

УДК 676.166:541.12

## СВОЙСТВА ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ. 6. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ\*

© Р.З. Пен<sup>1\*\*</sup>, А.А. Коваленко<sup>2</sup>, А.С. Грязнов<sup>2</sup>, Н.В. Каретникова<sup>1</sup>, И.А. Вишневкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: sibstu@sibstu.ru

<sup>2</sup>Алтайская государственная педагогическая академия, ул. Молодежная, 55, Барнаул, 656031 (Россия)

Пероксидная целлюлоза получена делигнификацией реакционной смесью «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–AcOH–AcOOH–катализатор» из стеблей пшеничной соломы. α-релаксационные процессы полисахаридов и лигнина были исследованы методом диэлектрической спектроскопии. Пероксидная делигнификация сопровождается разрушением аморфных областей целлюлозы вплоть до полного исчезновения при достаточно длительной обработке делигнифицирующей смесью.

*Ключевые слова:* солома пшеницы, пероксидная делигнификация, целлюлоза из соломы, целлюлозные волокна, диэлектрическая спектроскопия, релаксационные процессы в целлюлозе.

### Введение

Физические и химические свойства полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях в значительной степени определяются подвижностью макромолекулярных цепей, их сегментов, боковых ответвлений цепи.

При изучении характера молекулярной подвижности полимеров и сложных полимерных систем широкое распространение получили спектроскопические методы исследования [1–3]. Суть спектроскопического подхода заключается в анализе зависимостей каких-либо макроскопических физических характеристик материалов от частоты возмущающего воздействия или от температуры. Наиболее часто используются калориметрические, акустические, механические и диэлектрические характеристики. В последнем случае измеряемым информативным параметром чаще всего является тангенс угла диэлектрических потерь, величина которого зависит от релаксационных свойств материала, непосредственно связанных с энергией, получаемой молекулами при динамическом воздействии. Важной особенностью, объясняющей применение

именно диэлектрических измерений для анализа молекулярной подвижности полимеров, является их чувствительность не только к изменениям сегментальной подвижности макромолекул, но и к проявлениям подвижности боковых и концевых групп, а также отдельных звеньев молекулярных цепей. Разумеется, использование для указанных целей диэлектрических методов возможно только при наличии у соответствующих фрагментов достаточно большого дипольного момента.

Древесина, ее высокомолекулярные компоненты и продукты их химической модификации неоднократно были объектами спектроскопических исследований [4–6], в том числе диэлектрическими методами [7].

---

*Пен Роберт Зульевич* – профессор кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, доктор технических наук, профессор, e-mail: robertpen@yandex.ru

*Коваленко Андрей Андреевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры технологических дисциплин, e-mail: kovalen\_56@mail.ru

*Грязнов Александр Сергеевич* – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры технологических дисциплин, e-mail: gryaznov-as@yandex.ru

*Каретникова Наталья Викторовна* – доцент кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, кандидат химических наук, доцент, e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru

*Вишневкова Ирина Анатольевна* – аспирант, e-mail: sergeih\_vsv@mail.ru

---

\* Предыдущее сообщение см. [1].

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы исходного сырья и целлюлозы, характеристики которых приведены ранее [8]. Высушенную на воздухе солому пшеницы *Triticum sp.*, заготовленную по окончании вегетационного периода (2010–2011 г., Емельяновский р-н, Красноярский край), измельчали в лабораторной дисковой мельнице и фракционировали с помощью набора сит. Для экспериментов использовали фракцию, оставшуюся на ситах с круглыми отверстиями диаметром 5 и 7 мм.

Делигнификацию с целью получения целлюлозы произвели изотермической варкой измельченной соломы в течение 45, 90 и 420 мин со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 54 : 15 : 31 (по массе) при жидкостном модуле 6 и температуре 70 °С в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия (концентрация в растворе 0,5%). По истечении заданной продолжительности твердый остаток промывали водой, высушивали и анализировали. При этом установлено [8], что основными компонентами, переходящими в раствор в первом периоде варки (в течение 60–80 мин до достижения выхода твердого остатка 80–82%), являются лигнин и арабиноксилан. Дальнейшее снижение выхода при продолжении варки происходит за счет растворения продуктов окислительной и гидролитической деструкции полисахаридов твердого остатка.

Для измерения величины диэлектрических потерь из сухих измельченных материалов прессовали пластинки толщиной 0,3–0,6 мм. Образцы помещали в установку, состоящую из термостатируемой камеры с нагревательными элементами, устройства измерения температуры на базе термопары и микровольтметра, измерительной ячейки и цифрового прибора Е7-20, предназначенного для измерения иммитанса образца [9]. Определение тангенса угла диэлектрических потерь производили на частоте 1 кГц в диапазоне температур 20–280 °С с интервалом 5 °С.

Первичная математическая обработка полученных кривых «температура – тангенс угла потерь» состояла в их сглаживании и численном дифференцировании по температуре с целью предварительного определения положения и ширины температурных переходов.

### Обсуждение результатов

Полученные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  от температуры  $T$  приведены на рисунке 1. Визуально выделяются две характерные области: низкотемпературная и высокотемпературная, с условной границей между ними в интервале температур 120–130 °С. Результаты первичной математической обработки приведены на рисунке 2 (для исходного сырья – соломы) и в таблице 1 (для всех образцов).

Каждому максимуму диэлектрических потерь в материале соответствует температурный переход, связанный, как правило, с «размораживанием» молекулярной подвижности определенных кинетических элементов макромолекулярных цепей. При этом одному пику могут соответствовать несколько близких по температуре релаксационных процессов.

У всех исследованных образцов пик низкотемпературных потерь наблюдается при температуре около 60 °С. По ходу варки высота пика монотонно снижается пропорционально доле перешедших в раствор компонентов соломы. О природе релаксационного процесса, обнаруживающегося в диапазоне температур 40–70 °С, в публикациях разных авторов содержатся противоречивые суждения. Наиболее вероятно, что низкотемпературный переход обусловлен разрывом водородных связей [4], причем, по нашему мнению, вклад в этот процесс вносят как целлюлоза, так и другие компоненты, входящие в состав соломы. Оценка энергии активации перехода, выполненная в приближении одного времени релаксации аналогично способу, описанному в [10], дала величину 44 кДж/моль, что соответствует энергии разрыва водородной связи, составляющей, по разным данным, 4–50 кДж/моль.

Таблица 1. Характеристические температуры и границы релаксационных переходов, определенные методом дифференциальной спектроскопии

Продолжительность варки, мин	$T_{11}$ , °С	$T_{\text{max.1}}$ , °С	$T_{21}$ , °С	$T_{12}$ , °С	$T_{\text{max.2}}$ , °С	$T_{22}$ , °С
0	44	61	80	220	246	–
45	48	67	92	214	255	–
90	46	61	83	222	252	–

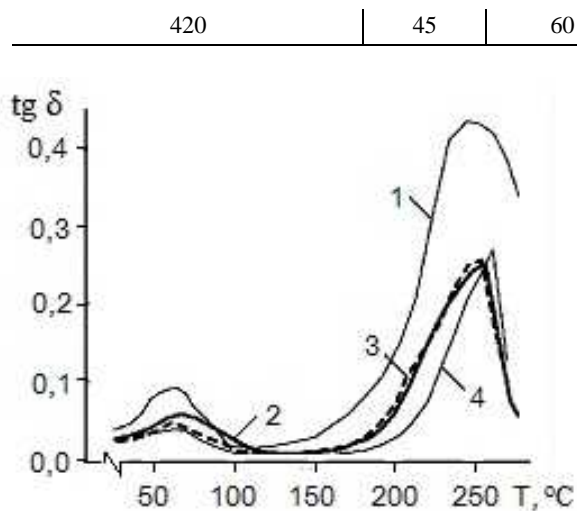


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в пшеничной соломе (кривая 1) и в целлюлозе после варки в течение 45 (2), 90 (3) и 420 (4) мин

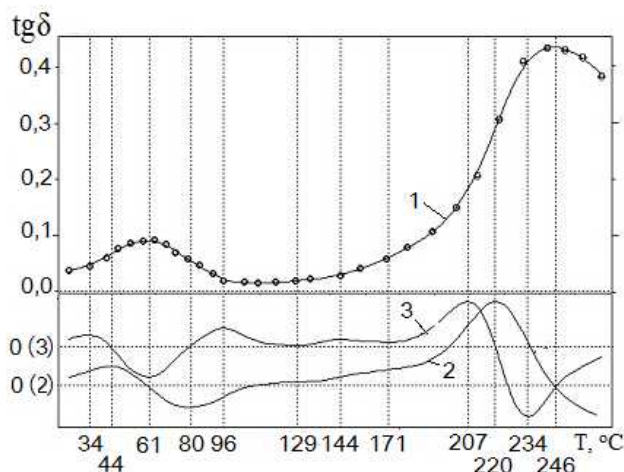


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в соломе (1), производные  $d(\text{tg}\delta)/dT$  (2) и  $d^2(\text{tg}\delta)/dT^2$  (3)

Согласно альтернативной точке зрения, сформировавшейся на основании результатов термомеханической спектроскопии древесных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина) и древесины, переход при 25–37 °С соответствует разрыву слабых Н-связей и началу ротационных колебаний освободившихся ОН-групп [11], а переход при 37–74 °С – плавлению «низкотемпературного» кристаллического блока лигноуглеводного комплекса [5].

Высокотемпературный пик диэлектрических потерь связан, главным образом, с целлюлозой [4]. В исследованных образцах экспериментально удалось определить только нижнюю границу температурного перехода в целлюлозе – начало перехода, соответствующее значению температуры  $T_{12}$ , и положение пика диэлектрических потерь  $T_{\text{max}2}$ . Верхнюю границу перехода  $T_{22}$  определить не удастся из-за термического разложения образцов.

В процессе варки полисахариды аморфных областей гидролизуются [8], вследствие чего высота пика тангенса угла диэлектрических потерь снижается приблизительно на 40%. Резкий спад  $\text{tg}\delta$  делигнифицированных образцов в области температур, превышающих 250 °С, связан с термической деструкцией целлюлозы, что подтверждается визуальным контролем и опубликованными данными [12], согласно которым характеристическая температура процесса интенсивной термической деструкции целлюлозы находится в диапазоне 262–281 °С.

Нерегулярные изменения положения высокотемпературного пика потерь связаны, по нашему мнению, с его мультиплетностью и качественно объясняются известными представлениями о двух уровнях надмолекулярной организации целлюлозы. Поскольку температура варки 70 °С значительно ниже температуры стеклования целлюлозы, ее плотноупакованные кристаллические области мало доступны для гидролиза. В пользу этого утверждения свидетельствует тот факт, что интенсивность диэлектрических потерь в полисахаридной части делигнифицированного материала в пределах точности эксперимента не зависит от продолжительности варки (по крайней мере, на временном отрезке 45–420 мин).

Явно выраженная асимметрия кривых потерь в высокотемпературной области заставляет сделать вывод о мультиплетном характере наблюдаемого перехода. С целью разрешения близкорасположенных релаксационных переходов были использованы методы дифференциальной спектрометрии [13], адаптированные для анализа результатов диэлектрических измерений. Для этого из сглаженной температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь вычитали часть, не зависящую от температуры, и полученную кривую разлагали на отдельные гауссианы [13]. При этом исходили из предположения, что каждый релаксационный процесс в соответствующих координатах может быть описан своей гауссовской кривой и каждая такая кривая описывает релаксацию определенного вида кинетических элементов. При таком подходе вклад отдельных релаксационных процессов в величину диэлектрических потерь в области перехода

может быть оценен по площади  $S$ , заключенной под каждой гауссианой. Разумеется, сопоставление между собой интенсивности отдельных релаксационных процессов по площади  $S$  возможно только в случае, если есть уверенность в идентичности релаксаторов (в нашем случае – в одинаковой величине дипольных моментов соответствующих элементов молекулярной цепи).

Результаты выполненных процедур представлены на рисунках 3–6 и в таблице 2. За характеристическую температуру перехода в отдельных компонентах исследованного материала принимали ее значение  $T_{\max}$ , соответствующее положению центра гауссианы, аппроксимирующей температурную зависимость  $\text{tg } \delta$ , а за температурный диапазон перехода  $\Delta T$  – ширину гауссианы, традиционно определяемую на уровне полувысоты пика.

На рисунке 3 приведены результаты спектрометрического анализа высокотемпературной области диэлектрических потерь исходного растительного сырья – пшеничной соломы. По нашему мнению, гауссиана 2 описывает процесс расстекловывания лигнина, а гауссиана 4 – процесс  $\alpha$ -релаксации аморфных областей целлюлозы, что согласуется с опубликованными данными [4, 14]. В пользу такой интерпретации свидетельствует также резкое уменьшение высоты гауссианы 2 после 45-минутной делигнификации (рис. 4) вплоть до полного исчезновения ее к концу варки (рис. 6).

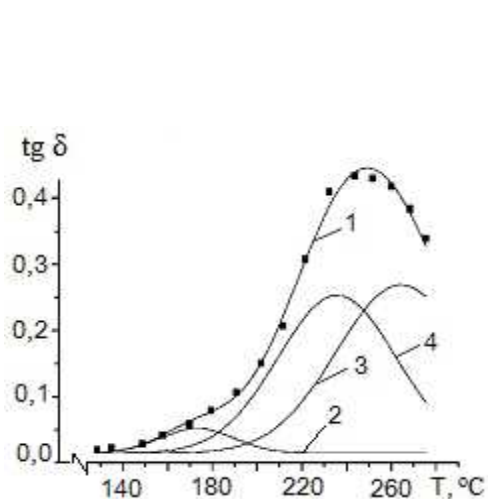


Рис. 3. Разложение высокотемпературного пика диэлектрических потерь в соломе на гауссианы: 1 – сумма гауссиан; 2, 3, 4 – отдельные гауссианы

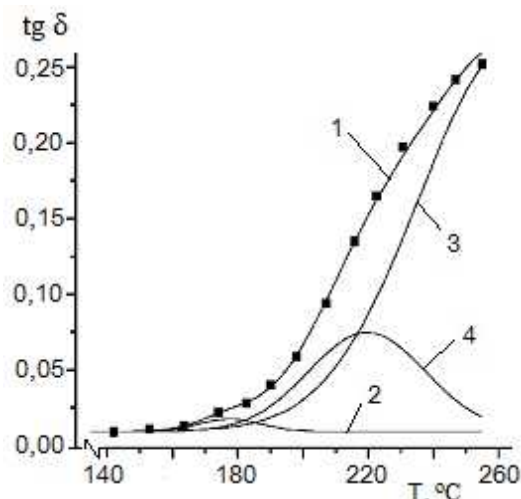


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для целлюлозы после 45-минутной варки

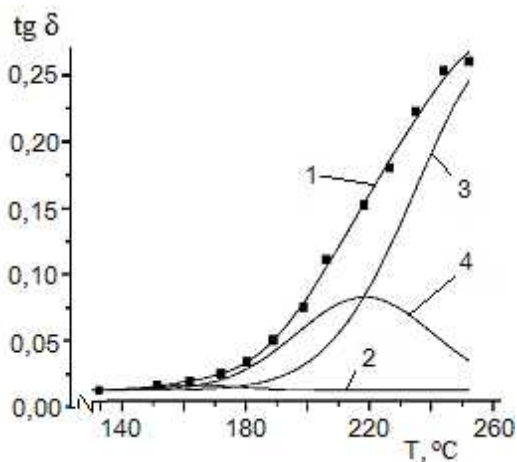


Рис. 5. То же, что на рис. 3, для целлюлозы после 90-минутной варки

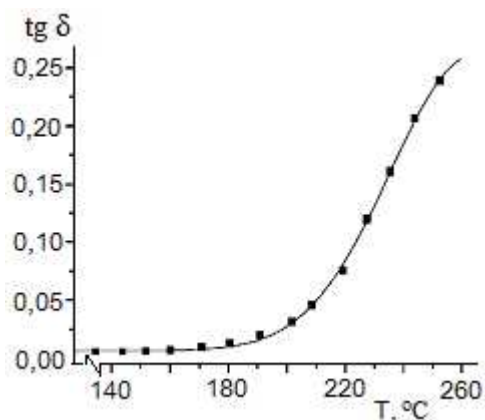


Рис. 6. Гауссиана высокотемпературного пика диэлектрических потерь в целлюлозе после 420-минутной варки

Таблица 2. Параметры гауссиан, описывающих температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в образцах с разной продолжительностью обработки

Продолжительность варки, мин	Параметры гауссиан, описывающих процессы								
	плавления кристаллитов			$\alpha$ -релаксации аморфной целлюлозы			$\alpha$ -релаксации лигнина		
	$T_{\max}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$S_{\text{кр}}$ , усл. ед.	$T_{\max}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$S_{\text{ам}}$ , усл. ед.	$T_{\max}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$S_{\text{л}}$ , усл. ед.
0	264	58	18,4±1,3	236	53	15,8±0,6	173	33	1,5±0,6
45	264	58	18,4±1,3	220	36	2,9±0,1	178	19	0,2±0,1
90	264	58	18,4±1,3	219	44	3,9±0,3	164	24	<0,1
420	264	58	18,4±1,3	–	–	–	–	–	–

Наиболее высокотемпературный переход, описываемый гауссианой 3, характеризуется температурой  $T_{\max} = 264$  °C и обусловлен, вероятно, плавлением кристаллитов целлюлозы. По данным разных авторов [15], температура плавления микрокристаллической целлюлозы составляет 260–270 °C. Подтверждением правомерности предлагаемой интерпретации могут служить результаты динамического механического анализа древесины березы, приведенные в [16], согласно которым в древесине при температуре 265 °C наблюдается температурный переход, который интерпретируется автором как результат плавления кристаллитов целлюлозы.

Таким образом, температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в области выше 120 °C для пшеничной соломы с высокой степенью точности могут быть представлены как суперпозиция трех гауссиан, параметры которых приведены в верхней строке таблицы 2.

Однако для описания диэлектрических потерь в образцах пероксидной целлюлозы прямое разложение экспериментальной зависимости  $\text{tg}\delta$  на гауссианы при нагреве выше 250 °C оказалось затруднительным из-за резкого возрастания роли процессов термического разложения. В связи с этим было принято решение не рассматривать в ходе анализа данных область температур выше 250 °C, а в дальнейших расчетах зафиксировать параметры гауссианы, описывающей, по нашему мнению, плавление кристаллитов.

Использование такого подхода оказалось достаточно плодотворным, т.к. позволило адекватно представить в виде суммы трех гауссиан температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  всех образцов, за исключением полученного длительной 420-минутной варкой. Для этого образца измеренные величины диэлектрических потерь идеально ложатся на единственную гауссиану, описывающую высокотемпературный переход в области плавления кристаллитов (рис. б). Это является убедительным доказательством того, что кристаллические области целлюлозы не претерпевают изменений в ходе варки. Полисахариды неупорядоченных областей лигноуглеводного комплекса к этому времени почти полностью переходят в раствор, так что продукт оказывается представленным только кристаллической фазой.

Приведенные в таблице 2 результаты позволяют оценить в первом приближении индекс кристалличности  $J$  целлюлозы по соотношению площадей  $S$  под соответствующими гауссианами:  $J = S_{\text{кр}} / (S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}})$ . В необработанной соломе  $J_0 = 0,54 \pm 0,03$ . По мере делигнификации степень кристалличности в целом увеличивается из-за удаления неупорядоченных областей. После 45- и 90-минутной варки получено соответственно  $J_{45} = 0,86 \pm 0,01$ ;  $J_{90} = 0,82 \pm 0,02$ . Степень кристалличности  $J_{420}$  после 420-минутной обработки формально должна быть принята равной 1. Реально, с учетом погрешности измерений, наиболее вероятные значения индекса кристалличности целлюлозы после 420-минутной обработки находятся в диапазоне 0,85–1,00. Небольшая немонотонность в середине интервала, очевидно, может быть отнесена на счет экспериментального «шума».

Процесс плавления относится к фазовым переходам, поэтому обсуждение его с позиций релаксационной теории нельзя считать вполне корректным, однако в случае целлюлозы такой подход достаточно обоснован. Целлюлоза представляет собой сложную аморфно-кристаллическую систему, в которой обе фазы неоднородны [14]. Кристаллической фазе присуще распределение кристаллитов по размерам, что не позволяет характеризовать процесс их плавления какой-то определенной температурой. При переходе к наномасштабам температура плавления становится функцией размера кристалла и может варьироваться в широких пределах. В случае целлюлозы интервал температур плавления достигает 100 °C [17]. Кроме того, из-за свойственного целлюлозе полиморфизма в растительном сырье она изначально представлена двумя-тремя кристаллическими модификациями, каждая из которых имеет свою температуру плавления. В результате процесс плавления кристаллитов оказывается «размытым» в определенном интервале температур, в силу чего формальное математическое описание, применяемое для анализа релаксационных переходов,

оказывается адекватным тем явлениям, которые наблюдаются в эксперименте, несмотря на то, что физика процессов плавления и релаксации различна.

### **Выводы**

1. В пшеничной соломе и продуктах ее пероксидной делигнификации уверенно идентифицируются методом диэлектрической спектроскопии процессы  $\alpha$ -релаксации полисахаридов и лигнина.

2. Пероксидная делигнификация соломы сопровождается деструкцией аморфных областей технической целлюлозы, вследствие чего доля аморфной фазы в продукте уменьшается вплоть до полного исчезновения при достаточно длительной варке.

*Авторы благодарят В.В. Коньшина за организационную помощь.*

### **Список литературы**

1. Пен Р.З., Казаков Я.В., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 5. Деформационные свойства листа // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 65–69.
2. Матис И.Г. Спектрометрические методы исследования структуры композитных материалов // Механика композиционных материалов. 1991. №2. С. 320–334.
3. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Степанова Т.П., Скороходов С.С. Диэлектрическая спектроскопия и закономерности локальной молекулярной подвижности в линейных термотропных полимерах // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. 1998. Т. 40, №1. С. 38–44.
4. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. Температурные переходы в древесине и ее компонентах // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. 1992. Т. 34, №9. С. 3–14.
5. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул, 2002. 160 с.
6. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул, 2010. 167 с.
7. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М., Скурыдина Е.М., Коваленко А.А. Исследование молекулярной подвижности сложных эфиров целлюлозы с замещенными ароматическими кислотами методом диэлектрических потерь // Пластические массы. 2012. №2. С. 28–30.
8. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В., Антонова Г.Ф. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 2. Динамика превращения полисахаридов в процессе делигнификации пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 31–35.
9. Грязнов А.С., Коваленко А.А. Автоматизация эксперимента по измерению диэлектрических характеристик материалов в интервале температур // Ломоносовские чтения на Алтае. Барнаул, 2010. Часть 1. С. 284–286.
10. Янчевский Л.К., Шуг Н.И., Лазоренко М.В., Левандовский В.В. Определение параметров релаксационного перехода по данным теплофизических измерений // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. 1990. Т. 32, №2. С. 307–309.
11. Ramiah M.V., Goring D.A. The thermal expansion of cellulose, hemicelluloses and lignin // J. Polymer Sci. 1965. N1. Pp. 27–48.
12. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю. Влияние источника получения и степени упорядоченности на физико-химические свойства целлюлозы и ее нитратов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Химия. 2011. № 6(1). С. 111–116.
13. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрометрический анализ в органической химии. Л., 1986. 200 с.
14. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
15. [http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB4217972\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB4217972_EN.htm).
16. Скурыдин Ю.Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза: дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2000. 147 с.
17. Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured Polymer: a short Review // BioResources. 2008. Vol. 3, N4. Pp. 1403–1418.

*Поступило в редакцию 1 февраля 2013 г.*

Pen R.Z.<sup>1\*</sup>, Kovalenko A.A.<sup>2</sup>, Grjaznov A.S.<sup>2</sup>, Karetnikova N.V.<sup>1</sup>, Vshivkova I.A.<sup>1</sup> PEROXIDE PULPING PROPERTIES OF ANNUAL PLANTS. 6. RELAXATION TRANSITION IN CELLULOSE

<sup>1</sup>Siberian State Technological University, Mira st., 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: sibstu@sibstu.ru

<sup>2</sup>Altai State Pedagogical Academy, Molodezhnaja st., 55, Barnaul, 656031 (Russia)

Peroxide pulp from wheat straw by cooking had been received by cooking with reactionary mixture «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–AcOH–AcOOH–catalyst».  $\alpha$ -Relaxation processes of the polysaccharides and lignins was identified by dielectric spectrometric metod. Peroxide delignifikation is accompanied by destruction of amorphous areas of pulp, therefore part of amorphous phase in the product decrease up to the complete disappearance at the sufficiently prolonged cooking.

*Keywords:* peroxide pulp, pulp from straw, peroxide cooking, dielectric spectrometry, relaxation transition in cellulose

### References

1. Pen R.Z., Kazakov Ia.V., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 3, pp. 65–69. (in Russ.).
2. Matis I.G. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov*, 1991, no. 2, pp. 320–334. (in Russ.).
3. Borisova T.I., Burshtein L.L., Nikonorova N.A., Stepanova T.P., Skorokhodov S.S. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Ser. A*, 1998, vol. 40, no. 1, pp. 38–44. (in Russ.).
4. Shakhzadian E.A., Kvachev Iu.P., Papkov V.S. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Ser. A*, 1992, vol. 34, no. 9, pp. 3–14. (in Russ.).
5. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Iu.A., Khudenko S.V. *Metody issledovaniia drevesiny i ee proizvodnykh*. [Research methods of wood and its derivatives]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
6. Markin V.I. *Karboksimetilirovanie rastitel'nogo syr'ia. Teoriia i praktika*. [Carboxymethylation of plant materials. Theory and practice.]. Barnaul, 2010. 167 p. (in Russ.).
7. Protopopov A.V., Kon'shin V.V., Chemeris N.A., Chemeris M.M., Skurydina E.M., Kovalenko A.A. *Plasticheskie massy*, 2012, no. 2, pp. 28–30. (in Russ.).
8. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V., Antonova G.F. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 2, pp. 31–35. (in Russ.).
9. Griaznov A.S., Kovalenko A.A. *Lomonosovskie chteniia na Altai*. [Lomonosov Readings in Altai]. Barnaul, 2010, vol. 1. pp. 284–286. (in Russ.).
10. Ianchevskii L.K., Shut N.I., Lazorenko M.V., Levandovskii V.V. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Ser. A*, 1990, vol. 32, no. 2, pp. 307–309. (in Russ.).
11. Ramiah M.V., Goring D.A. *J. Polymer Sci.*, 1965, no. 1, pp. 27–48.
12. Ur'iash V.F., Kokurina N.Iu. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. Khimiia*, 2011, no. 6(1), pp. 111–116. (in Russ.).
13. Bernshtein I.Ia., Kaminskii Iu.L. *Spektrometricheskii analiz v organicheskoi khimii*. [Spectrometric analysis in organic chemistry.]. Leningrad, 1986, 200 p. (in Russ.).
14. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaia A.V. *Khimiia drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Wood chemistry and synthetic polymers]. St. Petersburg, 1999, 628 p. (in Russ.).
15. [http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB4217972\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB4217972_EN.htm).
16. Skurydin Iu.G. *Stroenie i svoistva kompozitsionnykh materialov, poluchennykh iz otkhodov drevesiny posle vzryvnogo gidroliza: dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Structure and properties of composite materials derived from wood waste after explosive hydrolysis: Ph.D dissertation]. Barnaul, 2000. 147 p. (in Russ.).
17. Ioelovich M. *BioResources*, 2008, vol. 3, no. 4, pp. 1403–1418.

Received February 1, 2013

---

\* Corresponding author.

