

А. М. Накып, Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева

**СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ РИСА
И ПРОДУКТА ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ***Ключевые слова: солома риса, лигноцеллюлоза, ИК-спектроскопия, дифрактометр, карбоксиметилирование.*

Целлюлоза и продукты её модифицирования являются ценным сырьем для создания функциональных материалов. Важной характеристикой, определяющей реакционную способность целлюлозы и её свойства, является степень кристалличности. В работе определена степень кристалличности лигноцеллюлозы, полученной из соломы риса, а также карбоксиметилированной лигноцеллюлозы. Выбор объекта связан с тем, что рисовая солома является многотоннажным ежегодно образующимся отходом, между тем данных по извлечению целлюлозы из соломы риса и свойствам выделенного продукта в литературе крайне недостаточно. Исходный образец соломы риса содержал 49,7 % α -целлюлозы, 17,2 % лигнин и 3,5 % золы. Для извлечения целлюлозы из рисовой соломы использован метод щелочной варки с предварительным измельчением. Выбор метода обусловлен тем, что при щелочной обработке селективно удаляется лигнин без разрушения углеводов, увеличивается пористость и площадь поверхности. Получен продукт, содержащий 89,2 % целлюлозы и 6,7 % лигнин. Проведено карбоксиметилирование извлеченной лигноцеллюлозы при активации процесса с использованием микроволнового излучения сверхвысокой частоты. Применение микроволнового излучения для активации процесса карбоксиметилирования позволило сократить время реакции в 3 раза, что делает метод более экономически целесообразным и эффективным. Время активации на этапе щелочной обработки составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. На этапе этерификации использована монохлоруксусная кислота. На этапе взаимодействия лигноцеллюлозы с монохлоруксусной кислотой время микроволновой активации составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. Степень карбоксиметилирования составила 0,5. Степень кристалличности лигноцеллюлозы и карбоксиметилированной лигноцеллюлозы определена с использованием ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В рамках метода ИК-спектроскопии для определения степени кристалличности использован анализ интенсивностей полос поглощения 900, 1370, 1430 см^{-1} по отношению к интенсивности полосы 2900 см^{-1} . Установлено, что степень кристалличности лигноцеллюлозы, полученной из рисовой соломы, составляет около 80 %. Степень кристалличности карбоксиметилированной лигноцеллюлозы снижается примерно на 20 %. Рентгеноструктурный анализ подтвердил снижение степени кристалличности лигноцеллюлозы при карбоксиметилировании.

А. М. Nakyp, E. N. Cherezova, Yu. S. Karaseva

**DEGREE OF CRYSTALLINITY OF LIGNOCELLULOSE FROM RICE STRAW
AND ITS MODIFICATION PRODUCT***Ключевые слова: rice straw, lignocellulose, IR spectroscopy, diffractometer, carboxymethylation.*

Cellulose and its modification products are valuable raw materials for creating functional materials. An important characteristic determining the reactivity of cellulose and its properties is the degree of crystallinity. In this work the degree of crystallinity of lignocellulose obtained from rice straw and carboxymethylated lignocellulose was determined. The choice of the study subject is due to the fact that rice straw is a multi-tonnage waste generated annually. Meanwhile data on the extraction of cellulose from rice straw and the properties of the isolated product are not sufficiently complete in the literature. The original rice straw sample contained 49,7 % α -cellulose, 17,2 % lignin and 3,5 % ash. Alkaline pulping method with pre-milling was used to extract cellulose from rice straw. The method was chosen due to the fact that in alkaline treatment, lignin is selectively removed without destruction of carbohydrates, increasing porosity and surface area. A product containing 89,2 % cellulose and 6,7 % lignin was obtained. Carboxymethylation of the extracted lignocellulose was activated using ultra-high frequency microwave radiation. The use of microwave radiation to activate the carboxymethylation process reduced the reaction time by 3-fold, making the method more cost-effective and efficient. The activation time for the alkaline treatment step was 90 sec. at 350 W power. Monochloroacetic acid was used in the esterification step. In the interaction step between lignocellulose and monochloroacetic acid, the microwave activation time was 90 sec at 350 W power. The degree of carboxymethylation was 0.5. The degree of crystallinity of lignocellulose and carboxymethylated lignocellulose was determined using IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The IR spectroscopy method used the analysis of the intensities of the 900, 1370, 1430 cm^{-1} absorption bands versus the intensity of the 2900 cm^{-1} band to determine the degree of crystallinity. The degree of crystallinity of lignocellulose obtained from rice straw was found to be about 80 %. The degree of crystallinity of carboxymethylated lignocellulose is reduced by about 20 %. X-ray diffraction analysis confirmed the decrease in the degree of crystallinity of lignocellulose upon carboxymethylation.

Введение

Среди наиболее распространенных в мире зерновых культур центральное место в обеспечении продовольствием занимает рис. Валовой сбор риса в мире растет ежегодно на 2-3 %, и в 2023 г. составил 787 млн. т. В среднем на 100 кг собранного риса

приходится около 150-200 кг соломы, которая чаще всего используется в качестве подстилки для животных и топлива. Между тем солома может найти применение для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. В частности, разрабатываются методы получения из рисовой соломы целлюлозы, продуктов ее модифицирования,

с использованием которых получают ценные материалы [1-3], включая бумагу, текстиль, упаковку и др. [4,5].

Во многих работах [6-10] отмечено наличие четкой корреляции между степенью кристалличности и механическими, физическими свойствами целлюлозы, а также её реакционной способностью в процессах модифицирования.

Для определения степени кристалличности используют ряд методов.

Наиболее точным методом считается рентгеновская дифрактометрия, основанная на рассеянии рентгеновского излучения при прохождении через образец [11-13]. При этом кристаллические области целлюлозы дают четко выраженные пики, тогда как аморфные участки создают диффузионный тон. В зависимости от метода обработки исходного целлюлозосодержащего сырья и источника авторами работ фиксируются несколько отличающиеся результаты [14-18].

Наиболее часто для определения степени кристалличности целлюлозы используют метод ИК-спектроскопии. Расчёт индекса кристалличности проводят по отношению интенсивности полос 900, 1370, 1430 см^{-1} к интенсивности полосы в области 2900 см^{-1} , характеризующей валентные колебания связей C–H и CH_2 [19-21].

Метод дает относительные значения, поскольку спектр всегда содержит вклады как кристаллических, так и аморфных областей [22-24].

Во многих исследованиях индекс кристалличности, рассчитанный на основе данных ИК-спектроскопии, сравнивают с индексом кристалличности, полученным методом рентгеновской дифрактометрии.

Задача исследования заключалась в изучении влияния на степень кристалличности целлюлозы в процессе выделения из рисовой соломы и в процессе её карбоксиметилирования. Освещение данного вопроса может указать на относительную реакционную способность полученной лигноцеллюлозы и ее модифицированного продукта.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовались образцы соломы риса, выращенного в Казахстане (Кызылординская область, сорт Акмаржан).

Для извлечения целлюлозы из рисовой соломы выбран метод щелочной варки с предварительным измельчением. Это обусловлено тем, что при щелочной обработке селективно удаляется лигнин без разрушения углеводов, увеличивается пористость и площадь поверхности [25,26].

Для извлечения целлюлозы рисовую солому измельчали в дробилке до размера частиц 1-2 см, после чего подвергали размалыванию. Далее 50 г высушенной рисовой соломы перемешивали в течение 6 ч при 100 °С в 1 л 1%-ного водного раствора NaOH. После этого осадок отделяли с помощью вакуумной фильтрации и промывали дистиллированной водой на фильтре до нейтрального pH. Полученный продукт сушили в

термошкафу при температуре 100 °С в течение 2 ч до постоянной массы.

Содержание α -целлюлозы в исходном образце соломы и после щелочной варки определяли согласно ГОСТ 6840-78, содержание лигнина – согласно ГОСТ 11960-79, содержание золы – согласно ГОСТ 18461-93.

Количество карбоксильных групп определяли методом титриметрического анализа согласно методике [27].

Степень карбокилирования определяли по методике, описанной в работе [28].

Функционально-групповой анализ исходной порошковой лигноцеллюлозы и карбоксилированной порошковой лигноцеллюлозы, полученной из рисовой соломы, проводили с применением ИК-Фурье спектрометра «Nicolet iS10» (Thermo Fisher Scientific, США) [29] в диапазоне волн от 600 до 4000 см^{-1} с разрешением спектра 2 см^{-1} .

Изучение фазовой структуры образцов, полученных после щелочной варки и после карбоксиметилирования, выполнено с использованием рентгеновского дифрактометра X-Ray Diffractometer Bruker D5005 (Bruker, Billerica, MA, USA). Анализ проводился с рентгеновским излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) при мощностях 1,6 кВт, в диапазоне углов $2\theta = 10-60^\circ$, со скоростью сканирования 4 минуты и при температуре 25 °С.

Результаты и их обсуждение

Исходный образец соломы риса, согласно данным анализа, содержал 49,7 % α -целлюлозы, 17,2 % лигнина и 3,5 % золы.

Выделение целлюлозы из растительной матрицы рисовой соломы требует извлечения гемицеллюлозы, лигнина и кремнезема [30]. Наиболее распространенным методом выделения целлюлозы является щелочная экстракция с использованием растворов КОН или NaOH [31].

В многочисленных исследованиях показано, что наружный гидрофобный слой стебля риса (покровная ткань или эпидермис) действует, как барьер против проникновения химических агентов в лигноуглеводную матрицу, что затрудняет извлечение других компонентов.

В последние годы внимание исследователей направлено на разработку экструзионно-щелочной технологии извлечения целлюлозы [32,33], которая способствует разрушению наружного слоя стебля, сокращая время реакции.

Выделяемая таким способом целлюлоза (лигонцеллюлоза) содержит как кристаллические, так и аморфные участки. В кристаллической решетке плотно упакованные полисахаридные цепи связаны обширной сетью внутри- и межмолекулярных водородных связей за счет гидроксильных групп, что снижает реакционную способность целлюлозы [34-36]. Содержание кристаллической части зависит от типа растения.

В выделенном продукте содержание α -целлюлозы составило 89,2 %; лигнина - 6,7 %. Высокое содержание α -целлюлозы в полученном

образце делает его пригодным для дальнейшего модифицирования.

Широко используемым методом модифицирования целлюлозы является её карбоксиметилирование. Карбоксиметилирование обычно проводится с использованием NaOH и монохлорацетата натрия или монохлоруксусной кислоты (МХУК). NaOH действует как активатор, повышая нуклеофильность гидроксильных групп целлюлозы и ослабляя межмолекулярные водородные связи [37-39]. Процесс проводят в водных или водно-спиртовых средах. Однако эти методы продолжительны по времени (3-5 ч).

Поскольку реакции карбоксиметилирования целлюлозы протекают в полярных средах, имеются предпосылки к использованию для интенсификации данного процесса микроволнового излучения (МВИ) [40]. Эффект ускорения реакций при воздействии МВИ объясняется тем, что микроволны генерируют электромагнитные волны, которые обеспечивают быстрое и равномерное нагревание всего объёма материала. Кроме того, считается, что МВИ способствует разрушению кристаллической структуры целлюлозы и тем самым улучшает эффективный контакт между целлюлозой и кислотой, участвующей в реакции карбоксиметилирования [41]. Благодаря этому возможно получение требуемого продукта в более короткие сроки [42,43]. Ранее нами предложена методика карбоксиметилирования целлюлозы с использованием МВИ [44].

Карбоксиметилирование лигноцеллюлозы осуществляли с использованием МВИ-активации в микроволновой печи мощностью 900 Вт по методике, описанной в работах [45] в две стадии. На 1-ой стадии лигноцеллюлозу активировали NaOH. Время активации на этапе щелочной обработки составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. На этапе этерификации использована монохлоруксусная кислота. На этапе взаимодействия лигноцеллюлозы с монохлоруксусной кислотой время микроволновой активации составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. Степень карбоксиметилирования составила 0,5.

Функционально-групповой анализ продукта карбоксиметилирования лигноцеллюлозы проведен методом ИК-спектроскопии (рис. 1, табл. 1)

Полученная лигноцеллюлоза имела полосу валентных колебаний 895 см^{-1} , связанную с деформационными колебаниями связи $\text{C}_1\text{-H}$ в аморфных областях целлюлозы [46]. Полоса поглощения в области $3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3326 см^{-1} характеризует валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь.

В продукте карбоксиметилирования лигноцеллюлозы зафиксировано смещение полосы, связанной с изменениями пиранозного кольца и деформационными изменениями $\text{C}_1\text{-H}$ в аморфных областях в область 893 см^{-1} , а также максимума полосы поглощения валентных колебаний связей O-H в область 3353 см^{-1} .

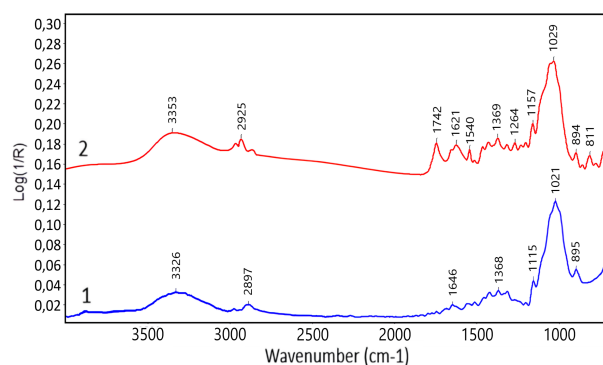


Рис. 1 – ИК спектры (режим полного внутреннего отражения) 1 – лигноцеллюлоза из соломы риса после обработки щелочью, 2 – продукт карбоксиметилирования лигноцеллюлозы

Fig. 1 – IR spectra (total internal reflection mode): 1 – lignocellulose from rice straw after alkali treatment, 2 – lignocellulose carboxymethylation product

Таблица 1 – Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов

Table 1 – Absorption bands in IR spectra of the samples

Функциональные группы, см^{-1}	Лигно-целлюлоза	Карбоксиметилированная лигноцеллюлоза
$\nu(\text{OH})$, с.	3326	3353
$\nu(\text{CH}_2)$, ср.	2887	2925
$\text{C}(\text{O})\text{O}$	-	1742
$\delta(\text{HOH})$, ср.	1647	1620
$\delta(\text{CH}_2\text{OH}) + \delta(\text{CH})$, пл.	1422	1427
$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}) + \gamma(\text{CH}_2)$, ср.	1367	1370
$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}_2)$, сл.	1155	1157
$\nu(\text{COC})$ -мостик, с.	1021	1028
$\nu(\text{COC})$ -мостик+ $\delta(\text{C}_1\text{H})$, пл.	895	893

Примечание. Полосы поглощения: с. – сильные, ср. – средние, сл. – слабые, пл. – плечо. ν – валентные колебания; δ – деформационные плоскостные колебания; γ – деформационные внеплоскостные колебания

Также при карбоксиметилировании лигноцеллюлозы зафиксировано появление полосы валентных колебаний, характерной для карбоксильной группы $\text{-C}(\text{O})\text{OH}$ с максимумом пика 1742 см^{-1} .

Полосы 2860 , 2925 и 2963 см^{-1} характеризуют соответственно валентные колебания метиленовых групп. По данным Лянга и Марчессолта [47] форма пика метиленовых групп в этой области, его расщепление определяются существованием поворотных изомеров вследствие поворотов или вращения групп CH_2OH вокруг связей $\text{C}_5\text{-C}_6$, а также наличием прочных связей между целлюлозой и ее спутником – лигнином.

Расчёт индекса кристалличности по данным ИК-спектроскопии по Сегалу [48] проводили по отношению интенсивности полос 900 (I_1), 1370 (I_2), 1430 (I_3) см^{-1} к интенсивности полосы в области 2900 см^{-1} (с-н), характеризующей валентные колебания связей С–Н и CH_2 : D_{900}/D_{2900} , D_{1375}/D_{2900} , D_{1430}/D_{2900} [49].

Полосу валентных колебаний при 900 см^{-1} называют полосой аморфности, поскольку она меняет интенсивность в результате механической или химической модификации полимера. Полоса 1375 см^{-1} характеризует деформационные колебания связи $\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}) + \gamma(\text{CH}_2)$. Как правило, полного совпадения степени кристалличности, определяемой по разным полосам, не наблюдается.

Полученные данные показали, что степень кристалличности ЛЦ составляет порядка 80%. Продукт карбоксиметилирования имеет степень кристалличности по данным ИК-спектроскопии порядка 65 % (табл. 2).

Таблица 2 – Значения степени упорядоченности структуры целлюлозных образцов, вычисленные по данным ИК-спектроскопии

Table 2 – Values of the degree of structure ordering of the cellulose samples calculated from IR spectroscopy data

Шифр образца	ИК-Фурье спектроскопия		
	I_1	I_2	I_3
	D_{900}/D_{2900}	D_{1375}/D_{2900}	D_{1430}/D_{2900}
ЛЦ-Рис	0,81	0,76	0,81
КМЛЦ-Рис	0,67	0,57	0,61

Определение индекса кристалличности с помощью ИК-спектроскопии дает только относительные значения, поскольку спектр всегда содержит вклады как кристаллических, так и аморфных областей [50]. Во многих исследованиях индекс кристалличности, рассчитанный из данных ИК спектроскопии, сравнивают с индексом кристалличности, полученным методом рентгеновских измерений.

На рентгенограмме лигноцеллюлозы, подвергшейся щелочной обработке, зарегистрированы три дифракционных пика (рис. 2 а): $2\theta = 15.5^\circ(78)$, $21.7^\circ(145)$, $34.7^\circ(52)$. При карбоксиметилировании (рис. 2 б) зарегистрированы 4 дифракционных пика $2\theta = 15,33^\circ(53)$, $18,56^\circ(69)$, $30,38^\circ(115)$, $44,9^\circ(65)$. Положения основных рефлексов на рентгенограмме образца находятся в области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы $I\beta$, соответствуют пикам, указанным в работах [51,52].

В таблице 3 представлены результаты расчетов размеров ОКР и значений индексов кристалличности (I_{cr}) для изученных образцов целлюлозы.

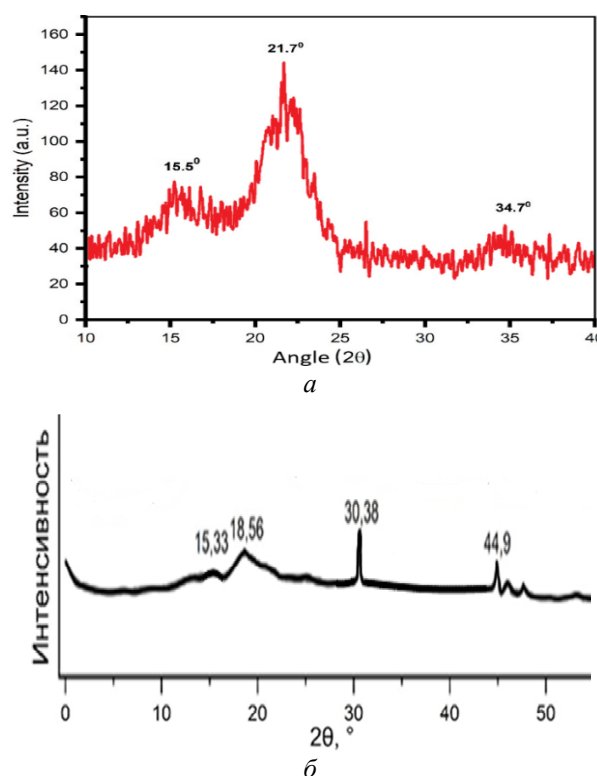


Рис. 2 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния образца лигноцеллюлозы (а) и карбоксиметилированной лигноцеллюлозы (б)

Fig. 2 – X-ray scattering intensity curves of lignocellulose sample (a) and carboxymethylated lignocellulose (b)

Таблица 3 – Результаты исследования образцов методом рентгеновской дифрактометрии

Table 3 – X-ray diffractometry results

Шифр образца	Размер кристаллитов, ОКР, Å в направлениях			I_{cr}	R_{wp} , %
	[110]	[110]	[100]		
ЛЦ-Рис	31,0	30,0	36,0	0,75	3,63
КМЛЦ-Рис	20,0	3,5	10,3	0,64	5,41

Закключение

Проведена делигнификация рисовой соломы. В выделенном продукте содержание целлюлозы составило 89,2 %; лигнина – 6,7 %. Проведено карбоксиметилирование выделенного продукта с использованием МВИ-активации. Степень карбоксиметилирования составила 0,5.

Методом ИК-спектроскопии и РСА показано, что степень кристалличности лигноцеллюлозы составляет порядка 75-80 %. Высокая степень кристалличности определяет высокие прочностные характеристики материала, устойчивость к деформации. При карбоксиметилировании лигноцеллюлозы степень кристалличности снижается до 57-65 %.

Таким образом, при делигнификации и карбоксиметилировании происходит разориентация и искажение целлюлозных цепочек. Снижение степени кристалличности будет отражаться на

прочностных характеристиках материалов и их эластичности.

Литература

1. J. Ni, T. Na, Ch. Haizhen, W. Jinggang, Zh. Jin, N. Haining, *Bioresource Technology*. 191. 229-233 (2015). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.036
2. S. Chen, Y. Xia, B. Zhang, H. Chen, G. Chen, S. Tang, *Journal of hazardous materials*. 408. 16-21 (2021). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124956
3. H.M. Zendrato, Y.S. Devi, N. Masruchin, N.J. Wistara, *Korean wood sci. technol.* 49. 4. 287-298 (2021). DOI: 10.5658/WOOD.2021.49.4.287
4. Sh. Huda, N. Reddy, D. Karst, W. Xu, W. Yang; Y. Yang, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 1. 2. 177-190. (2007). DOI: 10.1166/jbmb.2007.022
5. T. Aziz, A. Farid, F. Haq, M. Kiran, A. Ullah, K. Zhang, C. Li, S. Ghazanfar, H. Sun, R. Ullah, A. Amjad, M. Muhammad, M. Shah, N. Akhtar, S. Samy, H. Nashwa, S. Mennatalla, K. Soad, Al Jaouni, *Polymers*, 14, 3206 (2022). DOI: 10.3390/polym14153206
6. Е.И. Макарова, В.В. Будаева, В.Н. Золотухин, И.В. Люханова, Л.А. Алешина, *Ползуновский вестник*. 3, 188-193 (2013);
7. M. Ioelovich, E. Morag, *Bioresources*. 6, 2818-2835 (2011). DOI: 10.15376/biores.6.3.2818-2835
8. M. Yoshida, Y. Liu, S. Uchida, K. Kawarada, Y. Ukagami, H. Ichinose, S. Kaneko, K. Fukuda, *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2. 805-810 (2008); DOI: 10.1271/bbb.70689
9. N. Hausser, S. Marinkovic, B. Estrine, *Cellulose*. 18. 1521-1525 (2011); DOI: 10.1007/s10570-011-9599-7
10. L.T. Fan, Y.H. Lee, D.H. Beardmore, *Biotechnol. Bioeng.* 22. 177-199 (1980); DOI: 10.1002/bit.260220113
11. J.S. Wilkie, Carl Nägeli and the fine structure of living matter. *Nature*. 190, 1145-1150 (1961); DOI: 10.1038/1901145a0
12. K.H. Meyer, L. Misch, Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helvetica Chimica Acta*. 20, 232-244 (1937); DOI: 10.1002/hlca.19370200134
13. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ*. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. С. 303.
14. И. В. Тышкуннова, Д. Г. Чухчин, А. В. Малков, Е. В. Новожилов, Биотехнологии в химико-лесном комплексе: материалы международной научной конференции. 299-303 (2014).
15. Д.А. Япенко, Т.Б. Медведева, *Журнал структурной химии*. 60. 9. 1490-1496 (2019).
16. Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, Н.В. Булина, О.И. Ломовский, *Журнал структурной химии*. 59. 1. 204-211 (2018).
17. Г.О. Мамажонов, Т.Т. Сафаров, Х.Ч. Мирзакулов, О.Ш. Кодиров, *Химия и химическая технология*. 4. 62. 43-45 (2018).
18. Ю.Г. Скурыдин, Е. М. Скурыдина, *Системы. Методы. Технологии*. 4. 119-126 (2020); DOI: 10.18324/2077-5415-2020-4-119-126
19. М.Н. Денисова, А.Г. Огиенко, В.В. Будаева, *Химия растительного сырья*. 4. 19-27 (2012).
20. В.В. Литвяк, С.М. Бутрим, В.В. Москва, *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 53. 6. 78-82 (2010).
21. К.С. Момзякова, З.Т. Валишина, Т.Р. Дебердеев, А.А. Александров, А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев, *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 11. 33-39 (2020); DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-11-33-39
22. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D. Johnson, *Biotechnol Biofuels* 3. 10 (2010); DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
23. И.Ю. Ледвик, *Методы исследования целлюлозы. Рига*. 32-43 (1981).
24. Л.С. Кочева, О.В. Броварова, Н.А. Секушин, А.П. Карманов, Д.В. Кузьмин, *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 5. 86-93 (2005). L.S. Kocheva, O.V. Brovarova, N.A. Sekushin, A.P. Karmanov, D.V. Kuzmin, *Lesnoy zhurnal-Forestry journal*. 5. 86-93 (2005).
25. J.S. Kim, Y.Y. Lee, T.H. Kim, *Bioresource technology*. 199. 42-48 (2016). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.085
26. L. Yao, H. Yang, X. Meng, A.J. Ragauskas, *Frontiers in Energy Research*. 9. 804086 (2022). DOI: 10.3389/fenrg.2021.804086
27. Т.Ф. Борисова, Ю. Ф. Миляев, *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. 1-2, 58-65 (2014).
28. А.М. Накып, Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, А. И. Нуриев, *Вестник Технологического университета*. 26. 8. 58-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_8_58
29. J.L. Koenig, *Advances in Polymer Science*, 54. 87-154 (1984). DOI: 10.1007/3-540-12591-4_6
30. X. Chen, J. Yu, Z. Zhang, C. Lu, *Carbohydrate Polymers*, 85, 1, 245-250 (2011). DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.022
31. Z. Zhang, C. Smith, W. Li, *Food Research International*, 65, 423-436 (2014). DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068
32. К. С. Момзякова, Т. Р. Дебердеев, З. Т. Валишина, Р. Я. Дебердеев, А. В. Ибрагимов, *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, высокие технологии и материалы (SMARTEX)*. 1-2, 79-81 (2019);
33. К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина А.В. Ибрагимов, Р.Я. Дебердеев, *Вестник технологического университета*. 22. 6. 75-78 (2019);
34. J.S. Wilkie, *Nature*, 190, 1145-1150 (1961). DOI: 10.1038/1901145a0
35. K.H. Meyer, L. Misch, *Helv Chim Acta*. 20, 232-244 (1937). DOI: 10.1002/hlca.19370200134
36. K. Nisizawa, *J Ferment Technol*, 51, 267-304 (1973);
37. T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella, *Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties*. 479-531. (2018). DOI: 10.1007/978-3-319-73168-1_7
38. E. Pinto, W.N. Aggrey, P. Boakye, G. Amentuvor, Y.A. Sokama-Neuyam, M.K. Fokuo, H. Karimaie, K. Sarkodie, C. D. Adenutsi, S. Erzuah, M.A.D. Rockson, *Scientific African*. 18. 01078 (2022). DOI: 10.1016/j.sciaf.2021.e01078
39. L.K. Altunina, L.D. Tikhonova, E.G. Yarmukhametova, *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 3. 1. 49-53 (2001). DOI: 10.18321/ectj416
40. M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green chemistry*. 6. 3. 128-141 (2004). DOI: 10.1039/B310502D
41. Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu, L. Mao, *Green Chemistry*. 12, 4, 696-700 (2010). DOI: 10.1039/B917807D
42. M.Y. Cheprasova, V.I. Markin, N.G. Bazarnova, I.V. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 38, 726-729 (2012). DOI: 10.1134/S1068162012070035
43. J. Wang, J. Xi, Y. Wang, *Green Chemistry*. 17, 2, 737-751 (2015). DOI: 10.1039/C4GC02034K
44. E. Cherezova, Yu. Karaseva, A. Nakyp, A. Nuriev, B. Islambekuly, N. Akyzbekov. *Polymers*. 16, 2, 282 (2024). DOI: 10.3390/polym16020282
45. A. Nakyp, E. Cherezova, Y. Karaseva, K. Shalmagambetov, A. Aleksandrov, R. Zhapparbergenov, N. Akyzbekov, R. Turmanov, *Polymers*. 16, 3208 (2024). DOI: 10.3390/polym16223208
46. M.L. Nelson, R.T. O'Connor, *Journal of Applied Polymer Science*. 8, 3, 1311-1324 (1964). DOI: 10.1002/app.1964.070080322
47. C.Y. Liang, R.H. Marchessault, *Journal of polymer science*, 37, 385-395 (1959). DOI: 10.1002/pol.1959.1203713209

48. Dehant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Infrared spectroscopy of polymers. Moscow, Himiya Publ., 1976. 472 p. (in Russian)
49. M. Ioelovich, *Cellulose nanostructured natural polymer* Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. 77 p.
50. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D.K. Johnson, *Biotechnology for biofuels*. 3, 1-10 (2010). DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
51. K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, T. Kuanyshbekov, Z. Ibraeva, A. Battalova, K.S. Joshy, S. Thomas, *Cellulose*, 29, 3787–3802 (2022). DOI: 10.1007/s10570-022-04527-4
52. G.J. Trifol, C. Sillard, D. Plackett, P. Szabo, J. Bras, A.E. Daugaard, *Cellulose*. 24, 1, 107–118 (2017). DOI: 10.1007/s10570-016-1097-5
53. I.Yu. Ledvik, *Methods of cellulose research*. Riga, 32-43 (1981).
54. L.S. Kocheva, O.V. Brovarova, N.A. Sekushin, A.P. Karmanov, D.V. Kuzmin, *Lesnoy zhurnal-Forestry journal*. 5. 86-93 (2005).
55. J.S. Kim, Y.Y. Lee, T.H. Kim, *Bioresource technology*. 199. 42-48 (2016). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.085
56. L. Yao, H. Yang, X. Meng, A.J. Ragauskas, *Frontiers in Energy Research*. 9. 804086 (2022). DOI: 10.3389/fenrg.2021.804086
57. T. F. Borisova, Yu. F. Milyaev, *Bulletin of the Tula State University. Natural Sciences*. 1-2, 58-65 (2014).
58. A.M. Накып, Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, А. И. Нуриев, *Вестник Технологического университета*. 26. 8. 58-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_8_58
59. J.L. Koenig, *Advances in Polymer Science*, 54. 87-154 (1984). DOI: 10.1007/3-540-12591-4_6
60. X. Chen, J. Yu, Z. Zhang, C. Lu, *Carbohydrate Polymers*, 85, 1, 245-250 (2011). DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.022
61. Z. Zhang, C. Smith, W. Li, *Food Research International*, 65, 423-436 (2014). DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068
62. K. S. Momzyakova, T.R. Deberdeev, Z.T. Valishina, R.Ya. Deberdeev, A.V. Ibragimov, *Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials (SMARTEX)*. 1-2, 79-81 (2019);
63. K. S. Momzyakova, T.R. Deberdeev, Z.T. Valishina A.V. Ibragimov, R.Ya. Deberdeev, *Herald of Technological University*. 22. 6. 75-78 (2019);
64. J.S. Wilkie, *Nature*, 190, 1145-1150 (1961). DOI: 10.1038/1901145a0
65. K.H. Meyer, L. Misch, *Helv Chim Acta*. 20, 232-244 (1937). DOI: 10.1002/hlca.19370200134
66. K. Nisizawa, *J Ferment Technol*, 51, 267-304 (1973);
67. T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella, *Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties*. 479-531. (2018). DOI: 10.1007/978-3-319-73168-1_7
68. E. Pinto, W.N. Aggrey, P. Boakye, G. Amenuvor, Y.A. Sokama-Neuyam, M.K. Fokuo, H. Karimaie, K. Sarkodie, C. D. Adenutsi, S. Erzuah, M.A.D. Rockson, *Scientific African*. 18. 01078 (2022). DOI: 10.1016/j.sciaf.2021.e01078
69. L.K. Altunina, L.D. Tikhonova, E.G. Yarmukhametova, *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 3. 1. 49-53 (2001). DOI: 10.18321/ectj416
70. M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green chemistry*. 6. 3. 128-141 (2004). DOI: 10.1039/B310502D
71. Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu, L. Mao, *Green Chemistry*. 12, 4, 696-700 (2010). DOI: 10.1039/B917807D
72. M.Y. Cheprasova, V.I. Markin, N.G. Bazarnova, I.V. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 38, 726–729 (2012). DOI: 10.1134/S1068162012070035
73. J. Wang, J. Xi, Y. Wang, *Green Chemistry*. 17, 2, 737-751 (2015). DOI: 10.1039/C4GC02034K
74. E. Cherezova, Yu. Karaseva, A. Nakyp, A. Nuriev, B. Islambekuly, N. Akyzbekov, *Polymers*. 16, 2, 282 (2024). DOI: 10.3390/polym16020282
75. A. Nakyp, E. Cherezova, Y. Karaseva, K. Shalmagambetov, A. Aleksandrov, R. Zhapparbergenov, N. Akyzbekov, R.

References

- Turmanov, *Polymers*. 16, 3208 (2024). DOI: 10.3390/polym16223208
46. 29. M.L. Nelson, R.T. O'Connor, *Journal of Applied Polymer Science*. 8, 3, 1311-1324 (1964). DOI: 10.1002/app.1964.070080322
47. C.Y. Liang, R.H. Marchessault, *Journal of polymer science*, 37, 385–395 (1959). DOI: 10.1002/pol.1959.1203713209
48. Dehant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Infrared spectroscopy of polymers*. Moscow, Himiya Publ., 1976. 472 p. (in Russian)
49. M. Ioelovich, *Cellulose nanostructured natural polymer* Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. 77 p.
50. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D.K. Johnson, *Biotechnology for biofuels*. 3, 1-10 (2010). DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
51. K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, T. Kuanyshebekov, Z. Ibraeva, A. Battalova, K.S. Joshy, S. Thomas, *Cellulose*, 29, 3787–3802 (2022). DOI: 10.1007/s10570-022-04527-4
52. G.J. Trifol, C. Sillard, D. Plackett, P. Szabo, J. Bras, A.E. Daugaard, *Cellulose*. 24, 1, 107–118 (2017). DOI: 10.1007/s10570-016-1097-5.

© **А. М. Накып** – ассистент каф. Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, abdirakym1994@mail.ru; **Е. Н. Черезова** – д.х.н., профессор, каф. ТСК, КНИТУ, cherezova59@mail.ru; **Ю. С. Карасева** – к.т.н., доцент, каф. Химической технологии переработки эластомеров, КНИТУ, karaseva_j@mail.ru.

© **A. M. Nakyp** – Assistant of the department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, abdirakym1994@mail.ru; **E. N. Cherezova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the TSR department, KNRTU, cherezova59@mail.ru; **Yu. S. Karaseva** – PhD (Technical Sci.), Assistant Professor of the department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, KNRTU, karaseva_j@mail.ru.