

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)
УДК 661.728.7
DOI: 10.18503/1995-2732-2025-23-4-119-128



ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ МИКРО- И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ МЕДНО-АММИАЧНОГО РАСТВОРА

Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Романов Н.К.

Брянский государственный инженерно-технологический университет, Брянск, Россия

Аннотация. Постановка задачи (актуальность работы). Высокодисперсная микро- и наноцеллюлоза представляет собой современный экологичный материал, обладающий рядом ценных свойств, определяющих высокий интерес для различных сфер промышленного производства. Среди них можно выделить полимерные композиты, системы очистки воды, тканевую инженерию и др. При этом необходимо отметить, что основной проблемой её широкомасштабного внедрения является высокая стоимость, обусловленная сложностью современных способов изготовления. **Цель работы.** Разработка эффективного метода получения высокодисперсной целлюлозы, доступного для реализации в современных лабораторных и промышленных условиях, путём усовершенствования подходов к химической переработке целлюлозосодержащего сырья. **Используемые методы.** Для достижения поставленной цели использованы методы спектроскопии динамического светорассеяния (DLS), ИК-Фурье-спектроскопии и другие общелaborаторные способы исследования. **Новизна.** Новизна представленного подхода обусловлена возможностью гомогенизации целлюлозы в форме растворённого вещества, ведущей к частичному устранению кинетических затруднений, вызванных гетерофазным характером протекания реакции гидролиза в условиях обработки твёрдого сырья, вследствие осуществления реакции на границе раздела фаз системы жидкость–жидкость. **Результат.** Разработан эффективный метод получения высокодисперсной микро- и наноцеллюлозы путём её растворения и осаждения из медно-аммиачного раствора в кислой среде. В результате проведённых исследований предложен механизм протекающих взаимодействий, основанный на частичном гидролизе и сульфировании осаждённого продукта в тонких плёнках. Установлена референтная функциональность способа непосредственного осаждения от постепенного подкисления, верифицируемая интенсивным сульфированием целлюлозы серной кислотой при пониженном содержании её α -кристаллической модификации. Выявлено, что гидролиз высокодисперсной целлюлозы характеризуется высоким коэффициентом деструкции $2,97$ при степени полимеризации $481,2 \pm 13,7$, при этом размер частиц составляет от 70 до 800 нм со среднечисловым диаметром 156 нм. Отмечена возможность выделения наименьшей размерной фракции со средним диаметром 105 нм в условиях применения метода низкоскоростного центрифугирования. **Практическая значимость.** Выражается в реализации нового подхода к получению высокодисперсной целлюлозы, способствующего формированию дополнительных представлений о механизме оптимизации условий применения и переработки исходного сырья для внедрения представленного продукта в область широкого промышленного производства.

Ключевые слова: целлюлоза, высокодисперсная целлюлоза, медно-аммиачный раствор, осаждение, степень полимеризации

© Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Романов Н.К., 2025

Для цитирования

Лукутцова Н.П., Карпиков Е.Г., Романов Н.К. Получение высокодисперсной микро- и наноцеллюлозы методом осаждения из медно-аммиачного раствора // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2025. Т. 23. №4. С. 119-128. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2025-23-4-119-128>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

OBTAINING HIGHLY DISPERSED MICRO- AND NANOCELLULOSE FROM COPPER-AMMONIA SOLUTION BY PRECIPITATION

Lukutsova N.P., Karpikov E.G., Romanov N.K.

Bryansk State University of Engineering and Technology, Bryansk, Russia

Abstract. Problem Statement (Relevance). Highly dispersed micro- and nanocellulose is a modern eco-friendly material with a number of valuable properties that determine high interest for various fields of industrial production. Among them we can distinguish polymer composites, water purification systems, tissue engineering, and others. It should be noted that the main problem of its large-scale implementation is the high cost due to the complexity of modern manufacturing methods. **Objectives.** The research is aimed at developing of an effective method for obtaining highly dispersed cellulose, available for implementation in modern laboratory and industrial conditions, by improving approaches to chemical processing of cellulose-containing raw materials. **Methods applied.** The authors used the methods of dynamic light scattering spectroscopy (DLS), IR-Fourier spectroscopy, and other general laboratory research methods. **Originality.** The originality of the presented approach is due to the possibility of homogenization of cellulose in the form of a dissolved substance, leading to the partial elimination of kinetic difficulties caused by the heterophase nature of the hydrolysis reaction under the conditions of processing solid raw materials, due to the reaction at the interface of the phases of the liquid – liquid system. **Result.** An effective method for obtaining highly dispersed micro- and nanocellulose by dissolving and precipitating it from a copper-ammonia solution in an acidic environment has been developed. As a result of the conducted research, a mechanism of ongoing interactions based on partial hydrolysis and sulfonation of the precipitated product in thin films is proposed. The reference functionality of the method of direct precipitation from gradual acidification has been established, verified by intensive sulfonation of cellulose with sulfuric acid with a reduced content of its α -crystalline modification. It was revealed that the hydrosol of highly dispersed cellulose is characterized by a high coefficient of destruction of 2.97 with a degree of polymerization of 481.2 ± 13.7 , while the particle size ranges from 70 to 800 nm with an average numerical diameter of 156 nm. It is noted that it is possible to isolate the smallest size fraction with an average diameter of 105 nm under the conditions of using the low-speed centrifugation method. **Practical Relevance.** It is expressed in the implementation of a new approach to the production of highly dispersed cellulose, which contributes to the formation of additional ideas about the mechanism for optimizing the conditions of use and processing of raw materials for the introduction of the presented product into large-scale industrial production.

Keywords: cellulose, highly dispersed cellulose, copper-ammonia solution, precipitation, degree of polymerization

For citation

Lukutsova N.P., Karpikov E.G., Romanov N.K. Obtaining Highly Dispersed Micro- and Nanocellulose from Copper-Ammonia Solution by Precipitation. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2025, vol. 23, no. 4, pp. 119-128. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2025-23-4-119-128>

Введение

В рамках Распоряжения Правительства РФ №312-р от 11 февраля 2021 года «Об утверждении Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года» [1] в качестве проблемы, сдерживающей развитие лесного комплекса, отмечена недостаточная модернизация инфраструктуры рынка переработки продукции лесных ресурсов, что не позволяет создавать новые высокотехнологичные производства целлюлозосодержащей продукции, в том числе изделий на её основе, полученных из вторичного сырья [2]. Вместе с тем в настоящее время наблюдается рост объёмов производства и потребления целлюлозы как наиболее доступного и широко распространённого биополимера, которые оцениваются в 180 млн т в год [3], что, в свою очередь, приводит к накоплению и необходимости ликвидации её отхо-

дов. Наиболее рациональным способом утилизации, а также развития отмеченных высокотехнологичных производств является расширение подходов к рациональному природопользованию, в частности разработки методов переработки сырья путем получения высокодисперсной (ВДЦ) микроцеллюлозы (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ) из сырья различной природы [4-8]. Наряду с этим в настоящее время отмечается ключевая роль наноцеллюлозы как инновационного высокотехнологичного бионаноматериала, обладающего широкими перспективами применения в различных отраслях исследовательской деятельности и наукоёмкой промышленности [9].

Известно, что благодаря своей малой плотности ($\approx 1,50 \text{ г/см}^3$) и высокой механической прочности [10], наноцеллюлоза может выступать в качестве эффективного армирующего компонента в составе био-разлагаемых полимерных композитов на основе

крахмала [11] и полилактида (PLA) [12], обеспечивающего повышение прочности и термической устойчивости модифицируемых материалов. Перспективы применения НЦ в промышленных водоочистных фильтрах обусловлены ее способностью к эффективному взаимодействию с ионами тяжёлых металлов, таких как Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ [13], Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} [14], а также возможностью модификации поверхности различными функциональными группами в целях повышения сорбционной ёмкости при различных pH [15–17]. Использование нанокристаллической [18] и наномодифицированной [19] целлюлозы в качестве микродобавки к портландцементу ускоряет его гидратацию и снижает усадку бетона в конструкции, что обуславливает возможность введения ВДЦ в состав строительных материалов. Отсутствие токсичности, химическая инертность, высокая пластичность открывают перспективы функционализации гидро- и аэрогелей наномодифицированной целлюлозы и её производных в качестве опорных структур в тканевой инженерии [20, 21].

В настоящее время основным методом получения высокодисперсной целлюлозы является гидролиз твёрдого макроцеллюлозного сырья в серной кислоте (H_2SO_4) [22]. В качестве этапа его предварительной обработки, а также фактора, повышающего эффективность расщепления волокон при получении гидрозолей МКЦ и НЦ, может выступать ферментативная обработка [23–25], способствующая при более мягких условиях гидролиза получению продукта, характеризующегося большей дисперсностью и стабильностью физических свойств. Вместе с тем наиболее распространёнными радикальными окислителями, применяющимися при деструкции макромолекул целлюлозы, являются (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМПО) [26, 27], а также реагент Фентона, обеспечивающий протекание процесса деструкции целлюлозы посредством окисления сырья пероксидом водорода (H_2O_2) в присутствии ионов железа (II) (Fe^{2+}) [28], и подобные ему окислительные системы, в том числе на основе ионов меди (II) (Cu^{2+}) [29].

Отдельно необходимо отметить роль предварительной механической обработки исходного сырья с точки зрения не только важного этапа подготовки диспергируемого материала [23], но и вполне самостоятельного метода получения микрофибриллированной целлюлозы с характерной толщиной волокон от 50 до 1000 нм [30, 31]. При этом в виде параметра физического воздействия может выступать высокоинтенсивная ультразвуковая обработка, применение которой позволяет контролировать гидрофильные [32] и оптические [33] свойства получаемого продукта. В настоящее время наиболее эффективными признаны комбинированные методы получения НЦ, сочетающие в себе как физическое воздействие, так и химическую обработку, что позволяет снизить степень полимеризации (СП) обработанной таким образом целлюлозы [34]. Кроме того, выделяется биотехнологический метод изготовления ВДЦ [35, 36], в результате применения которого образуется наноцел-

люлоза, обладающая высокой СП (от 2000 до 8000), а также повышенной кристаллическостью и гигроскопичностью [37].

Несмотря на существование разнообразных методов получения микро- и наноцеллюлозы с широким спектром инструментов переработки сырья, имеющиеся на сегодняшний день технологии производства требуют использования длительных трудоёмких операций, применения дорогостоящего оборудования или отличаются высокой стоимостью химических реагентов. Таким образом, в качестве основного ограничения применения НЦ в промышленности выступают высокие производственные затраты [38], что локализует возможности реализации уникальных свойств микро- и наноцеллюлозы областью научно-исследовательских задач.

Материалы и методы исследования

Предлагаемый метод получения ВДЦ основан на растворении исходного сырья в медно-аммиачном растворе ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), последующем подкислении и гидролизе микро- и наночастиц с дальнейшей глубокой очисткой посредством центрифугирования и промывки образующегося золя.

Медно-аммиачный раствор (МАР) приготовлен посредством растворения избытка свежеполученного гидроксида меди (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) в водном растворе аммиака ($\text{NH}_{3\text{aq}}$), с массовой долей 25%, отстаиванием и отделением нерастворённого осадка. Содержание меди в растворе устанавливалось методом йодометрического титрования, а аммиака – ацидометрическим титрованием, при этом погрешность определения составила не более 1,0%. Изготовленный раствор является насыщенным относительно концентрации ионов меди (Cu^{2+}), что, согласно ранее проведённым исследованиям, благоприятно влияет на растворимость целлюлозы.

В целях изучения возможности получения ВДЦ на основе целлюлозы с различным химическим составом и физическими свойствами в работе в качестве модельных целлюлозосодержащих препаратов для физико-химической обработки использовались следующие виды сырья: «Бумага фильтровальная Ф» (БФ) для общелабораторных работ и фильтров «Белая лента» ГОСТ 12026 (г. Москва, Российская Федерация), характеризующаяся тонковолокнистой структурой и минимальным содержанием примесей лигнина и гемицеллюлоз [39], вата медицинская гигроскопическая хлопковая (ВМГХ) ГОСТ 5556 (г. Спас-Клепики, Клепиковский район, Рязанская область, Российская Федерация), представляющая, согласно литературным данным и нормативным документам, высокомолекулярную α -целлюлозу высокой чистоты [40], а также фабричная микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) «Анكير-Б» (г. Бийск, Алтайский край, Российская Федерация), обладающая, в соответствии с международными фармакопейными стандартами, низкой степенью полимеризации и повышенной кри-

сталличностью вследствие предварительной химической обработки [41].

Навеска массой $0,5 \pm 0,0002$ г растворялась в 50 см^3 свежеприготовленного МАР при перемешивании в течение 1 ч, после чего фильтровалась через медную сетку с диаметром пор 50 мкм для удаления нерастворённых макроскопических остатков.

Высокодисперсную целлюлозу получали методами подкисления и осаждения в следующем порядке. По окончании растворения МАР объёмом $40,0 \text{ см}^3$ разбавлялся дистиллированной водой объёмом 160 см^3 до достижения концентрации целлюлозы 2 г/дм^3 , затем медленно подкислялся $100,0 \text{ см}^3$ 20%-го раствора серной кислоты (H_2SO_4), взятого в стехиометрическом избытке порядка 25%, после чего перемешивался в течение 15 мин при комнатной температуре и нейтрализовался раствором аммиака для прекращения процесса гидролиза. Изготовленный таким образом продукт охарактеризован как высокодисперсная целлюлоза, полученная подкислением (подкисленная ВДЦ). Согласно другому способу, к 20%-му раствору серной кислоты того же объёма добавлялось $40,0 \text{ см}^3$ МАР целлюлозы при перемешивании. Все последующие операции осуществлялись аналогично вышеописанной последовательности. Образовавшийся продукт представляет собой высокодисперсную целлюлозу, полученную осаждением (осаждённая ВДЦ).

Очистка гидрозоля целлюлозы проводилась путём центрифугирования при частоте вращения 4000 об/мин с перегрузкой 1780 г в течение 5 мин с последующим отделением супернатанта и многократным промыванием дистиллированной водой до достижения рН, близкого к нейтральному.

Размерные параметры частиц коллоидного раствора целлюлозы устанавливались при помощи анализатора Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical Ltd, Великобритания) на длине волны $632,8 \text{ нм}$. В работе произведён общий анализ, а также выполнена оценка наименьшей размерной фракции супернатанта, изготовленного центрифугированием золя при частоте вращения 1000 об/мин и перегрузке образца 110 г в течение 5 мин.

Инфракрасная спектроскопия тщательно высушенных при температуре 60°C и диспергированных при помощи измельчителя IKA UTTD basic IVD Solution («IKA-Werke GmbH & Co. KG», Германия) образцов осуществлялась посредством ИК-Фурье спектрометра «ФСМ-1201» (ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация) в диапазоне частот излучения $450\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} .

Степень полимеризации исходного целлюлозосодержащего сырья и полученных образцов ВДЦ определялась методом йодометрического титрования, при этом зафиксирована устойчивая сходимость результатов анализа и допустимое расхождение относительно вискозиметрического метода [42], нормируемого ГОСТ 9105.

Полученные результаты и их обсуждение

По результатам инфракрасной спектроскопии в спектрах ВДЦ подкисленной и осаждённой ВДЦ обнаружены интенсивные пики в области $800\text{--}1190$ и $870\text{--}1180 \text{ см}^{-1}$ соответственно, характерные для валентных колебаний С–О–С-связей [43]. Пики 3327 и 3274 см^{-1} указывают на присутствие О–Н-связей [44], уширенные пики 2790 и 2877 см^{-1} отнесены к С–Н-связям [45], а пики в области 1746 и 1748 см^{-1} – к колебаниям С=О-связей [46] (рис 1).

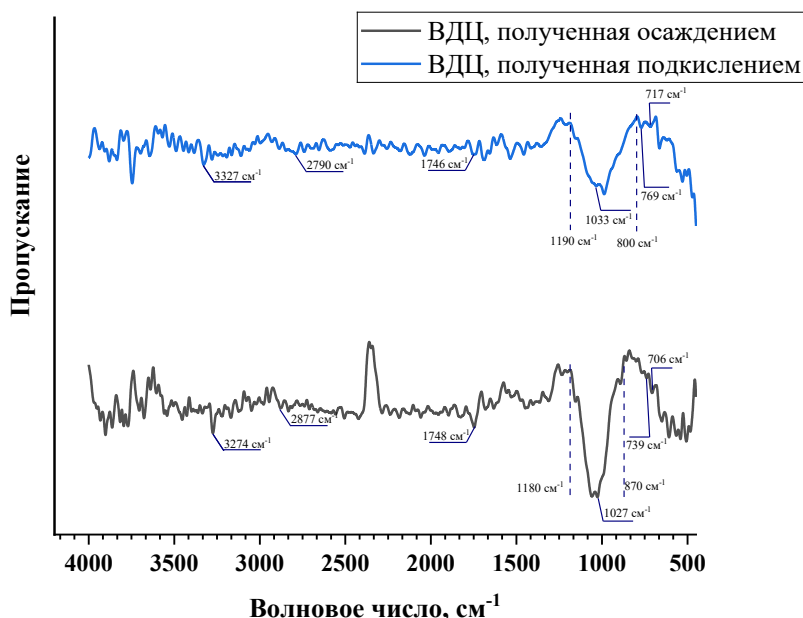


Рис. 1. ИК-спектр ВДЦ, полученной методами подкисления и осаждения

Fig. 1. IR spectra of HDC obtained by acidification and precipitation

Также в исследуемых ИК-спектрах зафиксированы низкоинтенсивные пики 1033 и 1027 см⁻¹, характерные для валентных колебаний сульфатных групп (–SO₃) [47]. При этом пики, нормализованные по интегральной интенсивности для I_α-кристаллической модификации целлюлозы 717 и 706 см⁻¹ и I_β-модификации 769 и 739 см⁻¹ [48-50], рассчитаны в соответствии со следующей зависимостью:

$$\omega_{\alpha} = \frac{S_{750}}{S_{750} + 0,16 \cdot S_{710}}, \quad (1)$$

где ω_{α} – массовая доля α -целлюлозы; S_{750} – площадь пика 750 см⁻¹; S_{710} – площадь пика 710 см⁻¹.

Таким образом, установлено, что относительное содержание I_α-целлюлозы в образце подкисленной ВДЦ составляет 0,83 и 0,57 – в ВДЦ, полученной осаждением. При этом отношение интенсивностей пиков, характерных для сульфатных групп, имеет значение 1 : 4,38. При осаждении выявлено низкое содержание α -целлюлозы, обладающей большей степенью полимеризации и кристалличностью [51], что свидетельствует о более глубокой деградации сырья в ходе осаждения, в отличие от подкисления. Необходимо отметить, что пик поглощения SO₃-групп в ИК-спектре осаждённой ВДЦ является следствием интенсивного сульфирования целлюлозы, что, в свою очередь, указывает на факт наиболее эффективного её взаимодействия с кислотой.

Для описания эффективности процесса химической обработки целлюлозы методом осаждения введён термин «коэффициент деструкции» (K_D), выраженный отношением СП целлюлозы исходного сырья к СП обработанной целлюлозы:

$$K_D = \omega \cdot \frac{P_0}{P_1}, \quad (2)$$

где P_0 – СП целлюлозы в сырье; P_1 – СП целлюлозы в продукте переработки; ω – практический выход процесса переработки.

Результаты определения средней степени полимеризации в исходном сырье и образцах ВДЦ, а также показатели эффективности процесса химической обработки представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным, установлено, что СП целлюлозы, осаждённой из медно-аммиачного раствора, зависит в наибольшей степени от СП рас-

творяемого в МАР целлюлозосодержащего сырья; при этом влияние химического состава и структуры сырьевой целлюлозы на свойства полученной ВДЦ незначительно, что обусловлено фактом потери кристаллической структуры целлюлозы при её растворении в МАР и приобретения аморфной формы в составе полиядерного комплексного соединения [52]. Благодаря исследованию целлюлозосодержащего сырья продемонстрирована возможность получения ВДЦ осаждением растворённой в МАР целлюлозы различной структуры и степени полимеризации, при этом предлагаемый метод осаждения ВДЦ из медно-аммиачного раствора в кислой среде показывает наибольшую эффективность гидролиза для наиболее высокомолекулярной целлюлозы, что связано со стерической доступностью аморфных областей в целлюлозе с высокой СП [53]; выраженного влияния содержания примесей на процесс гидролиза не обнаружено, что согласуется с литературными данными [54]. Наибольший выход продукта наблюдается при переработке БФ, характеризующейся наибольшей растворимостью в МАР благодаря тонковолокнистой структуре и наименьшему количеству примесей, препятствующих растворению [55, 56]. Сопоставление коэффициентов деструкции подтверждает наибольшую химическую эффективность метода осаждения по сравнению с методом подкисления.

На рис. 2 представлен образец гидрозоля ВДЦ с концентрацией целлюлозы 1%, полученный методом осаждения.

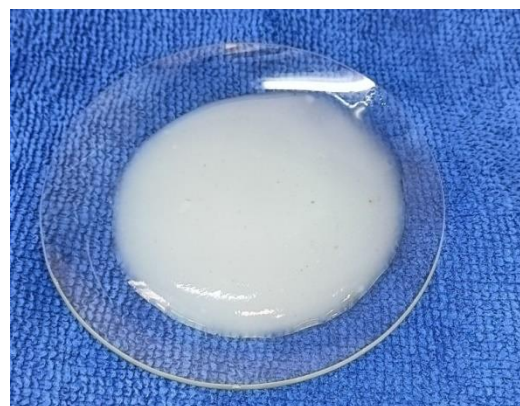


Рис. 2. Образец гидрозоля высокодисперсной целлюлозы

Fig. 2. Hydrogel sample of high-dispersity cellulose

Таблица 1. Результаты определения показателей эффективности процесса химической обработки целлюлозы, а также её средней степени полимеризации в исходном сырье и образцах ВДЦ
Table 1. Determination results of cellulose processing efficiency indicators and average DP of raw materials and HDC samples

Наименование сырья		СП сырья, P_0	СП ВДЦ, P_1	Практический выход процесса переработки ω , %	Коэффициент деструкции с учётом выхода
ВМГХ	Подкисление	1983,9±38,2	849,5±45,3	77	1,80
	Осаждение		481,2±13,7	72	2,97
БФ		771,3±24,1	391,0±12,2	89	1,76
МКЦ		417,4±11,6	361,0±13,5	72	0,83

Авторами предложен механизм осаждения целлюлозы из медно-аммиачного раствора (рис. 3), предполагающий формирование её микрочастиц в ходе взаимодействия малых объёмов вязкого МАР с подвижным раствором серной кислоты при интенсивном перемешивании с последующим частичным гидролизом и сульфированием ВДЦ в тонких плёнках. Возможность реализации метода переработки в относительно мягких условиях, а также уменьшения времени взаимодействия сырья с кислотой при высокой эффективности предложенного способа обусловлена гомогенизацией целлюлозы в форме растворённого вещества, ведущей к частичному устранению кинетических затруднений, вызванных гетерофазным характером протекания реакции гидролиза в условиях обработки твёрдого сырья, вследствие осуществления реакции на границе раздела фаз системы жидкость – жидкость.

Методом DLS-спектроскопии произведён анализ размерных параметров дисперсной системы гидрозоля ВДЦ, полученного осаждением из МАР, в результате чего обнаружены частицы с гидродинамическим (эквивалентным) диаметром от 107 до 767 нм, наибольшее содержание которых отмечается во фракциях 140-150 и 450-550 нм при среднемассовом диаметре 332 нм и среднечисловом 156 нм. Вместе с тем в образцах, подвергнутых низкоскоростному центрифугированию, выявлено смещение указанных размеров в область от 69 до 643 нм, наиболее характерное для крупных частиц, более 300 нм, при среднемассовом гидродинамическом диаметре 192 нм и среднечисловом 105 нм. Объёмная доля наночастиц с гидродинамическим диаметром, не превышающим 100 нм, составила 21%, а частичная доля – 54%. Гранулометрический состав зольей представлен на рис. 4.

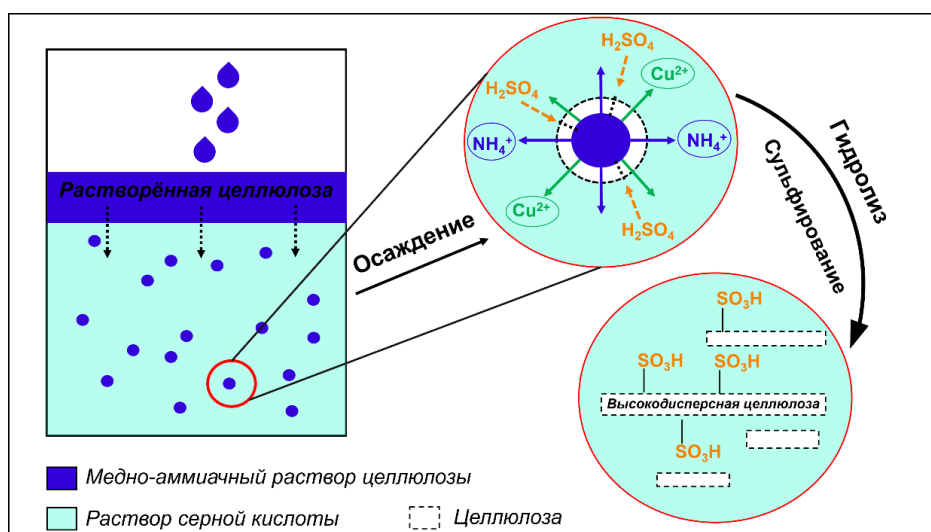


Рис. 3. Схема осаждения ВДЦ из медно-аммиачного раствора
Fig. 3. Scheme of HDC precipitation from copper-ammonia solution

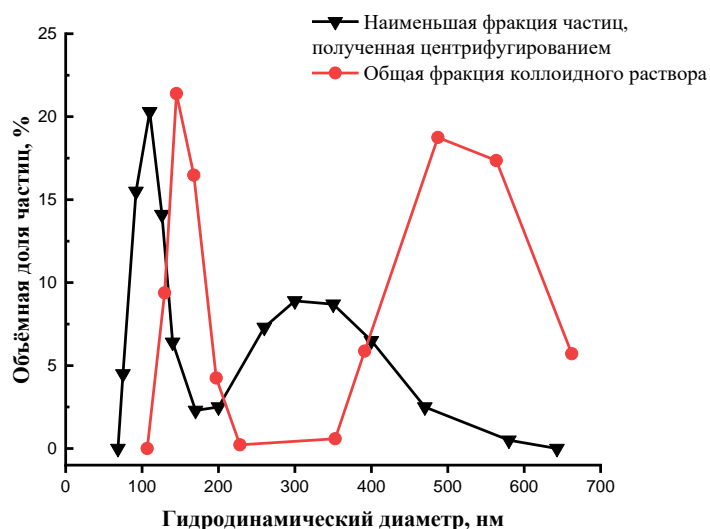


Рис. 4. Гранулометрический анализ ВДЦ, полученной методом осаждения
Fig. 4. Granulometric analysis of HDC obtained by precipitation

Таким образом, установлено, что ВДЦ, полученная предложенным методом, представляет собой смесь нано- и микроцеллюлозы; продемонстрировано, что реализация методов разделения частиц по размерам, а в частности центрифугирование, предполагает возможность количественного выделения наноразмерной фракции высокодисперсной целлюлозы.

Заключение

Таким образом, разработан эффективный метод переработки целлюлозосодержащего сырья. Показано, что осаждение целлюлозы при подкислении медно-аммиачного раствора является рациональным методом получения гидрозолей ВДЦ, представленных микро- и наноразмерными частицами со средним гидродинамическим диаметром 156 нм и общим выходом до 89%.

Отмечена возможность выделения наименьшей размерной фракции со средним диаметром 105 нм в условиях применения метода низкоскоростного центрифугирования. Выявлено, что гидролиз целлюлозы наиболее функционален при осаждении ВДЦ из МАР в кислой среде, в ходе которого коэффициент деградации достигает 2,97 с учётом выхода. Вариативность условий осаждения оставляет возможность повышения эффективности предложенного метода в ходе дальнейших исследований.

Список источников

- О внесении изменений в государственную программу Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации»: постановление Правительства от 22 октября 2021 года № 1814 // Собрание законодательства Российской Федерации. М., 2021. № 44 (ч. III). Ст. 7422.
- О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации: указ президента РФ от 28 февраля 2024 года № 145 // Собрание законодательства Российской Федерации. М., 2024. № 10. Ст. 1373.
- Godlewska K., Jastrzebski M. Paper and board production and consumption 2015 in Poland // Biul. Stowarzyszenia Pap. Pol. Bull. Pol. Papermak. Assoc. 2016, vol. 11, pp. 30-32.
- Comparable characterization of nanocellulose extracted from bleached softwood and hardwood pulps / Li B. et al. // Paper and Biomaterials. 2018, vol. 3, no. 4, pp. 35-44.
- A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches / Qing Y. et al. // Carbohydrate polymers. 2013, vol. 97, no. 1, pp. 226-234.
- Characterization of pulp derived nanocellulose hydrogels using AVAP® technology / Kyle S. et al. // Carbohydrate polymers. 2018, vol. 198, pp. 270-280.
- Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp / Li M. et al. // Carbohydrate Polymers. 2014, vol. 102, pp. 136-143.
- Johar N., Ahmad I., Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk // Industrial Crops and Products. 2012, vol. 37, no. 1, pp. 93-99.
- Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial // Materials today. 2013, vol. 16, no. 6, pp. 220-227.
- Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films / Rambabu N. et al. // Industrial Crops and Products. 2016, vol. 83, pp. 746-754.
- Comparison of mechanical reinforcement effects of cellulose nanocrystal, cellulose nanofiber, and microfibrillated cellulose in starch composites / Cheng G. et al. // Polymer Composites. 2019, vol. 40, no. S1, pp. E365-E372.
- Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA) / Ghasemi S. et al. // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2018, vol. 31, no. 8, pp. 1090-1101.
- Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from industrial effluents / Liu P. et al. // Journal of hazardous materials. 2015, vol. 294, pp. 177-185.
- Hokkanen S., Repo E., Sillanpää M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose // Chemical engineering journal. 2013, vol. 223, pp. 40-47.
- Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment / Sehaqui H. et al. // Cellulose. 2014, vol. 21, pp. 2831-2844.
- Nanocellulose-based adsorbents for heavy metal ion / Si R. et al. // Polymers. 2022, vol. 14, no. 24, p. 5479.
- Madivoli E. S. et al. Adsorption of selected heavy metals on modified nano cellulose. 2016.
- Effects of alumina nanofibers and cellulose nanocrystals on durability and selfhealing capacity of ultrahigh-performance fiber-reinforced concretes / Cuenca E. [et al.] // Journal of Materials in Civil Engineering. 2022, vol. 34, no. 8, 04022154.
- Natural cellulose nanofibers as sustainable enhancers in construction cement / Jiao L. [et al.] // PLoS One. 2016, vol. 11, no. 12, p. 168422.
- A review on micro-to nanocellulose biopolymer scaffold forming for tissue engineering applications / Khalil H. P. S. A. et al. // Polymers. 2020, vol. 12, no. 9, p. 2043.
- Nanocellulose based hydrogel or aerogel scaffolds for tissue engineering / Wei Z. et al. // Cellulose. 2021, vol. 28, no. 12, pp. 7497-7520.
- Preparation of nanocellulose: A review / Islam M. T. et al. // AATCC Journal of Research. 2014, vol. 1, no. 5, pp. 17-23.
- Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels / Pääkkö M. et al. // Biomacromolecules. 2007, vol. 8, no. 6, pp. 1934-1941.
- Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges / Ribeiro R. S. A. et al. // Engineering in life sciences. 2019, vol. 19, no. 4, pp. 279-291.
- An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers / Henriksson M. et al. // European polymer journal. 2007, vol. 43, no. 8, pp. 3434-3441.

26. Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks / Barbash V. A. et al. // *Applied Nanoscience*. 2022, vol. 12, no. 4, pp. 835-848.
27. Effect of TEMPO-oxidation and rapid cooling on thermo-structural properties of nanocellulose / Haniffa M. A. C. M. et al. // *Carbohydrate polymers*. 2017, vol. 173, pp. 91-99.
28. Modified fenton oxidation of cellulose fibers for cellulose nanofibrils preparation / Li Q. et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018, vol. 7, no. 1, pp. 1129-1136.
29. Патент RU 2705957 C08B 15/00, B82B 3/00. Способ получения нанокристаллической целлюлозы с использованием Cu(II) катализатора / Торлопов М.А., Удоратина Е.В., Володин А.А. Патентообладатели: ФГБОУ науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук». Заявка № 2019118607, заявл. 15.06.2019, опубл. 12.11.2019.
30. Dufresne A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
31. Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder / Hu C. et al. // *Holzforschung*. 2015, vol. 69, no. 8, pp. 993-1000.
32. Wang S., Cheng Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization // *Journal of applied polymer science*. 2009, vol. 113, no. 2, pp. 1270-1275.
33. Beck S., Bouchard J., Berry R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose // *Biomacromolecules*. 2011, vol. 12, no. 1, pp. 167-172.
34. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M. Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp // *Nanoscale Research Letters*. 2017, vol. 12, pp. 1-8.
35. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview / Jozala A. F. et al. // *Applied microbiology and biotechnology*. 2016, vol. 100, pp. 2063-2072.
36. Molecular aspects of bacterial nanocellulose biosynthesis / Jacek P. et al. // *Microbial biotechnology*. 2019, vol. 12, no. 4, pp. 633-649.
37. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material / Klemm D. et al. // *Angewandte chemie international edition*. 2005, vol. 44, no. 22, pp. 3358-3393.
38. Industrial application of nanocelluloses in papermaking: a review of challenges, technical solutions, and market perspectives / Balea A. et al. // *Molecules*. 2020, vol. 25, no. 3, p. 526.
39. Ioelovich M. Methods for determination of chemical composition of plant biomass // *Journal SITA*. 2015, vol. 17, no. 4, pp. 208-214.
40. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering / Leppänen K. et al. // *Cellulose*. 2009, vol. 16, no. 6, pp. 999-1015.
41. Топтунов Е. А., Севастьянова Ю. В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // *Химия растительного сырья*. 2021. № 4. С. 31-45.
42. Лукутцова Н.П., Карпинов Е.Г., Романов Н.К. Исследование степени полимеризации высокодисперсного модификатора на основе целлюлозы для строительных композитов // *Вестник Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления*. 2025. № 1 (96). С. 81-90.
43. Langkilde F.W., Svantesson A. Identification of celluloses with Fourier-transform (FT) mid-infrared, FT-Raman and near-infrared spectrometry // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 1995, vol. 13, no. 4-5, pp. 409-414.
44. Fengel D. Characterization of cellulose by deconvoluting the OH valency range in FTIR spectra. 1992.
45. Alemdar A., Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls // *Bioresource technology*. 2008, vol. 99, no. 6, pp. 1664-1671.
46. Kataoka Y., Kiguchi M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy // *Journal of Wood Science*. 2001, vol. 47, no. 4, pp. 325-327.
47. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups / Suganuma S. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. 2008, vol. 130, no. 38, pp. 12787-12793.
48. Lin N., Dufresne A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees // *Nanoscale*. 2014, 6, 5384–5693.
49. Corgié S. C., Smith H. M., Walker L. P. Enzymatic transformations of cellulose assessed by quantitative high-throughput fourier transform infrared spectroscopy (QHT-FTIR) // *Biotechnology and bioengineering*. 2011, vol. 108, no. 7, pp. 1509-1520.
50. Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of multi-walled carbon nanotubes Yan Z. et al. // *Carbohydrate Research*. 2008, vol. 343, no. 1, pp. 73-80.
51. Morphology and physico-mechanical threshold of α -cellulose as filler in an E-SBR composite / Chowdhury S. G. et al. // *Molecules*. 2021, vol. 26, no. 3, p. 694.
52. Studies on structure of cuprammonium cellulose III. Structure of regenerated cellulose treated by cuprammonium solution / Miyamoto I. et al. // *Polymer journal*. 1996, vol. 28, no. 3, pp. 276-281.
53. Level-off degree of polymerization / Battista O. A. et al. // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1956, vol. 48, no. 2, pp. 333-335.
54. Properties and hydrolysis behavior of celluloses of different origin / Kashcheyeva E. I. et al. // *Polymers*. 2022, vol. 14, no. 18, p. 3899.
55. Lignin enhances cellulose dissolution in cold alkali / Costa C. et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2021, vol. 274, p. 118661.
56. Theoretical and experimental study of dissolution mechanism of cellulose / Dias Y. J. et al. // *Journal of Molecular Liquids*. 2020, vol. 312, p. 113450.

References

1. Resolution of the Government of the Russian Federation “On Amendments to the State Program of the Russian Federation “Scientific and Technological Development of the Russian Federation” No. 1814 dated October 22, 2021.

- Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii* [Collection of Legislation of the Russian Federation]. Moscow, 2021. No. 44 (Part III). Article 7422. (In Russ.)
2. Decree of the President of the Russian Federation "On the Strategy of Scientific and Technological Development of the Russian Federation" No. 145 dated February 28, 2024. *Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii* [Collection of Legislation of the Russian Federation]. Moscow, 2024. No. 10. Article 1373. (In Russ.)
3. Godlewska K., Jastrzebski M. Paper and board production and consumption 2015 in Poland. *Biul. Stowarzyszenia Pap. Pol. Bull. Pol. Papermak. Assoc.* 2016;11:30-32.
4. Li B. et al. Comparable characterization of nanocellulose extracted from bleached softwood and hardwood pulps. *Paper and Biomaterials.* 2018;3(4):35-44.
5. Qing Y. et al. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate polymers.* 2013;97(1):226-234.
6. Kyle S. et al. Characterization of pulp derived nanocellulose hydrogels using AVAP® technology. *Carbohydrate polymers.* 2018;198:270-280.
7. Li M. et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers.* 2014;102:136-143.
8. Johar N., Ahmad I., Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibers and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products.* 2012;37(1):93-99.
9. Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials today.* 2013;16(6):220-227.
10. Rambabu N. et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. *Industrial Crops and Products.* 2016;83:746-754.
11. Cheng G. et al. Comparison of mechanical reinforcement effects of cellulose nanocrystal, cellulose nanofiber, and microfibrillated cellulose in starch composites. *Polymer Composites.* 2019;40(S1):E365-E372.
12. Ghasemi S. et al. Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA). *Journal of Thermoplastic Composite Materials.* 2018;31(8):1090-1101.
13. Liu P. et al. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from industrial effluents. *Journal of hazardous materials.* 2015;294:177-185.
14. Hokkanen S., Repo E., Sillanpää M. Removal of heavy metals from aquatic solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical engineering journal.* 2013;223:40-47.
15. Sehaqui H. et al. Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose.* 2014;21:2831-2844.
16. Si R. et al. Nanocellulose-based adsorbents for heavy metal ion. *Polymers.* 2022;14(24):5479.
17. Madivoli E.S. et al. Adsorption of selected heavy metals on modified nano cellulose. 2016.
18. Cuenca E. et al. Effects of alumina nanofibers and cellulose nanocrystals on durability and selfhealing capacity of ultrahigh-performance fiber-reinforced concretes. *Journal of Materials in Civil Engineering.* 2022;34(8):04022154.
19. Jiao L. et al. Natural cellulose nanofibers as sustainable enhancers in construction cement. *PLoS One.* 2016;11(12):168422.
20. Khalil H.P.S.A. et al. A review on micro-to nanocellulose biopolymer scaffold forming for tissue engineering applications. *Polymers.* 2020;12(9):2043.
21. Wei Z. et al. Nanocellulose based hydrogel or aerogel scaffolds for tissue engineering. *Cellulose.* 2021;28(12):7497-7520.
22. Islam M.T. et al. Preparation of nanocellulose: A review. *AATCC Journal of Research.* 2014;1(5):17-23.
23. Pääkkö M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules.* 2007; 8(6):1934-1941.
24. Ribeiro R.S.A. et al. Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Engineering in life sciences.* 2019;19(4):279-291.
25. Henriksson M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European polymer journal.* 2007;43(8):3434-3441.
26. Barbash V.A. et al. Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks. *Applied Nanoscience.* 2022;12(4):835-848.
27. Haniffa M.A.C.M. et al. Effect of TEMPO-oxidation and rapid cooling on thermo-structural properties of nanocellulose. *Carbohydrate polymers.* 2017;173:91-99.
28. Li Q. et al. Modified fenton oxidation of cellulose fibers for cellulose nanofibrils preparation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2018;7(1):1129-1136.
29. Torlopov M.A., Udoratina E.V., Volodin A.A. *Sposob polucheniya nanokristallicheskoy tsellyulozy s ispolzovaniem Cu(II) katalizatora* [A method for obtaining nanocrystalline cellulose using a Cu(II) catalyst]. Patent RU, no. 2705957, 2019.
30. Dufresne A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*, 2017.
31. Hu C. et al. Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. 2015;69(8):993-1000.
32. Wang S., Cheng Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of applied polymer science.* 2009;113(2):1270-1275.
33. Beck S., Bouchard J., Berry R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules.* 2011;12(1):167-172.
34. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Shniruk O.M. Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp. *Nanoscale Research Letters.* 2017;12:1-8.
35. Jozala A.F. et al. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. *Applied microbiology and biotechnology.* 2016;100:2063-2072.
36. Jacek P. et al. Molecular aspects of bacterial nanocellulose biosynthesis. *Microbial biotechnology.* 2019;12(4):633-649.
37. Klemm D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition.* 2005;44(22):3358-3393.

38. Balea A. et al. Industrial application of nanocelluloses in papermaking: a review of challenges, technical solutions, and market perspectives. *Molecules*. 2020;25(3):526.
39. Ioelovich M. Methods for determination of chemical composition of plant biomass. *Journal SITA*. 2015;17(4):208-214.
40. Leppänen K. et al. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering. *Cellulose*. 2009;16(6):999-1015.
41. Toptunov E.A., Sevastyanova Yu.V. Powdered cellulose materials: review, classification, characteristics and applications. *Khimiya rastitel'nogo syrya* [Chemistry of plant raw materials]. 2021;(4):31-45. (In Russ.)
42. Lukutsova N.P., Karpikov E.G., Romanov N. K. Research on polymerization degree of highly dispersed cellulose-based modifier for construction composites. *Vestnik Vostochno-Sibirskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i upravleniya* [Bulletin of the East Siberian State University of Technology and Management]. 2025;(1(96)):81-90. (In Russ.)
43. Langkilde F.W., Svantesson A. Identification of celluloses with Fourier-transform (FT) mid-infrared, FT-Raman and near-infrared spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 1995;13(4-5):409-414.
44. Fengel D. Characterization of cellulose by deconvoluting the OH valency range in FTIR spectra. 1992.
45. Alemdar A., Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*. 2008;99(6):1664-1671.
46. Kataoka Y., Kiguchi M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. *Journal of Wood Science*. 2001;47(4):325-327.
47. Suganuma S. et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(38):12787-12793.
48. Lin N., Dufresne A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with graduated sulfation degrees. *Nanoscale*. 2014;6:5384-5693.
49. Corgié S.C., Smith H.M., Walker L.P. Enzymatic transformations of cellulose assessed by quantitative high-throughput fourier transform infrared spectroscopy (QHT-FTIR). *Biotechnology and bioengineering*. 2011;108(7):1509-1520.
50. Yan Z. et al. Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Carbohydrate Research*. 2008;343(1):73-80.
51. Chowdhury S.G. et al. Morphology and physico-mechanical threshold of α -cellulose as filler in an E-SBR composite. *Molecules*. 2021;26(3):694.
52. Miyamoto I. et al. Studies on structure of cuprammonium cellulose III. Structure of regenerated cellulose treated by cuprammonium solution. *Polymer journal*. 1996;28(3):276-281.
53. Battista O.A. et al. Level-off degree of polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1956;48(2):333-335.
54. Kashcheyeva E.I. et al. Properties and hydrolysis behavior of celluloses of different origin. *Polymers*. 2022;14(18):3899.
55. Costa C. et al. Lignin enhances cellulose dissolution in cold alkali. *Carbohydrate Polymers*. 2021;274:118661.
56. Dias Y.J. et al. Theoretical and experimental study of dissolution mechanism of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;312:113450.

Поступила 23.06.2025; принята к публикации 06.10.2025; опубликована 25.12.2025

Submitted 23/06/2025; revised 06/10/2025; published 25/12/2025

Лукутцова Наталья Петровна – доктор технических наук, профессор,
Брянский государственный инженерно-технологический университет, Брянск, Россия.
Email: natluk58@mail.ru. ORCID 0000-0002-8913-1570

Карпиков Евгений Геннадиевич – старший преподаватель,
Брянский государственный инженерно-технологический университет, Брянск, Россия.
Email: johnjk@mail.ru. ORCID 0009-0000-4092-3000.

Романов Николай Кадрович – студент,
Брянский государственный инженерно-технологический университет, Брянск, Россия.
Email: niknikromanoff@yandex.ru. ORCID 0009-0002-4847-9789.

Natalia P. Lukutsova– DrSc(Eng.), Professor,
Bryansk State University of Engineering and Technology, Bryansk, Russia.
Email: natluk58@mail.ru. ORCID 0000-0002-8913-1570

Evgeny G. Karpikov– Senior Lecturer,
Bryansk State University of Engineering and Technology, Bryansk, Russia.
Email: johnjk@mail.ru. ORCID 0009-0000-4092-3000.

Nikolay K. Romanov – Student,
Bryansk State University of Engineering and Technology, Bryansk, Russia.
Email: niknikromanoff@yandex.ru. ORCID 0009-0002-4847-9789.