

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-3-158-167>
УДК 676.16:661.728

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

С. З. Наурызова^{1,2}, А. Қ. Қаржаубаева^{1,2}, **Н. Н. Сагиева^{3*}**, Ж. Е. Ибраева^{2,4}, А. К. Батталова^{2,3}, Е. Шаймардан^{1,2},
М. А. Бейсебеков^{1,2,5}, А. К. Кабдрахманова^{1,2,6}, К. Ақатан³, С. К. Кабдрахманова¹

¹Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

²Научный центр композиционных материалов, Алматы, Казахстан

³Восточно-Казахстанский университет имени Сәрсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

⁴Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

⁵ТОО «ARMA LTD», Алматы, Казахстан

⁶ТОО «SciCom», Астана, Казахстан

*E-mail для контактов: sagieva_n@ukk.nis.edu.kz

В обзоре систематизированы и обобщены современные представления о микрокристаллической целлюлозе (МКЦ) как о многофункциональном материале с высоким адаптивным потенциалом. Проведен сравнительный анализ сырьевой базы: от традиционных источников (древесина, хлопок) до альтернативных агропромышленных отходов (рисовая шелуха, багасса, солома, оболочки какао-бобов) и вторичного текстиля. Ключевой акцент сделан на установлении закономерностей в системе «структура сырья – параметры выделения – функциональные свойства МКЦ». Детально рассмотрены механизмы получения МКЦ, включая классический кислотный гидролиз, органосольвентные методы, газофазную деструкцию HCl и гидротермальные процессы. Показано, как специфика лигноцеллюлозной матрицы и условия ее обработки предопределяют степень полимеризации, индекс кристалличности, полиморфный состав и морфологию частиц, регулируя сорбционную способность и реакционную активность продукта. Особое внимание уделено стратегиям направленной химической и физической модификации – окислению, этерификации и прививочной полимеризации, расширяющим области применения МКЦ в фармацевтике – для прямого прессования, в биомедицине – для создания гидрогелей и раневых покрытий, в экологии – в качестве сорбентов, а также при создании биокомпозитов. Научная ценность работы заключается в обосновании перехода от концепции МКЦ как инертного наполнителя к ее пониманию как проектируемого функционального прекурсора с заданными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, агроотходы, рисовая шелуха, лигноцеллюлозное сырье, кислотный гидролиз, органосольвентные методы, модификация поверхности, биокомпозиты, упаковочные материалы, гидрогели.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий глубокой переработки возобновляемого растительного сырья и переход к созданию биомиметических материалов остаются приоритетными направлениями современной химии полимеров и материаловедения. В контексте рационального использования лигноцеллюлозной и аграрной биомассы данный переход приобретает стратегическое значение, позволяя снизить зависимость от нефтехимических ресурсов и трансформировать многотоннажные сельскохозяйственные отходы в продукты с высокой добавленной стоимостью. Согласно исследованиям последних лет, целлюлоза и ее функциональные производные выступают в качестве базовой платформы для конструирования устойчивых биокомпозитов, биосовместимых систем и инновационных упаковочных материалов [1–3].

В ряду производных целлюлозы особое фундаментальное и прикладное значение имеет микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). Являясь продуктом

частичной деполимеризации природного полимера, МКЦ сохраняет высокоупорядоченную надмолекулярную организацию, что обуславливает уникальное сочетание механической прочности, химической стабильности и биологической инертности [2, 4, 5]. Технологические преимущества МКЦ перед наноструктурированными формами целлюлозы включают стабильность при сушке и транспортировке, легкость дозирования и возможность интеграции в полимерные матрицы без энергоемкой инфраструктуры. Это позволяет рассматривать МКЦ не только как традиционный фармацевтический эксципиент, но и как полифункциональный структурный блок для создания активной упаковки, селективных сорбентов и гидрогелевых систем [5–7].

В последние годы вектор исследований сместился в сторону выделения МКЦ из нетрадиционных видов растительного сырья. В отличие от древесного или хлопкового волокна, агроотходы характеризуются выраженной гетерогенностью анатомического строения

и вариабельностью химического состава, включая повышенное содержание минеральных компонентов, кремнезема, пектинов и экстрактивных веществ [1, 4, 8]. Данная специфика отчетливо проявляется при переработке отходов рисоводства: высокая минерализация рисовой шелухи существенно влияет на выход и качественные характеристики целевого продукта. Исследования по переработке рисовой шелухи из различных регионов Казахстана подтверждают, что географическое происхождение сырья напрямую коррелирует с оптимальным гидромодулем и выходом МКЦ [9].

Несмотря на значительный объем исследований, имеющиеся литературные данные носят разрозненный характер. Взаимосвязь между составом исходной биомассы, параметрами химической деструкции и конечной надмолекулярной организацией МКЦ остается недостаточно раскрытой. Целью настоящего обзора является системный анализ методов получения и модификации МКЦ из вторичных растительных ресурсов с акцентом на формирование заданного профиля свойств материала и оценку экологической обоснованности технологий для условий Республики Казахстан.

СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ МКЦ

Критерии отбора сырьевой базы для синтеза МКЦ выходят за рамки исключительно количественного со-

держания целлюлозного компонента. Определяющее значение имеет компонентный состав лигноцеллюлозного комплекса: соотношение целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, степень минерализации, присутствие восков, пектинов и экстрактивных веществ, а также анатомо-морфологические особенности исходных растительных тканей [4, 8, 10]. Иерархическая организация целлюлозных волокон на примере рисовой шелухи схематически представлена на рисунке 1.

Традиционно основными источниками МКЦ служили древесина и хлопок [2, 5]. Однако в последние десятилетия наблюдается активный поиск альтернативных возобновляемых ресурсов. МКЦ эффективно получают из отходов переработки масличной пальмы [11], волокон розеллы [12], плодов помело [13], бамбука [14], семян финиковой пальмы [15], оболочек какао-бобов [16], соевой шелухи [17], листьев кукурузы [19], отходов овощепереработки [18] и иных видов биомассы [1, 8].

Особый интерес представляют остатки зерновых культур и сахарного производства. Багасса сахарного тростника сравнительно хорошо поддается щелочной делигнификации и является одним из наиболее перспективных источников МКЦ в рамках концепции биорефинерии [20, 21]. Рисовая солома и особенно рисовая шелуха сложнее в переработке из-за повышенного содержания золы и кремнезема, что требует тщательной отмывки минеральной фазы и примене-

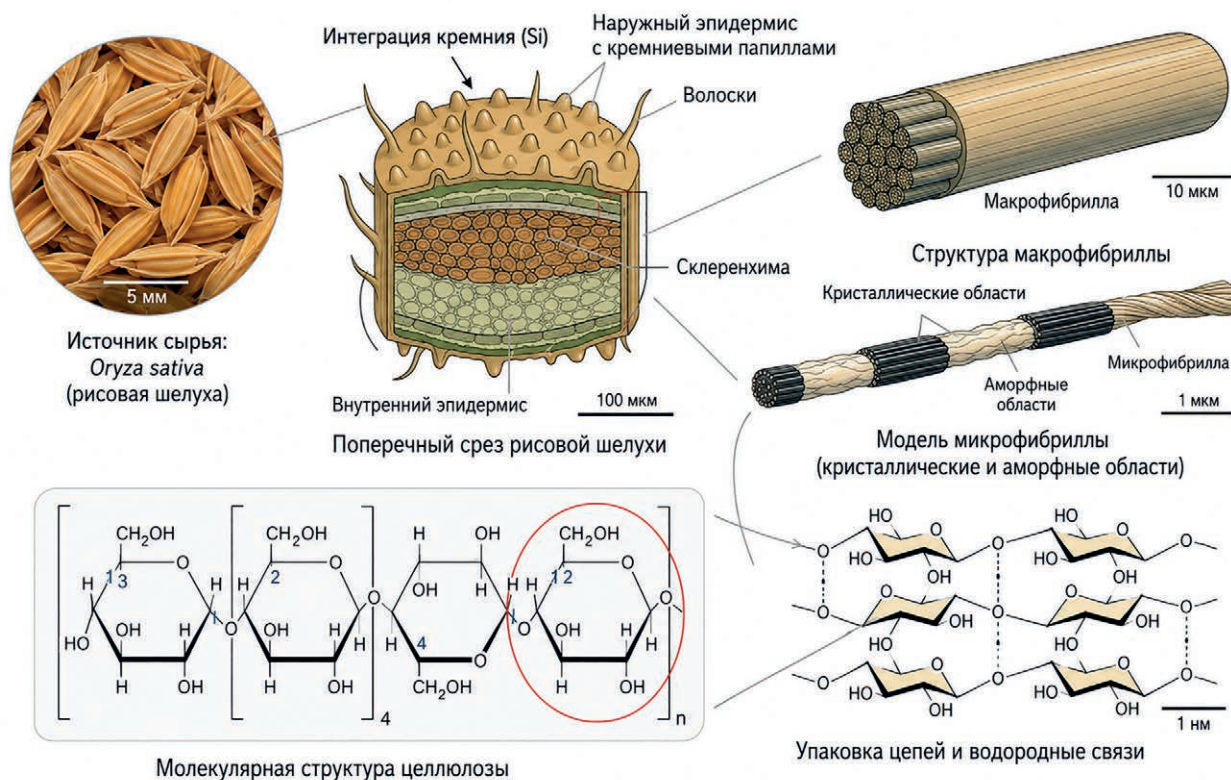


Рисунок 1. Иерархическая структура целлюлозы на примере рисовой шелухи (*Oryza sativa*): источник, поперечный срез с кремнеземными папиллами, макро- и микрофибриллы, молекулярная структура и водородные связи [8, 9, 24, 42]

ния комбинированных органосольвентно-окислительных маршрутов [8, 9]. Для стран с развитым рисоводством, включая Казахстан, это имеет принципиальное значение.

Фрукто-овощные отходы характеризуются более рыхлой тканевой организацией и меньшим содержанием лигнина [13, 18, 22]. Текстильные отходы позволяют минимизировать химическую интенсивность процесса и обеспечить соответствие принципам циркулярной экономики [23], однако применимость в фармацевтике остается дискуссионной из-за требований к чистоте. Универсального сырьевого источника МКЦ не существует: выбор субстрата определяется функциональными требованиями целевого материала.

СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МКЦ

Микрокристаллическая целлюлоза представляет собой частично деполимеризованную целлюлозу с повышенной долей кристаллических областей, получаемую преимущественно путем селективной деструкции менее упорядоченных участков целлюлозных волокон. При кислотном гидролизе преимущественно деструктируются более доступные и менее упорядоченные участки целлюлозы, тогда как кристаллические домены характеризуются большей устойчивостью к гидролитическому воздействию [4, 12]. Процесс снижает степень полимеризации при почти неизменном выходе кристаллической матрицы. МКЦ характеризуется относительно высокой степенью структурной упорядоченности, развитой доступной поверхностью и термическими характеристиками, зависящими от природы сырья и условий выделения [8, 10].

В природной растительной целлюлозе молекулярные цепи объединяются в элементарные фибриллы и микрофибриллы с чередованием кристаллических и аморфных областей. Современные модели тракту-

ют микрофибриллы как агрегаты приблизительно из 18 цепей [24]. Нативная целлюлоза существует преимущественно в форме целлюлозы I, регенерация и мерсеризация могут переводить ее в целлюлозу II [8, 24]. При правильно подобранном режиме гидролиза материал достигает предельной степени полимеризации - обычно 200–350 [2, 5, 10]. Получение МКЦ включает подготовку сырья, удаление экстрактивов, делигнификацию, отбеливание, контролируемый гидролиз аморфных областей, промывку, сушку, помол и классификацию [4, 8, 10]. Общая схема получения порошковой и коллоидной МКЦ из различных источников целлюлозы представлена на рисунке 2. Для рисовой шелухи Казахстана предложена органосольвентно-окислительная схема: выход МКЦ достигал 45,0–52,58% в зависимости от региона [9].

На стадии предварительного выделения целлюлозы распространены щелочные схемы с NaOH, окислительные методы отбеливания и органосольвентные подходы. Органосольвентный и комбинированные окислительные маршруты позволяют глубже разрушать лигнин без экстремальных концентраций минеральных кислот и интегрировать процесс в биорефинерийные схемы [9, 20, 21].

Классическим способом получения МКЦ остается кислотный гидролиз, преимущественно соляной кислотой. Соляная кислота предпочтительна для фармацевтических марок, так как не вызывает выраженного сульфатирования поверхности [2, 5, 10]. Серная кислота эффективнее для нанокристаллов, но для МКЦ может снижать термостабильность [4, 10]. Повышение концентрации кислоты, температуры и времени сопровождается ростом кристалличности лишь до определенного предела; далее начинается избыточная гидролитическая деструкция [4, 8].

Для сложного агросырья эффективны комбинированные схемы. Для рисовой шелухи Казахстана

Таблица 1. Сравнительная характеристика источников сырья для получения МКЦ

Вид сырьевого источника	Ключевые особенности состава и структуры	Технологические параметры выделения МКЦ	Источники
Древесина и хлопок	Высокая доля целлюлозы, низкая вариабельность, хорошо изученная морфология волокон	Стандартные щелочные и отбельные схемы; воспроизводимый кислотный гидролиз	[2, 5, 10]
Рисовая шелуха и рисовая солома	Большие объемы; повышенные зольность и кремнеземистая составляющая	Тщательное удаление зольных компонентов; органосольвентно-окислительные схемы	[8, 9]
Багасса сахарного тростника	Доступное волокнистое агросырье; интеграция в биорефинерию	Щелочная делигнификация, кислотный/газофазный HCl-гидролиз; LCA-оптимизация	[20, 21]
Пальмовые остатки, розелла, бамбук	Волокнистые субстраты с армирующей структурой	Классические щелочно-отбельные схемы и последующий гидролиз	[11, 12, 14]
Листья и оболочки кукурузы	Доступные отходы; умеренная лигнификация	Органосольвентный гидролиз; без щелочной обработки	[19]
Фрукто-овощные и пищевые отходы	Рыхлая ткань; высокая влажность и сезонность	Удаление пектинов и сахаров; гидротермическая интенсификация	[13, 18, 22]
Оболочки какао, соевая шелуха, финиковые косточки	Агропромышленные отходы; состав зависит от сорта и обработки	Контроль очистки и дисперсности; оценка прессуемых свойств	[15, 16, 17]
Текстильные отходы и вторичная целлюлоза	Частично очищенная целлюлоза; возможны красители и аппреты	Очистка, растворение/набухание, контролируемый гидролиз	[23]

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

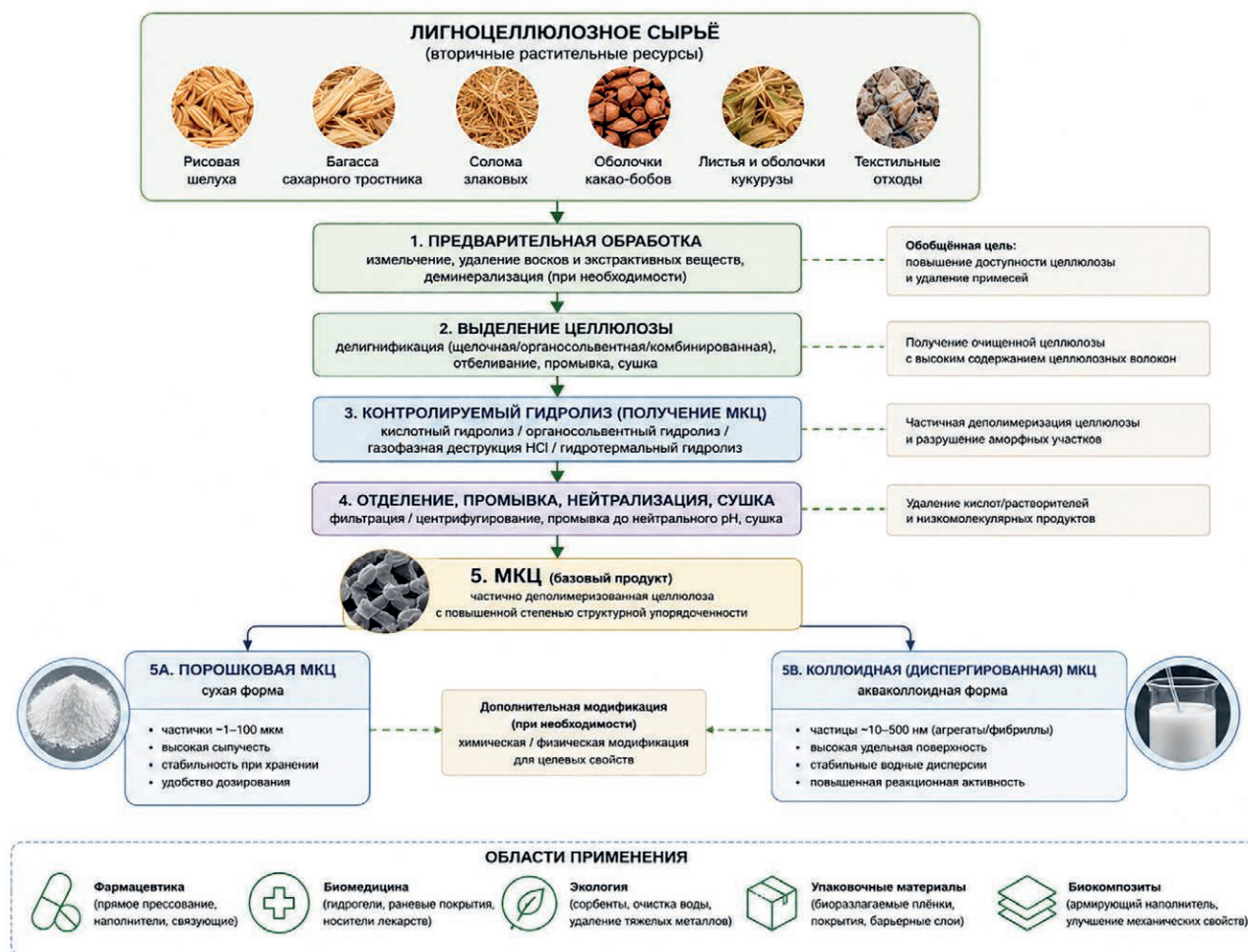


Рисунок 2. Схематическое представление основных этапов получения и модификации микрокристаллической целлюлозы из вторичного растительного сырья

предложена органо-сольвентно-окислительная схема; выход МКЦ достигал 45,0–52,58% в зависимости от региона [9]. Газофазный HCl-гидролиз позволяет существенно сократить водопотребление и объем кислых стоков при сохранении структурных характеристик продукта [21]. Гидротермическая интенсификация, ультразвук и механохимия также снижают кислотную нагрузку.

С точки зрения принципов «зеленой химии» и применимости для условий Республики Казахстан наиболее перспективными представляются органо-сольвентные и газофазные методы, а также комбинированные гидротермически интенсифицированные схемы. К основным критериям их перспективности относятся снижение расхода минеральных кислот и технологической воды, уменьшение объема кислых сточных вод, возможность регенерации и повторного использования органических растворителей, снижение химической нагрузки на процесс, а также возможность интеграции технологии в биорефинерийные и циркулярные производственные цепочки. Для Казах-

стана дополнительное значение имеет возможность переработки локально доступных агропромышленных отходов – рисовой шелухи и соломы, кукурузных остатков и других видов растительной биомассы – с учетом их региональной доступности и особенностей компонентного состава [9, 20–22].

СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МКЦ

Свойства МКЦ формируются триадой «сырье – режим обработки – постобработка». Современные исследования показывают, что МКЦ представляет собой настраиваемую систему [8, 10, 15]. Целесообразно рассматривать ее в рамках схемы «сырье → структура → свойства → функция». Исходное сырье определяет морфологию, химический состав и гетерогенность матрицы. Сырье с высоким содержанием лигнина требует более жесткой предобработки. Агроотходы с пониженной лигнификацией легче деструктируются, но вариабельны [13, 18, 22]. Минерально-насыщенные субстраты (например, рисовая шелуха) требуют

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

Таблица 2. Методы получения и модификации МКЦ, их влияние на свойства и области применения

Метод / направление	Влияние на свойства МКЦ и ключевые параметры	Области применения	Источники
Жидкофазный кислотный гидролиз (HCl)	СП 200–350 (степень полимеризации); рост кристалличности; риск избыточной гидролитической деструкции	Фармацевтика: прямое прессование	[2, 4, 10]
Газофазный HCl-гидролиз	Сопоставимые структурные параметры; меньшее водопотребление	Промышленное производство: снижение водопотребления и объема стоков	[21]
Органосольвентно-окислительные схемы	Снижение лигнина и золы; высокая чистота; регенерация растворителей	Переработка сложного агросырья: рисовая шелуха и другие отходы	[8, 9, 20]
Гидротермическая интенсификация	Улучшение доступности аморфных областей; снижение расхода кислот	Переработка пищевых и растительных отходов: ресурсосберегающие схемы	[22]
Механохимическая / ультразвуковая обработка	Снижение размера частиц и кристалличности; рост реакционной способности	Предобработка сырья: снижение размера частиц и повышение реакционной способности	[8, 45]
Окислительная модификация	Введение –CHO/–COOH; повышение реакционной способности	Биомедицина: гидрогели, раневые покрытия, гемостатические материалы	[28, 29, 31]
Эстерификация / силанизация	Снижение гидрофильности; улучшение диспергирования в полиэфирах	Биокompозиты и упаковка: PLA (полилактид)-композиты, пленочные материалы	[19, 25, 34]
N-halamine-модификация / прививочная полимеризация	Антимикробная активность; сохранение армирующего эффекта	Активная упаковка: антимикробные материалы	[5, 30]
Окисление + прививка / гибридизация	Рост сорбционной емкости и селективности	Экология: сорбенты красителей и ионов металлов	[6, 26]
Совместная технологическая обработка	Улучшение текучести и компактируемости	Фармацевтика: эксципиенты прямого прессования	[2, 17]
Минерально-кислотный гидролиз (H ₂ SO ₄)	Ускоренная деполимеризация; рост поверхностного заряда	Получение наноразмерных целлюлозных продуктов	[4, 10]

деминерализации, поскольку неполное удаление золы снижает чистоту и увеличивает абразивность [8, 9].

Параметры гидролиза задают глубину деполимеризации. При достижении предельной СП (200–350) индекс кристалличности возрастает до 55–85%, морфология трансформируется к стержневидным или изометрическим микрочастицам. Избыточная жесткость приводит к гидролитической деструкции и агломерации [4, 8, 10].

Ключевые характеристики – степень полимеризации, индекс кристалличности, полиморфная форма, морфология и химия поверхности. Размер и форма частиц критичны для текучести и компактируемости: МКЦ из соевой шелухи показала улучшенные порошковые характеристики по сравнению с Avicel PH-101 [17]. Гидрофильность благоприятна для гидрогелей и сорбентов, но ухудшает совместимость с гидрофобными матрицами [19, 25]. Количественная оценка требует комплекса методов: SEM/TEM/AFM, XRD, FTIR, ζ-потенциал, TGA/DSC, лазерная дифракция.

Указанные методы являются взаимодополняющими. XRD позволяет оценивать степень кристаллической упорядоченности и полиморфное состояние целлюлозы; FTIR используется для выявления изменений функциональных групп и межмолекулярных взаимодействий, возникающих при выделении и модификации МКЦ; методы SEM, TEM и AFM дают информацию о форме, размерах частиц, состоянии поверхности и степени агрегации. Совместное при-

менение этих методов обеспечивает улучшенную комплексную оценку взаимосвязи между структурой и функциональными свойствами МКЦ [43, 44].

При сопоставлении литературных данных по индексу кристалличности необходимо учитывать, что полученные значения существенно зависят от метода расчета, способа выделения аморфной составляющей и параметров обработки дифрактограмм. Поэтому значения индекса кристалличности, приведенные различными авторами, не всегда могут непосредственно сравниваться между собой без учета использованной методики [27].

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ МКЦ

Исходная МКЦ редко обладает оптимальным набором свойств для всех применений. Высокая гидрофильность благоприятна для сорбентов и гидрогелей, но затрудняет совместимость с полиэфирами. Современная стратегия – управляемая функционализация без разрушения структурного каркаса [8, 10, 15].

Окислительная модификация вводит альдегидные и карбоксильные группы, повышая реакционную способность и позволяя создавать самовосстанавливающиеся гидрогели на основе окисленной МКЦ и карбоксиметилхитозана [28], а также гемостатические материалы с коллагеном [29]. Эстерификация, ацетилирование и силанизация снижают гидрофильность и улучшают диспергирование в расплавах по-

лимеров [8, 19, 25]. Прививочная полимеризация и N-галаминовая модификация открывают путь к активной антимикробной упаковке [30].

Физические методы (шаровой помол, ультразвук, холодная плазма, совместная технологическая обработка) позволяют направленно снижать кристалличность и размер частиц без агрессивных растворителей [8, 45]. При механическом воздействии снижение индекса кристалличности протекает интенсивнее, чем уменьшение степени полимеризации. Комбинированные подходы обеспечивают синергетический эффект и соответствуют принципам устойчивого развития.

СОВРЕМЕННЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МКЦ

Наиболее быстро развивающимся направлением является использование МКЦ как армирующего наполнителя в биоразлагаемых полимерных матрицах. МКЦ сочетает низкую плотность, возобновляемость и возможность химической адаптации поверхности [1, 8, 19, 25]. Применение coupling-agent (связующий агент) или поверхностной модификации существенно улучшает термомеханические свойства PLA/МКЦ-композитов и снижает водопоглощение [19, 25, 34].

В активных упаковочных системах МКЦ выступает носителем антимикробных и антиоксидантных функций [5]. PLA-пленки с N-halamine-модифицированной МКЦ одновременно усиливают матрицу и обеспечивают антимикробное действие [30]. В экологии окисленная и привитая МКЦ эффективно сорбирует красители и ионы тяжелых металлов [6, 26]. В биомедицине окисленная МКЦ использована для самовосстанавливающихся гидрогелей раневых покрытий [28]. Двусетчатые гидрогели перспективны для тканевой инженерии хряща [31].

Фармацевтическое применение остается наиболее стандартизованным. МКЦ – эффективный эксципиент прямого прессования благодаря пластической деформации и сухому связыванию [2, 10]. Альтернативные источники (какао-бобы, соевая шелуха, *Ensete glaucum*, листья кукурузы) демонстрируют свойства, позволяющие рассматривать их как устойчивую замену древесным маркам [16, 17, 19, 32]. В пищевой технологии МКЦ применяется как текстурообразователь и источник пищевых волокон [33].

Анализ литературы показывает, что наиболее перспективным является отход от универсализированного подхода к МКЦ. Для агроотходов принципиально важно учитывать не только массовую долю целлюлозы, но и зольность, минеральный состав и анатомию волокон. Именно эти факторы определяют выбор предварительной обработки и глубину гидролиза, а через них – степень кристалличности, морфологию частиц и технологическую пригодность МКЦ.

В биомедицинском направлении МКЦ может играть сразу несколько ролей: структурного армирующего компонента, регулятора водоудержания, носите-

ля активных групп и биосовместимой твердой фазы. В отличие от наноцеллюлозы, МКЦ проще использовать в системах, где не требуется коллоидная прозрачность, но необходимы устойчивость формы, удобство стерилизации и хорошая воспроизводимость порошкового прекурсора [28, 31].

Структура МКЦ формируется как результат компромисса между степенью очистки, сохранением кристаллического каркаса и контролируемой деполимеризацией, причем оптимальные параметры процесса строго зависят от типа исходного сырья. МКЦ следует рассматривать как материал с настраиваемым профилем свойств, где изменение одного параметра неизбежно влечет за собой трансформацию всего комплекса характеристик. В композитах более удлиненные частицы способствуют эффективному армированию за счет увеличенной площади межфазного контакта. Для сорбентов и гидрогелей решающими оказываются доступность поверхности и возможность последующей функционализации. Термостабильность МКЦ зависит от способа получения: удаление гемацеллюлоз и пектинов повышает устойчивость к нагреву, тогда как наличие сульфатных или сильно окисленных поверхностных групп может снижать температуру начала разложения [4, 8]. Качество МКЦ формируется не только на стадии гидролиза, но и на этапе постобработки. Недостаточная промывка ведет к остаточной кислотности и изменению термического поведения. Выбор режима сушки определяет степень агрегации, насыпную плотность и диспергируемость; измельчение и классификация существенно влияют на потоковые и прессуемые свойства порошка [2, 17]. По этой причине сопоставление методов получения необходимо вести не по одному параметру выхода, а по целевому профилю материала.

Развитая система водородных связей обеспечивает способность МКЦ к пластической деформации и прочному межчастичному сцеплению при таблетировании [2]. Кристалличность и морфология частиц определяют модуль упругости и поведение в полимерной матрице [19, 25, 34]. Доступность поверхностных гидроксильных групп регулирует сорбцию воды, возможность химической функционализации и межфазные взаимодействия в гидрогелях, мембранах и сорбентах [6, 8, 26]. Поэтому при оценке МКЦ необходимо анализировать не отдельный параметр, а совокупность: полиморфную форму, степень кристалличности, размер и форму частиц, состояние поверхности и наличие остаточных нецеллюлозных компонентов.

В ближайшей перспективе особое значение будут иметь разработка более «зеленых» схем выделения МКЦ с уменьшением расхода минеральных кислот, воды и энергии, а также стандартизация методов оценки кристалличности, дисперсности и прикладных свойств, без чего трудно корректно сравнивать данные разных авторов [27]. Перспективность альтер-

нативных источников для фармацевтики подтверждена экспериментально. МКЦ из оболочек какао-плодов, соевой шелухи, биомассы *Ensete glaucum* и листьев кукурузы продемонстрировала свойства, позволяющие рассматривать ее как устойчивую замену или дополнение традиционным древесным маркам для твердых лекарственных форм и систем доставки [16, 19, 32].

Для мембранных и сорбционных применений агросырье особенно перспективно, поскольку требования к «фармакопейной» чистоте здесь ниже, а возможности последующей модификации и экономии на сырье, напротив, крайне важны. Современные оксидно-пористые материалы на основе МКЦ демонстрируют высокую эффективность по отношению как к анионным, так и к катионным красителям [26].

В фармацевтических системах влага может одновременно облегчать пластическую деформацию и ухудшать стабильность порошка, поэтому существует оптимальное окно содержания связанной воды [2]. В композиционных материалах избыточная гидрофильность МКЦ затрудняет ее совместимость с гидрофобными матрицами, повышает водопоглощение и ускоряет межфазную деградацию [19, 25]. Для фармацевтических применений предпочтительны частицы с узким распределением по размерам и хорошей текучестью, обеспечивающие высокую компактируемость и воспроизводимость дозирования. Показательно, что МКЦ из соевой шелухи, полученная по упрощенной схеме, продемонстрировала улучшенные физические характеристики и текучесть по сравнению с коммерческим Avicel PH-101 и меньшую чувствительность к смазке [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микрокристаллическая целлюлоза остается одним из немногих биополимерных материалов, в которых высокая технологическая зрелость сочетается с большим резервом дальнейшего развития. Исследования последних лет подтверждают переход МКЦ из категории вспомогательных веществ в разряд структурных основ для конструирования многофункциональных материалов [2, 5, 6, 8, 19]. Прикладная ценность МКЦ определяется точным соответствием между происхождением сырья, режимом выделения, структурой и требуемой функцией.

Для агроотходов и вторичной целлюлозы принципиально важно учитывать зольность, минеральный состав, анатомию волокон и наличие остаточного лигнина. Оптимальные условия процесса не могут быть механически перенесены с одного вида биомассы на другой [9, 17, 19, 20, 21, 23]. С точки зрения экологической и экономической обоснованности для условий Республики Казахстан предпочтительны органосольвентные схемы, газофазный HCl-гидролиз и гидротермически интенсифицированные маршру-

ты, минимизирующие расход минеральных кислот и воды. В ближайшей перспективе особое значение будут иметь: (1) ресурсосберегающие схемы выделения МКЦ; (2) стандартизация методов оценки кристалличности и порошковых свойств [27]; (3) проектирование материалов под конкретную область применения; (4) интеграция производства МКЦ в биорефинерийные и циркулярные цепочки. С учетом рассмотренных технологических и структурных факторов наиболее перспективными направлениями практического использования МКЦ из агропромышленных отходов представляются биоразлагаемые полимерные композиты и активные упаковочные материалы, сорбенты для очистки воды, гидрогелевые и раневые материалы, а при обеспечении требуемых показателей чистоты, дисперсности и прессуемости – фармацевтические эксципиенты. Выбор конкретного направления должен определяться составом исходного сырья, морфологией и кристалличностью полученной МКЦ, состоянием ее поверхности и возможностью направленной функционализации. Реализация этих подходов позволит перевести МКЦ из категории «возобновляемого наполнителя» в категорию полноценных функциональных материалов нового поколения.

Авторы выражают благодарность Комитету науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан за финансовую поддержку исследования в рамках гранта № AP26103101.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES:

1. Ventura-Cruz S., Tecante A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices // Food Hydrocolloids. – 2021. – Vol. 118. – Art. 106771. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106771>
2. Zhao H., Zhao L., Lin X., Shen L. An update on microcrystalline cellulose in direct compression: Functionality, critical material attributes, and co-processed excipients // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 278. – Art. 118968. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118968>
3. Gholampour A., Ozbakkaloglu T. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications // Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55, No. 3. – P. 829–892. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>
4. Halder D., Purkait M.K. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 250. – Art. 116937. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>
5. Bangar S.P., Saini C.S., Nehra M. et al. Microcrystalline cellulose for active food packaging applications: A review // Food Packaging and Shelf Life. – 2023. – Vol. 36. – Art. 101048. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101048>
6. Garba Z.N., Lawan I., Zhou W. et al. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals – A review // Sci-

- ence of the Total Environment. – 2020. – Vol. 717. – Art. 135070. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135070>
7. Poudel J., Bhattarai S., Nath N., Tanti B. An exclusive review of microcrystalline cellulose: Structure and applications, and limitations // *Materials Today Communications*. – 2025. – Vol. 45. – Art. 112247. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112247>
8. Lupidi G., Pastore G., Marcantoni E., Gabrielli S. Recent developments in chemical derivatization of microcrystalline cellulose (MCC): Pre-treatments, functionalization, and applications // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, No. 5. – Art. 2009. <https://doi.org/10.3390/molecules28052009>
9. Battalova A., Ibraeva Z., Kabdrakhmanova S. et al. Comparative characteristics of microcrystalline cellulose obtained from the rice waste production of Kazakhstan // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2024. – Vol. 113, No. 4. – P. 14–23. <https://doi.org/10.15328/cb1386>
10. Trache D., Hussin M.H., Chuin C.T.H. et al. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application – A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – Vol. 93, Part A. – P. 789–804. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>
11. Xiang L.Y., Hassan M., Said M. et al. Characterisation of microcrystalline cellulose from oil palm fibres for food applications // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – Vol. 148. – P. 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.055>
12. Kian L.K., Jawaid M., Ariffin H., Alothman O.Y. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – Vol. 103. – P. 931–940. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.135>
13. Liu Y., Ahmed S., Sameen D.E. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Vol. 111. – P. 717–721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.098>
14. Abdul Khalil H.P.S., Tye Y.Y., Leh C.P. et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from sacred Bali bamboo as reinforcing filler in seaweed-based composite film // *Fibers and Polymers*. – 2018. – Vol. 19. – P. 423–434. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7672-7>
15. Abu-Thabit N.Y., Judeh A.A., Eleassawy N.A. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 155. – P. 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.255>
16. Adeleye O.A., Bamiro O.A., Albalawi D.A. et al. Characterizations of alpha-cellulose and microcrystalline cellulose isolated from cocoa pod husk as a potential pharmaceutical excipient // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 17. – Art. 5992. <https://doi.org/10.3390/ma15175992>
17. Alamdari N.E., Aksoy B., Babu R.J., Jiang Z. Microcrystalline cellulose from soybean hull as an excipient in solid dosage forms: Preparation, powder characterization, and tableting properties // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 270, Part 1. – Art. 132298. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132298>
18. Suyambulingam I., Divakaran D., Manikandan M. et al. Isolation of microcrystalline cellulose from vegetable waste biomass and its potential as a high-performance green reinforcement in biocomposites // *Bioresource Technology Reports*. – 2025. – Vol. 32. – Art. 102337. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2025.102337>
19. Sagiyeva N., Akatan K., Battalova A. et al. Eco-friendly conversion of corn husk agro-waste into microcrystalline cellulose and cellulose nanofibers // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2026. – Vol. 45. – Art. 101610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2025.101610>
20. Katakojwala R., Mohan S.V. Microcrystalline cellulose production from sugarcane bagasse: Sustainable process development and life cycle assessment // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 249. – Art. 119342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119342>
21. Hosseinzadeh J., Abdulkhani A., Ashori A. et al. Comparative study on liquid versus gas phase hydrochloric acid hydrolysis for microcrystalline cellulose isolation from sugarcane bagasse // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 264, Part 2. – Art. 130674. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130674>
22. Holilah H., Paridah M.T., Juliana A.H. et al. Hydrothermal assisted isolation of microcrystalline cellulose from pepper (*Piper nigrum* L.) processing waste for making sustainable bio-composite // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 305. – Art. 127229. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127229>
23. Işitan M.A., Kırıcı H., Yılmaz Z.A. et al. Sustainable production of microcrystalline and nanocrystalline cellulose from textile waste using HCl and NaOH/urea treatment // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17, No. 1. – Art. 48. <https://doi.org/10.3390/polym17010048>
24. Pedersen G.B., Jørgensen B., Egsgaard H. et al. Cellulose synthesis in land plants // *Molecular Plant*. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – P. 206–231. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2022.12.015>
25. Gorgun E., Ali A., Islam M.S. Biocomposites of poly(lactic acid) and microcrystalline cellulose: Influence of the coupling agent on thermomechanical and absorption characteristics // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9. – P. 11523–11533. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08448>
26. Dai F., Zhang L., Liu X. et al. Adsorbents prepared from epoxy-based porous materials of microcrystalline cellulose for excellent adsorption of anionic and cationic dyes // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 260, Part 1. – Art. 129477. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129477>
27. Salem K.S., Kasera N.K., Rahman M.A. et al. Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – Vol. 52. – P. 6417–6446. <https://doi.org/10.1039/D2CS00569G>
28. Yin H., Wang L., Qiao Y. et al. A self-healing hydrogel based on oxidized microcrystalline cellulose and carboxymethyl chitosan as wound dressing material // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – Vol. 221. – P. 1606–1617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.060>
29. Li H., Yang J., Hu X. et al. Reinforced collagen with oxidized microcrystalline cellulose shows improved hemostatic effects // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 165. – P. 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.023>
30. An L., Perkins P., Yi R., Ren T. Development of polylactic acid based antimicrobial food packaging films with N-halamine modified microcrystalline cellulose // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023.

- Vol. 242, Part 1. – Art. 124685. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124685>
31. Yu X., Zhang Q., Yang C. et al. Double network microcrystalline cellulose hydrogels with high mechanical strength and biocompatibility for cartilage tissue engineering scaffold // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 238. – Art. 124113. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124113>
32. Pachua L., Dutta R.S., Hauzel L. et al. Evaluation of novel microcrystalline cellulose from *Ensete glaucum* (Roxb.) Cheesman biomass as sustainable drug delivery biomaterial // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 206. – P. 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.013>
33. Nsor-Atindana J., Chen M., Goff H.D. et al. Functional-ity and nutritional aspects of microcrystalline cellulose in food // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 172. – P. 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.021>
34. Zhu B., Zhao S., Guo J. et al. Enhancing the mechanical properties of polylactic acid (PLA) composite films using *Pueraria lobata* root microcrystalline cellulose // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 279, Part 4. – Art. 135579. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135579>
35. Ren H., Xu Z., Gao M. et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose/polylactic acid biocomposite films and its application in Lanzhou lily bulbs preservation // Sustainability. – 2023. – Vol. 15, No. 18. – Art. 13770. <https://doi.org/10.3390/su151813770>
36. Akatan K., Kabdrakhmanova S., Kuanyshbekov T. et al. Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via an environmentally benign method // Cellulose. – 2022. – Vol. 29, No. 7. – P. 3787–3802. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04527-4>
37. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M. et al. Ecofriendly isolation and characterization of microcrystalline cellulose from giant reed using various acidic media // Cellulose. – 2019. – Vol. 26. – P. 7635–7651. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02672-x>
38. Zhao T., Chen Z., Lin X. et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 184. – P. 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.024>
39. Alavi M. Modifications of MCC, CNF, and NCC for antimicrobial and wound healing applications // e-Polymers. – 2019. – Vol. 19, No. 1. – P. 103–119. <https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0013>
40. Dong Y., Chaubal M.V., Gao Y. et al. Entangled and colloiddally stable microcrystalline cellulose matrices in controlled drug release // International Journal of Pharmaceutics. – 2018. – Vol. 548, No. 1. – P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.06.022>
41. Motaung T.E., Liganiso L.Z. Critical review on agro waste cellulose applications for biopolymers // International Journal of Plastics Technology. – 2018. – Vol. 22, No. 1. – P. 185–216. <https://doi.org/10.1007/s12588-018-9219-6>
42. Jarvis M.C. Structure of native cellulose microfibrils, the starting point for nanocellulose manufacture // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2018. – Vol. 376, No. 2112. – Art. 20170045. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0045>
43. Chakraborty I., Rongpipi S., Govindaraju I. et al. An insight into microscopy and analytical techniques for morphological, structural, chemical, and thermal characterization of cellulose // Microscopy Research and Technique. – 2022. – Vol. 85, No. 5. – P. 1990–2015. <https://doi.org/10.1002/jemt.24057>
44. Ju X., Bowden M., Brown E.E., Zhang X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 123. – P. 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.071>
45. Lan L., Chen H., Lee D. et al. Effect of ball-milling pretreatment of cellulose on its photoreforming for H₂ production // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2022. Vol. 10. – P. 4862–4871. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07301>

ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗАЛЫҚ ШИКІЗАТТАН АЛЫНАТЫН МИКРОКРИСТАЛДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗАНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ҚАЛЫПТАСУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

**С. З. Наурызова^{1,2}, А. Қ. Қаржаубаева^{1,2}, Н. Н. Сағиева^{3,*}, Ж. Е. Ибраева^{2,4}, А. К. Батталова^{2,3},
Е. Шаймардан^{1,2}, М. А. Бейсебеков^{1,2,5}, А. К. Қабдрахманова^{1,2,6}, К. Ақатан³, С. К. Қабдрахманова¹**

¹ *Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан*

² *Композициялық материалдар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан*

³ *Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан*

⁴ *Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

⁵ *«ARMA LTD» ЖШС, Алматы, Қазақстан*

⁶ *«SciCom» ЖШС, Астана, Қазақстан*

*Байланыс үшін e-mail: sagieva_n@ukk.nis.edu.kz

Бұл шолу жұмысында микрокристалды целлюлозаның бейімделу мүмкіндігі жоғары көпфункционалды материал ретіндегі қазіргі ғылыми тұжырымдары жүйеленіп, қорытындыланды. МКЦ өндіруге пайдаланылатын шикізат көздеріне салыстырмалы талдау жүргізіліп, дәстүрлі материалдармен (ағаш, мақта) қатар баламалы агроөнеркәсіптік қалдықтар (күріш қауызы, багасса, сабан, какао бұршағының қабықтары) және қайта өңделген тоқыма материалдары қарастырылды. Негізгі назар «шикізат құрылымы – бөліп алу параметрлері – МКЦ-ның функционалдық қасиеттері» арасындағы өзара байланысты анықтауға бағытталды. МКЦ алудың классикалық

қышқылдық гидролиз, органосольвенттік өңдеу, HCl қатысындағы газ фазалық деструкция және гидротермиялық өңдеу сияқты негізгі тәсілдерінің механизмдері жан-жақты қарастырылды. Лигноцеллюлозалық матрицаның ерекшеліктері мен оны өңдеу жағдайлары полимерлену дәрежесіне, кристалдылық индексіне, полиморфтық құрамға және бөлшектер морфологиясына әсер етіп, нәтижесінде алынған материалдың сорбциялық қасиеттері мен реакциялық қабілетін айқындайтыны көрсетілді. МКЦ-ның қолданылу мүмкіндіктерін кеңейтетін бағытталған химиялық және физикалық модификациялау стратегияларына, соның ішінде тотықтыруға, этерификацияға және жалғанған полимерленуге ерекше назар аударылды. Мұндай тәсілдер МКЦ-ны фармацевтикада тікелей престоу үшін, биомедицинада гидрогельдер мен жара жабындарын әзірлеуде, экологиялық мақсаттағы сорбенттер және биокөмізгіштер алуға қолдануға мүмкіндік береді. Шолудың ғылыми маңыздылығы МКЦ-ны инертті толтырғыш ретінде қарастыратын дәстүрлі түсініктен бас тартып, оны қасиеттері мақсатты түрде реттелетін функционалдық прекурсор ретінде қарастырудың ғылыми негіздерін жүйелеумен айқындалады.

Түйін сөздер: *микроркисгалды целлюлоза, агроқалдықтар, күріш қауызы, лигноцеллюлозалық шикізат, қышқылдық гидролиз, органосольвенттік әдістер, беткі қабатты модификациялау, биокөмізгіштер, қаптама материалдары, гидрогельдер.*

FACTORS GOVERNING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE DERIVED FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

S.Z. Nauryzova^{1,2}, A.K. Karzhaubayeva^{1,2}, N.N. Sagieva^{3*}, Zh.Ye. Ibraeva^{2,4}, A.K. Battalova^{2,3}, E. Shaimardan^{1,2},
M.A. Beisebekov^{1,2,5}, A.K. Kabdrakhmanova^{1,2,6}, K. Akatan³, S.K. Kabdrakhmanova¹

¹ *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

² *Scientific Center of Composite Materials, Almaty, Kazakhstan*

³ *Amanzholov University, Oskemen, Kazakhstan*

⁴ *Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

⁵ *LLP "ARMA LTD", Almaty, Kazakhstan*

⁶ *LLP "SciCom", Astana, Kazakhstan*

*E-mail for contacts: sagieva_n@ukknis.edu.kz

This review systematizes and critically summarizes current knowledge of microcrystalline cellulose as a multifunctional material with considerable potential for property tailoring. Particular attention is given to the diversity of cellulose feedstocks, ranging from conventional sources such as wood and cotton to alternative agro-industrial residues, including rice husk, bagasse, straw, cocoa bean shells, and recycled textile materials. The analysis is structured around the relationship between feedstock architecture, isolation conditions, and the resulting functional properties of MCC. Major MCC production routes are examined in detail, including conventional acid hydrolysis, organosolv processing, HCl gas-phase degradation, and hydrothermal treatment. The available evidence demonstrates that the characteristics of the initial lignocellulosic matrix, together with processing conditions, govern the degree of polymerization, crystallinity index, cellulose polymorphism, and particle morphology, thereby influencing the sorption behavior and chemical reactivity of the resulting material. Particular emphasis is placed on targeted chemical and physical modification strategies, including oxidation, esterification, and graft polymerization, which provide additional opportunities to tailor MCC performance. These approaches broaden its potential use in pharmaceutical formulations for direct compression, biomedical systems such as hydrogels and wound dressings, environmental sorbents, and advanced biocomposites. The scientific significance of this review lies in consolidating the transition from the conventional perception of MCC as a passive filler toward its consideration as an engineered functional precursor whose properties can be deliberately tailored for specific applications.

Keywords: *microcrystalline cellulose; agricultural waste; rice husk; lignocellulosic biomass; acid hydrolysis; organosolv methods; surface modification; biocomposites; packaging materials; hydrogels.*