

УДК 544.77+547.458.81

## ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ\*

© *М.И. Воронова\*\**, *О.В. Суров*, *Н.В. Рублева*, *Н.Е. Кочкина*, *А.Г. Захаров*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1,  
Иваново, 153045 (Россия), e-mail: miv@isc-ras.ru*

Сернокислотным гидролизом по стандартной методике получены водные суспензии нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). Суспензии, пленки и аэрогели НКЦ охарактеризованы различными методами: определена степень полимеризации, проведен элементный анализ, на основании рентгеноструктурных данных рассчитаны степень кристалличности и размер кристаллитов, морфология аэрогелей НКЦ изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Размер частиц НКЦ был определен с помощью просвечивающего электронного микроскопа, сканирующего атомно-силового микроскопа и методом динамического рассеяния света. Гидрозоли НКЦ с различным рН были использованы для приготовления лиофилизированных образцов НКЦ. Из гидрозолей НКЦ с рН 2.2 постепенной заменой воды на органический растворитель были получены органогели НКЦ с ацетоном, ацетонитрилом и этанолом.

Исследован процесс диспергирования лиофилизированной НКЦ и органогелей НКЦ (ацетоновый, ацетонитрильный и этанольный) в воде и в 11 органических растворителях. Показано влияние рН исходной водной суспензии НКЦ и растворителя, формирующего органогель НКЦ, на повторную диспергируемость НКЦ. Найдены оптимальное значение рН исходной водной суспензии НКЦ, определяющие максимальную диспергируемость лиофилизированных образцов в каждом конкретном растворителе. Показано, что диспергирование ацетонового, ацетонитрильного и этанольного органогелей в большинстве исследованных растворителей происходит с образованием частиц менее 100 нм.

*Ключевые слова:* нанокристаллическая целлюлоза, повторная диспергируемость, размеры частиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-13-01240. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».*

### **Введение**

Нанокристаллическая целлюлоза – это продукт контролируемого гидролиза целлюлозосодержащего материала. Размеры получаемых частиц НКЦ [1] в зависимости от источника целлюлозы и условий гидролиза обычно варьируются в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров в длину и примерно от 3 до 50 нм в диаметре. Аспектное отношение (отношение длины к наименьшему поперечному размеру) составляет 10–30 для НКЦ, полученной из хлопковой целлюлозы, и около 70 для НКЦ, полученной из целлюлозы животного происхождения (туницин).

*Воронова Марина Игоревна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: miv@isc-ras.ru

*Суров Олег Валентинович* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: ovs@isc-ras.ru

*Рублева Наталья Викторовна* – научный сотрудник, e-mail: rublevanw@yandex.ru

*Кочкина Наталья Евгеньевна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: nek@isc-ras.ru

*Захаров Анатолий Георгиевич* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, e-mail: agz@isc-ras.ru

Свойства нанокристаллической целлюлозы – анизотропная форма частиц, высокая механическая прочность [2], возможность химической модификации поверхностных гидроксильных групп [3], образование хиральной нематической жидкокристаллической фазы в водных суспензиях и пленках [4] – привлекают большое внимание к НКЦ с точки зрения разработки новых функциональных материалов. Использование НКЦ в составе композита позволяет

\* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.2019014240s.

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

улучшить механические, оптические, сорбционные свойства или придать композиционным материалам новые качества, например, биоразложение [5, 6].

Чаще всего для получения НКЦ используется серная [7] и соляная [8] кислоты, реже азотная [9], бромистоводородная или фосфорная кислота [10, 11].

В последние годы для получения НКЦ все чаще используются органические карбоновые кислоты [12–15], а также смеси различных кислот [16, 17].

Другие методы получения НКЦ включают ферментативный гидролиз [18, 19], гидролиз в присутствии гетерополикислот кислот (например, вольфрамфосфорной) [20, 21], солей многовалентных металлов [22, 23], обработку ионными жидкостями [24–26], окисление целлюлозы [27–30] и ряд других [31] и применяются, как правило, в комбинации с иными химическими, механическими или ультразвуковыми методами обработки.

В настоящее время стандартная методика получения НКЦ включает гидролиз 62–65%-ной серной кислотой при 45–50 °С, промывку с использованием повторяющихся циклов центрифугирования, диализ, ионный обмен и обработку ультразвуком. При использовании серной кислоты в результате гидролиза поверхностные гидроксильные группы замещаются сульфогруппами, при этом отрицательный заряд поверхности стабилизирует водные дисперсии частиц НКЦ за счет электростатического отталкивания [32].

При работе с НКЦ возникает проблема повторного диспергирования высушенных водных суспензий вследствие необратимой агрегации частиц и потере функциональных свойств, присущих наночастицам НКЦ. Повторная диспергируемость важна для восстановления уникальных свойств суспензий НКЦ после высушивания продукта для хранения или транспортировки. Для коммерциализации и использования в промышленном масштабе требуется, чтобы НКЦ поставлялась в сухом виде и повторно диспергировалась в месте использования, чтобы свести к минимуму размер и вес продукта и, следовательно, стоимость транспортировки. Сушка препятствует росту бактерий и микроорганизмов в НКЦ и часто является необходимой стадией замены растворителя перед диспергированием НКЦ в органических растворителях или полимерах для получения нанокомпозитов.

Получение полимерных композитов требует смешивания золь НКЦ с раствором полимера в том же растворителе. Поэтому для создания композитов с полимерами, не растворимыми в воде, необходимо получение золь НКЦ в органических растворителях.

Самый простой способ получения таких золь – прямое диспергирование высушенной НКЦ в органическом растворителе. Сушка водных суспензий НКЦ естественным испарением воды приводит к необратимой агрегации частиц НКЦ и невозможности их повторного диспергирования. Поэтому для повторного диспергирования используют лиофильную сушку НКЦ [33, 34].

Другим способом получения органических золь является постепенная замена растворителя (воды на органический растворитель). Замену воды на органический растворитель [35] можно осуществить с использованием нескольких циклов центрифугирования. Если необходимо получить золь НКЦ в растворителе, не смешивающимся с водой, используют промежуточный растворитель [36]. Для смешивающихся с водой растворителей, температура кипения которых выше температуры кипения воды, используют способ [37] замены растворителя, основанный на испарении воды под вакуумом.

Несмотря на актуальность существующей проблемы, вопросам повторного диспергирования НКЦ в полярных и неполярных органических растворителях без использования ПАВ и модификации поверхности частиц НКЦ посвящено небольшое количество работ.

В работе [35] исследовали диспергирование частиц НКЦ, поверхность которых не имеет заряженных функциональных групп (НКЦ получена гидролизом с HCl). Из 21 исследованного растворителя устойчивые суспензии получены в 12. Исследования показали, что НКЦ имеет тенденцию диспергироваться в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, а также высокими значениями донорных и акцепторных чисел.

Напротив, в работе [38], сравнивая диспергирование в воде и органических растворителях лиофилизированной НКЦ, полученной гидролизом в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl, авторы делают вывод, что наличие поверхностных сульфатных групп является необходимым условием диспергирования НКЦ в полярных апротонных растворителях. В протонодонорных растворителях НКЦ диспергируется вне зависимости от наличия заряда.

В работе [33] показана роль небольших количеств воды в формировании устойчивых суспензий НКЦ в двух полярных растворителях, ДМСО и ДМФА. НКЦ была получена гидролизом с  $H_2SO_4$  и высушена при помощи сублимационной сушки.

В работе [39] исследовано диспергирование НКЦ в формамиде и его производных, N-метилформамиде и N,N-диметилформамиде, используя способ замены растворителя, основанный на испарении воды при пониженном давлении. Авторы делают вывод о том, что основным параметром растворителя, который влияет на диспергируемость, является диэлектрическая проницаемость растворителя.

В ряде работ [33, 39] отмечается, что лиофилизированная нейтрализованная форма НКЦ легко диспергируется в полярных органических растворителях (диметилсульфоксид, диметилформамид, формамид).

Цель данной статьи – исследовать влияние pH гидрозолей НКЦ, подвергнутых сублимационной сушке, на способность повторного диспергирования в воде и полярных органических растворителях, а также исследовать процесс диспергирования органогелей НКЦ, полученных в трех различных растворителях (ацетонитрил, ацетон, этанол). Критерием повторной диспергируемости условно считали размер частиц НКЦ и коллоидную стабильность суспензий в течение суток. Размер частиц НКЦ определяли методом динамического рассеяния света, коллоидную стабильность суспензий оценивали визуально по выпадению осадка и осветлению суспензии.

### **Экспериментальная часть**

*Материалы.* Для получения НКЦ была использована коммерческая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) (Cellulose, powder ~20 micron, Sigma-Aldrich), бидистиллированная вода и серная кислота (х.ч., ГОСТ 4204-77, Химмед).

В работе были использованы растворители: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), этиленгликоль, хлороформ (Sigma-Aldrich), диоксан-1,4 (Macron Fine Chemicals<sup>TM</sup>), ацетонитрил, метанол, этанол, изопропанол, ацетон, толуол (Химмед). Все растворители имели квалификацию химически чистый или особо чистый и использовались без дополнительной очистки.

*Методы.* Общая методика эксперимента, включающая получение водной суспензии НКЦ, аэрогеля и органогелей НКЦ, схематично представлена в электронном приложении, рис. 1П.

*Получение водной суспензии НКЦ.* Гидрозоли НКЦ были получены сернокислотным гидролизом МКЦ методом, описанным ранее [7]. Гидролиз МКЦ (концентрация суспензии 0.025 г/мл) проводили в растворе серной кислоты (62%) при 50 °С в течение двух часов при интенсивном перемешивании. После гидролиза суспензия отмывалась водой с последующим центрифугированием (10 мин при 8000 об/мин). Этап центрифугирования прекращали после 5–6 промывок. Далее суспензия НКЦ обрабатывалась ультразвуком (Sonorex DT100 Bandelin) в течение 15–30 мин. Очистку водной суспензии НКЦ проводили с использованием ионообменной смолы ТОКЕМ МВ-50(R) в течение 3 суток. Выход НКЦ составлял 30–35%.

Полученная таким способом целлюлоза представляет собой кислую форму НКЦ (pH водной суспензии 2.2). При нейтрализации кислой формы НКЦ 0.1 М раствором NaOH до pH 4.0; 6.6; 9.5 получали нейтрализованные формы НКЦ.

*Сублимационная сушка НКЦ, получение аэрогеля.* Гидрозоли НКЦ концентрации 10–14 г/л были подвергнут лиофилизации. Образцы были предварительно заморожены при температуре -40 °С в течение 2 суток, затем помещены в сублимационную сушилку. Процесс сушки проходил при давлении 6 Па, температуре -54 °С в течение 48 ч. Полученные образцы обозначены как НКЦ-2.2, НКЦ-4.0, НКЦ-6.6, НКЦ-9.5, что соответствует pH гидрозоля НКЦ, подвергнутого сублимационной сушке.

*Получение органогелей НКЦ.* Органогели НКЦ были получены из гидрозолей НКЦ постепенной заменой воды на органический растворитель, смешиваемый с водой. В качестве растворителей для получения органогелей использовали ацетон, ацетонитрил, этанол. Органический растворитель осторожно добавляли на поверхность водной суспензии НКЦ, чтобы предотвратить перемешивание и обеспечить образование органического слоя над водной суспензией. Органический слой заменялся 1–2 раза в сутки до тех пор, пока НКЦ на дне не собиралась в однородный гель (обычно 5–7 дней). Во время процесса органический слой слегка встряхивался для облегчения обмена растворителей. Содержание НКЦ в органогелях определяли гравиметрически. Гели были взвешены во влажном и высушенном состояниях. Содержание НКЦ в ацетонитрильном геле составило 8%; в ацетоновом – 6%, в этанольном – 5%.

*Повторное диспергирование.* Лиофилизированная НКЦ и органогели повторно диспергировались в дистиллированной воде и органических растворителях в течение 2 ч при перемешивании и 30 мин обрабатывались ультразвуком (Sonorex DT100 Bandelin).

*Методы исследования.* Размер частиц НКЦ был определен с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ЭМВ-100Л (Россия), сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-PRO (Россия) и методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием анализаторов размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK).

Изображения частиц НКЦ получены с помощью ПЭМ при ускоряющем напряжении 50 кВ. Перед фотографированием капля разбавленной водной суспензии НКЦ (концентрация 1 г/л) обрабатывалась ультразвуком, наносилась на покрытую углеродом сетку микроскопа и высушивалась.

Изображения поверхности пленки НКЦ получены с помощью АСМ в полуконтактном режиме сканирования.

Распределение частиц по размерам в водных и органических золях НКЦ определяли методом динамического рассеяния света (длина волны излучения 633 нм) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK), работающего в интервале значений 0.3 нм – 6 мкм. Измерения проводили при концентрации зольей 0.1 мг/мл в одноразовых полистирольных кюветах. В процессе измерений кювету с исследуемым образцом термостатировали при температуре 20 °С. Полученные значения размера частиц являются результатами усреднения по пяти последовательным циклам измерений. Полученное в каждом цикле значение является, в свою очередь, результатом автоматической обработки 10–15 измерений.

Поверхностный заряд частиц НКЦ в водной суспензии оценивали по значению  $\zeta$ -потенциала (Zetasizer Nano ZS). Полученные значения  $\zeta$ -потенциала являются результатами усреднения по пяти последовательным циклам измерений.

Концентрацию поверхностных сульфогрупп НКЦ оценивали элементным анализом на содержание серы (анализатор Flash EA-1112, Thermo Quest, Italia).

Степень полимеризации целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене.

Рентгеноструктурный анализ пленок проводили на дифрактометре фирмы Bruker D8 Advance (Germany) по схеме Брэгга-Брентано с использованием  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.1542$  нм). Угловой диапазон сканирования составил 2–35° с шагом 0.01°. Использовался скоростной счетчик Vantec-1. Время набора импульсов в каждой точке сканирования составляло 0.5 с. Индекс кристалличности по Сегалу [40], определяли как

$$IC = \frac{I_{200} - I_a}{I_{200}}, \quad (1)$$

где  $I_{200}$  – интенсивность рефлекса 200,  $I_a$  – интенсивность аморфного гало (минимум между пиками 200 и 110).

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера [41]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм,  $\beta$  – ширина анализируемого рефлекса, рад,  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град. Для расчета использовали рефлекс при  $2\theta = 22.6$ .

Пленки образцов НКЦ для проведения рентгеноструктурного анализа и получения изображений АСМ были получены естественным испарением воды при комнатной температуре из водных суспензий с концентрацией 10 г/л.

Для исследования морфологии высушенных образцов НКЦ использовали сканирующий электронный микроскоп LIRA3 TESCAN (Чехия). Съемка образцов проводилась при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума.

### **Обсуждение результатов**

В таблице 1 приведены основные характеристики НКЦ, полученной сернокислотным гидролизом.

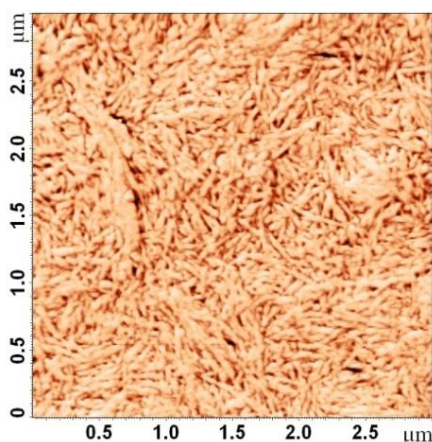
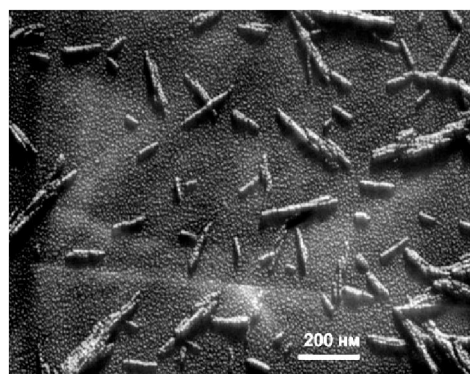
Полученные с помощью ПЭМ изображения показывают, что частицы НКЦ имеют анизотропную стержнеобразную форму, при этом они достаточно равномерно распределены, хотя наблюдаются агрегаты, образованные за счет латерального взаимодействия частиц (рис. 1). На изображениях поверхности пленки НКЦ, полученных с помощью АСМ, также видны отдельные стержнеобразные частицы НКЦ (рис. 2б), а также агрегаты частиц (рис. 2а). Длина частиц варьируется примерно в пределах от 200 до 400 нм, диаметр частиц НКЦ составляет примерно 10–20 нм (табл. 1, рис. 1, 2).

Таблица 1. Характеристики НКЦ

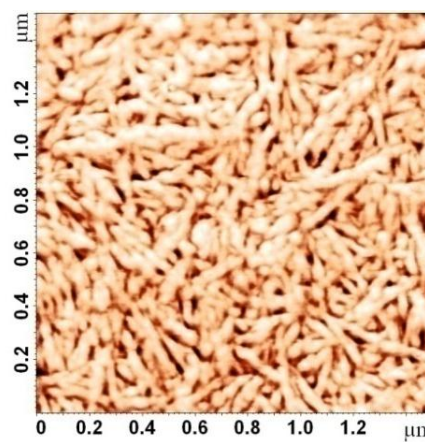
Параметры		Характеристики
<sup>a</sup> Размеры частиц, нм	длина	200–400
	диаметр	10–20
<sup>b</sup> Гидродинамический диаметр, нм	первая фракция	310±20
	вторая фракция	60±20
<sup>b</sup> Значение $\zeta$ -потенциала, мВ		-40
<sup>b</sup> Общее содержание серы, %		0.65
<sup>г</sup> Степень полимеризации		80
<sup>д</sup> Индекс кристалличности, %		83.8
<sup>д</sup> Размер кристаллитов в плоскости (200), нм		4.1

<sup>a</sup> Просвечивающая электронная микроскопия (ЭМВ-100Л); сканирующая атомно-силовая микроскопия (Solver P47-PRO); <sup>b</sup> Значения для водных суспензий. Динамическое рассеяние света (Zetasizer Nano-ZS); <sup>в</sup> Элементный анализ (Flash EA-1112); <sup>г</sup> Определено по вязкости растворов НКЦ в кадоксене; <sup>д</sup> Рентгеноструктурный анализ (Bruker D8 Advance).

Рис. 1. Микрофотография частиц НКЦ, полученная с помощью ПЭМ ЭМВ-100Л. Масштаб шкалы: 200 нм



а



б

Рис. 2. Изображения поверхности пленки НКЦ в фазово-контрастном виде, полученные с помощью АСМ Solver 47 PRO в полуконтактном режиме сканирования при различном увеличении

Экспериментальные данные по ДРС в водной суспензии показывают полидисперсный характер распределения частиц НКЦ по размерам. Можно выделить две группы частиц с размерами около 300 и 60 нм соответственно (табл. 1, рис. 1 электронного приложения).

Водные суспензии НКЦ проявляют высокую коллоидную стабильность в течение длительного времени, что обуславливается значительным зарядом сульфатных групп, привитых на поверхность частиц НКЦ в процессе сернокислотного гидролиза. По результатам измерений значение  $\zeta$ -потенциала водных суспензий НКЦ равно -40 мВ, содержание серы (в составе поверхностных сульфогрупп) составляет 0.65% (табл. 1).

Дифрактограммы пленок НКЦ приведены на рисунке 3. Несмотря на небольшую интенсивность рефлексов, четко просматривается дифракционный пик на брэгговском угле  $2\theta=22.9^\circ$ , соответствующем

кристаллографической плоскости (200) целлюлозы  $I_{\beta}$ , а также неявно выраженный двоянный пик в районе  $2\theta=15-17$ , что соответствует плоскостям (1-10) и (110) целлюлозы  $I_{\beta}$  [42]. Пленки НКЦ характеризуются высоким индексом кристалличности (около 84%) и размером кристаллитов порядка 4 нм (в кристаллографической плоскости (200)) (табл. 1).

*Морфология лиофилизированной НКЦ.* Сушка сублимацией гидрозолей НКЦ позволяет получить материал, состоящий из тонких чешуек, которые формируются на поверхности кристаллов льда (рис. 4 а, б, в). Толщину чешуек можно оценить по фотографии СЭМ (рис. 4 в) как 200–300 нм.

*Органогели НКЦ.* Все органогели в работе были получены на основе разбавленных водных суспензий НКЦ с концентрацией 1 г/л и рН 2.2. На фотографии (рис. 5) в качестве примера показан внешний вид ацетонового органогеля. На фотографии хорошо видно, что при замене воды на соответствующий растворитель (в данном случае ацетон) образуется плотный гель, хорошо сохраняющий форму.

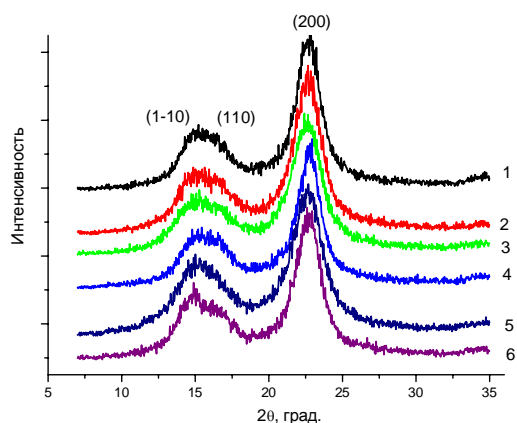


Рис. 3. Дифрактограммы пленок НКЦ, полученных: 1 – из водной суспензии НКЦ; 2 – при повторном диспергировании лиофилизированной НКЦ в ацетонитриле; 3 – при повторном диспергировании лиофилизированной НКЦ в метаноле; 4 – ацетонового геля в воде; 5 – ацетонитрильного геля в воде; 6 – этанольного геля в воде

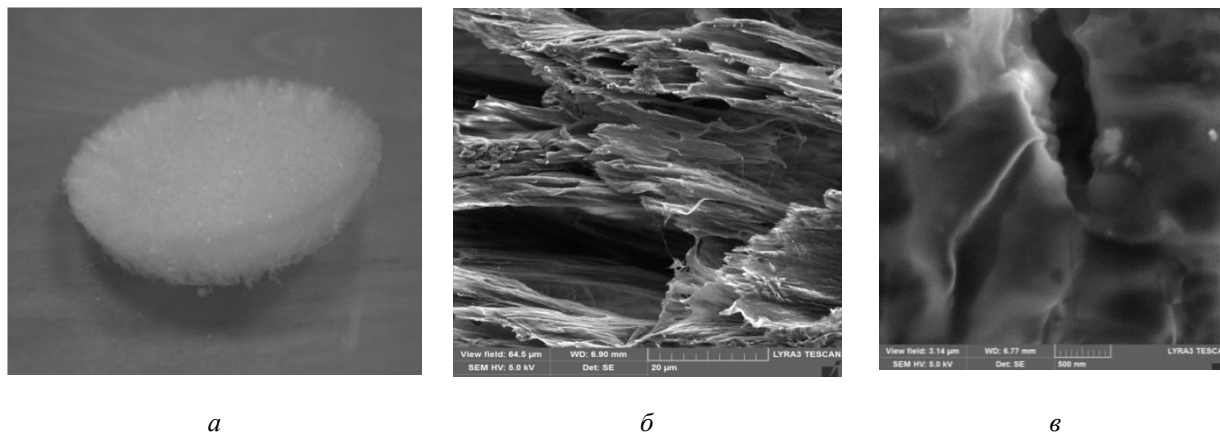


Рис. 4. Внешний вид образца НКЦ после сублимационной сушки (а), изображения образца, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с различным увеличением (б, в)



Рис. 5. Фотография ацетонового органогеля с содержанием НКЦ 6%

*Повторное диспергирование лиофилизированной НКЦ.* Результаты повторного диспергирования НКЦ, высушенной из гидрозоля с разным рН, представлены в таблице 2.

Перед обсуждением полученных результатов необходимо отметить следующее. Полученные методом ДРС размеры частиц НКЦ являются усредненными значениями для гидродинамических диаметров эквивалентных сфер и не отражают реальные физические размеры анизотропных стержнеобразных частиц НКЦ, а используются для сравнительного анализа [43]. Тем не менее, как показано в работе [44], измеренный методом ДРС гидродинамический диаметр строго коррелирует с длиной анизотропной частицы НКЦ, полученной на основании анализа данных ПЭМ и АСМ. Кроме того, анализ литературы показывает наметившуюся в последнее время тенденцию все более широкого использования методов ДРС вследствие их простоты и доступности [45, 46].

Из полученных данных следует, что наилучшая повторная диспергируемость лиофилизированной НКЦ достигается в воде и ДМСО. Наблюдается следующая закономерность: чем выше рН суспензии, из которой получены лиофилизированные образцы, тем меньше размер частиц НКЦ при повторном диспергировании этих образцов в воде и ДМСО (электронное приложение, рис. 1а, б). Заряд частиц НКЦ при повторном диспергировании в воде сохраняется и составляет  $-38 \pm 5$  мВ.

При повторном диспергировании образцов в метаноле размер частиц НКЦ не зависит от рН суспензии, из которой эти образцы были получены, и приближается к размеру частиц в исходной водной суспензии НКЦ (электронное приложение, рис. 1е).

При повторном диспергировании в этаноле, в отличие от исходного гидрозоля НКЦ, наблюдается только одна фракция частиц с размером около 300 нм (электронное приложение, рис. 1ж).

При повторном диспергировании в ДМФА распределение частиц НКЦ по размерам имеет, наоборот, полидисперсный характер. Увеличение рН гидрозоля, из которого был приготовлен образец, вызывает (наряду с частицами, соизмеримыми по размеру с частицами в исходной суспензии НКЦ) образование агрегатов с размерами 2.5–3 мкм (электронное приложение, рис. 1з).

В ацетонитриле диспергирование как кислого НКЦ-2.2, так и нейтрализованного образца НКЦ-9.5 сопровождается образованием агрегатов, быстро выпадающих в осадок и не регистрирующихся прибором. Частицы, близкие по размерам к исходной НКЦ, образуются при диспергировании в ацетонитриле образца НКЦ-4.0 (электронное приложение, рис. 1д).

Таблица 2. Гидродинамический диаметр частиц при повторном диспергировании лиофилизированной НКЦ

Растворитель	Характеристики растворителя			Размер частиц, нм				Степень диспергирования
	$\epsilon$	AN	DN ккал/моль	НКЦ-2.2	НКЦ-4.0	НКЦ-6.6	НКЦ-9.5	
Вода	78.5	54.8	18.0	90±18 425±22	30±7 148±28	5±3 100±15	19±10 110±12	Диспергирование полное
ДМСО	46.7	19.3	29.8	–	39±12 148±30	60±5 230±30	20±10 110±25	Диспергирование полное
Этиленгли- коль	37.7	–	(20)	294±73 1186±125	1294±150	2025±220 40±8	45±6 25±3	Диспергирование полное
ДМФА	36.7	16.0	26.6	389±42	59±12 230±35	166±27 695±95 2780±260	85±5 355±13 2780±33	Диспергирование частичное
Ацетонитрил	38.0	18.9	14.1	–	90±3 285±35	130±25 415±52	–	Диспергирование частичное
MeOH	32.6	41.3	19	–	50±4 265±24	230±17	65±10 295±42	Диспергирование частичное
EtOH	24.3	37.1	19.2	555±35	310±55	265±35	335±47	Диспергирование частичное
i-PrOH	20.8	33.6	20.0	–	–	–	–	Не диспергируется
Ацетон	20.7	12.5	17.0	–	–	–	–	Не диспергируется
Хлороформ	4.7	23.0	0	–	–	–	–	Не диспергируется
Диоксан	2.2	10.8	14.8	195±25	555±38	1280±170	–	Диспергирование частичное
Толуол	2.4	–	0.1	–	–	–	–	Не диспергируется

Во всех растворителях диспергирование образца НКЦ-2.2 приводит к образованию частиц НКЦ, размеры которых больше, чем в исходном гидрозоле НКЦ, а в ДМСО и ацетонитриле происходит образование агрегатов с размерами выше 3 мкм. Исключение составляет суспензия образца НКЦ-2.2 в этиленгликоле, которая является самой устойчивой на протяжении длительного времени (электронное приложение, рис. 2).

Анализ полученных данных показывает, что в целом способность лиофилизированной НКЦ диспергироваться в органических растворителях падает с уменьшением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  растворителя. В растворителях, значения  $\epsilon$  которых меньше 24 (в нашем случае это пропанол, ацетон, хлороформ и толуол), диспергировать высушенную НКЦ не удалось. Однако в диоксане, диэлектрическая проницаемость которого 2.2, образцы НКЦ-2.2, НКЦ-4.0, НКЦ-6.6 повторно диспергируются. При этом размер частиц увеличивается с увеличением рН исходного гидрозоля НКЦ.

*Повторное диспергирование органогелей НКЦ.* Результаты повторного диспергирования НКЦ ацетонового, ацетонитрильного и этанольного органогелей представлены в таблице 3 и в электронном приложении (рис. 3).

Диспергирование ацетонового, ацетонитрильного и этанольного органогелей в большинстве исследованных растворителей происходит с образованием частиц меньше 100 нм. Интересно отметить, что в двух из трех растворителей, в которых происходит формирование органогелей – ацетоне и ацетонитриле, диспергирование не происходит. Не происходит диспергирования органогелей в хлороформе и толуоле. В диоксане ацетоновый и ацетонитрильный органогели диспергируются только с образованием частиц микрометрового размера.

Поверхностный заряд частиц НКЦ при диспергировании органогелей в воде (аналогично лиофилизированной НКЦ) сохраняется ( $\zeta$ -потенциал составляет величину  $-37 \pm 4$  мВ).

Таблица 3. Гидродинамический диаметр частиц при повторном диспергировании органогелей НКЦ

Растворитель	Характеристики растворителя			Размер частиц, нм			
	$\epsilon$	AN	DN ккал/моль	Ацето- новый гель	Ацето- нитриль- ный гель	Этаноль- ный гель	Степень диспергирования
Вода	78.5	54.8	18.0	60±2	50±2	101±3	Диспергирование полное
ДМСО	46.7	19.3	29.8	70±5	54±3	75±12	Диспергирование полное
Этиленгликоль	37.7	–	(20)	45±15	34±2	37±2	Диспергирование полное
ДМФА	36.7	16.0	26.6	67±17	72±13	54±5	Диспергирование полное
Ацетонитрил	38.0	18.9	14.1	–	–	–	Не диспергируется
MeOH	32.6	41.3	19	90±4	55±4	72±9	Диспергирование частичное
EtOH	24.3	37.1	19.2	240±45	66±10	89±7	Диспергирование частичное
i-PrOH	20.8	33.6	20.0	595 ±30 68±32	55±6	63±3	Диспергирование частичное
Ацетон	20.7	12.5	17.0	–	–	–	Не диспергируется
Хлороформ	4.7	23.0	0	–	–	–	Не диспергируется
Диоксан	2.2	10.8	14.8	2790±250	2615±250	161±23	Диспергирование частичное
Толуол	2.4	–	0.1	–	–	–	Не диспергируется

### Выводы

Исследован процесс диспергирования лиофилизированных образцов нанокристаллической целлюлозы и органогелей (ацетоновый, ацетонитрильный и этанольный) НКЦ в воде и в органических растворителях. Показано, что нейтрализация кислой формы НКЦ способствует увеличению повторной диспергируемости, однако для каждого изученного растворителя существует оптимальное значение рН гидрогеля НКЦ, подвергающегося сублимационной сушке, которое соответствует максимальной диспергируемости лиофилизированных образцов в конкретном растворителе. Диспергирование ацетонового, ацетонитрильного и этанольного органогелей в большинстве исследованных растворителей происходит с образованием частиц менее 100 нм.



**Список литературы**

1. Peng B.L., Dhar N., Liu H.L., Tam K.C. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: a Nanotechnology Perspective // *Can. J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 89. Pp. 1191–1198. DOI: 10.1002/cjce.20554.
2. Eichhorn S.J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications // *Soft Matter*. 2011. N7. Pp. 303–315. DOI: 10.1039/c0sm00142b.
3. Deepa B., Abraham E., Cordeiro N., Mozetic M., Mathew A.P., Oksman K. et al. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study // *Cellulose*. 2015. Vol. 22. Pp. 1075–1085. DOI: 10.1007/s10570-015-0554-x.
4. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. Pp. 3479–3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
5. Eichhorn S.J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N.E., Capadona J.R., Rowan S.J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A.N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A.S., Bismarck A., Berglund L.A., Peijs T. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. N1. Pp. 1–33. DOI: 10.1007/s10853-009-3874-0.
6. Cao X., Dong H., Li C.M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane // *Biomacromolecules*. 2007. N8. Pp. 899–904. DOI: 10.1021/bm0610368.
7. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*. 2006. Vol. 13. N2. Pp. 171–180. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
8. Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose // *Colloids Surf. A*. 1998. Vol. 142. Pp. 75–82. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00404-X.
9. Liu D., Zhong T., Chang P.R., Li K., Wu Q. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals // *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101. N7. Pp. 2529–2536. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.058.
10. Espinosa S.C., Kuhn T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis // *Biomacromolecules*. 2013. Vol. 14. N4. Pp. 1223–1230. DOI: 10.1021/bm400219u.
11. Um B.H., Karim M.N., Henk L.L. Effect of sulfuric and phosphoric acid pretreatments on enzymatic hydrolysis of corn stover // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2003. Vol. 105–108. N1–3. Pp. 115–125. DOI: 10.1385/ABAB:105:1-3:115.
12. Yan C.-F., Yu H.-Y., Yao J.-M. One-step extraction and functionalization of cellulose nanospheres from lyocell fibers with cellulose II crystal structure // *Cellulose*. 2015. Vol. 22. N6. Pp. 3773–3788. DOI: 10.1007/s10570-015-0761-5.
13. Chen L., Zhu J.Y., Baez C., Kitin P., Elder T. Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids // *Green Chem.* 2016. Vol. 18. Pp. 3835–3843. DOI: 10.1039/C6GC00687F.
14. Espino-Pérez E., Dmenek S., Belgacem N., Sillard C., Bras J. Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids // *Biomacromolecules*. 2014. Vol. 15. N12. Pp. 4551–4560. DOI: 10.1021/bm5013458.
15. Spinella S., Maiorana A., Qian Q., Dawson N.J., Hepworth V., McCallum S.A., Ganesh M., Singer K.D., Gross R.A. Concurrent cellulose hydrolysis and esterification to prepare a surface-modified cellulose nanocrystal decorated with carboxylic acid moieties // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. N3. Pp. 1538–1550. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01489.
16. Braun B., Dorgan J.R. Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers // *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 10. N2. Pp. 334–341. DOI: 10.1021/bm801117.
17. Cheng M., Qin Z., Chen Y., Liu J., Ren Z. Facile one-step extraction and oxidative carboxylation of cellulose nanocrystals through hydrothermal reaction by using mixed inorganic acids // *Cellulose*. 2017. Vol. 24. Pp. 3243–3254. DOI: 10.1007/s10570-017-1339-1.
18. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., da Silva Perez D., Dufresne A. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers // *Cellulose*. 2010. Vol. 17. N6. Pp. 1147–1158. DOI: 10.1007/s10570-010-9449-z.
19. Filson P.B., Dawson-Andoh B., Schwegler-Berry D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp // *Green Chem.* 2009. Vol. 11. Pp. 1808–1814. DOI: 10.1039/b915746h.
20. Torlopov M.A., Udoratina E.V., Maratov I.S., Sitnikov P.A. Cellulose nanocrystals prepared in H3PW12O40-acetic acid system // *Cellulose*. 2017. Vol. 24. N5. Pp. 2153–2162. DOI: 10.1007/s10570-017-1256-3.
21. Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udoratina E.V., Aleshina L.A., Prusskii A.I., Tsvetkov N.V., Krivoschapkin P.V. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1 // *Cellulose*. 2017. Vol. 25. N2. Pp. 1031–1046. DOI: 10.1007/s10570-017-1624-z.
22. Yahya M., Lee H.V., Hamid S.B.A. Preparation of nanocellulose via transition metal salt-catalyzed hydrolysis pathway // *BioResources*. 2015. Vol. 10. N4. Pp. 7627–7639. DOI: 10.15376/biores.10.4.7627-7639.
23. Chen Y.W., Lee H.V., Hamid S.B.A. Preparation and characterization of cellulose crystallites via Fe(III)-, Co(II)- and Ni(II)-assisted dilute sulfuric acid catalyzed hydrolysis process // *J. Nano Res.* 2016. Vol. 41. Pp. 96–109. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.41.96.
24. Man Z., Muhammad N., Sarwono A., Bustam M.A., Kumar M.V., Rafiq S. Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid // *J. Polym. Environ.* 2011. Vol. 19. N3. Pp. 726–731. DOI: 10.1007/s10924-011-0323-3.

25. Miao J., Yu Y., Jiang Z., Zhang L. One-pot preparation of hydrophobic cellulose nanocrystals in an ionic liquid // *Cellulose*. 2016. Vol. 23. N2. Pp. 1209–1219. DOI: 10.1007/s10570-016-0864-7.
26. Zhang J., Wu J., Yu J., Zhang X., He J., Zhang J. Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and future trends // *Mater. Chem. Front.* 2017. Vol. 1. N7. Pp. 1273–1290. DOI: 10.1039/C6QM00348F.
27. Hirota M., Furihata K., Saito T., Kawada T., Isogai A. Glucose/glucuronic acid alternating co-polysaccharides prepared from TEMPO-oxidized native celluloses by surface peeling // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. N42. Pp. 7670–7672. DOI: 10.1002/anie.201003848.
28. Hirota M., Tamura N., Saito T., Isogai A. Water dispersion of cellulose II nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of mercerized cellulose at pH 4.8 // *Cellulose*. 2010. Vol. 17. N2. Pp. 279–288. DOI: 10.1007/s10570-009-9381-2.
29. Montanari S., Roumani M., Heux L., Vignon M.R. Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38. N5. Pp. 1665–1671. DOI: 10.1021/ma048396c.
30. Peyre J., Pääkkönen T., Reza M., Kontturi E. Simultaneous preparation of cellulose nanocrystals and micron-sized porous colloidal particles of cellulose by TEMPO-mediated oxidation // *Green Chem.* 2015. Vol. 17. Pp. 808–811. DOI: 10.1039/C4GC02001D.
31. Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Kuzmicheva L.A., Nikitin D., Choukourov A., Titov V.A., Zakharov A.G. A novel effective approach of nanocrystalline cellulose production: oxidation–hydrolysis strategy // *Cellulose*. 2018. Vol. 25. N9. Pp. 5035–5048. DOI: 10.1007/s10570-018-1910-4.
32. Revol. J.-F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension // *Int. J. Biol. Macromol.* 1992. Vol. 14. N3. Pp. 170–172. DOI: 10.1016/S0141-8130(05)80008-X.
33. Viet D., Beck-Candanedo S., Gray D.G. Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents // *Cellulose*. 2007. N14. Pp. 109–113. DOI: 10.1007/s10570-006-9093-9.
34. Beck S., Bouchard J., Berry R. Dispersibility in Water of Dried Nanocrystalline Cellulose // *Biomacromolecules*. 2012. N13. Pp. 1486–1494. DOI: 10.1021/bm300191k.
35. Okura H., Wada M., Serizawa T. Dispersibility of HCl-treated Cellulose Nanocrystals with Water-dispersible Properties in Organic Solvents // *Chem. Lett.* 2014. Vol. 43. Pp. 601–603. DOI: 10.1246/cl.131181.
36. Siqueira G., Frascini C., Bras J., Dufresne A., Prud'homme R., Laborie M.-P. Impact of the nature and shape of cellulosic nanoparticles on the isothermal crystallization kinetics of poly(-caprolactone) // *European Polymer Journal*. 2011. Vol. 47. Pp. 2216–2220. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.09.014.
37. Bruckner J.R., Kuhnhold A., Honorato-Rios C., Schilling T., Lagerwall J.P.F. Self-Assembly in Cellulose Nanocrystal Suspensions Using High-Permittivity Solvents // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. Pp. 9854–9862. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02647.
38. Berg O., Capadona J.R., Weder C. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents // *Biomacromolecules*. 2007. N8. Pp. 1353–1357. DOI: 10.1021/bm061104q.
39. Cheung C.C.Y., Giese M., Kelly J.A., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Iridescent Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Polymer Composites Assembled in Organic Solvents // *ACS Macro Lett.* 2013. N2. Pp. 1016–1020. DOI: 10.1021/mz400464d.
40. Thygesen A., Oddershede J., Lillholt H., Thomsen A.B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // *Cellulose*. 2005. Vol. 12. N6. Pp. 563–576. DOI: 10.1007/s10570-005-9001-8.
41. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose // *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9. N1. Pp. 57–65. DOI: 10.1021/bm700769p.
42. French A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs // *Cellulose*. 2014. Vol. 21. N2. Pp. 885–896. DOI: 10.1007/s10570-013-0030-4.
43. Beck S., Bouchard J., Berry R. Dispersibility in Water of Dried Nanocrystalline Cellulose // *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13. Pp. 1486–1494. DOI: 10.1021/bm300191k.
44. Boluk Y., Danumah C. Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy // *J. Nanopart. Res.* 2014. Vol. 16. Pp. 2174–2179. DOI: 10.1007/s11051-013-2174-4.
45. Brinkmann A., Chen M., Couillard M., Jakubek Z.J., Leng T., Johnston L.J. Correlating Cellulose Nanocrystal Particle Size and Surface Area // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. N24. Pp. 6105–6114. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01376.
46. Beuguel Q., Tavares J.R., Carreau P.J., Heuzey M.-C. Ultrasonication of spray- and freeze-dried cellulose nanocrystals in water // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 516. Pp. 23–33. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.035.

*Поступила в редакцию 27 июня 2018 г.*

*После переработки 18 сентября 2018 г.*

*Принята к публикации 21 сентября 2018 г.*

**Для цитирования:** Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Кочкина Н.Е., Захаров А.Г. Диспергирование нанокристаллической целлюлозы в органических растворителях // *Химия растительного сырья*. 2019. №1. С. 39–50. DOI: 10.14258/jcrpm.2019014240.

Voronova M.I.<sup>\*</sup>, Surov O.V., Rubleva N.V., Kochkina N.E., Zakharov A.G. DISPERSIBILITY OF NANOCRYSTAL-LINE CELLULOSE IN ORGANIC SOLVENTS

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, ul. Akademicheskaya, 1, Ivanovo, 153045 (Russia), e-mail: miv@isc-ras.ru

Aqueous suspensions of nanocrystalline cellulose (NCC) were obtained by sulfuric acid hydrolysis using the standard procedure. Suspensions, films and aerogel of NCC were characterized by various methods: the degree of polymerization was determined, elemental analysis was carried out, the degree of crystallinity and crystallite size were calculated on the basis of X-ray data, the morphology of NCC aerogels was studied using scanning electron microscopy. The particle size of the NCC was determined using a transmission electron microscope, a scanning atomic-force microscope and the method of dynamic light scattering. NFC hydrosols with different pH were used to prepare lyophilized NCC samples. From NCC hydrosols with pH 2.2, by gradual replacement of water with an organic solvent, NCC organogels with acetone, acetonitrile and ethanol were obtained.

The process of dispersion of lyophilized NCC and NCC organogels (acetone, acetonitrile and ethanol) in water and in 11 organic solvents was investigated. The effect of the pH of the initial aqueous suspension of the NCC and the solvent forming the NCC organogel on the repeated dispersibility of the NCC is shown. The optimum pH value of the initial aqueous suspension of NCC was determined, which determines the maximum dispersibility of the lyophilized samples in each specific solvent. It was shown that dispersion of acetone, acetonitrile and ethanol organogels in most of the solvents studied occurs with the formation of particles less than 100 nm.

**Keywords:** nanocrystalline cellulose, re-dispersibility, particle size.

### References

1. Peng B.L., Dhar N., Liu H.L., Tam K.C. *Can. J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 89, pp. 1191–1198, DOI: 10.1002/cjce.20554.
2. Eichhorn S.J. *Soft Matter.*, 2011, no. 7, pp. 303–315, DOI: 10.1039/c0sm00142b.
3. Deepa B., Abraham E., Cordeiro N., Mozetic M., Mathew A.P., Oksman K. et al. *Cellulose*, 2015, vol. 22, pp. 1075–1085, DOI: 10.1007/s10570-015-0554-x.
4. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, pp. 3479–3500, DOI: 10.1021/cr900339w.
5. Eichhorn S.J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N.E., Capadona J.R., Rowan S.J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A.N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A.S., Bismarck A., Berglund L.A., Peijs T. *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45, no. 1, pp. 1–33, DOI: 10.1007/s10853-009-3874-0.
6. Cao X., Dong H., Li C.M. *Biomacromolecules*, 2007, no. 8, pp. 899–904, DOI: 10.1021/bm0610368.
7. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. *Cellulose*, 2006, vol. 13, no. 2, pp. 171–180, DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
8. Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. *Colloids Surf. A.*, 1998, vol. 142, pp. 75–82, DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00404-X.
9. Liu D., Zhong T., Chang P.R., Li K., Wu Q. *Bioresour. Technol.*, 2010, vol. 101, no. 7, pp. 2529–2536, DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.058.
10. Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. *Biomacromolecules*, 2013, vol. 14, no. 4, pp. 1223–1230, DOI: 10.1021/bm400219u.
11. Um B.H., Karim M.N., Henk L.L. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2003, vol. 105–108, no. 1–3, pp. 115–125, DOI: 10.1385/ABAB:105:1-3:115.
12. Yan C.-F., Yu H.-Y., Yao J.-M. *Cellulose*, 2015, vol. 22, no. 6, pp. 3773–3788, DOI: 10.1007/s10570-015-0761-5.
13. Chen L., Zhu J.Y., Baez C., Kitin P., Elder T. *Green Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 3835–3843, DOI: 10.1039/C6GC00687F.
14. Espino-Perez E., Domenek S., Belgacem N., Sillard C., Bras J. *Biomacromolecules*, 2014, vol. 15, no. 12, pp. 4551–4560. DOI: 10.1021/bm5013458.
15. Spinella S., Maiorana A., Qian Q., Dawson N.J., Hepworth V., McCallum S.A., Ganesh M., Singer K.D., Gross R.A. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, no. 3, pp. 1538–1550, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01489.
16. Braun B., Dorgan J.R. *Biomacromolecules*, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 334–341, DOI: 10.1021/bm8011117.
17. Cheng M., Qin Z., Chen Y., Liu J., Ren Z. *Cellulose*, 2017, vol. 24, pp. 3243–3254, DOI: 10.1007/s10570-017-1339-1.
18. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., da Silva Perez D., Dufresne A. *Cellulose*, 2010, vol. 17, no. 6, pp. 1147–1158, DOI: 10.1007/s10570-010-9449-z.
19. Filson P.B., Dawson-Andoh B., Schwegler-Berry D. *Green Chem.*, 2009, vol. 11, pp. 1808–1814, DOI: 10.1039/b915746h.
20. Torlopov M.A., Udoratina E.V., Maratov I.S., Sitnikov P.A. *Cellulose*, 2017, vol. 24, no. 5, pp. 2153–2162, DOI: 10.1007/s10570-017-1256-3.
21. Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udoratina E.V., Aleshina L.A., Prusskii A.I., Tsvetkov N.V., Krivoschapkin P.V. *Cellulose*, 2017, vol. 25, no. 2, pp. 1031–1046, DOI: 10.1007/s10570-017-1624-z.
22. Yahya M., Lee H.V., Hamid S.B.A. *BioResources*, 2015, vol. 10, no. 4, pp. 7627–7639, DOI: 10.15376/biores.10.4.7627-7639.

\* Corresponding author.

23. Chen Y.W., Lee H.V., Hamid S.B.A. *J. Nano Res.*, 2016, vol. 41, pp. 96–109, DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.41.96.
24. Man Z., Muhammad N., Sarwono A., Bustam M.A., Kumar M.V., Rafiq S. *J. Polym. Environ.*, 2011, vol. 19, no. 3, pp. 726–731. DOI: 10.1007/s10924-011-0323-3.
25. Miao J., Yu Y., Jiang Z., Zhang L. *Cellulose*, 2016, vol. 23, no. 2, pp. 1209–1219, DOI: 10.1007/s10570-016-0864-7.
26. Zhang J., Wu J., Yu J., Zhang X., He J., Zhang J. *Mater. Chem. Front.*, 2017, vol. 1, no. 7, pp. 1273–1290, DOI: 10.1039/C6QM00348F.
27. Hirota M., Furihata K., Saito T., Kawada T., Isogai A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, vol. 49, no. 42, pp. 7670–7672, DOI: 10.1002/anie.201003848.
28. Hirota M., Tamura N., Saito T., Isogai A. *Cellulose*, 2010, vol. 17, no. 2, pp. 279–288, DOI: 10.1007/s10570-009-9381-2.
29. Montanari S., Roumani M., Heux L., Vignon M.R. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, no. 5, pp. 1665–1671, DOI: 10.1021/ma048396c.
30. Peyre J., Pääkkönen T., Reza M., Kontturi E. *Green Chem.*, 2015, vol. 17, pp. 808–811, DOI: 10.1039/C4GC02001D.
31. Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Kuzmicheva L.A., Nikitin D., Choukourov A., Titov V.A., Zakharov A.G. *Cellulose*, 2018, vol. 25, no. 9, pp. 5035–5048, DOI: 10.1007/s10570-018-1910-4.
32. Revol. J.-F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1992, vol. 14, no. 3, pp. 170–172, DOI: 10.1016/S0141-8130(05)80008-X.
33. Viet D., Beck-Candanedo S., Gray D.G. *Cellulose*, 2007, no. 14, pp. 109–113, DOI: 10.1007/s10570-006-9093-9.
34. Beck S., Bouchard J., Berry R. *Biomacromolecules*, 2012, no. 13, pp. 1486–1494, DOI: 10.1021/bm300191k.
35. Okura H., Wada M., Serizawa T. *Chem. Lett.*, 2014, vol. 43, pp. 601–603, DOI: 10.1246/cl.131181.
36. Siqueira G., Frascini C., Bras J., Dufresne A., Prud'homme R., Laborie M.-P. *European Polymer Journal*, 2011, vol. 47, pp. 2216–2220, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.09.014.
37. Bruckner J.R., Kuhnhold A., Honorato-Rios C., Schilling T., Lagerwall J.P.F. *Langmuir*, 2016, vol. 32, pp. 9854–9862, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02647.
38. Berg O., Capadona J.R., Weder C. *Biomacromolecules*, 2007, no. 8, pp. 1353–1357, DOI: 10.1021/bm061104q.
39. Cheung C.C.Y., Giese M., Kelly J.A., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. *ACS Macro Lett.*, 2013, no. 2, pp. 1016–1020, DOI: 10.1021/mz400464d.
40. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K. *Cellulose*, 2005, vol. 12, no. 6, pp. 563–576, DOI: 10.1007/s10570-005-9001-8.
41. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. *Biomacromolecules*, 2008, vol. 9, no. 1, pp. 57–65, DOI: 10.1021/bm700769p.
42. French A.D. *Cellulose*, 2014, vol. 21, no. 2, pp. 885–896, DOI: 10.1007/s10570-013-0030-4.
43. Beck S., Bouchard J., Berry R. *Biomacromolecules*, 2012, vol. 13, pp. 1486–1494, DOI: 10.1021/bm300191k.
44. Boluk Y., Danumah C. *J. Nanopart Res.*, 2014, vol. 16, pp. 2174–2179, DOI: 10.1007/s11051-013-2174-4.
45. Brinkmann A., Chen M., Couillard M., Jakubek Z.J., Leng T., Johnston L.J. *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 24, pp. 6105–6114, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01376.
46. Beuguel Q., Tavares J.R., Carreau P.J., Heuzey M.-C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 516, pp. 23–33, DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.035.

Received June 27, 2018

Revised September 18, 2018

Accepted September 21, 2018

**For citing:** Voronova M.I., Surov O.V., Rubleva N.V., Kochkina N.E., Zakharov A.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 39–50. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019014240.