых целлюлоз.

На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдаются хорошо выраженные рефлексы, характерные для упорядоченных кристаллических структур, в которых реализуется дальний порядок. Для взятых образцов в электронной базе данных порошковой дифрактометрии (PDF-2) были найдены соответствующие демонстрационные рентгеновские дифрактограммы. Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что во всех образцах целлюлоз основной кристаллической фазой является кристаллическая моноклинная форма природной целлюлозы (код соединения № 00-003-0289 по PDF-2).

На рисунке 3 приведены дифрактограммы, полученные для всех исследуемых небеленых и беленых образцов целлюлозы. Штрихами на рисунке показаны положения интерференционных пиков для кристаллической моноклинной формы природной целлюлозы.

Как показали результаты анализа, в основном дифрактограммы всех видов целлюлоз (рис. 3) идентичны и соответствуют дифрактограммам для аморфно-кристаллических веществ. Также для всех исследуемых образцов характерно наличие на дифрактограммах интерференционных пиков той или иной степени выраженности, соответствующих кристаллической фазе целлюлозы. Как видно из сравнения полученных кривых, существенных отклонений углового положения дифракционных пиков для различных образцов не наблюдается, причем положения пиков достаточно хорошо согласуются с положениями пиков демонстрационной кривой.

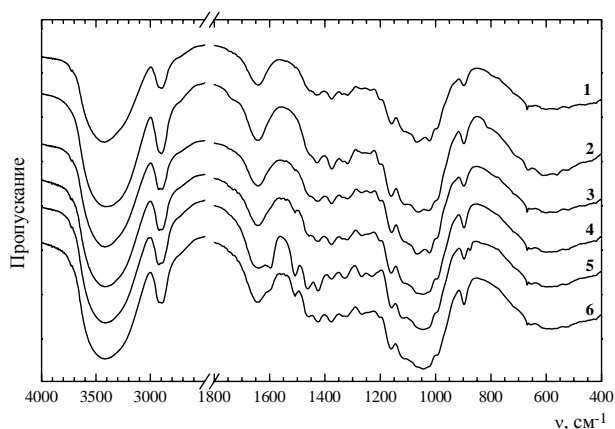


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры целлюлоз:  
1 – хлопковая; 2 – древесная; 3 – из льна, небеленая; 4 – из мискантуса, небеленая; 5 – из рапса, небеленая; 6 – из камыша, небеленая

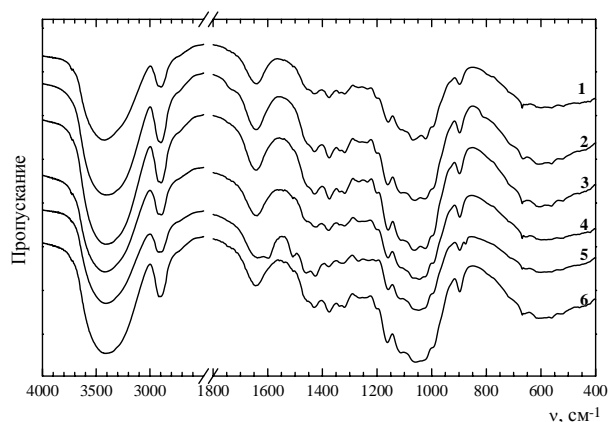


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры целлюлоз:  
1 – хлопковая; 2 – древесная; 3 – из льна, беленая; 4 – из мискантуса, беленая; 5 – из рапса, беленая; 6 – из камыша, беленая

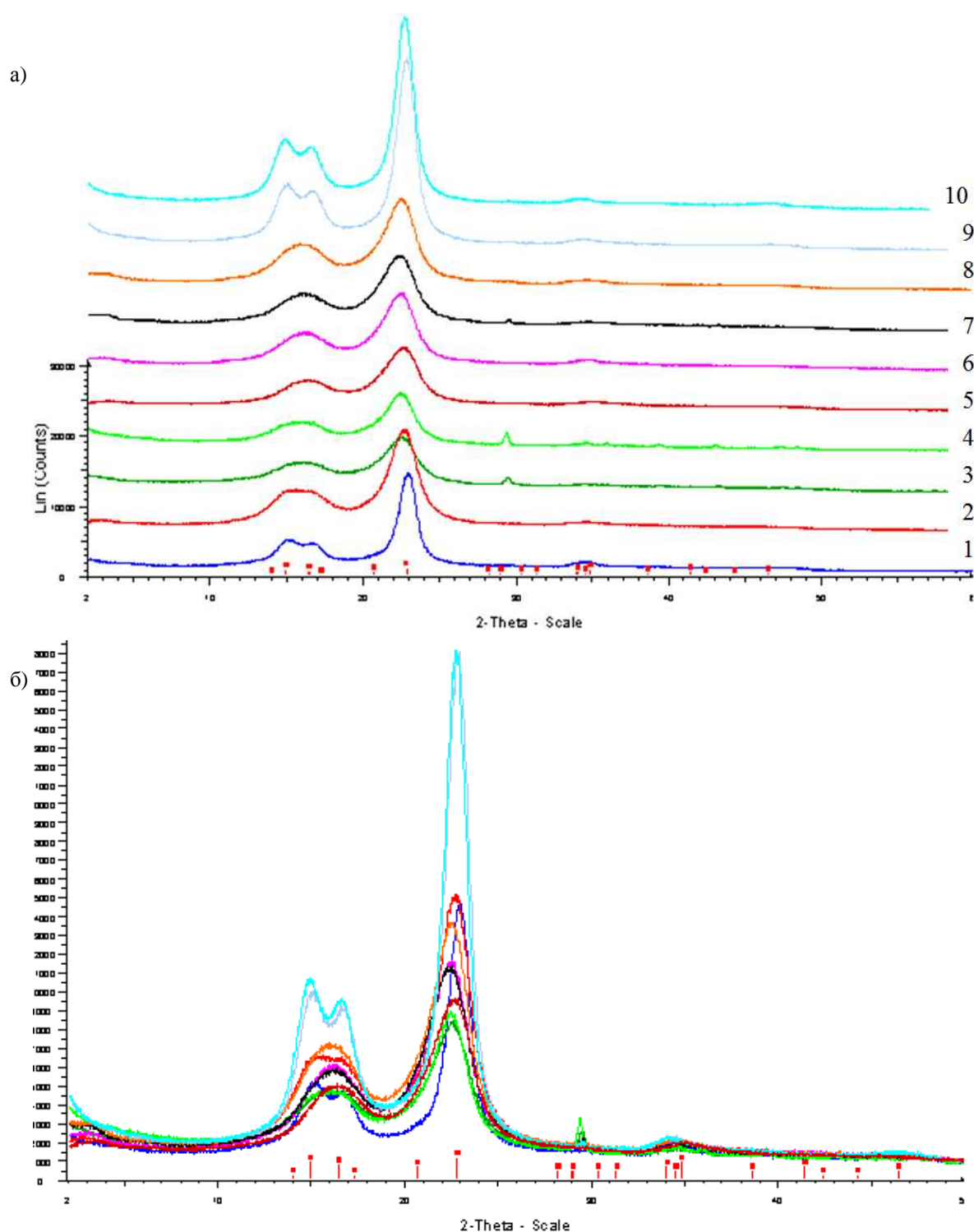


Рис. 3. Дифрактограммы исследованных образцов целлюлозы: 1 – из хлопка; 2 – из древесины; 3 – из рапса, небеленая; 4 – из рапса, беленая; 5 – из мискантуса, небеленая; 6 – из мискантуса, беленая; 7 – из камыша, небеленая; 8 – из камыша, беленая; 9 – из льна, небеленая; 10 – из льна, беленая (съемка при неподвижных образцах, (а) – кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности, (б) – кривые наложены друг на друга)

С точки зрения выраженности пиков выделяются образцы хлопковой целлюлозы и беленые и небеленые образцы изо льна. Для двух последних образцов наблюдается наибольшее содержание кристаллической фазы.

На дифрактограммах (рис. 3) образцов целлюлозы из рапса (беленного и небеленного), камыша (небеленного) и льна (беленного), кроме интерференционных пиков, соответствующих кристаллической целлюлозе, наблюдаются рефлексы, указывающие на наличие дополнительного вещества кристаллической структуры.

Электронно-микроскопическое исследование (рис. 4) показало, что хлопковая целлюлоза представляет собой крученые, слегка уплощенные волокна толщиной от 5 до 10 мкм. В древесной целлюлозе, которая, в отличие от хлопковой, имеет небольшую длину, присутствует большое количество уплощенных волокон толщиной от 3 до 10 мкм.

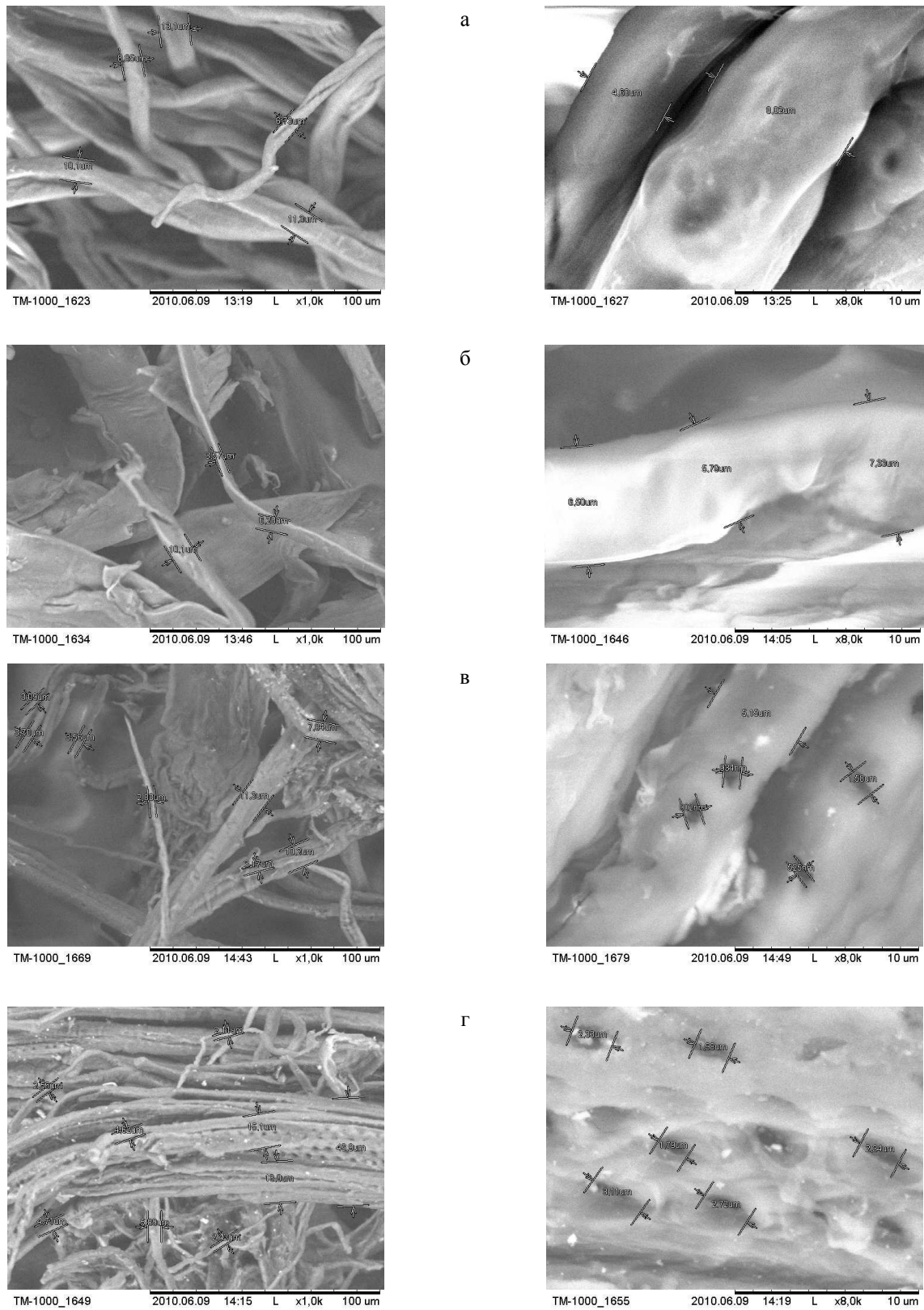
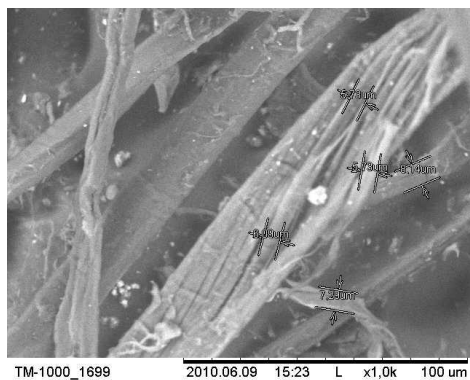
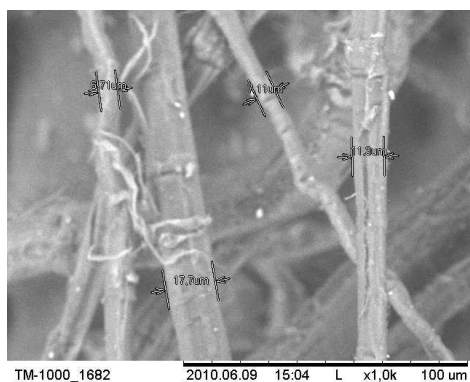
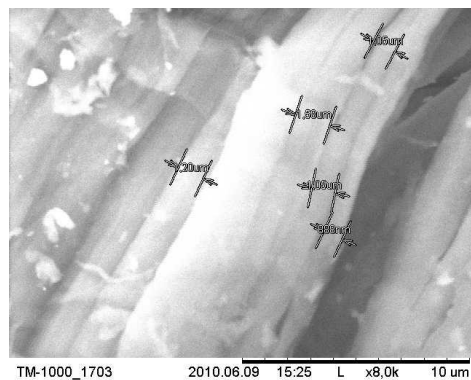


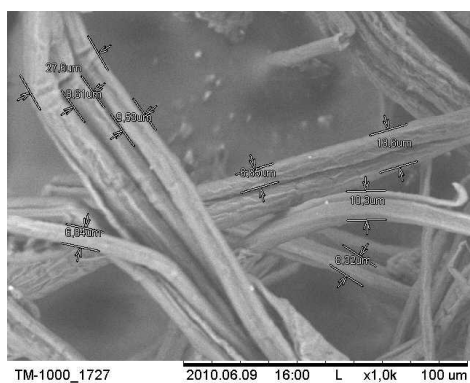
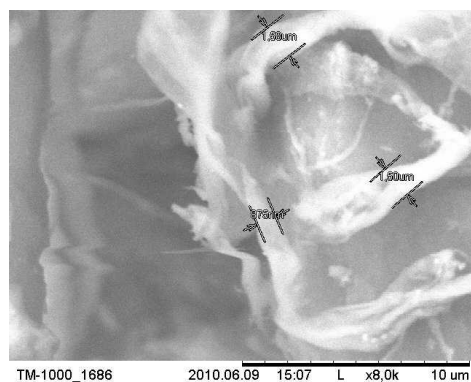
Рис. 4. Микрофотографии целлюлоз различного происхождения (слева увеличение  $\times 1000$ ; справа  $\times 8000$ ): а – из хлопка; б – из древесины; в – из рапса, небеленая; г – из рапса, беленая (начало)



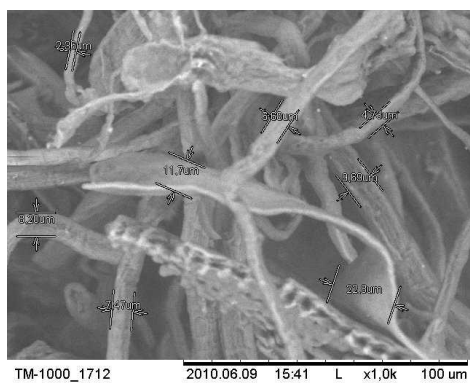
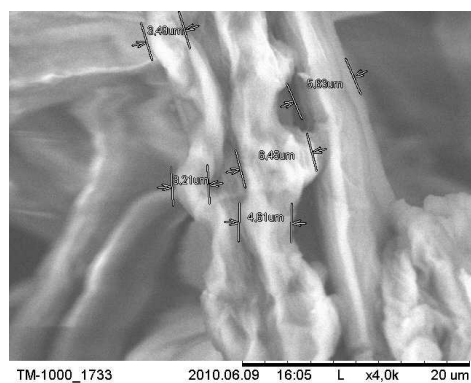
д



е



ж



з

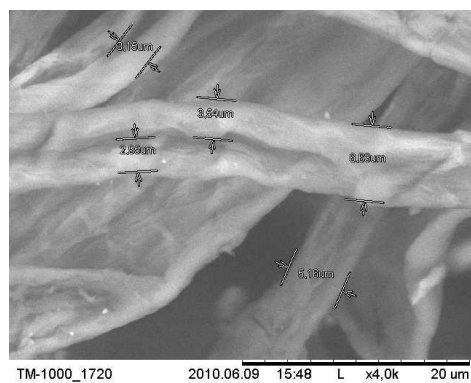


Рис. 4. Микрофотографии целлюлоз различного происхождения (слева увеличение  $\times 1000$ ; справа  $\times 8000$ ): д – из льна, небеленая; е – из льна, беленая; ж – из камыша, небеленая; з – из камыша, беленая (окончание)

Волокна небеленой целлюлозы из рапса толщиной от 4,23 до 22,0 мкм расщепляются на тонкие протяженные волокна. На волокнах видны поры разных размеров от 0,9 до 3,2 мкм. У беленых образцов целлюлозы из рапса толщина волокон уменьшается до 1,1–13,6 мкм и практически не изменяется размер пор 1,35–3,11 мкм.

Волокна льняной небеленой целлюлозы скручены из более тонких волокон, толщина которых варьируется от 1,64 до 6,67 мкм. После процесса отбеливания волокна становятся прямыми и протяженными, но встречаются и скрученные, размером от 2,82 до 7,89 мкм. При увеличении  $\times 8000$  на волокнах видны небольшие углубления.

Основную массу небеленой целлюлозы из камыша составляют плоские волокна толщиной от 6 до 22 мкм с внутренними элементами продольного закручивания. Волокна беленой целлюлозы камыша уплощенные, средней длины, но с разной структурой поверхности: гладкие, трубчатые, с перфорированной поверхностью. Перфорированная поверхность при большем увеличении представляет собой многослойные структуры, с толщиной слоя от 2 до 6 мкм.

Во всех образцах целлюлоз, кроме хлопковой, наблюдается присутствие неволоконистых элементов.

### **Заключение**

Обнаружено полное сходство ИК-спектров и рентгенограмм контрольных образцов и целлюлоз травянистого происхождения. Более того, молекулярная и кристаллическая структуры названных целлюлоз практически идентичны хлопковой целлюлозе.

Незначительное отличие ИК-спектров и дифрактограмм целлюлоз, выделенных из рапса (беленого и небеленого) и камыша (небеленого), связано с присутствием остаточного лигнина. Очевидно, что для устранения лигнина в данных видах сырья необходим «индивидуальный» подход, связанный с корректировкой технологических параметров варки сырья и, возможно, облагораживания и отбеливания (по методу ТМХА). Однако и в данном виде, как показали испытания, названное сырье вполне пригодно для получения дешевой упаковочной бумаги, тарного картона [17] и других изделий [19–20].

Электронно-микроскопические исследования уже на первых этапах эксперимента выявили определенные различия в морфологической структуре волокон и наличие примесей неволоконистого характера, начиная с древесной целлюлозы. Кроме того, на волокнах целлюлоз различных травяных культур выявлены поры размерами 0,9–3,2 мкм. Данные обстоятельства свидетельствуют о более развитой поверхности целлюлоз названных культур. Более того, для всех исследованных образцов, кроме древесной, наблюдается более сложная многослойная морфологическая структура волокон, состоящая из более ее тонких образований с поперечными размерами, лежащими в пределах 1,6–6,7 мкм.

Данные эксперимента позволяют допустить, что после интенсивных (гидроциклонных) промывок названное сырье может быть использовано для получения изделий медицинского назначения, в частности гигиенической ваты [12], фильтро-вспомогательных материалов и микрокристаллической целлюлозы [21].

*Авторы выражают благодарность специалистам ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (Казань): д.х.н. И.А. Литвинову, д.х.н. В.И. Коваленко, д.х.н. А.Т. Губайдуллину, к.х.н. А.Е. Вандюкову, к.х.н. А.Б. Добрынину за оказанное содействие при подготовке материалов данной статьи.*

### **Список литературы**

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
2. Забелин Л.В., Закошиков А.П., Постников В.К. Хлопковая целлюлоза : учеб. пособие. М., 1976. 280 с.
3. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; пер. с англ. под ред. З.А. Роговина. М., 1974. Т. 1. 499 с.
4. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; пер. с англ. под ред. З.А. Роговина. М., 1974. Т. 2. 510 с.
5. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 367 с.
6. Pertsin A.I., Nugmanov O.K., Marchenko G.N., Kitaigorodsky A.I. Crystal structure of cellulose polymorphs by potential energy calculations: 1. Most probable models for mercersed cellulose // Polymer. 1984. Vol. 25. Pp. 107–114.
7. Тарчевский И.А., Марченко Г.Н. Биосинтез и структура целлюлозы М., 1985. 280 с.
8. Нугманов О.К., Перцин А.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н. Молекулярно-кристаллическая структура целлюлозы // Успехи химии. 1987. Т. LVI, вып. 8. С. 1339–1357.

9. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (Обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.
10. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храпковский Г.М. Молекулярная структура нитрата целлюлозы: от получения до термодеструкции. Казань, 2009. 344 с.
11. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. С. 148–152.
12. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Способы и технология получения травяной целлюлозы // Эфиры целлюлозы и крахмала. Опыт и особенности применения на предприятиях нефтегазового комплекса : материалы XIII Междун. науч.-практич. конф. Владимир, 2009. С. 79–83.
13. Патент №2343240 (РФ). Способ получения полуцеллюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин // 2009. БИ. №1. 6 с.
14. Патент №2343241 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин // 2009, БИ. №1. 6 с.
15. Патент №2378432 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.И. Гайнуллин, Н.А. Лебедев // 2010, БИ. №1. 6 с.
16. Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А., Курамшина Е.А. Травяная целлюлоза. Технология ее получения и свойства // Эфиры целлюлозы и крахмала, другие химические реагенты и материалы в эффективных технологических жидкостях для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин : материалы XIV Междун. науч.-практич. конф. Суздаль, 2010. С. 258–263.
17. Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф., Лебедев Н.А. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №3. С. 165–169.
18. Патент №2413808 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Д.С. Нусинович, Н.А. Лебедев // 2011. БИ. №7. 6 с.
19. Мухаметханов А.М., Нугманов О.К., Гаврилов В.И. Способ получения стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №6. С. 204–210.
20. Мухаметханов А.М., Нугманов О.К. Стабилизирующая армирующая добавка на основе травяной целлюлозы для щебеночно-мастичного асфальтобетона // Известия КазГАСУ. 2010. №2. С. 255–260.
21. Курамшина Е.А., Свиридов А.Ф., Нугманов О.К. Получение микрокристаллической целлюлозы из льняного целлюлозосодержащего сырья // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение : материалы XI Междун. науч.-технич. конфер. Владимир, 2007. С. 66–67.

*Поступило в редакцию 18 августа 2011 г.*

*Nugmanov O.K.\**, Grigoriyeva N.P., Lebedev N.A. STRUCTURAL ANALYSIS OF HERBACEOUS CELLULOSE  
JSC NIIneftepromchim, N.Yershov str., 29, Kazan, 420061 (Russia), e-mail: info@neftpx.ru

The comparative analysis of the structure of the herbaceous cellulose (out of flax, silk grass, rape and rush) and the structure of the cotton and wood cellulose was made by the methods of infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction. The herbaceous cellulose extracted by the thermomechanicochemical activation was found to be practically identical to the cotton cellulose in chemical composition and structure.

*Keywords:* cotton, wood and herbaceous cellulose, thermomechanicochemical method, cellulose structure, infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy.

---

\* Corresponding author.



**References**

1. Rogovin Z.A. *Khimiia tselliulozy*. [Chemistry of cellulose]. Moscow, 1972, 520 p. (in Russ.).
2. Zabelin L.V., Zakoshchikov A.P., Postnikov V.K. *Khlopkovaia tselliuloza*. [Cotton cellulose]. Moscow, 1976, 280 p. (in Russ.).
3. *Tselliuloza i ee proizvodnye: Pod red. N. Baiklza i L. Segala*. [Cellulose and its derivatives, Ed. N. Bayklz and L. Segal]. Moscow, 1974, vol. 1, 499 p. (in Russ.).
4. *Tselliuloza i ee proizvodnye: Pod red. N. Baiklza i L. Segala*. [Cellulose and its derivatives, Ed. N. Bayklz and L. Segal]. Moscow, 1974, vol. 2, 510 p. (in Russ.).
5. Klenkova N.I. *Struktura i reaktivnaia sposobnost' tselliulozy*. [The structure and reactivity of cellulose]. Leningrad, 1976, 367 p. (in Russ.).
6. Pertsin A.I., Nugmanov O.K., Marchenko G.N., Kitaigorodsky A.I. *Polymer*, 1984, vol. 25, pp. 107–114.
7. Tarchevskii I.A., Marchenko G.N. *Biosintez i struktura tselliulozy*. [Biosynthesis and structure of cellulose]. Moscow, 1985, 280 p. (in Russ.).
8. Nugmanov O.K., Pertsin A.I., Zabelin L.V., Marchenko G.N. *Uspekhi khimii*, 1987, vol. LVI, no. 8, pp. 1339–1357. (in Russ.).
9. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaia L.A., Podoinikova M.V., Fofanov A.D., Silina E.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2001, no. 1, pp. 5–36. (in Russ.).
10. Kovalenko V.I., Marchenko G.N., Khrapkovskii G.M. *Molekuliarnaia struktura nitrata tselliulozy: ot polucheniia do termodestruktsii*. [The molecular structure of cellulose nitrate, from getting to the thermal degradation]. Kazan, 2009, 344 p. (in Russ.).
11. Shipina O.T., Garaeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2009, no. 6, pp. 148–152. (in Russ.).
12. Nugmanov O.K., Grigor'eva N.P., Lebedev N.A. *Efiry tselliulozy i krakhmala. Opyt i osobennosti primeneniia na predpriiatiakh neftegazovogo kompleksa: materialy XIII mezhdunarodnoi nauchno-praktich. konf.* [Cellulose ethers and starch. Experience and application to oil and gas companies: Proceedings XIII International Scientific Conference]. Vladimir, 2009, pp. 79–83. (in Russ.).
13. Patent 2343240 (RU). 2009.
14. Patent 2343241 (RU). 2009. (in Russ.).
15. Patent 2378432 (RU). (in Russ.).
16. Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А., Курамшина Е.А. *Efiry tselliulozy i krakhmala. Opyt i osobennosti primeneniia na predpriiatiakh neftegazovogo kompleksa: materialy XIV mezhdunarodnoi nauchno-praktich. konf.* [Cellulose ethers and starch. Experience and application to oil and gas companies: Proceedings XIV International Scientific Conference]. Suzdal, 2010, pp. 258–263. (in Russ.).
17. Grigor'eva N.P., Nugmanov O.K., Nusinovich D.S., Sopin V.F., Lebedev N.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 3, pp. 165–169. (in Russ.).
18. Patent 2413808 (RU). 2011. (in Russ.).
19. Mukhametkhanov A.M., Nugmanov O.K., Gavrilov V.I. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 6, pp. 204–210. (in Russ.).
20. Mukhametkhanov A.M., Nugmanov O.K. *Izvestiia KazGASU*, 2010, no. 2, pp. 255–260. (in Russ.).
21. Kuramshina E.A., Sviridov A.F., Nugmanov O.K. *Efiry tselliulozy i krakhmala: sintez, svoistva, primeneniie: Materialy 11-i mezhdunarodnoi nauchno-tekhnich. konfer.* [Esters of cellulose and starch: Synthesis, Properties, Applications: Proceedings of the XI International Scientific Conference]. Vladimir, 2007, pp. 66–67. (in Russ.).

Received August 18, 2011