

## ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 661.123

В.А. Барбаш

### МІКРОКРИСТАЛІЧНА ЦЕЛЮЛОЗА ІЗ ЛУБ'ЯНИХ РОСЛИН

It was found that the chemical composition of flax fiber is common to cotton fiber, but differs from the stems of hemp and kenaf, softwood and hardwood because of higher content of ash, lesser lignin and pentosans content. Stems of hemp and kenaf compared with wood at approximately the same cellulose content have lesser lignin content, ash content and a much larger number of substances that dissolve in water and NaOH. It is shown that the water preliminary hydrolysis of bast plants compared with acid preliminary hydrolysis leads to less extraction of herbal minerals, hemicelluloses and cellulose fractions of low molecular weight. Increasing liquid to solid ratio in acid preliminary hydrolysis reduces mineral content in fibers and stems of plants, resulting in decreased yield and increased content of residual lignin in pulps. Cellulose was obtained by alkaline-sulfite-alcohol method of bast plants delignification. Different schemes of bleaching organosolvent pulp using various charges of calcium hypochlorite, hydrogen peroxide and hydrochloric acid were investigated. It is shown that stage of hydrolysis organosolvent bleached cellulose by solutions of sulfuric acid and hydrogen peroxide provides microcrystalline cellulose with the required quality indexes.

#### Вступ

Охорона здоров'я людини та забезпечення її потреб у доступних лікарських препаратах є нагальною потребою часу. Виробництво лікарських засобів, зокрема пігулок, пов'язане з використанням допоміжних речовин, які надають пігулкам відповідних властивостей за рахунок наповнення (розбавлення), зв'язування (склеювання), розрихлення (дезінтеграції), змашування [1]. Однією із найбільш розповсюджених допоміжних речовин у виробництві пігулок є мікрокристалічна целюлоза (МКЦ), яка використовується як наповнювач, покращує властивості зв'язування і змашування, забезпечує відповідні показники за необхідних розмірів пігулок і малих доз діючих речовин, характеризується різноманітністю сортів: Avicel PH-101, 102, 103, 105, 112, 113, 200, 301, 302, RC-591, 611; Elcema 5050, G-250; Emcocel, Fibrocel, Omnicel, Tabulose, Microcel; Vavipur 101ST; Unimas MG-100, MG-200 тощо [2].

МКЦ являє собою модифікований порошокподібний препарат природної целюлози білого або сіруватого кольору з комплексом спеціальних властивостей, що визначаються відповідними вітчизняними нормативними документами [3] та європейськими стандартами якості PhEuz, CEP, EN ISO 9001. МКЦ характеризується нерозчинністю у воді, кислотах і органічних розчинниках [4], сумісна з багатьма лікарськими речовинами, має здатність до саморозрихлення і самозв'язування [5], легко поглинає воду і підлягає гідратації, що позитивно впливає на вивільнення лікарських речовин із пігулок [6]. При цьому завдяки хімічній чистоті,

високим сорбційним та іонообмінним властивостям, здатності до водоутримання МКЦ забезпечує пігулкам високу хімічну стійкість, стабільність форми і кольору [7]. Такі показники якості МКЦ, як ступінь полімеризації, вміст сульфатної золи, розміри кристалітів, залежать від вихідної рослинної сировини та способів її переробки.

Для одержання МКЦ застосовуються такі способи переробки рослинної сировини: механічні, термомеханічні, хімічні, радіаційно-хімічні, струмом надвисокої частоти, біологічні [8, 9]. У промисловості МКЦ частіше отримують хімічним способом, зокрема гідролізом технічної целюлози розчинами різних хімічних речовин (кислот, лугів, кислих солей, пероксидів), що здатні руйнувати структуру клітинної стінки. У процесі такої переробки відбуваються часткова деструкція геміцелюлоз і лігніну, а також часткова деполімеризація целюлозних макромолекул з видаленням аморфної фракції, що сприяє підвищенню питомої поверхні й сорбційних властивостей МКЦ відносно вихідної сировини [10]. Технічну целюлозу для виробництва МКЦ хімічним способом (гідролізом) одержують переважно із деревини або бавовни з використанням традиційних методів делігніфікації – сульфатним, сульфитним, натронним. Процеси одержання целюлози з використанням цих способів делігніфікації є багатостадійними і енергоємними, залишаються основним джерелом забруднення навколишнього середовища сполуками хлору і сірки. Тому продовжуються дослідження з розробки нових екологічно більш безпечних способів одержання МКЦ, наприклад з використанням окисників,

які характеризуються відсутністю шкідливих сірковмісних газових викидів і низькою токсичністю стічних вод [11].

Для країн, що не мають великих запасів вільної деревини та бавовни, зокрема для України, актуальною проблемою залишається пошук альтернативних джерел сировини, до яких можуть бути віднесені стебла щорічно поновлюваної недеревної рослинної сировини, зокрема таких луб'яних культур, як льон, коноплі, кенаф.

### Постановка задачі

Метою роботи є розроблення ресурсозберігаючої екологічно більш безпечної технології переробки вітчизняних луб'яних рослин на мікрористалічну целюлозу, яка придатна для виробництва лікарських пігулок.

Для досягнення мети поставлено такі задачі: визначити та проаналізувати хімічний склад луб'яних рослин; дослідити вплив на показники якості целюлози стадій попереднього водного і кислотного гідролізу та лужно-сульфідно-спиртової делігніфікації волокон і стебел луб'яних рослин, а також вплив різних схем вибілювання та умов процесу гідролізу целюлози на показники мікрористалічної целюлози, які б задовольняли вимоги стандартів.

### Методи досліджень

У роботі використовували такі луб'яні культури: волокна льону, стебла конопель і кенафу. Вибір цих видів рослинної сировини зумовлений тим, що луб'яні рослини порівняно з іншими представниками рослинної сировини характеризуються більш довгими міцними волокнами, що наближає їх до бавовняних волокон та хвойних порід деревини, і тому апріорі вони можуть розглядатися як альтернативна рослинна сировина для виробництва МКЦ. У лабораторних умовах повітряно-сухі волокна і стебла

луб'яних культур подрібнювали до розмірів  $20 \pm 5$  мм. Подрібнена сировина зберігалася в ексикаторах для підтримання постійної вологості і хімічного складу. Хімічний аналіз волокон льону, стебел конопель і кенафу (табл. 1) виконано відповідно до стандартних методик [12], результати порівняно з відповідними показниками для найбільш поширених представників листяних і хвойних порід деревини та бавовни [13].

Із даних табл. 1 видно, що за хімічним складом льняне волокно близьке до бавовняних волокон і відрізняється від стебел луб'яних культур і представників хвойної та листяної деревини більшим вмістом целюлози, смол, жирів, восків, мінеральних речовин (зольністю), а також меншим містом лігніну і пентозанів (порівняно зі стеблами луб'яних рослин і хвойною деревиною). Стебла конопель і кенафу порівняно з волокнами льону і бавовни містять більше лігніну, пентозанів і речовин, що розчиняються у воді й NaOH. Порівняно з деревиною при приблизно однаковому вмісті целюлози вони мають менший вміст лігніну, значно більшу кількість мінеральних речовин і речовин, що розчиняються у воді й NaOH. Такий хімічний склад стебел луб'яних рослин свідчить про те, що за однакових умов делігніфікації будуть одержані волокнисті напівфабрикати (ВНФ), зокрема целюлоза, з меншим виходом, ніж із деревини, волокон льону та бавовни.

Першу стадію обробки рослинної сировини – попередній гідроліз – проводили за таких умов: водний передгідроліз (В) – дистильованою водою за температури  $120^\circ\text{C}$  тривалістю 60 хв, кислотний передгідроліз (К) – сульфатною кислотою концентрацією 0,5 % протягом 120 хв за температури  $130^\circ\text{C}$ . Гідромодуль стадій попереднього гідролізу становив від 5:1 до 15:1.

Процес варіння луб'яних рослин у лабораторних умовах лужно-сульфідно-спиртовим способом делігніфікації проводили в сталевих кислотостійких автоклавах місткістю  $0,4 \text{ дм}^3$  за

Таблиця 1. Хімічний склад рослинної сировини, %

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Пентозани	Зольність	Смоли, жири, воски	Розчинність	
						у воді	у NaOH
Льон (волокно)	69,5	10,5	11,3	4,7	4,3	3,7	13,4
Коноплі (стебло)	46,2	17,0	20,2	2,6	1,92	6,9	25,0
Кенаф (стебло)	52,4	15,9	25,5	3,3	2,21	8,9	26,1
Бавовна (волокно)	62,9	11,8	13,5	4,5	4,2	2,1	15,9
Береза	41,0	21,0	28,0	0,47	1,8	2,2	11,2
Сосна	47,0	27,5	10,4	0,18	3,4	6,7	19,4

таких умов, які визначені як оптимальні раніше [14]. Об'ємне співвідношення етиловий спирт і вода у варильному розчині становило 35:65 %, витрата хімічних реагентів – 25 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.), об'ємне співвідношення між сульфитом і гідроксидом натрію – 80:20 %. Як каталізатор у процесі варіння використовували антрахінон з витратою 0,1 % від маси а.с.с. Варіння проводили за температури 170 °С, гідромодуля 5:1 упродовж 180 хв. По закінченні варіння одержану целюлозу промивали проточною водою і висушували на повітрі до вологості 7–8 %.

Одержані органосольвентні целюлози із луб'яних рослин вибілювали з використанням таких стадій: гіпохлоритне вибілювання (Н) гіпохлоритом кальцію з витратою активного хлору 3–7 % від маси а.с.с., концентрація маси 10 % за температури 30 °С; лужна обробка (Е) з витратою гідроксиду натрію 1 % від маси а.с.с., концентрація маси 10 % за температури 30 °С; пероксидне вибілювання (Р) з витратою пероксиду водню 5 % від маси а.с.с. за температури 90 °С, витрат  $MgSO_4$  – 0,05 %,  $NaOH$  – 2 % і  $Na_2SiO_3$  – 0,2 %; кислотування (А) з витратою сульфитної кислоти 0,5 % від маси а.с.с., концентрація маси 10 %, тривалість 1 год за температури 20 °С.

Гідроліз одержаних вибілених целюлоз із луб'яних рослин проводили розчинами сульфатної кислоти та пероксиду водню за гідромо-

дуля 5:1 і температури 95 °С протягом 60–120 хв. Концентрація сульфатної кислоти при цьому становила 6–10 %, пероксиду водню – 1–3 %.

### Аналіз отриманих результатів

Результати досліджень з проведенням і без проведення попереднього водного і кислотного гідролізу волокон льону, стебел конопель і кенафу, а також результати проведення лужно-сульфітно-спиртових варінь луб'яних рослин наведено у табл. 2.

Як видно із даних табл. 2, проведення за вказаних умов водного передгідролізу призводить до зменшення виходу волокнистого напівфабрикату на 8–12 % від маси а.с.с., у той час як кислотний передгідроліз зменшує вихід ВНФ на 10–37 % за рахунок більш інтенсивної взаємодії сульфатної кислоти з компонентами рослинної сировини та екстракції із неї не тільки мінеральних речовин, але й геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози, що гідролізуються під дією кислоти. Це підтверджується залишковим вмістом пентозанів у ВНФ після проведення водного і кислотного передгідролізу. Так, вміст пентозанів у ВНФ із волокон льону після кислотного передгідролізу становить лише 0,06 % від маси а.с.с. порівняно з 4,14 % у ВНФ після водного передгідролізу; у ВНФ із конопель відповідно 1,13 і 12,9 %; у ВНФ із стебел кенафу – 1,5 і 13,9 % відповідно. Проведення за підвищених температур вод-

Таблиця 2. Результати проведення передгідролізу й органосольвентних варінь луб'яних рослин

Умови передгідролізу і характеристика ВНФ						Органосольвентне варіння			Варіант
Сировина	Гідроліз	Гідромодуль	Вихід, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.	Зольність, % від маси а.с.с.	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.	Зольність, % від маси а.с.с.	
Льон (волоконно)	–	–	–	–	–	70,2	1,77	1,39	<i>a</i>
	В	5:1	91,9	8,3	1,73	65,5/60,2*	1,84	1,42	<i>b</i>
	К	5:1	89,6	11,3	0,34	62,1/55,6	2,21	0,58	–
Коноплі (стебло)	–	–	–	–	–	54,04	2,67	1,13	<i>a</i>
	В	5:1	89,8	17,4	1,91	52,1/46,8	2,87	1,37	<i>b</i>
	К	5:1	76,1	20,7	0,54	58,9/44,8	2,58	1,09	–
Кенаф (стебло)	К	10:1	71,0	20,5	0,50	58,3/41,4	2,54	0,80	–
	–	–	–	–	–	56,2	4,70	1,84	<i>a</i>
	В	5:1	88,4	18,9	2,05	49,5/43,8	3,52	1,92	<i>b</i>
	К	5:1	72,4	20,7	0,72	55,3/40,0	2,62	1,32	–
Кенаф (стебло)	К	10:1	66,5	20,8	0,68	53,5/35,6	2,66	1,14	–
	К	15:1	62,8	22,0	0,48	51,6/32,4	2,74	0,93	–

\* – у знаменнику вихід целюлози з урахуванням стадії передгідролізу.

ного та, особливо, кислотного попереднього гідролізу для стебел конопель і кенафу призводить до збільшення частки залишкового лігніну відносно одержаних ВНФ порівняно з вихідною сировиною за рахунок гідролізу полісахаридів і переведення їх та інших розчинних речовин у розчин, у той час як лігнін залишається у рослинній сировині та підлягає за підвищених температур проходженню реакції конденсації.

Із даних табл. 2 також видно, що збільшення гідромодуля попереднього кислотного гідролізу має позитивне значення з точки зору зниження вмісту мінеральних речовин у волокнах і стеблах луб'яних рослин. Але збільшення концентрації сульфатної кислоти призводить до істотного зниження виходу ВНФ за рахунок гідролізу полісахаридів і збільшення частки залишкового лігніну у ВНФ унаслідок посилення реакцій конденсації. Тому для одержання із луб'яних рослин технічної целюлози з мінімальним вмістом залишкового лігніну і мінеральних речовин (зольності) в роботі проведено серію варіантів лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації без попередньої обробки і ВНФ після попереднього водного і кислотного гідролізу. Із наведених у табл. 2 даних видно, що проведення органосольвентної делігніфікації луб'яних рослин закономірно призводить до зменшення виходу целюлози за рахунок зменшення вмісту залишкового лігніну і часткової деструк-

ції полісахаридів, зокрема пентозанів і гексозанів. При цьому зольність для целюлози, одержаної із рослинної сировини без попереднього гідролізу, зменшується майже в 2 рази. Для целюлози, одержаної із ВНФ після проведення стадії водного передгідролізу, зольність зменшується неістотно. В той же час зольність (так само, як і вихід) целюлози, одержаної із ВНФ після стадії кислотного передгідролізу, має менше абсолютне значення, ніж у попередніх варіантах одержання целюлози. При цьому за рахунок реакції делігніфікації та переведення лігніну й інших розчинних речовин у варильний розчин частка мінеральних речовин у целюлозі стає навіть більшою порівняно із зольністю ВНФ після кислотного передгідролізу.

Відповідно до вимог стандарту [3], МКЦ має бути білим або сірим порошком зі ступенем полімеризації (СП) у межах 150–300 і вмістом мінеральних речовин не більше 0,3 %. Вимогами європейських стандартів вміст сульфатної золи не повинен перевищувати 0,1 % від маси МКЦ. Тому для підвищення білості органосольвентної целюлози із луб'яних рослин та зменшення СП і вмісту мінеральних речовин у роботі досліджено процес вибілювання целюлози за різними схемами, наведеними в табл. 3. Для вибілювання використовували целюлозу, одержану за варіантами *a* і *б* табл. 2 лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації луб'яних рослин.

Таблиця 3. Результати вибілювання органосольвентної целюлози із луб'яних рослин

Целюлоза (варіант із табл. 2)	Схема вибілювання	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.	Зольність, % від маси а.с.с.	Варіант
Льняна ( <i>a</i> )	3 % Н–1 % Е	94,1/66,0*	0,45	1,68	–
	5 % Н–1 % Е	92,2/64,7	0,29	2,06	–
	7 % Н–1 % Е	90,3/63,3	0,19	2,12	–
	7 % Н	90,4/63,5	0,22	1,60	<i>a</i>
	4 % Н–3 % Н	90,4/63,4	0,15	1,57	–
	7 % Н–1 % Е–5 % Р–А	90,1/63,3	0,03	0,38	<i>б</i>
Льняна ( <i>б</i> )	3 % Н–2 % Н–А 30 °С	92,8/55,9	0,42	0,21	–
	3 % Н–2 % Н–А 35 °С	92,8/55,8	0,41	0,19	–
	3 % Н 2 % Н–А 45 °С	92,7/55,7	0,42	0,19	–
Конопляна ( <i>a</i> )	3 % Н–1 % Е	89,0/48,1	1,74	1,17	–
	5 % Н–1 % Е	88,5/47,8	1,41	1,12	–
	7 % Н–1 % Е	88,2/47,6	1,29	1,10	–
	7 % Н–1 % Е–5 % Р–А	73,4/39,7	0,13	0,26	<i>a</i>
Конопляна ( <i>б</i> )	3 % Н–3 % Н–1 % Н–А	88,0/41,2	0,16	0,18	<i>б</i>
Із кенафу ( <i>б</i> )	7 % Н–1 % Е–5 % Р–А	68,4/38,4	0,78	0,37	<i>a</i>

\* – вихід целюлози відносно вихідної сировини з урахуванням попередніх стадій обробки – передгідролізу і варіння.

Таблиця 4. Умови процесу гідролізу і показники якості МКЦ

Вибілена целюлоза (варіант із табл. 3)	Концентрація, %		Тривалість, хв	Вихід, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.	Сульфатна зольність, % від маси а.с.с.	СП
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
Льняна (а)	10	3	120	87,8/55,7*	0	0,27	174
Льняна (б)	10	3	120	89,6/56,7	0	0,22	174
Конопляна (а)	10	1	60	90,0/35,7	0,14	0,09	189
Конопляна (б)	10	1	120	87,7/36,1	0,13	0,1	187
	10	3	60	86,8/35,7	0,1	0,06	183
	10	3	120	80,1/33,0	0,1	0,07	174
	8	2	60	89,6/36,9	0,15	0,12	261
	8	2	120	87,4/36,0	0,14	0,1	257
	6	1	60	90,6/37,3	0,19	0,1	292
	6	1	120	87,9/36,2	0,21	0,06	286
	6	3	60	87,2/35,9	0,13	0,09	268
6	3	120	84,3/34,7	0,13	0,08	258	
Із кенафу (а)	10	3	120	66,2/25,4	0,09	0,19	169

\* – у чисельнику – вихід МКЦ від маси вибіленої целюлози, у знаменнику – вихід МКЦ від маси вихідної рослинної сировини.

Вибілювання льняної і конопляної целюлози з використанням гіпохлориту (Н) і лугування (Е) показало, що збільшення витрати активного хлору до 7 % від маси а.с.с. закономірно призводить до зменшення вмісту залишкового лігніну у вибіленій целюлозі і незначного зменшення зольності. За рахунок знебарвлення речовин, які містять хромофорні групи у невибіленій целюлозі, або їх повного видалення білість целюлози підвищується. Проведення додаткових стадій пероксидного вибілювання (Р) з наступним кислотуванням (А) приводить до збільшення білості целюлози до 70–80 % білого і значного зменшення вмісту залишкового лігніну і мінеральних речовин. При цьому також істотно зменшується СП вибіленої целюлози. Так, наприклад, СП льняної целюлози після органосольвентного варіння (варіант а в табл. 2) становить 1415, а вибіленої льняної целюлози за варіантом а табл. 3 – 749. Але навіть таке значення є значно більшим за вимоги стандарту [3]. Тому для подальшого зменшення СП і вмісту мінеральних речовин проведено процес гідролізу одержаних органосольвентних целюлоз із луб'яних рослин з використанням розчинів сульфатної кислоти і пероксиду водню. Пероксомоносульфатна кислота, що утворюється в цьому розчині, призводить до гідролітичної деструкції целюлози, перш за все за рахунок переведення аморфної фракції целюлози у розчин, збільшення ступеня кристалічності целюлози з одержанням порошкоподібно-

го матеріалу з одночасним підвищенням його білості до 80–85 % білого. Результати проведених досліджень з процесу гідролізу для вибіленої органосольвентної целюлози із луб'яних рослин за варіантами а і б табл. 3 наведено в табл. 4.

Із даних табл. 4 видно, що збільшення концентрації сульфатної кислоти і пероксиду водню та тривалості процесу закономірно призводить до зменшення виходу МКЦ і значення СП за рахунок проходження процесу гідролізу органосольвентних целюлоз. При цьому збільшення концентрації сульфатної кислоти від 6 до 10 % і пероксиду водню від 1 до 3 % істотно не впливає на вміст залишкового лігніну і сульфатної золи. МКЦ, одержана із усіх досліджених вибілених органосольвентних целюлоз з використанням 10 % сульфатної кислоти і 1–3 % пероксиду водню, за значенням сульфатної золи і середнього СП відповідає вимогам стандарту [3] і може розглядатися як альтернатива імпортованій МКЦ для використання у фармацевтичній промисловості при виробництві лікарських пігулок.

### Висновки

Переробка луб'яних рослин із використанням стадій водного або кислотного попереднього гідролізу, лужно-сульфітно-спиртового способу делігніфікації, вибілювання та гідролізу дає можливість одержати мікрокристалічну це-

люлозу з необхідними показниками якості для використання у виробництві лікарських пігулок.

Отримано значення технологічних параметрів проведення вказаних стадій переробки волокон льону та стебел конопель і кенафу, які рекомендовано для одержання мікрокристалічної целюлози із луб'яних рослин.

Під час проведення подальших досліджень планується розробити рецептуру лікарських пі-

гулок з використанням у їх складі одержаної мікрокристалічної целюлози із луб'яних рослин.

Застосування розроблених ресурсозберігаючих технологій дасть змогу значно зменшити собівартість мікрокристалічної целюлози за рахунок переробки волокон і стебел щорічно поновлюваних луб'яних рослин.

1. *Егошина Ю.А., Поцелуева Л.А.* Современные вспомогательные вещества в таблеточном производстве // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 10. – С. 30–33.
2. *Кугач В.В., Константин Ж.* Микрокристаллическая целлюлоза в производстве таблеток // Вестник фармации. – 2006. – № 4. – С. 72–79.
3. *Целлюлоза* микрокристаллическая порошковая: ТУ 9199-005-12043303.
4. *Современные* вспомогательные вещества в производстве таблеток. Использование высокомолекулярных соединений для совершенствования лекарственных форм и оптимизации технологического процесса / И.В. Воскобойникова, С.Б. Авакян, Т.А. Сокольская и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – 39, № 1. – С. 22–27.
5. *Асатов С.И., Усуббаев А.М., Камитов Х.М.* Совершенствование технологии получения таблеток папаверина гидрохлорида на основе микрокристаллической целлюлозы // Там же. – 2001. – 35, № 10. – С. 34–35.
6. *Демчук М.Б.* Сучасний стан створення, виробництва та дослідження таблетованих лікарських препаратів // Фармацевтичний часопис. – 2010. – № 1. – С. 76–80.
7. *G. Shlieout et al.*, "Powder and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose With Different Degrees of Polymerization", PharmSciTech, vol. 3, no. 2, pp. 45–54, 2002.
8. *H. Stupinska et al.*, "An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose", Fibres and textiles in Eastern Europe January, no. 15. pp. 167–172, 2007.
9. *Клесов А.А., Григораиш С.Ю.* Ферментный гидролиз целлюлозы // Биоорганическая химия. – 1981. – 7, № 10. – С. 1538–1552.
10. *Новый* интегрированный процесс комплексной переработки древесины лиственницы в ценные химические продукты / С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, Б.Н. Кузнецов и др. // Хвойные бореальные зоны. – 2003. – № 1. – С. 15–20.
11. *Кочева Л.С.* Новые способы получения микрокристаллической целлюлозы // Матер. II Всерос. конф. "Химия и технология растительных веществ", 24–27 июня 2002 г., Казань. – Казань, 2002. – С. 140.
12. *Барбаш В.А., Антоненко Л.П., Дейкун І.М.* Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини і целюлози. – К.: НТУУ "КПІ", 2003. – 71 с.
13. *Примаков С.П., Барбаш В.А.* Технологія паперу і картону: Навч. посібник. – К.: ЕКМО, 2008. – 425 с.
14. *Барбаш В.А., Трембус І.В., Складаний Д.В.* Оптимізація органосольвентних способів одержання солом'яних целюлоз // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2008. – № 5. – С. 88–92.

Рекомендована Радою  
інженерно-хімічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
29 грудня 2012 року