

УДК 676.1

ПОРОШКОВЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ОБЗОР, КЛАССИФИКАЦИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

© *Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия),
e-mail: y-sevastyanova@yandex.ru*

В последнее время на волне увеличивающегося интереса к порошковым целлюлозным материалам проводится большое количество исследований по различным способам их получения. Основной интерес связан с новыми возможностями исследования свойств наноцеллюлозы. Однако для полного понимания вопроса необходимо иметь представление обо всех порошковых целлюлозных материалах и особенностях их получения.

В настоящей работе представлен обзор существующих порошковых целлюлозных материалов, приведены их характеристики, а также описаны свойства, которыми отличаются такие материалы. Показано, что значительное влияние на свойства материала оказывает морфология его волокна, а также соотношение кристаллических и некристаллических (аморфных) областей целлюлозы. Обсуждены особенности получения порошковых целлюлозных материалов в зависимости от требуемых свойств, приведены результаты исследований в области механической, химической и ферментативной обработки целлюлозы. Описаны основные сферы применения различных порошковых целлюлозных материалов, а также описана текущая ситуация на рынке, приведены примеры как отечественных, так и зарубежных производителей. Обобщены сведения о порошковых целлюлозных материалах, приведена их классификация, согласующаяся с современными представлениями, описываемых в научных работах исследователей со всего мира.

Ключевые слова: порошковые целлюлозные материалы, наноцеллюлоза, микрокристаллическая целлюлоза, микрофибриллярная целлюлоза, гидролиз, степень полимеризации.

Введение

Целлюлоза представляет собой наиболее распространенное в природе органическое вещество. Она является основным химическим компонентом древесины хвойных и лиственных пород, в значительном количестве содержится в недревесных растениях, химически чистая целлюлоза может быть синтезирована некоторыми микроорганизмами (например, бактериями *Glucanacetobacter xylinus*). Также к природным источникам целлюлозы относится целлюлоза, выделяемая из различных видов водорослей и туницин – вид целлюлозы, находящейся в тунике оболочников, ракообразных и улиток.

Свойства целлюлозы зависят от химического строения и от физической структуры вещества (формы макромолекул, межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярной структуры) [1].

Целлюлоза обладает сложным строением. Наиболее распространенным взглядом на надмолекулярную структуру целлюлозы является представление о наличии упорядоченных участков – сближенных звеньев длинных нитевидных молекул целлюлозы. Звенья макромолекул целлюлозы, соединяясь водородными связями гидроксильных групп, образуют первичные элементы надмолекулярной структуры этого полимера – элементарные наночибриллы. Благодаря своей высокой удельной поверхности наночибриллы могут объединяться в пучки, называемые микрофибриллами. Элементарные наночибриллы и их пучки содержат кристаллиты (кристаллические домены) и некристаллические (аморфные) домены. В ходе изучения целлюлозы было

предложено множество моделей ее строения, однако наиболее удовлетворяющей экспериментальным данным стала модель частично-кристаллических (аморфно-кристаллических) фибрилл с выпрямленными цепями. Стоит отметить, что данная модель продолжает уточняться и совершенствоваться [2–4].

Топтунов Евгений Алексеевич – инженер,
e-mail: zhenyatorpe@gmail.com

Севастьянова Юлия Вениаминовна – кандидат технических наук, директор Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»,
e-mail: j.sevastyanova@narfu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Несмотря на ставшее традиционным использование целлюлозы в качестве сырья для бумажной промышленности, в последнее десятилетие можно наблюдать увеличивающийся интерес к продуктам модификации целлюлозы. Модификация целлюлозы в большинстве случаев позволяет получать материалы с улучшенными или заданными свойствами, что и определяется направлением трансформации.

Наиболее широко применяются композиты, содержащие микро- и наноразмерную целлюлозу, благодаря ее уникальным свойствам [5]. Наноразмерная и микроцеллюлоза относятся к порошковым целлюлозным материалам (ПЦМ). Уникальные свойства таких материалов обуславливают их широкую область применения: строительная, косметическая, пищевая, фармацевтическая промышленность, бумажные наполнители, гибкие экраны и т.д., а также растущий спрос на рынке. В настоящее время в мире производится около 200 тыс. тонн различных видов порошковых целлюлозных материалов в год [6–8].

Актуальность выполненного авторами обзора заключается в систематизации данных различных монографий и исследований по существующим порошковым целлюлозным материалам (ПМЦ), способам их получения и применения, расширении представления о модификации целлюлозы применительно к порошковым материалам. Целью обзора был анализ существующих представлений о порошковых целлюлозных материалах и их классификация по характеристикам, областям применения, способам производства и востребованности.

Общие сведения о порошковых целлюлозных материалах

Порошковые целлюлозные материалы являются продуктом переработки целлюлозных волокнистых полуфабрикатов и представляют собой продукт деструкции целлюлозы, изолированной из различного сырья. На рисунке 1 представлена классификация порошковых целлюлозных материалов, основанная на мировых тенденциях. В таблице 1 приведены названия порошковых целлюлозных материалов и их аббревиатуры, которые встречаются в отечественной и мировой литературе [8–10].

Впервые интерес к порошковым целлюлозным материалам, в частности к микрокристаллической целлюлозе (МКЦ), появился еще в 60-х годах прошлого века в рамках работ О. Батиста [11, 12]. В дальнейшем было опубликовано множество работ, развивающих его исследования. Интерес к данной теме был обоснован возможностью применения порошковой и микрокристаллической целлюлозы в нестандартных для целлюлозных волокон областях [13].



Рис. 1. Классификация порошковых целлюлозных материалов

Таблица 1. Наименования и аббревиатуры порошковых целлюлозных материалов

Наименование порошкового целлюлозного материала	Российская аббревиатура	Мировая аббревиатура
Порошковая целлюлоза (powdered cellulose)	ПЦ	PC
Микрокристаллическая целлюлоза (microcrystalline cellulose)	МКЦ	MCC
Микрофибриллярная целлюлоза (microfibrillated cellulose)	МФЦ	MFC
Нанокристаллическая целлюлоза (nanocrystalline cellulose; cellulose nanocrystals)	НКЦ	NCC (CNC)
Нановолокнистая целлюлоза (nanofibrillated cellulose; cellulose nanofibers)	НФЦ	NFC (CNF)
Бактериальная целлюлоза (bacterial cellulose)	БЦ, БНЦ	BC

К уникальным свойствам порошковых целлюлозных материалов, обуславливающим сферы их применения, относятся: отсутствие вкуса, способность к гелеобразованию в воде, водоудержание (характерно для гелей МКЦ), большая удельная поверхность, высокие сорбционные свойства, а также высокая объемная и насыпная плотность. Характеристики порошковых целлюлозных материалов различаются и зависят от исходного целлюлозного материала, а также метода и условий их получения [14–16].

Порошковую целлюлозу (целлюлозу в виде порошка) преимущественно получают путем механической обработки целлюлозы, при этом получаемый материал имеет большое количество некристаллических (аморфных) областей и часто используется в качестве наполнителя и связующего вещества при производстве таблеток [17]. Также она находит применение в строительстве в качестве компонента строительных смесей и заменителя асбеста при изготовлении асбестоцементных изделий. Используется в других отраслях промышленности (изготовление сварочных электродов, наполнитель для термопластов и т.д.) в качестве наполнителя или вспомогательного материала, находит применение в кормовых добавках [10].

Микрокристаллическая целлюлоза – это продукт гидролиза целлюлозы с повышенной степенью кристалличности. Она находит применение в качестве наполнителя, стабилизатора и эмульгатора в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, в качестве наполнителя в различных продуктах (пластмассах, красках, фильтрующих материалах, бумаге и т.д.). Также МКЦ может применяться в качестве исходного материала для получения различных производных целлюлозы, например сложных и простых эфиров [18–20].

Микрофибрилярную целлюлозу (МФЦ) получают путем механической фибрилляции целлюлозных волокон. С помощью механического сдвига волокна целлюлозы расщепляются на пучки микрофибрилл. Диаметр и длина полученных микрофибрилл значительно меньше, а площадь их поверхности значительно больше, чем у исходных волокон. МФЦ может использоваться в качестве модифицирующей добавки в композициях упаковочных материалов. Такая добавка является биоразлагаемой и, кроме того, улучшает механические и барьерные свойства упаковочных материалов [21].

Создание новейших нанокпозиционных материалов сегодня является магистральным направлением развития науки и техники. Известно, что при переходе от объектов традиционных линейных размеров к наноразмерным физико-химические свойства веществ изменяются кардинально. Процесс механической и химической обработки целлюлозного сырья является контролируемым, что дает возможность, меняя условия обработки, получать порошковые материалы широкого ассортимента вплоть до наноразмерных [22–24].

Существуют различные типы наноцеллюлозы (НЦ) – нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ), нанофибрилярная целлюлоза (НФЦ), бактериальная наноцеллюлоза (БНЦ). Типы НЦ классифицируют в основном в зависимости от методов и условий их получения. НФЦ выделяют путем механического дезинтегрирования с предварительной биологической или химической обработкой исходной целлюлозы, в то время как для получения НКЦ используют кислотную обработку микрофибрилл целлюлозы, что позволяет изолировать агрегаты кристаллитов [25–30].

Наноцеллюлозу можно использовать в различных сферах нашей жизни, например: биомедицинские продукты, наноккомпозитные материалы, текстиль и так далее. В настоящее время наноцеллюлоза является объектом научных исследований и находит практическое применение в ряде отраслей промышленности. Стоит отметить, что изучение наноцеллюлозы касается не только способов ее извлечения из биомассы, но и поиск новых возможностей применения в различных областях [31, 32].

Таким образом, порошковые целлюлозные материалы выступают в роли уникальной модификации целлюлозы, обладающей нетипичными для целлюлозных волокон свойствами, что позволяет применять ПЦМ в различных областях промышленности (рис. 2).

Несмотря на то, что порошковые целлюлозные материалы являются темой многих современных исследований, зачастую возникает спорная трактовка при их классификации. В различных работах можно встретить употребление термина «микрокристаллическая» и «нанокристаллическая целлюлоза» к идентичному порошковому материалу, а термин «порошковая целлюлоза» – как собирательный для микро- и наноцеллюлозы. Таким образом, важным становится вопрос классифицирования порошковых целлюлозных материалов по единым стандартам, которые соответствовали бы не только мировым представлениям, но представлениям отечественных производителей и сложившейся ситуации на рынке. Возникает необходимость четко разграничить сферы применения, разницу в характеристиках и свойствах порошковых целлюлозных материалов. Для этого рассмотрим существующие виды ПЦМ с помощью классификации, используемой в мире, а также данных различных исследований, предприятий и стандартов.



Рис. 2. Сферы применения порошковых целлюлозных материалов

Классификация ПЦМ

Порошковая целлюлоза. Наиболее часто порошковую целлюлозу считают собирательным термином для МЦ и НЦ или считают синонимом микрокристаллической целлюлозы, однако она является вполне самостоятельным материалом. Регламент комиссии (ЕС) № 231/2012 [33] определяет порошковую и микрокристаллическую целлюлозу следующим образом: порошковая целлюлоза – очищенная, механически дезинтегрированная целлюлоза, полученная путем обработки α -целлюлозы, полученной в виде пульпы из различных видов волокнистого растительного сырья.

Отличительной чертой порошковой целлюлозы является хаотический характер разрушения волокон при механической или химической обработке. В результате получают частицы со значительным диапазоном размеров, большим разбросом по молекулярной массе. Также стоит отметить, что у таких образцов не наблюдается предельной степени полимеризации и высокой степени кристалличности [10, 34, 35]. Степень полимеризации порошковой целлюлозы составляет более 1000. Таким образом, можно сделать вывод, что по степени деструкции волокна порошковой целлюлозы не значительно отличаются от волокон целлюлозы. Степень полимеризации природной целлюлозы может достигать $(2-3) \times 10^4$, но при выделении и отбелке степень полимеризации целлюлозы снижается. Типичная степень полимеризации выделенной хлопковой целлюлозы составляет 1500–3000, а древесной целлюлозы – 800–1200 [2].

Поскольку порошковая целлюлоза имеет более высокую степень полимеризации, по сравнению с другими ПЦМ, предполагалось, что при взаимодействии с водой (в процессе экструдирования) ведет себя как губчатый материал, в то время как МКЦ уже демонстрирует способности к гелеобразованию [17].

Однако порошковая целлюлоза обладает некоторыми исключительными свойствами, отличающими ее от волокнистой целлюлозы (значительно более высокая твердость спрессованного материала, негорючесть, увеличение удельной поверхности). Благодаря своим свойствам, целлюлоза в форме порошка находит применение в медицинской и фармацевтической промышленности (вспомогательное средство при производстве таблеток); в пищевой промышленности; в косметической промышленности (основа для пудр, кремов).

Производители порошковой целлюлозы в основном распространены в ЕС, США и Индии, также есть несколько производителей в Китае. На мировой арене выделяются следующие компании-производители: JRS; CFF; International Fiber Corporation; Sweetener Supply Corporation; Juku Orchem Private; Jelu-Werk J. Ehrler; Ankit Pulps and Boards; NB Entrepreneurs; Nippon Paper Industries [36]. В России ее рынок представлен преимущественно импортной продукцией.

Микрокристаллическая и микрофибриллярная целлюлоза. Микрокристаллическая и микрофибриллярная целлюлоза различаются между собой как по способу получения, так и по морфологическим характеристикам.

Микрокристаллическая целлюлоза – продукт химической или ферментативной обработки целлюлозы, отличающийся значительным нарушением фибриллярной структуры. Поскольку в ходе обработки разрушается аморфная часть целлюлозы, что на выходе дает продукт с высоким содержанием упорядоченной части, высокой степенью кристалличности и чистотой. Она представляет собой мелкодисперсный порошок. Степень полимеризации МКЦ различных видов колеблется в пределах от 60 до 350 и представляет собой «предельную» степень полимеризации. Под «предельной» понимают относительно постоянную степень полимеризации. Она достигается либо путем продолжительной обработки в мягких условиях, либо кратковременной обработкой в жестких условиях [11, 20, 34, 37].

В зависимости от исходного целлюлозного сырья и условий обработки меняются средние размеры частиц МКЦ (в среднем они находятся в диапазоне от 1 до 400 мкм) [38]. Наиболее известным и распространенным способом получения МКЦ является кислотный гидролиз.

К областям применения МКЦ относится пищевая, фармацевтическая, косметическая промышленность, химическая отрасль, производство производных целлюлоз, а также в качестве наполнителя в производстве пластмасс. Применение микрокристаллической целлюлозы в этих областях связано с ее уникальными свойствами: физиологической и химической инертности, отсутствие вкуса, запаха и окраски, высокая сорбционная способность, нерастворимость в воде и органических растворителях [18].

Более половины произведенной в мире микрокристаллической целлюлозы на сегодняшний день используется в фармацевтической промышленности [39–43]. Крупнейшим потребителем является Северная Америка (более 45%) следом идут Азия и Европа. Однако стоит отметить, что именно страны Азии отличаются стремительным ростом в потреблении МКЦ по сравнению с Северной Америкой и Европой.

Крупнейшими производителями микрокристаллической целлюлозы являются FMC Corporation, J. Rettenmaier & Söhne GmbH, Ming Tai Chemical Co., Ltd., Asahi Kasei Corporation и Blanver Farmoquimica Ltda.

Рынок микрокристаллической целлюлозы в России представлен компаниями, производящими биологически активные добавки. На своих производствах они используют преимущественно импортную МКЦ наиболее крупными производителями является компания Эвалар (бренд Анкир-Б), а также АО Бальзам.

В таблице 2 приведены требования к микрокристаллической целлюлозе на примере существующего в мире аналога. Характеристики приведены в соответствии с требованиями мировых стандартов, к которым относятся: United States Pharmacopoeia-National Formulary (USP/NF), Japanese Pharmacopoeia (JP); European Pharmacopoeia (Ph. Eur); British Pharmacopoeia (BP).

Микрофибриллярная целлюлоза представляет собой фибриллированный материал, содержащий различные структурные компоненты (волокна целлюлозы и ее фрагменты, фибриллы и нанофибриллы). Первые упоминания о микрофибриллярных структурах встречаются в работах Турбака и др. [44–46]. Ученые использовали механическое рафинирование и гомогенизацию древесных волокон при высоком давлении, что привело к получению гелеобразного продукта, названного микрофибриллярной целлюлозой [47–49]. Зачастую термин «микрофибриллярная целлюлоза» используется как синоним для нанофибриллярной целлюлозы. Однако в работах [8, 10] приведены сравнение диаметров частиц микро- и нанофибриллярной целлюлозы различных производителей, свидетельствующее об отсутствии регламентированных стандартов в определении частиц как микро- или нанофибриллярных. Возможно, при дальнейших исследованиях будут определены параметры, которые разграничат микрофибриллярную и нанофибриллярную целлюлозу как различные материалы.

Для получения МФЦ применяются механические процессы, которые позволяют расщепить волокна целлюлозы с получением фибрилл. Используются процессы, основанные на применении высоких скоростей сдвига, наибольшее распространение получила гомогенизация под высоким давлением, однако также применяются технологии размалывания на рифайнерах, ультразвуковые методы, криотехнологии и микрофлюидизация [44, 50].

Суспензии МФЦ, полученные из разных видов сырья, могут отличаться по внешнему виду, так МФЦ из древесной целлюлозы и льняного волокна представляют собой гель с небольшим содержанием видимых волокон, а суспензия МФЦ из хлопковой целлюлозы – взвесь волокон в воде. Стоит отметить, что увеличение количества проходов через гомогенизаторы делает частицы более однородными (по диаметру и размеру).

Авторами работы [44] была получена МФЦ из различного вида сырья с размерами частиц для древесной целлюлозы – 46 мкм в длину; 0.57–1.03 мкм в ширину. Для льняного волокна – 62 мкм в длину и в ширину от 0.69 до 1.11 мкм. Для хлопковой целлюлозы – длина 28 мкм, ширина от 0.52 до 0.97 мкм. Следует отметить, что МФЦ может быть извлечена из растительных отходов.

Таблица 2. Требования к микрокристаллической целлюлозе в соответствии с мировыми фармакопейными стандартами

Технико-экономические характеристики продукта	Спецификация в соответствии с фармакопейным тестом/ стандартом
Тест с цинка хлоридом	Соответствует
Степень полимеризации	не более 350
pH	5.0–7.5
Проводимость	не более 75 мкСм/см
Водорастворимое вещество	не более 0.25%
Эфир-растворимое вещество	не более 0.05%
Потери при высушивании	Не более 7.00%
Тяжелые металлы	<10ppm
Несгораемый остаток/сульфатированная зола	Не более 0.1%
Количественное определение (сухое вещество)	97.0%–102.0%
Насыпная плотность	0.31–0.39 г/мл
Распределение частиц по размеру: D10	≤70μ
Распределение частиц по размеру: D50	150–200μ
Распределение частиц по размеру: D90	≥260μ
Общее количество аэробных бактерий	Не более 1000 КОЕ/г
Общее количество дрожжи и плесени	Не более 100 КОЕ/г
<i>S. aureus</i>	Отсутствуют
<i>E. coli</i>	Отсутствуют
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Отсутствуют
Виды <i>Salmonella</i>	Отсутствуют

В отличие от микрокристаллической целлюлозы МФЦ получают путем продольной фибрилляции целлюлозного волокна, в ходе которой волокна большого размера удаляются механическим сдвигом, оставляя фибриллы, которые намного меньше в диаметре по сравнению с исходным волокном. Это приводит к некоторым интересным свойствам, таким как высокая водоудерживающая способность и способность к образованию прочных гелей. МФЦ имеет значительно большую площадь поверхности, чем обычные волокна целлюлозы или порошковая целлюлоза. Диаметр микрофибрилл измеряется в нанометрах, в то время как длина достигает нескольких микрометров. Такое высокое соотношение сторон делает материал высокопрочным и обуславливает его барьерные свойства [21, 51, 52].

МФЦ способна упрочнять и облегчать волокнистые материалы, обеспечивать отличные барьеры для кислорода и влаги. Поэтому одной из перспективных областей ее использования считается производство упаковочных материалов.

Рынок микрофибрилярной и наноцеллюлозы на данный момент в России слабо развит и в целом в мире также представлен небольшим количеством предприятий. Это связано со сложностью переработки волокна до получения частиц необходимого размера с сохранением заданных свойств.

Крупнейшим производителем микрофибрилярной целлюлозы на 2018 г. была компания FiberLean Technologies (США), использующая метод механической обработки волокна вместе с минералом (MFC-mineral composite) и производящая 8800 т а.с.в. в год [53]. Также производство МФЦ представлено заводами в Норвегии, Франции, Японии, Швеции, Бразилии и Финляндии. Основные способы обработки, которые используются, – механическая и предварительная ферментативная.

Другие типы наноцеллюлозы. Как упоминалось выше, выделяют три вида наноцеллюлозы: нанокристаллическая, нанофибрилярная и бактериальная.

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ, целлюлозные нановискере) – материал, полученный из целлюлозных фибрилл путем химического гидролиза, отличается высокой прочностью и кристаллическостью. НКЦ имеет форму короткого стержня или форму вискера (нитевидного кристалла) диаметром 2–20 нм и длиной 100–500 нм [54–57].

Нанофибрилярная целлюлоза – один из терминов, который встречается при описании микрофибрилл целлюлозы. Термин «микрофибрилярная целлюлоза» был придуман первыми исследователями и широко встречается в научной и коммерческой литературе, в то время как термин «нанофибрилярная целлюлоза» является более простым и описательным [58]. МФЦ представляет собой длинные гибкие нановолокна целлюлозы с диаметром до 100 нм и длиной до нескольких микрон. В качестве сырья для ее производства может использоваться хлопок, древесина, однолетние травы и другие виды лигноцеллюлозной биомассы.

В отличие от нанокристаллической целлюлозы НФЦ сохраняет в себе чередующие кристаллические и некристаллические (аморфные) области. Ее получают путем расслоения целлюлозной массы в ходе механической обработки под давлением. До и/или после механической обработки может применяться химическая или ферментативная обработка [59].

Бактериальная наноцеллюлоза (также известная как бактериальная целлюлоза, микробная целлюлоза или биоцеллюлоза) образуется аэробными бактериями (например, бактериями рода *Gluconacetobacter*). В отличие от нанофибриллярной и нанокристаллической целлюлоз, выделяемых из целлюлосодержащего сырья, бактериальная целлюлоза образуется из низкомолекулярных полисахаридов. Бактерии культивируются в питательных средах, а непосредственно наноцеллюлоза образуется в виде экзополисахарида на границе раздела с воздухом. Получаемый гидрогель БНЦ состоит из сетки волокон (с диаметром волокна: 20–100 нм) и содержит до 99% воды [22, 58, 60, 61]

Также данные о размерах волокон бактериальной целлюлозы приводились в работе [62], в которой исследовались пленки, синтезируемые бактериями (штамм *G. hansenii*). Обнаруженные нитевидные волокна объединялись в мицеллы и формировали микрофибриллы диаметром 15–20 нм. Микрофибриллы объединялись в макрофибриллы диаметром 50–100 нм. Длина нити бактериальной целлюлозы в сетке полимера составляла от 1 до 9 мкм. Таким образом, по структуре волокна, бактериальная целлюлоза схожа с нанофибриллярной.

Биосинтез бактериальной наноцеллюлозы может проводиться при статическом культивировании или при глубинном культивировании с перемешиванием. Известно, что условия биосинтеза оказывают значительное влияние на морфологию и физико-механические свойства БНЦ. Наиболее распространенным способом является статическое (без перемешивания) культивирование, которое приводит к образованию равномерных и гладких пленок. Такие пленки находят свое применение в медицинской области, в частности для производства медицинских материалов (искусственные кровеносные сосуды, кожа) [60–62].

Стоит отметить, что бактериальная целлюлоза отличается от остальных ПЦМ своей степенью полимеризации. Авторами работы [66] проводилось исследование степени полимеризации бактериальной целлюлозы, полученной в различных условиях. Был определен широкий диапазон значений (от 1500 до 5000), сравнимый с некоторыми значениями натуральной целлюлозы после обработки (например, хлопковая целлюлоза показывает значение СП в пределах 2000–3000). Было отмечено, что на степень полимеризации бактериальной целлюлозы может влиять природа продуцента, состав питательной среды и продолжительность культивирования.

В целом, наноразмерные частицы целлюлозы могут находить применение в качестве наполнителей для бумаги [67]; в составе сырья и продуктов пищевого назначения [68], в качестве наполнителя в полимерной матрице [69–71], в медицине [72, 73], а также при создании различных новых композитов [74] и с целью модификации поверхностей, придания им новых (в частности амфифобных свойств, то есть обладанием гидрофобными и липофобными свойствами) [75–77].

Растущий интерес к наноцеллюлозе связан с возможностью достижения комплекса уникальных свойств, которые дают возможность ее использования, не только в областях характерных для других порошковых целлюлозных материалов, но и в иных областях промышленности. Согласно данным современных обзоров наноцеллюлозы [22] и работ в представленных областях, НКЦ рассматривается в технологиях создания супрамолекулярных иерархических структур. Возможность использования НКЦ в качестве такого строительного материала для таких структура связана с ее специфичными свойствами (большая площадь поверхности, высокий модуль упругости, анизотропная форма частиц) [78]. Также рассматривается возможность использования НКЦ как супрамолекулярного темплата [79]. На данный момент исследуется возможность разработки широкого спектра функциональных материалов, полученных темплатным синтезом на основе НКЦ [22].

Из-за большого интереса к получению наноцеллюлозы в последнее время активно развиваются методы, с помощью которых можно было извлекать наноразмерные частицы из целлюлозной массы. Наряду с классическими кислотным и ферментативным гидролизом развиваются методы с применением механического воздействия различных сред. К ним относятся кавитационно-гидродинамический, вибрационные способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком, детонационный синтез [80–82].

Как такового рынка наноцеллюлозы на данный момент не существует, поскольку отсутствует промышленное производство. Причиной этому является отсутствие промышленной технологии производства,

высокая стоимость наноцеллюлозы и ее конкуренция с более дешевыми и простыми в производстве материалами (порошковой целлюлозой сухого размола, микрокристаллической целлюлозой, мелковолокнистой целлюлозой). В настоящее время имеются лишь лабораторные и пилотные установки получения НЦ, а нанопродукты выпускаются не с целью продажи, а для получения нанокомпозитов и проведения их пилотных исследований.

Наибольшим объемом производства нанофибриллярной целлюлозы отличается японская компания Nippon Paper, производящая целлюлозу методом каталитического окисления ТЕМРО [83]. Производственная мощность, по данным ТАРПИ, составляет 560 т. а.с.в. в год [8].

Крупнейший производитель нанокристаллической целлюлозы на 2018 год – компания CelluForce (Канада) [8], которая производит до 260 т.а.с.в нанокристаллической целлюлозы в год (по данным ТАРПИ), используя метод кислотного серного гидролиза. Также есть производители наноцеллюлозы в Америке и Швеции, основной способ, который используется для получения наноцеллюлозы – кислотный гидролиз. Не считая компаний CelluForce и American Process (США), по сравнению с ними остальные производители показывают малые объемы (35 и менее т а.с.в. в год).

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что рынок наноцеллюлозы в России не развит в промышленных масштабах, в основном исследования и получение наноцеллюлозы происходит в рамках исследовательских центров и лабораторий. Стоит отметить, что на мировой арене рынок наноцеллюлозы тоже нельзя назвать развитым, однако присутствуют компании с относительно небольшими мощностями (максимум 560 т а.с.в./г для производства нанофибриллярной и 260 т а.с.в./г для нанокристаллической целлюлозы).

Данные по производителям с наибольшими объемами нанокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы, по данным ТАРПИ (2018 г.), представлены в таблице 3.

Несмотря на небольшие объемы производства наноцеллюлозы, она является темой множества исследований и обзоров. Возможно, в дальнейшем ее производство выйдет на мировой рынок, если будет получена технология, пригодная для применения в промышленности. Разработке такой технологии будет способствовать изучение порошковых целлюлозных материалов, варьирование способов их обработки, а также используемого сырья, с целью достичь требуемых свойств. Общие сведения о характеристиках порошковых целлюлозных материалах, их структуре и форме приведены в таблице 4.

Таблица 3. Производство нанофибриллярной целлюлозы в 2018 г.

Производитель	Технология производства	Объем производства, тонн а.с. волокна в год
Нанокристаллическая целлюлоза		
CelluForce, Canada	Сернокислый гидролиз	260
American Process, USA	Делигнификация, механическая обработка	130
Нанофибриллярная целлюлоза		
Nippon Paper, Япония	Карбоксилирование	560
University of Maine, U.S.	Механическая обработка	260
American process, U.S.	Предварительная химическая обработка, фракционирование	130

Таблица 4. Сравнение характеристик порошковых целлюлозных материалов

Параметр	Вид целлюлозного материала					
	Порошковая целлюлоза	Микрокристаллическая целлюлоза	Микрофибриллярная целлюлоза	Нанокристаллическая целлюлоза	Нанофибриллярная целлюлоза	Бактериальная целлюлоза
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Способ обработки	Механический	Механический, химический	Механическая обработка (механический сдвиг)	Предварительная обработка, обработка кислотой для выделения микрофибрилл	Предварительная обработка, механическая обработка (механический сдвиг)	Биосинтез
Описание (форма материала)	Порошок без запаха	Мелкодисперсный порошок без запаха	Гель или взвесь	Гели или пленки		Пленки

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
Структура целлюлозы	–	Кристаллическая	Содержит как кристаллические, так и некристаллические (аморфные) области	Кристаллическая	Содержит как кристаллические, так и некристаллические (аморфные) области	Индивидуальная, схожа с природной целлюлозой
Степень полимеризации	1000 и больше	не более 400	–	около 100		1500–5000
Размер частиц	не менее 5 мкм	не менее 5 мкм, не более 400 мкм	В среднем менее 100 мкм в длину; около 1 мкм в ширину	диаметр 2–20 (10–50 по некоторым данным) нм, длина 100–500 нм, возможно до 1 мкм	ширина 1–100 нм; длина до нескольких мкм	15–20 нм в диаметре (макрофибриллы – 50–100 нм), длина до нескольких мкм

Заключение

В настоящее время наблюдается растущий интерес, который проявляется к способам получения, характеристикам и возможностям применения ПЦМ, что подтверждается большим количеством научных работ в этой области. В данный момент назрела необходимость четкой классификации получаемых порошковых материалов в зависимости от способа их получения и свойств.

В последнее десятилетие возрастает количество работ в этой области, что связано с определением возможности для получения наноразмерной целлюлозы. Перспективы изучения порошковых целлюлозных материалов связаны с возможностью их применения во многих областях жизнедеятельности человека.

Список литературы

1. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. СПб., 2014. Ч. 1. 53 с.
2. Иоелович М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. 2016. Т. 58. №6. С. 604–624. DOI: 10.7868/S2308112016060109.
3. Ioelovich M. Cellulose Nanostructured Natural Polymer. Saarbrücken: LAP, 2014. 100 p.
4. Ioelovich M. Nanocellulose – Fabrication, Structure, Properties and Application in the Health Care and Cure // Fabrication and Self-Assembly of Nano-Biomaterials: Applications of Nano-Biomaterials. Elsevier, 2016. Pp. 243–288. DOI: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00009-X.
5. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П., Попов А.А. Способы модификации целлюлозы при разработке полимерных композиционных материалов (обзор) // Химическая физика. 2020. Т. 39. №1. С. 66–74. DOI: 10.31857/S0207401X20010021.
6. Microcrystalline Cellulose (MCC) Market by Source Type and Application: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast 2018 – 2025. Allied Market Research. Portland, October 2018. 212 p.
7. Cellulose Powder Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2018 – 2025. Researchstore.biz. US, July 2018. 99 p.
8. Miller J. Nanocellulose: Producers, Products and Applications – A Guide for End Users // TAPPI. 2017. P. 170.
9. Miller J. Nanocellulose Challenges and Opportunities: End User Perspectives // TAPPI. 2018. P. 75.
10. Сунайт В.Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы: дисс. ... канд. техн. наук. СПб., 2019. 134 с.
11. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline cellulose // Industr. Eng. Chem. 1962. Vol. 54. Pp. 20–29. DOI: 10.1021/ie50633a003.
12. Battista O.A. Colloidal macromolecular phenomena // Amer. Scientists. 1965. Vol. 53. Pp. 151–173. DOI: 10.1002/polc.5070090109.
13. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцева Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 33–42.
14. Просвириков Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш., Просвирикова Т.Д. Способы получения и области применения порошковой целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. С. 109–112.
15. Мелех Н.В., Алешина Л.А. Структура порошковой целлюлозы II // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 191–192.

16. Azubuike C.P., Okhamafe A.O. Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs // *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. 2012. Vol. 1. 9. DOI: 10.1186/2251-7715-1-9.
17. Fechner Petra M., Wartewig S., Fütting M., Heilmann A., Reinhard H.H., Kleinebudde N. Properties of Microcrystalline Cellulose and Powder Cellulose After extrusion/Spheronization as Studied by Fourier Transform Raman Spectroscopy and Environmental Scanning Electron Microscopy // *AAPS Pharm. Sci.* 2003. Vol. 5. E31. DOI: 10.1208/ps050431.
18. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 33–41. DOI: 10.14258/jcrpm.1303033.
19. Кочева Л.С., Карманов А.П. Целлюлоза и лигнин в медицине // *Физикохимия растительных полимеров: материалы V международной конференции*, 8-11 июля 2013 г. Архангельск, 2013. С. 113–116.
20. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Микрокристаллическая целлюлоза. Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. для вузов. СПб., 1999. С. 578–579.
21. Adel A.M., El-Gendy A.A., Diab M.A., Abou-Zeid R.E., El-Zawawy W.K., Dufresne A. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 93. Pp. 161–174.
22. Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // *Лесной вестник*. 2019. Т. 23. №5. С. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125.
23. Ranby B.G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. Vol. 11. Pp. 158–164. DOI: 10.1039/df9511100158.
24. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*. 2006. Vol. 13. Pp. 171–180. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
25. Bhat A.H., Dasan Y.K., Khan I., Soleimani H., Usmani A. Application of nanocrystalline cellulose: Processing and biomedical applications // *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. 2017. Pp. 215–240. DOI: 10.1016/B978-0-08-100957-4.00009-7.
26. Lin N., Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect // *Eur. Polym. J.* 2014. Vol. 59. Pp. 302–325. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
27. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 94(1). Pp. 154–169. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.033.
28. Abraham E., Deepa B., Pothan L., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 86(4). Pp. 1468–1475. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.034.
29. Neto W.P.F., Silvério H.A., Dantas N.O., Pasquini D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—Soy hulls // *Ind. Crops. Prod.* 2013. Vol. 42. Pp. 480–488.
30. Grossman R.F., Nwabunma D., Dufresne A., Thomas S., Pothan L.A. Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013. Vol. 8.
31. Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial // *Mater. Today*. 2013. Vol. 16. Pp. 220–227. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
32. Dufresne A. Nanocellulose: potential reinforcement in composites // *Nat. Polym.* 2012. Vol. 2. Pp. 1–32.
33. Commission Regulation (EU) No 231/2012 of 9 March 2012 laying down specifications for food additives listed in Annexes II and III to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council, 2012, 275 p.
34. Battista O.A. Hydrolysis and crystallization of cellulose // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1950. Vol. 42. Pp. 502–507. DOI: 10.1021/ie50483a029.
35. Мартакова Ю.В. Гидрогели на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2017. 154 с.
36. Global Cellulose Powder Market 2020 by Manufacturers, Type and Application, Forecast to 2025, report, 2020. 156 p.
37. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Погодина Т.Е. Свойства целлюлозы с деструктурированной формой волокон (порошкообразной целлюлозы) // *Химия древесины*. 1983. №6. С. 78–82.
38. Акбарова С.Р., Балтаева М.М., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Исследование возможности получения наноразмерных частиц микрокристаллической целлюлозы с гелеобразующими свойствами // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы II Всероссийской конференции*. Барнаул, 2005. Т. 1. С. 19–21.
39. Minelli M., Baschetti M.G., Doghieri F., Ankerfors M., Lindström T., Siró I., Plackett D. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films // *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 358. Pp. 67–75. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.04.030.
40. Siro I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials // *Rev. Cell.* 2010. Vol. 17. Pp. 459–494.
41. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials // *Rev. Carbohydr. Polym.* 2012. Vol. 90. Pp. 735–764. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
42. Chang C.W., Wang M.J. Preparation of microfibrillated cellulose composites for sustained release of H₂O₂ or O₂ for biomedical applications // *ACS Sustainable Chem.* 2013. Vol. 1. Pp. 1129–1134. DOI: 10.1021/sc400054v.
43. Brodin F.W., Gregersen Ø.W., Syverud K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material – a review // *Nord. Pulp. Paper Res. J.* 2014. Vol. 29. Pp. 156–166.

44. Петров В.А., Аверьянова Н.В., Гибадуллин М.Р., Хамматов И.А., Каметова К.Р., Добрынин А.Б. Получение микрофибриллярной целлюлозы из различного сырья методом высокоинтенсивной механической обработки // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №14. С. 83–85.
45. Chinga-Carrasco G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. Vol. 6. Pp. 417–428. DOI: 10.1186/1556-276X-6-417.
46. Turbak A. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential // *J. Appl. Polym. Symp.* 1983. Vol. 37. Pp. 815–827.
47. Patent 4374702A (US). Microfibrillated cellulose / A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg. – 08.06.2001.
48. Patent 4378381A (US). Suspensions containing microfibrillated cellulose / A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg. – 29.03.1983.
49. Herrick F.W. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility // *Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium.* 1983. Vol. 37. Pp. 797–813.
50. Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykanen A., Ahola S., Osterberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P.T., Ikkala O., Lindstrom T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels // *Biomacromolecules.* 2007. Vol. 6. Pp. 1934–1941. DOI: 10.1021/bm061215p.
51. Malainine M.E., Mahrouz M., Dufresne A. Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell // *Compos. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. Pp. 1520–1526. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.01.003.
52. Goussé C., Chanzy H., Cerrada L., Fleury E. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties // *Polymer.* 2005. Vol. 45. Pp. 1569–1575. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.12.028.
53. Официальный сайт FiberLean Technologies [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fiberlean.com>.
54. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chemical Society Reviews.* 2011. Vol. 40. Pp. 3941–3994. DOI: 10.1039/c0cs00108b.
55. Espinosa S.C., Kuhnt 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.
56. Revol J.F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension // *International Journal of Biological Macromolecules.* 1992. Vol. 14. N3. Pp. 170–172. DOI: 10.1016/s0141-8130(05)80008-x.
57. Tiffany A. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications // *Current Opinion in Biotechnology.* 2016. Vol. 39. Pp. 76–88. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
58. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials // *Angewandte Chemi International Edition.* 2011. Vol. 50. Pp. 5438–5466. DOI: 10.1002/anie.201001273.
59. Abdul Khalil H.P.S., Davoudpour Y., Nazrul Islam Md., Asniza M., Sudesh K., Dungani R., Jawaid M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review // *Carbohydrate Polymers.* 2014. Vol. 99. Pp. 649–665. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
60. Гладышева Е.К. Исследование физико-химических свойств бактериальной целлюлозы, продуцируемой культурой *Medusomyces Gisevii* // *Фундаментальные исследования.* 2015. №5–1. С. 53–57.
61. Болотова К.С., Чухин Д.Г., Майер Л.В., Гурьянова А.А. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы // *Лесной журнал.* 2016. №6. С. 153–165.
62. Громовых Т.И., Садыкова В.С., Луценко С.В., Дмитренко А.С., Фельдман Н.Б., Данильчук Т.Н., Каширин В.В. Бактериальная целлюлоза, синтезируемая *Gluconacetobacter hansenii*, для использования в медицине // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2017. Т. 53. №1. С. 69–75. DOI: 10.7868/S0555109917010093.
63. Nogi M., Iwamoto S., Nakagaito A.N., Yano H. Optically Transparent Nanofiber Paper // *Advanced Materials.* 2009. Vol. 21. Pp. 1595–1598. DOI: 10.1002/adma.200803174.
64. Хайруллин А.Р., Темникова Н.Е., Паутов В.Д. Влияние воды на релаксационные характеристики первичного гидроксила в целлюлозе *Glucoacetobacter xylinus* (часть 2) // *Вестник Казанского технологического университета.* 2013. Т. 16. №2. С. 89–91.
65. Hoenich N.A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future // *BioResources.* 2006. Vol. 1. Pp. 270–280. DOI: 10.15376/BIORES.1.2.270-280.
66. Голубев Д.С., Гисматулина Ю.А., Гладышева Е.К., Ситникова А.Е., Шавыркина Н.А., Будаева В.В. Степень полимеризации целлюлозы различного происхождения // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием.* Барнаул, 2020. С. 306–308.
67. Прошина О.П., Олиференко Г.Л., Евдокимов Ю.М., Иванкин А.Н. Наноцеллюлоза и получение бумаги на ее основе // *Тез. докл. Междунар. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе».* М.: МГУЛ, 2011. С. 24–28.
68. Кузнецова Т.Г., Селиванова Е.Б., Богданова А.В., Иванкин А.Н. Наноидентификация нанообъектов в составе сырья и продуктов пищевого назначения // *Экологические системы и приборы.* 2012. №2. С. 18–22.
69. Siqueira G., Bras J., Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications // *Polymers.* 2010. Vol. 2. Pp. 728–765. DOI: 10.3390/polym2040728.

70. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., Dufresne A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites // *Ind. Crops Prod.* 2010. Vol. 32. Pp. 627–633. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.07.018.
71. Wei H., Rodriguez K., Renneckar S., Vikesland P.J. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites // *Environ. Sci. Nano.* 2014. Vol. 1. Pp. 302–316. DOI: 10.1039/c4en00059e.
72. Jorfi M., Foster E.J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132. Pp. 1–19. DOI: 10.1002/app.41719.
73. Lin N., Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect // *Eur. Polym. J.* 2014. Vol. 59. Pp. 302–325. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
74. Robles E., Urruzola I., Labidi J., Serrano L. Surface-modified nanocellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites // *Ind. Crops Prod.* 2015. Vol. 71. Pp. 44–53. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.03.075.
75. Hayase G., Kanamori K., Hasegawa G., Maeno A., Kaji H., Nakanishi K. A superamphiphobic macroporous silicone monolith with marshmallow-like flexibility // *Angew. Chem.* 2013. Vol. 52. Pp. 10788–10791. DOI: 10.1002/anie.201304169.
76. Liu K., Tian Y., Jiang L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: design, fabrication, and application // *Prog. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. Pp. 503–564. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.11.001.
77. Si Y., Guo Z. Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. Pp. 5922–5946. DOI: 10.1039/C4NR07554D.
78. Grinshpan D.D., Gonchar A.N., Savitskaya T.A., Tsygankova N.G., Makarevich S.E. Rheological properties of cellulose-chitosan-phosphoric acid systems in different phase states // *Polymer Science A.* 2014. Vol. 56. Pp. 137–145. DOI: 10.1134/S0965545X14020059.
79. Гриншпан Д.Д., Разумеев К.Э., Белоглазов А.П., Кудрявцева Т.Н. Производство текстильных изделий с использованием самозатухающих целлюлозно-хитозановых волокон // *Текстильная и легкая промышленность (швейная промышленность)*. 2016. №1–2. С. 14–16.
80. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. *Наноматериалы*. М., 2008. 365 с.
81. Обливин А.Н., Лопатников М.В., Брынцев В.А., Голубев И.Г., Коровин В.В., Погиба С.П., Уголев Б.Н., Евдокимов Ю.М., Азаров В.В., Кононов Г.Н., Иванкин А.Н., Быков В.В., Голубев М.И., Харченко В.Н., Полуэктов Н.П., Царьгородцев Ю.П., Усатов И.И. *Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе*. М., 2011. 220 с.
82. Nekliudov A.D., Ivankin A.N. Biochemical processing of fats and oils into new lipid products with improved biological and physico-chemical properties // *Applied Biochemistry and Microbiology.* 2002. Vol. 38. Pp. 469–481.
83. Официальный сайт Nippon Paper Group [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nipponpapergroup.com/english/>.

Поступила в редакцию 3 февраля 2021 г.

После переработки 8 февраля 2021 г.

Принята к публикации 15 февраля 2021 г.

Для цитирования: Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 31–45. DOI: 10.14258/jcrpm.2021049186.

*Toptunov E.A., Sevastyanova Yu.V.** POWDERED CELLULOSIC MATERIALS: OVERVIEW, CLASSIFICATION, CHARACTERISTICS AND FIELDS OF APPLICATION

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: y-sevastyanova@yandex.ru

Recently, due to the growing interest in powdered cellulosic materials, a large number of studies have been carried out on various methods of their preparation. The main interest is associated with new opportunities for research on nanocellulose. However, for a complete understanding, it is necessary to have information about all powdered cellulosic materials and the peculiarities of their preparation.

This paper provides an overview of powdered cellulosic materials, presents their characteristics, and describes the properties of the materials. It is shown that the morphology of its fiber, as well as the ratio of crystalline and amorphous regions of cellulose, has a significant effect on the properties of the material. Peculiarities of obtaining powdered cellulose materials are discussed, depending on the required properties, and existing research in the field of mechanical, chemical and enzymatic processing of cellulose is presented. The main areas of application of various powdered cellulose materials are described, as well as the current situation on the market, examples of both domestic and foreign manufacturers are given. The information on powdered cellulose materials is generalized, their classification is given, which is consistent with the modern concepts described in the scientific works of researchers from all over the world.

Keywords: powdered cellulose materials, nanocellulose, microcrystalline cellulose, microfibrillar cellulose, hydrolysis, degree of polymerization.

References

1. Terent'yeva E.P., Udovenko N.K., Pavlova Ye.A. *Khimiya drevesiny, tsellyulozy i sinteticheskikh polimerov: uchebnoye posobiye*. [Chemistry of wood, cellulose and synthetic polymers: a tutorial]. St.-Petersburg, 2014, vol. 1, 53 p. (in Russ.).
2. Ioyelovich M.Ya. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 2016, vol. 58, no. 6, pp. 604–624. DOI: 10.7868/S2308112016060109. (in Russ.).
3. Ioelovich M. *Cellulose Nanostructured Natural Polymer*, Saarbrücken: LAP, 2014, 100 p.
4. Ioelovich M. *Fabrication and Self-Assembly of Nano-Biomaterials: Applications of Nano-Biomaterials*, Elsevier, 2016, pp. 243–288. DOI: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00009-X.
5. Anpilova A.YU., Mastalygina Ye.Ye., Khrameyeva N.P., Popov A.A. *Khimicheskaya fizika*, 2020, vol. 39, no. 1, pp. 66–74. DOI: 10.31857/S0207401X20010021. (in Russ.).
6. *Microcrystalline Cellulose (MCC) Market by Source Type and Application: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast 2018 – 2025. Allied Market Research*. Portland, October 2018. 212 p.
7. *Cellulose Powder Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2018 – 2025. Researchstore.biz*. US, July 2018. 99 p.
8. Miller J. *TAPPI*, 2017, p. 170.
9. Miller J. *TAPPI*, 2018, p. 75.
10. Sunayt V.N. *Polucheniye poroshkovoy tsellyulozy iz drevesnoy massy: diss. ... kand. tekhn. nauk*. [Obtaining powdered cellulose from wood pulp: diss. ... Cand. tech. sciences]. St.-Petersburg, 2019, 134 p. (in Russ.).
11. Battista O.A., Smith P.A. *Industr. Eng. Chem.*, 1962, vol. 54, pp. 20–29. DOI: 10.1021/ie50633a003.
12. Battista O.A. *Amer. Scientists*, 1965, vol. 53, pp. 151–173. DOI: 10.1002/polc.5070090109.
13. Shcherbakova T.P., Kotelnikova N.Ye., Bykhovtseva Yu.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 3, pp. 33–42. (in Russ.).
14. Prosvirnikov D.B., Akhmetshin I.R., Gaynullina D.Sh., Prosvirnikova T.D. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2014, vol. 17, pp. 109–112. (in Russ.).
15. Melekh N.V., Aleshina L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 3, pp. 191–192. (in Russ.).
16. Azubuike C.P., Okhamafe A.O. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2012, vol. 1, 9. DOI: 10.1186/2251-7715-1-9.
17. Fechner Petra M., Wartewig S., Fütting M., Heilmann A., Reinhard H.H., Kleinebudde N. *AAPS Pharm. Sci.*, 2003, vol. 5, E31. DOI: 10.1208/ps050431.
18. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir Ye.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 33–41. DOI: 10.14258/jcprm.1303033. (in Russ.).
19. Kocheva L.S., Karmanov A.P. *Fizikokhimiya rastitel'nykh polimerov: materialy V mezhdunarodnoy konferentsii, 8-11 iyulya 2013 g.* [Physicochemistry of plant polymers: materials of the V international conference, July 8-11, 2013]. Arkhangel'sk, 2013, pp. 113–116. (in Russ.).
20. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Mikrokristallicheskaya tsellyuloza. Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov: ucheb. dlya vuzov*. [Microcrystalline cellulose. Chemistry of wood and synthetic polymers: textbook. for universities]. St.-Petersburg, 1999, pp. 578–579. (in Russ.).
21. Adel A.M., El-Gendy A.A., Diab M.A., Abou-Zeid R.E., El-Zawawy W.K., Dufresne A. *Industrial Crops and Products*, 2016, vol. 93, pp. 161–174.
22. Zarubina A.N., Ivankin A.N., Kuleznev A.S., Kochetkov V.A. *Lesnoy vestnik*, 2019, vol. 23, no. 5, pp. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125. (in Russ.).

* Corresponding author.

23. Ranby B.G. *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, vol. 11, pp. 158–164. DOI: 10.1039/df9511100158.
24. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. *Cellulose*, 2006, vol. 13, pp. 171–180. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
25. Bhat A.H., Dasan Y.K., Khan I., Soleimani H., Usmani A. *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, 2017, pp. 215–240. DOI: 10.1016/B978-0-08-100957-4.00009-7.
26. Lin N., Dufresne A. *Eur. Polym. J.*, 2014, vol. 59, pp. 302–325. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
27. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 94(1), pp. 154–169. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.033.
28. Abraham E., Deepa B., Pothan L., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U. et al. *Carbohydr. Polym.*, 2011, vol. 86(4), pp. 1468–1475. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.034.
29. Neto W.P.F., Silvério H.A., Dantas N.O., Pasquini D. *Ind. Crops. Prod.*, 2013, vol. 42, pp. 480–488.
30. Grossman R.F., Nwabunma D., Dufresne A., Thomas S., Pothan L.A. *Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013, vol. 8.
31. Dufresne A. *Mater. Today*, 2013, vol. 16, pp. 220–227. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
32. Dufresne A. *Nat. Polym.*, 2012, vol. 2, pp. 1–32.
33. *Commission Regulation (EU) No 231/2012 of 9 March 2012 laying down specifications for food additives listed in Annexes II and III to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council*, 2012, 275 p.
34. Battista O.A. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1950, vol. 42, pp. 502–507. DOI: 10.1021/ie50483a029.
35. Martakova Yu.V. *Gidrogeli na osnove rastitel'nykh tsellyuloz i ikh kompozity s nanochastitsami serebra: dis. ... kand. khim. nauk.* [Hydrogels based on plant celluloses and their composites with silver nanoparticles: dis. ... Cand. chem. sciences]. Syktyvkar, 2017, 154 p. (in Russ.).
36. *Global Cellulose Powder Market 2020 by Manufacturers, Type and Application, Forecast to 2025, report*, 2020, 156 p.
37. Petropavlovskiy G.A., Kotelnikova N.Ye., Pogodina T.Ye. *Khimiya drevesiny*, 1983, no. 6, pp. 78–82. (in Russ.).
38. Akbarova S.R., Baltayeva M.M., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy II Vserossiyskoy konferentsii*. [New achievements in the chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the II All-Russian conference]. Barnaul, 2005, vol. 1, pp. 19–21. (in Russ.).
39. Minelli M., Baschetti M.G., Doghieri F., Ankerfors M., Lindström T., Siró I., Plackett D. *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 358, pp. 67–75. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.04.030.
40. Siro I., Plackett D. *Rev. Cell.*, 2010, vol. 17, pp. 459–494.
41. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. *Rev. Carbohydr. Polym.*, 2012, vol. 90, pp. 735–764. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
42. Chang C.W., Wang M.J. *ACS Sustainable Chem.*, 2013, vol. 1, pp. 1129–1134. DOI: 10.1021/sc400054v.
43. Brodin F.W., Gregersen Ø.W., Syverud K. *Nord. Pulp. Paper Res. J.*, 2014, vol. 29, pp. 156–166.
44. Petrov V.A., Aver'yanova N.V., Gibadullin M.R., Khammatov I.A., Kametova K.R., Dobrynin A.B. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 14, pp. 83–85. (in Russ.).
45. Chinga-Carrasco G. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, vol. 6, pp. 417–428. DOI: 10.1186/1556-276X-6-417.
46. Turbak A. *J. Appl. Polym. Symp.*, 1983, vol. 37, pp. 815–827.
47. Patent 4374702A (US). 08.06.2001.
48. Patent 4378381A (US). 29.03.1983.
49. Herrick F.W. *Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium*, 1983, vol. 37, pp. 797–813.
50. Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykanen A., Ahola S., Osterberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P.T., Ikkala O., Lindstrom T. *Biomacromolecules*, 2007, vol. 6, pp. 1934–1941. DOI: 10.1021/bm061215p.
51. Malainine M.E., Mahrouz M., Dufresne A. *Compos. Sci. Technol.*, 2005, vol. 65, pp. 1520–1526. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.01.003.
52. Goussé C., Chanzy H., Cerrada L., Fleury E. *Polymer.*, 2005, vol. 45, pp. 1569–1575. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.12.028.
53. *FiberLean Technologies*. URL: <https://www.fiberlean.com>.
54. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, pp. 3941–3994. DOI: 10.1039/c0cs00108b.
55. Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. *Biomacromolecules*, 2013, vol. 14, no. 4, pp. 1223–1230. DOI: 10.1021/bm400219u.
56. Revol J.F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, vol. 14, no. 3, pp. 170–172. DOI: 10.1016/s0141-8130(05)80008-x.
57. Tiffany A. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, vol. 39, pp. 76–88. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
58. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D. et al. *Angewandte Chemi International Edition*, 2011, vol. 50, pp. 5438–5466. DOI: 10.1002/anie.201001273.
59. Abdul Khalil H.P.S., Davoudpour Y., Nazrul Islam Md., Asniza M., Sudesh K., Dungani R., Jawaid M. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 99, pp. 649–665. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
60. Gladysheva Ye.K. *Fundamental'nyye issledovaniya*, 2015, no. 5–1, pp. 53–57. (in Russ.).
61. Bolotova K.S., Chukhin D.G., Mayyer L.V., Gur'yanova A.A. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no. 6, pp. 153–165. (in Russ.).
62. Gromovykh T.I., Sadykova V.S., Lutsenko S.V., Dmitrenok A.S., Fel'dman N.B., Danil'chuk T.N., Kashirin V.V. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2017, vol. 53, no. 1, pp. 69–75. DOI: 10.7868/S0555109917010093. (in Russ.).

63. Nogi M., Iwamoto S., Nakagaito A.N., Yano H. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, pp. 1595–1598. DOI: 10.1002/adma.200803174.
64. Khayrullin A.R., Temnikova N.Ye., Pautov V.D. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 2, pp. 89–91. (in Russ.).
65. Hoenich N.A. *BioResources*, 2006, vol. 1, pp. 270–280. DOI: 10.15376/BIORES.1.2.270-280.
66. Golubev D.S., Gismatulina Yu.A., Gladysheva Ye.K., Sitnikova A.Ye., Shavyrkina N.A., Budayeva V.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy VIII Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem*. [New achievements in the chemistry and chemical technology of plant raw materials. Materials of the VIII All-Russian conference with international participation]. Barnaul, 2020, pp. 306–308. (in Russ.).
67. Proshina O.P., Oliferenko G.L., Yevdokimov Yu.M., Ivankin A.N. *Tez. dokl. Mezhdunar. konf. «Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse»*. [Tez. report Int. conf. "Nanotechnology and nanomaterials in the forestry complex"]. Moscow, 2011, pp. 24–28. (in Russ.).
68. Kuznetsova T.G., Selivanova Ye.B., Bogdanova A.V., Ivankin A.N. *Ekologicheskiye sistemy i pribory*, 2012, no. 2, pp. 18–22. (in Russ.).
69. Siqueira G., Bras J., Dufresne A. *Polymers*, 2010, vol. 2, pp. 728–765. DOI: 10.3390/polym2040728.
70. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., Dufresne A. *Ind. Crops Prod.*, 2010, vol. 32, pp. 627–633. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.07.018.
71. Wei H., Rodriguez K., Renneckar S., Vikesland P.J. *Environ. Sci. Nano*, 2014, vol. 1, pp. 302–316. DOI: 10.1039/c4en00059e.
72. Jorfi M., Foster E.J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, vol. 132, pp. 1–19. DOI: 10.1002/app.41719.
73. Lin N., Dufresne A. *Eur. Polym. J.*, 2014, vol. 59, pp. 302–325. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
74. Robles E., Uruzola I., Labidi J., Serrano L. *Ind. Crops Prod.*, 2015, vol. 71, pp. 44–53. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.03.075.
75. Hayase G., Kanamori K., Hasegawa G., Maeno A., Kaji H., Nakanishi K. *Angew. Chem.*, 2013, vol. 52, pp. 10788–10791. DOI: 10.1002/anie.201304169.
76. Liu K., Tian Y., Jiang L. *Prog. Mater. Sci.*, 2013, vol. 58, pp. 503–564. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.11.001.
77. Si Y., Guo Z. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 5922–5946. DOI: 10.1039/C4NR07554D.
78. Grinshpan D.D., Gonchar A.N., Savitskaya T.A., Tsygankova N.G., Makarevich S.E. *Polymer Science A*, 2014, vol. 56, pp. 137–145. DOI: 10.1134/S0965545X14020059.
79. Grinshpan D.D., Razumeyev K.E., Beloglazov A.P., Kudryavtseva T.N. *Tekstil'naya i legkaya promyshlennost' (shveytnaya promyshlennost')*. 2016, no. 1–2, pp. 14–16. (in Russ.).
80. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. *Nanomaterialy*. [Nanomaterials]. Moscow, 2008, 365 p. (in Russ.).
81. Oblivin A.N., Lopatnikov M.V., Bryntsev V.A., Golubev I.G., Korovin V.V., Pogiba S.P., Ugolev B.N., Yevdokimov Yu.M., Azarov V.V., Kononov G.N., Ivankin A.N., Bykov V.V., Golubev M.I., Kharchenko V.N., Poluektov N.P., Tsar'gorodtsev Yu.P., Usatov I.I. *Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse*. [Nanotechnology and nanomaterials in the forestry complex]. Moscow, 2011, 220 p. (in Russ.).
82. Nekliudov A.D., Ivankin A.N. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2002, vol. 38, pp. 469–481.
83. *Nippon Paper Group*. URL: <https://www.nipponpapergroup.com/english/>.

Received February 3, 2021

Revised February 8, 2021

Accepted February 15, 2021

For citing: Toptunov E.A., Sevastyanova Yu.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 31–45. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021049186.

