

УДК 661.728

СВОЙСТВА ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФАТНЫХ ГРУПП

© *М.И. Воронова**, *Т.Н. Лебедева*, *О.В. Суров*, *А.Г. Захаров*

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

Методами атомно-силовой микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа изучены образцы нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с различным содержанием сульфатных групп. Концентрация сульфатных групп влияет на свойства пленок, полученных испарением воды из водных дисперсий НКЦ: снижается температура и изменяется характер терморазложения; изменяется морфология поверхности и увеличивается ее шероховатость, адсорбция воды, особенно при повышенных относительных давлениях.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, гидролиз, морфология поверхности.

Введение

Целлюлоза – один из самых распространённых природных полимеров, главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Кроме растений целлюлоза может быть синтезирована некоторыми животными организмами (туниции) и бактериями (бактериальная целлюлоза).

Макромолекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев D-глюкозы, соединённых 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвлённые цепи. Целлюлоза – типичный аморфно-кристаллический полимер, в котором наряду с аморфными областями существуют упорядоченные области с трехмерным дальним порядком (кристаллиты). Доля кристаллических областей (индекс кристалличности) и размеры кристаллитов зависят от происхождения целлюлозы.

Получение нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) – это процесс выделения сформированных в процессе биосинтеза кристаллитов целлюлозы, удаление всех нецеллюлозных компонентов и аморфных областей. Существуют различные методики выделения кристаллитов целлюлозы: ферментативный [1] и кислотный гидролиз различными минеральными кислотами [2]. Однако только контролируемый гидролиз с серной кислотой [3] (вследствие этерификации гидроксильных групп целлюлозы) позволяет привить сульфатные группы, случайным образом распределённые на поверхности кристаллитов целлюлозы, и получить стабильные суспензии, главным образом, за счет электростатического отталкивания между отрицательно заряженными частицами.

Интерес к НКЦ обусловлен рядом ее интересных свойств. Вследствие формы и размеров целлюлозных нанокристаллитов суспензии НКЦ проявляют оптические характеристики нематического холестерического

жидкого кристалла [4, 5]: так называемые вискерсы представляют собой стержни длиной от 100 до 2000 нм и диаметром 10–20 нм в зависимости от исходного целлюлозного материала. Интересно, что хиральный нематический порядок может сохраняться после испарения растворителя в пленке целлюлозы [6].

Использование НКЦ в качестве наполнителя в полимерах позволяет [7, 8] придать материалам новые качества: улучшать их механические свойства,

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

Лебедева Татьяна Николаевна – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: miv@isc-ras.ru

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

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

* Автор, с которым следует вести переписку.

изменять электрические показатели, контролировать влажность, оптические свойства, сорбционные свойства, биodeградируемость. Потенциальные сферы применения НКЦ варьируются от создания новых видов коммерчески полезных материалов в медицине [9], пищевой [10], фармацевтической [11] промышленности до использования при разработке гибких оснований для органических светодиодов [12].

Влияние условий гидролиза на свойства НКЦ было изучено в ряде работ [13–17]. Показано, что увеличение времени гидролиза приводит к увеличению содержания сульфатных групп, привитых на поверхности кристаллитов целлюлозы, увеличению степени кристалличности [14], уменьшению размеров частиц НКЦ в водной суспензии [15], увеличению удельной поверхности и объема пор [16]. Важным фактором, определяющим свойства НКЦ, является заряд на поверхности частиц и электростатическое взаимодействие между ними. Поверхностные сульфатные группы повышают стабильность водных суспензий НКЦ, в то же время наличие сульфатных групп приводит к уменьшению температуры термодеструкции [17].

Цель работы – изучение влияния содержания сульфатных групп в образцах НКЦ на свойства пленок, полученных испарением воды из водной суспензии НКЦ.

Экспериментальная часть

Материалы. Для получения водных суспензий НКЦ была использована коммерческая микрокристаллическая целлюлоза (Cellulose, powder ~20 micron, Aldrich).

Получение водных дисперсий НКЦ. Водные дисперсии НКЦ были получены из микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) методом, описанным в [18]. Контролируемый гидролиз с серной кислотой проводили следующим образом: суспензию вода/МКЦ (20 мл/2 г) помещали на ледяную баню, серную кислоту добавляли по каплям при перемешивании до достижения концентрации кислоты 64%. Затем суспензию нагревали до температуры проведения гидролиза. Температуру и время гидролиза варьировали для получения НКЦ с различным содержанием сульфатных групп. Суспензию затем отмывали водой с использованием повторяющихся циклов центрифугирования (10 мин при 8000 об/мин), т.е. надосадочную жидкость отделяли от осадка и добавляли новую порцию воды. Этап центрифугирования прекращали после по крайней мере 5–6 промывок, пока промывная вода не сохраняла постоянный pH. Затем образцы обрабатывались ультразвуком (Sonorex DT100, Bandelin, Германия) в течение 15 мин. Выход полученных целлюлозных нанокристаллитов в данном процессе составляет 30–35%.

Образцы целлюлозы для проведения анализов были получены естественным испарением воды при комнатной температуре из водной суспензии с концентрацией 10 г/л.

Методы исследования. Содержание сульфатных групп в образцах оценивали элементным анализом на содержание серы на анализаторе Flash EA-1112 (Thermo Quest Italia).

Исследование рельефа поверхности НКЦ-пленок осуществлялось атомно-силовым микроскопом Solver 47 Pro с программным обеспечением (программа NOVA, фирма NT – MDT, версия 1.26), кантилевер – NSG11, резонансная частота – 150 кГц, скорость сканирования порядка 10 мкм/с, величина амплитуды колебания зонда составляла 30–50 нм.

Распределение частиц по размерам в водных суспензиях НКЦ определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора размера частиц «Zetasizer Nano ZS» (Malvern Instruments Ltd, UK), работающего в интервале 0,3 нм – 6 мкм. В исходном порошке МКЦ распределение частиц по размерам определяли с помощью оптического анализатора размеров частиц Анализетте 22 (Fritsch GmbH, Germany) 0,1–900 мкм.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре фирмы Bruker D8 Advance по схеме Брегга-Брентано с использованием Mo-K_α-излучения (λ = 0,071 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 [19], определяли как

$$IC = \frac{I_{20^\circ} - I_\alpha}{I_{20^\circ}}, \quad (1)$$

где I_{20° – интенсивность рефлекса 200, I_α – интенсивность аморфного гало (минимум между пиками 200 и 110).

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера [20]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм, β – ширина анализируемого рефлекса, рад., θ – угловое положение рефлекса, град. Для расчета использовали рефлекс при 2θ = 10,6.

Температуры и тепловые эффекты процессов термодеструкции образцов НКЦ измерялись на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 «Foenix» фирмы Netzsch, Германия. Калориметрический эксперимент проводился в атмосфере сухого аргона марки ОСЧ (содержание аргона 99,998%) при скорости пропускания $25 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ с использованием стандартных алюминиевых тиглей. Скорость нагрева составляла $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Калибровка калориметра проводилась по температурам плавления пяти эталонов (ртуть, дифенил, индий, олово, висмут). Точность взвешивания была $\pm 0.01 \text{ мг}$ (весы марки Sartorius M2P).

Термогравиметрический анализ проведен на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch (Германия) с использованием платиновых тиглей в атмосфере сухого аргона при скорости пропускания $30 \text{ мл}\cdot\text{мин}$ и скорости нагрева $10 \text{ К}\cdot\text{мин}$.

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене [21]. Сорбционные свойства полученных НКЦ-пленок характеризовали по сорбции воды из газовой фазы.

Обсуждение результатов

Условия гидролиза были выбраны согласно [18], где найдены оптимальные параметры процесса: концентрация H_2SO_4 – 63,5%, концентрация исходной МКЦ – $10 \text{ г}\cdot\text{л}$, температура гидролиза $44 \text{ }^\circ\text{C}$, время проведения гидролиза – 130 мин. Изменяя температуру и время гидролиза, мы получили четыре образца НКЦ с различным содержанием сульфатных групп. Количество серы, полученное нами, сопоставимо с данными, которые приводятся в литературе [22–24]. При изменении условий гидролиза изменяются и другие характеристики НКЦ. Их значения приведены в таблице.

Анализ данных показывает, что ужесточение условий гидролиза – увеличение времени от 20 до 120 мин и температуры от 44 до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ – закономерно приводит к разрыву полимерных цепей в аморфных областях целлюлозы, что выражается в уменьшении степени полимеризации и увеличении индекса кристалличности полученных образцов. Поперечный размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, согласно данным рентгеноструктурного анализа, увеличивается от $6,8$ до $8,2 \text{ нм}$.

Присутствие сульфатных групп оказывает сильное влияние на устойчивость образцов в процессе термодеструкции. Разложение НКЦ-пленок протекает в два этапа, хорошо различимых на кривых ДТГ (рис. 1б), в отличие от исходной МКЦ, деструкция которой протекает в узком температурном интервале $320\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ в один этап и сопровождается большей потерей массы (81%) (рис. 1а). Первый этап термодеструкции НКЦ – это, видимо, процесс разложения целлюлозы, катализируемый сульфатными группами, поэтому он протекает при температуре ниже, чем процесс разложения исходной целлюлозы. Второй этап, который имеет место при температуре более $370 \text{ }^\circ\text{C}$, – вероятно, процесс окисления и разрушения углеродного остатка. Для образца 4 с наибольшим содержанием сульфатных групп первый этап пиролиза протекает в две стадии – при температурах $178,2$ и $208,4 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует двум эндотермическим пикам на ДСК-кривых (рис. 1в, образец 4). Таким образом, присутствие сульфатных групп в целлюлозе приводит к более сложному профилю процесса термодеструкции, возможно, в связи с образованием и разложением различных промежуточных продуктов. При этом можно отметить, что несмотря на увеличение сульфатных групп (образцы 1–4), температура пиролиза первого этапа процесса увеличивается от 169 до $178 \text{ }^\circ\text{C}$. Возможно, это определяется тем, что происходит увеличение индекса кристалличности. Температура второго этапа процесса пиролиза с увеличением сульфатных групп уменьшается до $368,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из таблицы, в результате гидролиза размеры частиц в водной дисперсии НКЦ по сравнению с исходной МКЦ ($\sim 20 \text{ мкм}$) уменьшаются приблизительно на два порядка. Рисунок 2 показывает, что для всех типов НКЦ наблюдается полидисперсное распределение частиц. Можно выделить 2 группы частиц, соответствующие размерам $30\text{--}40 \text{ нм}$ и $200\text{--}400 \text{ нм}$. Ранее рядом авторов [25] было показано, что с увеличением времени гидролиза проявляется тенденция к уменьшению длины частиц при практически неизменной ширине. Полученные методом динамического рассеяния света гидродинамические радиусы наночастиц показывают, что более жесткие условия гидролиза (образец 4) приводят к увеличению среднего размера, вероятно, за счет растворения более мелких частиц первой группы.

Морфологию поверхности НКЦ-пленок, полученных естественным испарением воды при комнатной температуре из водных суспензий НКЦ, исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для сравнения исследовали поверхности НКЦ-пленок двух образцов: с малым (образец 1) и большим содержанием сульфатных групп (образец 4). При этом средние значения гидродинамических радиусов частиц в водных суспензиях, из которых получены образцы 1 и 4, имеют близкие значения – 382 и 318 нм соответственно.

Параметры гидролиза и характеристики образцов НКЦ

	Исходная МКЦ	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Параметры гидролиза*					
Температура, °С		45	45	45	60
Время гидролиза, мин		20	60	120	120
Характеристики НКЦ					
Содержание серы, %	0	0,25	0,33	0,51	0,82
гидродинамический радиус частиц в водной дисперсии, нм	20000	36	34	40	67
Степень полимеризации	210	150	102	80	78
Индекс кристалличности	79,6	85,3	85,6	87,8	92,6
Поперечный размер кристаллитов, нм	7,1	6,8	7,1	7,4	8,2
Температура разложения, °С	341	169,0	170,9	175,4	178,2
Первый процесс					208,4
Второй процесс		375,6	372,1	373,6	368,6

Примечания. * – концентрация H_2SO_4 – 64%, концентрация МКЦ – 10 г/100мл, время обработки в УЗ-ванне – 15 мин

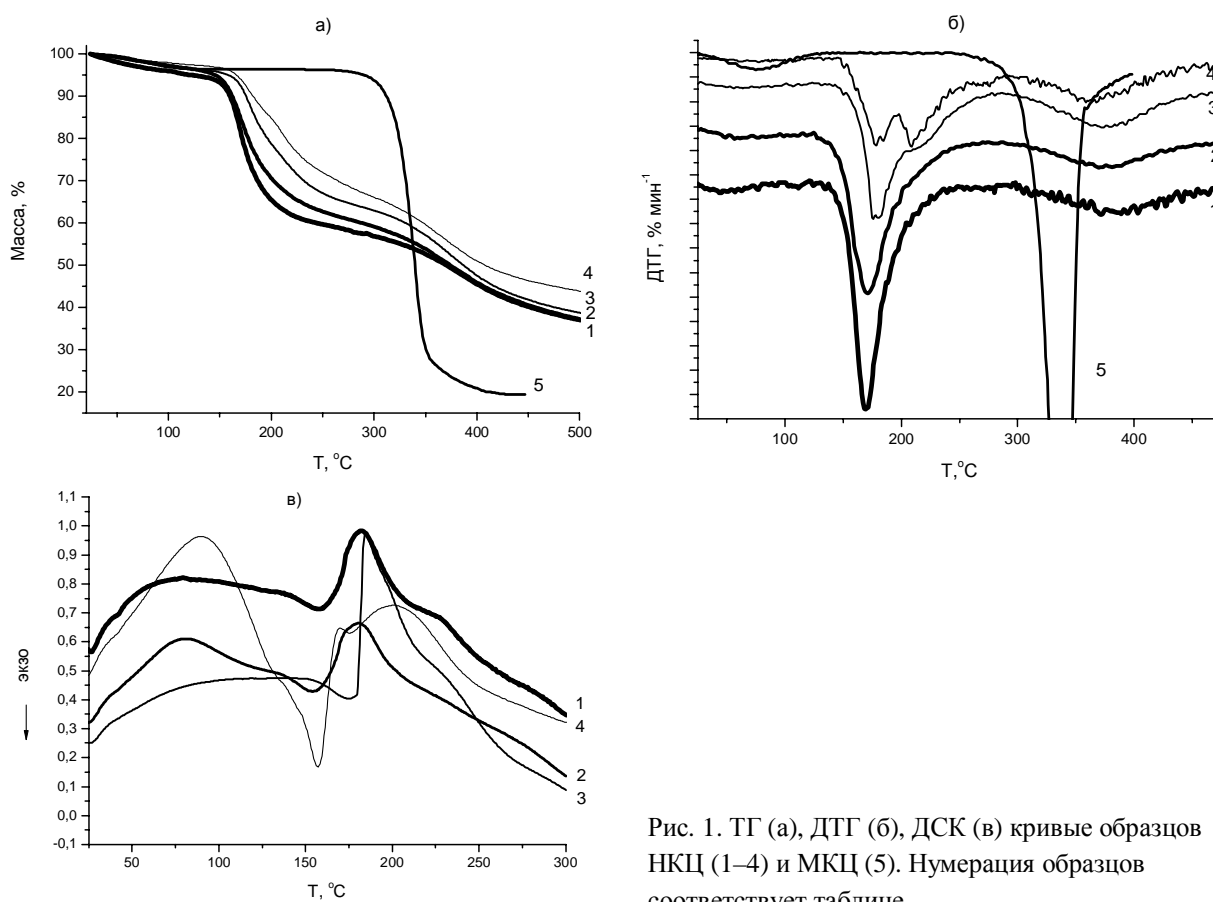


Рис. 1. ТГ (а), ДТГ (б), ДСК (в) кривые образцов НКЦ (1–4) и МКЦ (5). Нумерация образцов соответствует таблице

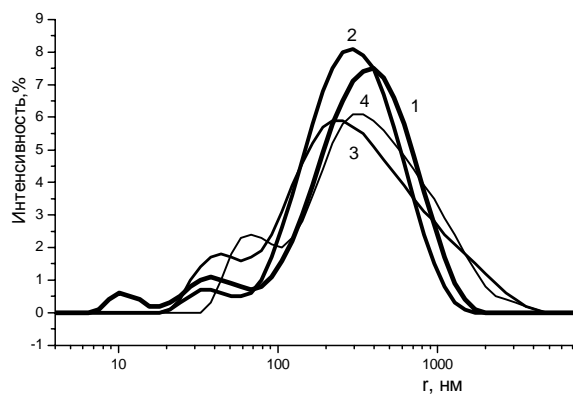


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в водных дисперсиях НКЦ образцы 1–4. Нумерация образцов соответствует таблице

Анализ АСМ-изображений, выполненных в режиме топографии и фазового контраста, показывает, что поверхность НКЦ-пленки с малым содержанием сульфатных групп имеет неровности различного масштаба (рис. 3). При площади сканирования 15×15 мкм заметны достаточно крупные фрагменты рельефа, которые соответствуют крупным агрегатам частиц. При этом изображение, выполненное в режиме фазового контраста, показывает однородную поверхность. Уменьшение площади сканирования до 3 мкм^2 позволяет различить более тонкую структуру поверхности с упорядоченным расположением частиц (рис. 3д). Расчет среднеквадратичной шероховатости по профилю (рис. 3е) дает величину 7 нм.

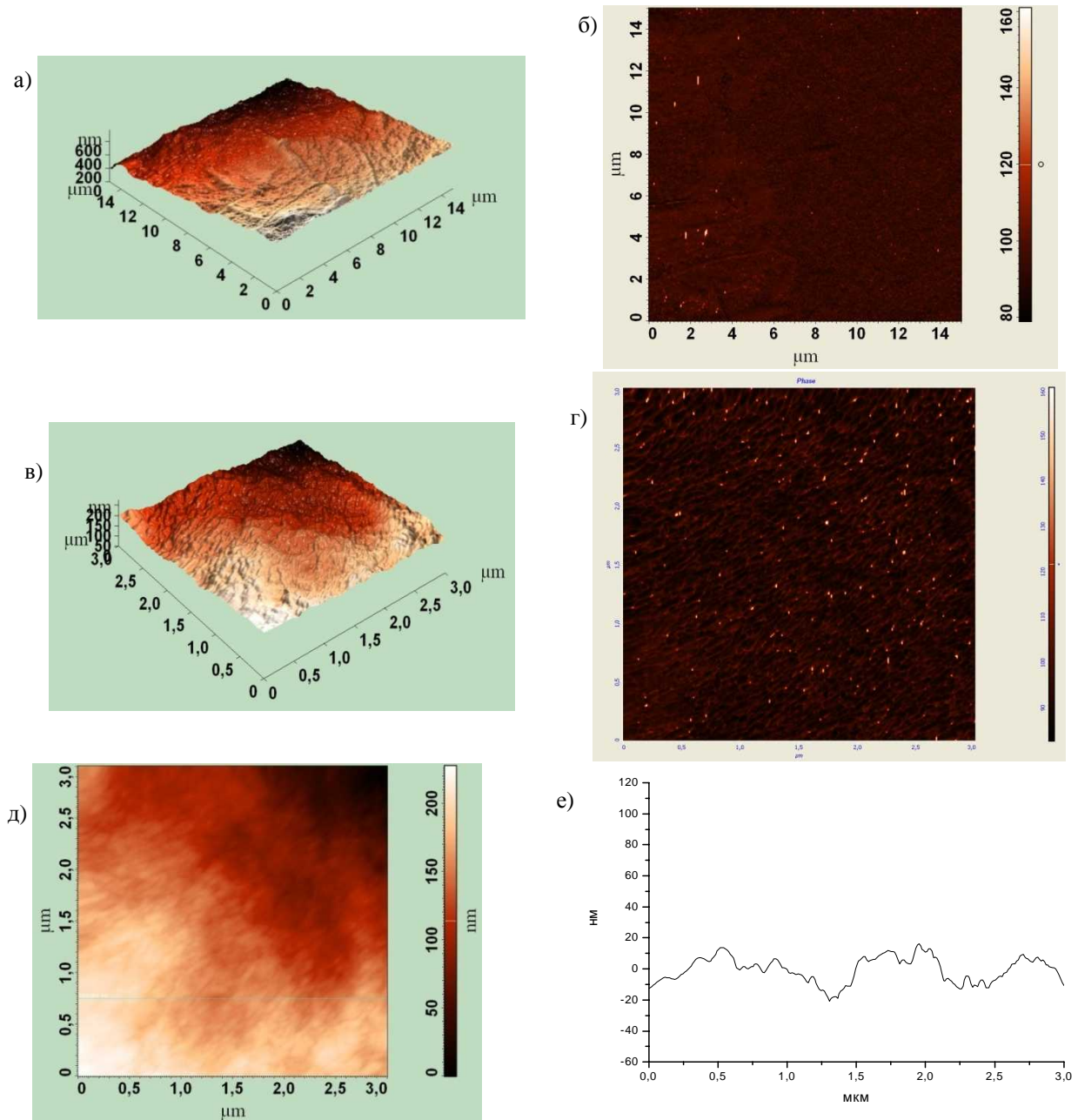


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности НКЦ-пленки (образец 1), выполненные в режиме топографии (а, в, д) и фазового контраста (б, г) при различных масштабах сканирования, (е) – профиль поперечного сечения вдоль линии на изображении (д)

Иная картина (рис. 4) наблюдается на поверхности пленки с большим содержанием сульфатных групп (образец 4). На поверхности имеется большое количество агрегатов, средние размеры которых можно оценить как 50–100 нм (высота) и 200–250 нм (ширина). При этом на фазовом АСМ-изображении наблюдаются контрастные темные и светлые области. В режиме фазового контраста происходит регистрация сдвига фазы резонансных колебаний зонда при его взаимодействии с поверхностью, что позволяет распознать области, различающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам. В данном случае пленка является однородной по химическому составу (только целлюлоза) и формирование фазового

контраста может определяться смещением фазы осцилляций зонда за счет резкого перепада высоты рельефа. Можно также предположить влияние электрических зарядов на поверхности кристаллитов на формирование фазового контраста. Среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 28 нм, что значительно выше, чем у образца 1.

Ранее было показано [25–27], что получение пленок НКЦ с гладкой поверхностью и низкой шероховатостью возможно из водных суспензий НКЦ с хорошей степенью дисперсности, отсутствием агрегатов и скоплений частиц. Это достигается за счет электростатического отталкивания между отрицательно заряженными частицами НКЦ в водных суспензиях. Однако в работе [27] пленка НКЦ формировалась на вращающейся подложке из водной дисперсии маленькой концентрации. В случае медленного испарения воды происходит увеличение концентрации НКЦ и, как следствие, агрегация частиц, которая заканчивается образованием твердой пленки. При этом ориентация частиц друг относительно друга зависит от заряда на их поверхности. Сближение частиц с одноименным зарядом приводит к усилению сил отталкивания и является причиной того, что агрегация некоторой доли частиц происходит перпендикулярно поверхности пленки (рис. 4).

Адсорбционные свойства полученных НКЦ-пленок оценивали по адсорбции воды из газовой фазы. Взаимодействие целлюлозы с водой зависит от многих факторов, прежде всего от соотношения аморфной и кристаллической фаз, от морфологии поверхности, наличия функциональных групп и т.д.

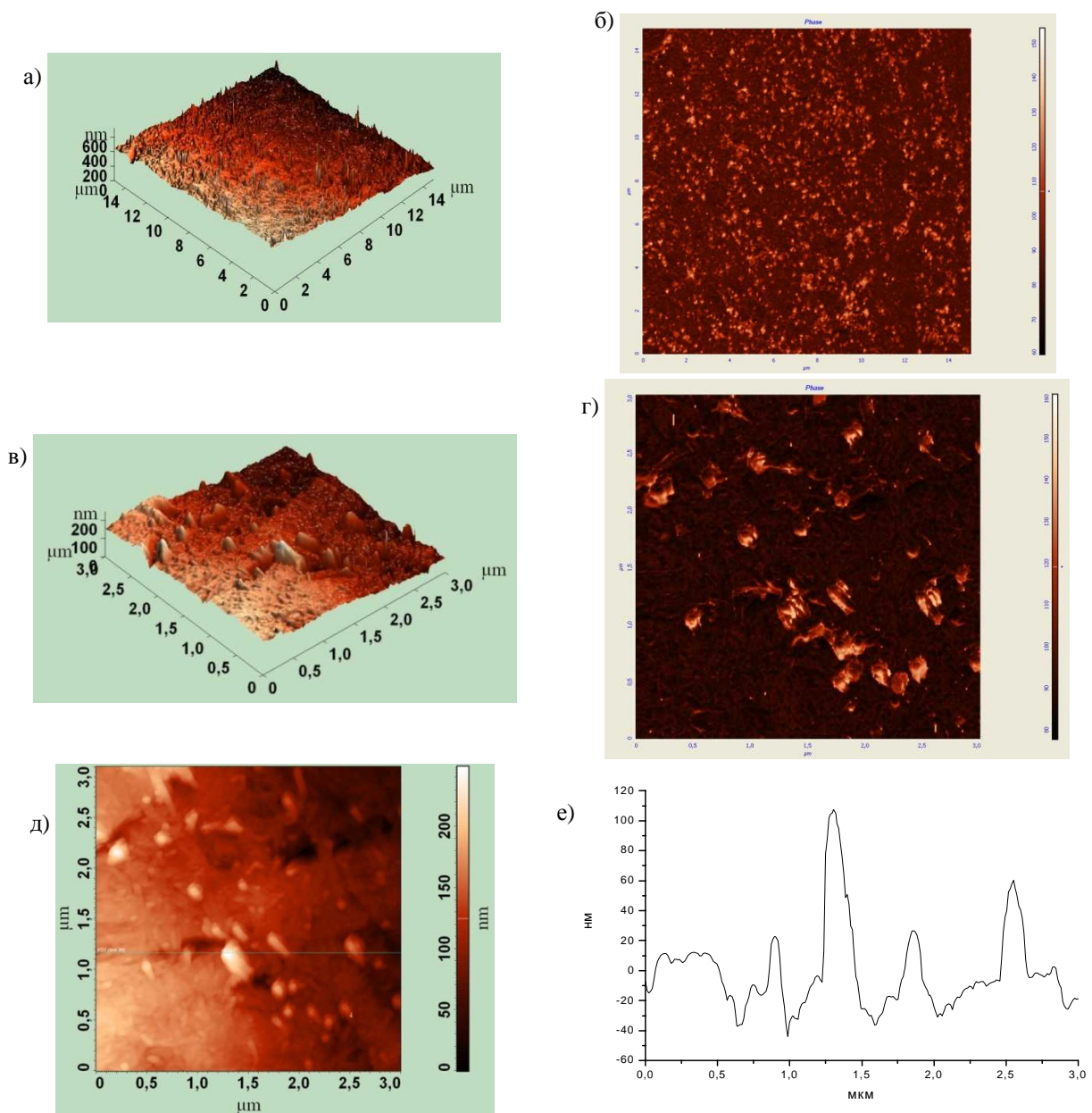


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности НКЦ-пленки (образец 4), выполненные в режиме топографии (а, в, д) и фазового контраста (б, г) при различных масштабах сканирования, (е) – профиль поперечного сечения вдоль линии на изображении (д)

Сравнение полученных изотерм (рис. 5) показывает, что сорбция воды на образцах НКЦ больше, чем на исходной МКЦ, хотя индекс кристалличности НКЦ выше. Для образцов 1–3 НКЦ различия в величинах сорбции по сравнению с МКЦ, в основном, наблюдаются в области высоких значений P/P_0 . Величина сорбции воды образцом 4 НКЦ во всем интервале относительных давлений значительно выше, чем у МКЦ. Поскольку индекс кристалличности образцов 1–4 увеличивается (соответственно доля аморфных областей уменьшается), увеличение сорбции воды определяется, по-видимому, наличием в образцах НКЦ сульфатных групп, которые могут действовать как адсорбционные центры. Кроме того, морфология поверхности образца 4 НКЦ способствует повышенной капиллярной конденсации воды при больших относительных давлениях.

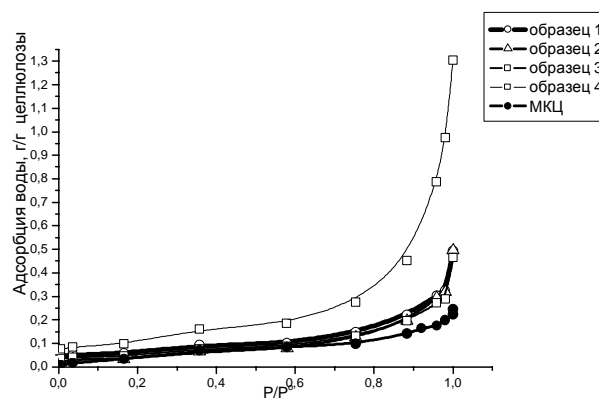


Рис. 5. Адсорбция воды на образцах НКЦ (1–4) и МКЦ (5)

Выводы

Изменением условий гидролиза серной кислотой были получены образцы НКЦ с различным содержанием сульфатных групп. При этом увеличение температуры и времени гидролиза приводит к увеличению содержания сульфатных групп, привитых на поверхности кристаллитов целлюлозы, увеличению индекса кристалличности целлюлозы, уменьшению степени полимеризации. Концентрация сульфатных групп влияет на свойства пленок, полученных испарением воды из водных дисперсий НКЦ: снижается температура и изменяется характер терморазложения; изменяется морфология поверхности и увеличивается ее шероховатость, увеличивается адсорбция воды, особенно при повышенных относительных давлениях.

Список литературы

- George J., Ramana K.V., Bawa A.S. Siddaramaiah Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011. Vol. 48, N1. Pp. 50–57
- Ioelovich M., Leykin A. Formation nano-structure of microcrystalline cellulose // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2006. Vol. 40, N5. Pp. 313–317
- Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, N6. Pp. 3479–3500
- Lima M.M., Redouane B. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and application // *Macromol. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25, N7. Pp. 771–787.
- Holt B.L., Stoyanov S.D., Pelanb E., Paunov V.N. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, N45. Pp. 10058–10070.
- Majoinen J., Kontturi E., Ikkala O., Gray D.G. SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions // *Cellulose*. 2012. Vol. 19, N5. Pp. 1599–1605.
- 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
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications // *Polymers*. 2010. N2. Pp. 728–765
- Ioelovich M., Figovsky O. Nano-cellulose as Promising Biocarrier // *Advanced Materials Research*. 2008. Vol. 47–50. Pp. 1286–1289.
- George J. Siddaramaiah High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose Nanocrystals // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 87, N3. Pp. 2031–2037.
- Denisov A.Y., Kloser E., Gray D.G., Anthony K. Mittermaier Protein alignment using cellulose nanocrystals: practical considerations and range of application // *J. Biomol. NMR*. 2010. Vol. 47, N3. Pp. 195–204
- Legnani C., Vilani C., Calil V.L., Barud H.S., Quirino W.G., Achete C.A., Ribeiro S.J.L., Cremona M. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices // *Thin Solid Film*. 2012. Vol. 517, N3. Pp. 1016–1020.
- Ioelovich M. Optimal Conditions for Isolation of Nanocrystalline Cellulose Particles // *Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. Vol. 2, N2. Pp. 9–13.
- Martínez-Sanz M., Lopez-Rubio A., Lagaron J.M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 85, N1. Pp. 228–236.

15. Rahimi M., Behrooz R. Effect of Cellulose Characteristic and Hydrolyze Conditions on Morphology and Size of Nanocrystalline Cellulose Extracted from Wheat Straw // *International Journal of Polymeric Materials*. 2011. Vol. 60. Pp. 529–541.
16. Ping Lu, You-Lo Hsieh. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 87, N1. Pp. 564–573.
17. Wang N., Ding E., Cheng R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups // *Polymer*. 2007. Vol. 48. Pp. 3486–3493.
18. 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.
19. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt 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.
20. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 8–40.
21. Аналитический контроль производства искусственных волокон : справочное пособие / под ред. А.К. Диброва, В.С. Матвеева. М., 1986. 336 с.
22. Dong X.M., Revol J.-F., Grey D.G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose // *Cellulose*. 1998. Vol. 5, N1. Pp. 19–32.
23. Lima M.M. de S., Redouane B. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and application // *Macromol. Rapid Commun*. 2004. Vol. 25, N7. Pp. 771–787.
24. Brito B.S.L., Pereira F.V., Putaux J.-L., Jean B. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers // *Cellulose*. 2012. Vol. 19, N5. Pp. 1527–1536.
25. Jiang Feng, Esker A.R., Roman M. Acid-Catalyzed and Solvolytic Desulfation of H₂SO₄-Hydrolyzed Cellulose Nanocrystals // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, N23. Pp. 17919–17925.
26. Aulin C., Ahola S., Josefsson P., Nishino T., Hirose Y., Osterberg M., Wagberg L. Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesosstructures; Their Surface Properties and Interaction with Water // *Langmuir* 2009. Vol. 25, N13. Pp. 7675–7685.
27. Winter H.T., Cerclier C., Delorme N., Bizot H., Quemener B., Cathala B. Improved Colloidal Stability of Bacterial Cellulose Nanocrystal Suspensions for the Elaboration of Spin-Coated Cellulose-Based Model Surfaces // *Biomacromolecules*. 2010. Vol. 11, N11. Pp. 3144–3151.

Поступило в редакцию 10 декабря 2012 г.

Voronova M.I.*, Lebedeva T.N., Surov O.V., Zakharov A.G. FILM PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE WITH VARIOUS CONTENTS OF SULFATE GROUPS

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

Samples of nanocrystalline cellulose (NCC) with various contents of sulfate groups are studied by means of methods of atomic force microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry. Properties of films derived by water evaporation from aqueous NCC dispersion depend on concentration of sulfate groups: the temperature and type of thermodestruction are changed versus contents of sulfate groups; the surface morphology alters and surface roughness increases; water adsorption increases particularly at high relative pressure.

Keywords: nanocrystalline cellulose; hydrolysis; surface morphology

* Corresponding author.

References

1. George J., Ramana K.V., Bawa A.S. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, vol. 48, no. 1, pp. 50–57
2. Ioelovich M., Leykin A. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2006, vol. 40, N5, pp. 313–317
3. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500
4. Lima M.M., Redouane B. *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, vol. 25, no. 7, pp. 771–787.
5. Holt B.L., Stoyanov S.D., Pelanb E., Paunov V.N. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, no. 45, pp. 10058–10070.
6. Majoinen J., Kontturi E., Ikkala O., Gray D.G. *Cellulose*, 2012, vol. 19, no. 5, pp. 1599–1605.
7. 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
8. Siqueira G., Bras J., Dufresne A. *Polymers*, 2010, no. 2, pp. 728–765
9. Ioelovich M., Figoysky O. *Advanced Materials Research*, 2008, vol. 47–50, pp. 1286–1289.
10. George J. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, no. 3, pp. 2031–2037.
11. Denisov A.Y., Kloser E., Gray D.G., Anthony K. *J. Biomol. NMR*, 2010, vol. 47, no. 3, pp. 195–204
12. Legnani C., Vilani C., Calil V.L., Barud H.S., Quirino W.G., Achete C.A., Ribeiro S.J.L., Cremona M. *Thin Solid Film*, 2012, vol. 517, no. 3, pp. 1016–1020.
13. Ioelovich M. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 2, no. 2, pp. 9–13.
14. Martınez-Sanz M., Lopez-Rubio A., Lagaron J.M. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 85, no. 1, pp. 228–236.
15. Rahimi M., Behrooz R. *International Journal of Polymeric Materials*, 2011, vol. 60. Pp. 529–541.
16. Ping Lu, You-Lo Hsieh. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, no. 1, pp. 564–573.
17. Wang N., Ding E., Cheng R. *Polymer*, 2007, vol. 48. Pp. 3486–3493.
18. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. *Cellulose*, 2006, vol. 13, no. 2, pp. 171–180.
19. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. *Cellulose*, 2005, vol. 12, no. 6, pp. 563–576.
20. Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. *Rentgenografiia polimerov*. [Radiography of the polymers]. Leningrad, 1972, pp. 8–40. (in Russ.).
21. *Analiticheskii kontrol' proizvodstva iskusstvennykh volokon: Spravochnoe posobie. Pod red. A.K. Dibrova i V.S. Matveeva*. [Analytical control of the production of artificial fibers: A Reference Guide. Ed. A.K. Dibrov and V.S. Matveev.]. Moscow, 1986, 336 p. (in Russ.).
22. Dong X.M., Revol J.-F., Grey D.G. *Cellulose*, 1998, vol. 5, no. 1, pp. 19–32.
23. Lima M.M. de S., Redouane B. *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, vol. 25, no. 7, pp. 771–787.
24. Brito B.S.L., Pereira F.V., Putaux J.-L., Jean B. *Cellulose*, 2012, vol. 19, no. 5, pp. 1527–1536.
25. Jiang Feng, Esker A.R., Roman M. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 23, pp. 17919–17925.
26. Aulin C., Ahola S., Josefsson P., Nishino T., Hirose Y., Osterberg M., Wagberg L. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 13, pp. 7675–7685.
27. Winter H.T., Cerclier C., Delorme N., Bizot H., Quemener B., Cathala B. *Biomacromolecules*, 2010, vol. 11, no. 11, pp. 3144–3151.

Received December 10, 2012

