

УДК 661.728

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© *К.С. Момзякова**, *Т.Р. Дебердеев*, *М.С. Вершинин*, *В.В. Лексин*, *А.А. Момзяков*, *Р.Я. Дебердеев*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия),
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru*

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности получения наноцеллюлозы (НЦ) путем ультразвуковой (УЗ) обработки в среде жидкого азота (ЖА) порошковой целлюлозы из льна. Для достижения поставленной цели необходимо было определить влияние времени УЗ обработки в среде ЖА на дисперсный состав, индекс кристалличности и степень полимеризации (СП) образцов целлюлозы. Исследования проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра, лазерного анализатора частиц, а также растрового и просвечивающего электронного микроскопа. СП целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене по стандартной методике. Выяснено, что криогенное измельчение образцов льняной целлюлозы не приводит к значительным изменениям его структурной модификации и степени кристалличности, что свидетельствует о высокой стойкости данного материала к подобного рода воздействиям. Кроме того, предложенный тип обработки не позволяет разрушить агломераты частиц целлюлозы и уменьшить их размер, а приводит только к незначительному снижению СП образцов при увеличении времени УЗ обработки в среде ЖА до 30 мин. Однако УЗ воздействие в среде ЖА с последующей обработкой 65% H₂SO₄ позволяет получать целлюлозные наносферы с диаметром от 48 до 437 нм и выходом до 40%.

Ключевые слова: наноцеллюлоза, порошковая целлюлоза, целлюлозные наносферы, ультразвуковое воздействие, криогенная обработка, недревесное растительное сырье.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077.

Введение

НЦ называют все типы нанометровых целлюлозных субстратов. Отличительной особенностью данного материала является наличие высокоупорядоченных, бездефектных, кристаллических областей, которые обеспечивают высокие прочностные свойства НЦ: модуль упругости – 138 ГПа, прочность на разрыв – до 9

Момзякова Ксения Сергеевна – аспирант, младший научный сотрудник, e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

Дебердеев Тимур Рустамович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов, e-mail: deberdeev@mail.ru

Вершинин Максим Сергеевич – аспирант, младший научный сотрудник, e-mail: maxim1087@mail.ru

Лексин Владимир Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов, e-mail: leksinvv@rambler.ru

Момзяков Александр Александрович – аспирант, инженер кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов, e-mail: alex-mv@yandex.ru

Дебердеев Рустам Якубович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: rudeberdeev@mail.ru

ГПа, наряду с биоразлагаемостью, биосовместимостью, псевдопластичностью и легкостью ($\rho=0.61$ г/см³) [1]. Благодаря уникальному сочетанию свойств, НЦ является перспективным материалом для оборонной, медицинской, авиационной, нефтяной и пищевой промышленности. Несмотря на многочисленные попытки получения НЦ [2–12], на сегодняшний день еще не созданы процессы, позволяющие производить наноразмерные частицы целлюлозы при высокой концентрации массы с минимальным расходом энергии. В связи с этим особый интерес представляет разработка новых энерго- и ресурсоэффективных технологий получения НЦ, позволяющих значительно сократить длительность технологического процесса и исключить использование больших объемов концентрированных и дорогостоящих реагентов.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Помимо усовершенствования технологий получения НЦ, существует также проблема расширения сырьевой базы. Известно, что основными сырьевыми источниками получения НЦ являются хлопок и древесина, однако однолетние растения (лен, конопля, люцерна, амарант) не уступают им по качеству и выходу целлюлозы. В связи с этим является целесообразным опробование новых способов получения НЦ на однолетнем растительном сырье. В данной работе в качестве источника целлюлозосодержащего материала был выбран лен как один из материалов, обладающих самым большим содержанием целлюлозы (до 70%) среди однолетних растений.

Как известно, понижение температуры способствует повышению хрупкости полимеров, что в совокупности с внешним механическим воздействием приводит к их разрушению и как следствие измельчению [13]. Кроме того, измельчение целлюлозы в среде ЖА с использованием УЗ обработки позволит исключить стадию сублимационной сушки из-за отсутствия необходимости выделять наночастицы целлюлозы из водной дисперсии. В связи с этим и ввиду отсутствия работ, посвященных изучению подобного рода воздействий на структуру целлюлозы, исследование представляет интерес.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности получения НЦ путем УЗ обработки в среде ЖА порошковой льняной целлюлозы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения НЦ была использована порошковая целлюлоза из льна, полученная по методу [14], дополнительно обработанная смесью 3% NaOH и 0.1% H₂O₂ в течение 60 мин при T=95 °C и гидромодуле 1 : 10 для удаления из целлюлозы гемицеллюлоз и других примесей, с последующим измельчением на модифицированной экструзионной установке, отмывкой до pH=7, сушкой и измельчением на роторной ножевой мельнице РМ 120 до размеров 10–80 мкм.

УЗ обработка в среде ЖА. УЗ обработку проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 1. Параметры УЗ обработки: частота 22 кГц; мощность 1 кВт. Необходимое количество порошка льняной целлюлозы помещали в металлическую ячейку 2 вместе с ЖА. По мере испарения ЖА в процессе УЗ обработки осуществляли его долив в ячейку 2. По завершении процесса обработки УЗ, полученную систему переливали на поддон и выдерживали на воздухе до полного испарения ЖА.

Кислотный гидролиз. В колбу, снабжённую магнитной мешалкой, помещали раствор H₂SO₄ концентрации 25%, 45%, 65% и порошок целлюлозы (гидромодуль 1 : 20), полученный после УЗ обработки в среде ЖА. Гидролиз проводили при температуре 45 °C, в течение часа и постоянном перемешивании.

Полученную дисперсию отмывали до pH=3.5 на центрифуге ПЭ-6910 при 4000 об/мин путем ступенчатой замены надосадочного слоя на дистиллированную воду после каждого этапа центрифугирования, затем до pH=7 с использованием концентраторов Vivaspin 6 (10кДа). Конечный продукт представлял собой полупрозрачную гелеобразную массу, которую сушили при температуре 50 °C в течение 6 ч, а затем при температуре 105 °C до постоянной массы. Полученные пленки измельчали в ступке и подвергали дальнейшим исследованиям.

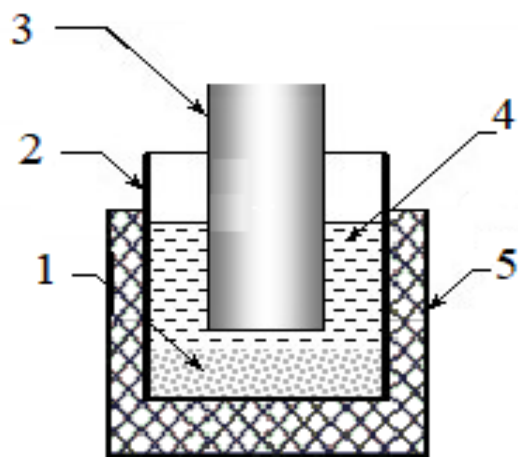


Рис. 1. Схема установки для криогенного измельчения целлюлозы:

1 – измельчаемый порошок; 2 – металлическая ячейка; 3 – излучатель; 4 – жидкий азот; 5 – пенопластовая ячейка

Степень кристалличности целлюлозных образцов определялась на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker). Съемку осуществляли по схеме «на просвет» в режиме «записи диаграммы». С целью ориентации целлюлозных волокон образцы готовились в форме таблеток путем прессования порошка целлюлозы при давлении 400 МПа. Индекс кристалличности целлюлозных образцов ($I_{кр.}$) рассчитывали по методу Сегала [15] по отношению разности интенсивности рефлекса 002 (I_{002}) и интенсивности рассеяния (I_A) при 19° (при углах дифракции 2θ) к суммарной интенсивности рефлекса 002 (I_{002}):

$$I_{кр.} = \frac{I_{002} - I_A}{I_{002}};$$

где I_{002} – интенсивность дифракции рентгеновских лучей при $2\theta=22.6^\circ$.

СП целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене по стандартной методике [16].

Дисперсный состав порошкообразной и наноцеллюлозы был исследован на лазерном анализаторе частиц HORIBA (LA950). Пробы анализировались после дополнительной подготовки, включающей в себя УЗ обработку водной дисперсии целлюлозы в течение 1 мин на УЗ установке И100-6/4 (частота 20 кГц, мощность 0.5 кВт).

Форму и размеры частиц исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JAMP-9500F (JEOL), ускоряющее напряжение – 10 кВ, а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi HT7700 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Пробы наносились на медную сетку 300 mesh, покрытую непрерывным слоем формвара, укрепленного углеродным напылением.

Результаты и их обсуждение

Из таблицы 1 следует, что степень кристалличности исходного образца (№1) и образцов подвергшихся УЗ обработки в среде ЖА (№2–3) отличаются незначительно, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры порошка целлюлозы и отсутствии его аморфизации в процессе УЗ обработки. Рентгенограммы всех образцов практически идентичны и характерны для целлюлозы I, на что указывают типичные для данной структурной модификации рефлексы при $2\theta=22.5^\circ$, $2\theta=15^\circ-16^\circ$, $2\theta=35^\circ$ и плечо при $2\theta=20.5^\circ$ (рис. 2). Таким образом, даже УЗ обработка порошка целлюлозы в ЖА в течение 30 мин не приводит к значительным изменениям его структурной модификации и степени кристалличности, что свидетельствует о высокой стойкости данного материала к подобного рода воздействиям.

Из анализа данных, приведенных в таблице, 1 следует, что с увеличением времени УЗ обработки в среде ЖА средний размер частиц практически не меняется, то же самое можно сказать и о содержании частиц во фракциях разных образцов. Кроме того, ни в одном из образцов не наблюдается присутствие частиц с нанометровыми размерами. Данный результат можно объяснить склонностью частиц целлюлозы к агрегации, за счет наличия большого числа водородных связей, а также их волокнисто-нитевидной формой, что осложняет получение реальных размеров частиц целлюлозы на лазерном анализаторе.

СП полученных образцов (№1–3) колеблется в пределах 440–450 (табл. 1), при этом увеличение времени УЗ воздействия в среде ЖА не дает значительного ее снижения, что также подтверждает отсутствие процессов измельчения.

В связи с этим было решено провести дополнительные исследования образцов с применением растровой электронной микроскопии. Исследования образцов 1–3 на РЭМ показали образование агломератов как в исходном порошке целлюлозы №1 (рис. 3), так и в образце после УЗ обработки в среде ЖА №3 (рис. 4). На фотографиях (рис. 3–4) видно, что крупные агломераты состоят из частиц, размер которых в некоторых случаях достигает около 30 нм, что открывает возможности получения НЦ с высоким выходом при условии нахождения оптимальных способов стабилизации данного материала.

Максимальный размер частиц, который удалось обнаружить в исходном порошке (№1), составляет 280 мкм, минимальный – 30 нм, в обработанном образце (№3) – 530 мкм, минимальный – 80 нм. Частицы всех образцов целлюлозы имеют неправильную вытянутую «ленточную» форму или представлены в виде крупных агломератов размером более 300 мкм.

Таблица 1. Влияние времени УЗ обработки порошка целлюлозы в среде ЖА на его дисперсный состав, индекс кристалличности и СП

№	Время УЗ воздействия в среде ЖА, мин	Содержание частиц (%) в данной фракции (d, мкм)									Средний размер, мкм	Индекс кристалличности	СП
		≤1	1–5	5–10	10–20	20–40	40–80	80–100	100–150	≥150			
1	0	0	1.25	7.74	23.57	29.26	25.50	5.41	5.01	2.26	42.06	0.75	450
2	5	0	1.26	7.84	23.49	25.50	26.76	6.37	6.00	2.79	44.92	0.77	446
3	30	0	1.14	7.10	22.48	30.47	27.61	5.29	4.27	1.66	41.20	0.74	440

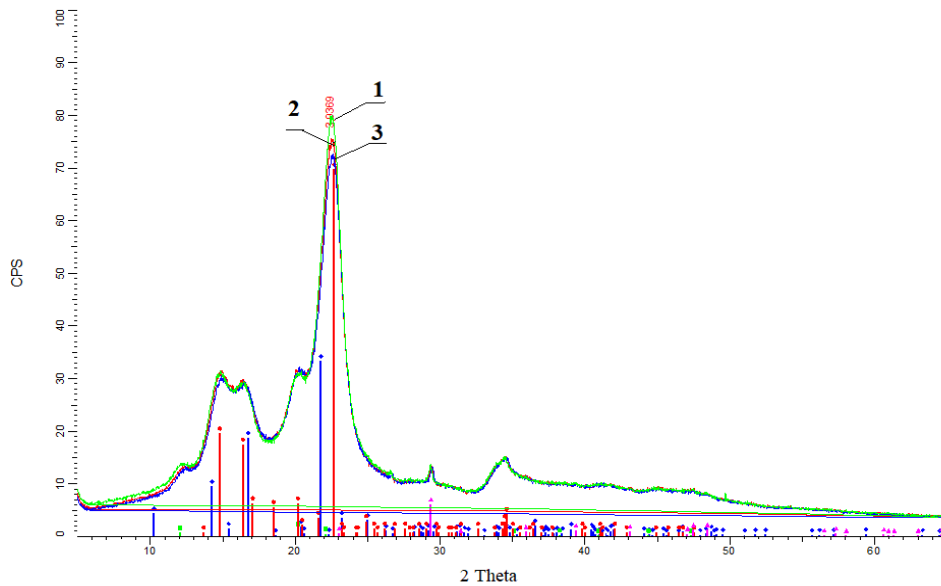


Рис 2. Рентгенограммы образцов №1–3



Рис. 3. Фотография образца №1, полученная на РЭМ

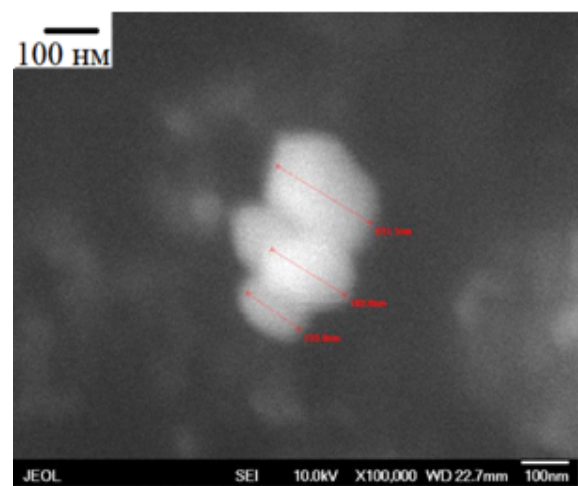


Рис. 4. Фотография образца №3, полученная на РЭМ

Зная СП образцов №1–3 (табл. 1) и длину элементарного звена макромолекулы целлюлозы (5,1 Å), можно вычислить среднюю длину всех макромолекул, которая для образца №1 составляет приблизительно 229 нм, для образца №2 – 227.5 нм, а для образца №3 – 224.4 нм. Из таблицы 1 следует, что преимущественный размер частиц порошковой целлюлозы до и после УЗ обработки в среде ЖА составляет от 10 до 80 мкм. Таким образом, по длине частицы в образцах №1–3 состоят примерно из 40–350 макромолекул целлюлозы, что также подтверждает образование агломератов из более мелких частиц.

Образование агломератов целлюлозы можно объяснить гидрофильной природой и наличием большого количества водородных связей, которые характерны для данного материала.

Известно [17], что гидролиз целлюлозы H_2SO_4 приводит к появлению на поверхности наночастиц отрицательно заряженных кислотных групп OSO_3^-/H^+ , что способствует их электростатическому отталкиванию и равномерному распределению в объеме. В связи с этим для получения наноцеллюлозы и ее стабилизации в водной среде, целлюлозный порошок, обработанный УЗ в среде ЖА, подвергали кислотному гидролизу. В качестве исходного сырья для проведения гидролиза был использован порошок целлюлозы, полученный по опыту №3 (табл. 1), как целлюлозный материал с самой низкой степенью полимеризации. Из таблицы 2 следует, что увеличение концентрации серной кислоты и времени УЗ обработки в водной среде приводит к повышению выхода наночастиц целлюлозы и уменьшению их размеров. Так, уже при обработке льняного порошка 25% H_2SO_4 наблюдается образование частиц с размерами 305–494 нм и выходом 23.61% – опыт №3-1. Однако наименьшие размеры частиц 48–83 нм удалось получить лишь после обработки порошка целлюлозы 65% H_2SO_4 – опыт № 3-9. Полученные результаты хорошо сопоставимы с литературными данными [18], согласно которым, НЦ с выходом 30–35% получали лишь после обработки микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) 64% серной кислотой в течение 2 ч при температуре 44 °С.

На фотографии (рис. 5), сделанной на ПЭМ, видно, что наночастицы, полученные по опыту 3-9, имеют в основном сферическую форму и диаметр 100–155 нм. Об образовании из целлюлозы наночастиц сферической формы уже сообщалось ранее в работах [19, 20], данный результат можно объяснить особыми условиями получения наночастиц, а именно, наличием щелочной обработки, сушки и механическим измельчением целлюлозы перед проведением кислотного гидролиза. Согласно литературным данным [20, 21], подобные условия очень часто приводят к получению наночастиц целлюлозы сферической формы.

Таблица 2. Влияние концентрации серной кислоты и времени УЗ обработки в водной среде на выход НЦ

Опыт №	H_2SO_4 , %масс.	УЗ обработка, сек	Диаметр частиц, мкм	Выход, %об
3-1	25	0	0.305–0.494	23.61
			7.8–8.8	76.39
300		0.125	0.72	
		0.234	0.2	
3-2		600	7.3–10	99.08
			0.735–1	84.24
3-3		8.3–10	15.76	
3-4	45	0	0.024–0.045	2.5
			0.167–0.490	10.37
300		2.2–4.2	87.08	
		0.1–0.2	0.83	
3-5		600	0.5–1	81.33
			7.4–1	17.84
3-6		0.21–0.41	9.54	
3-7	65	0	5.8–1	90.46
			0.25–0.44	7.88
300		3–4.8	92.1	
		0.04–0.101	9.37	
3-8		600	0.179–0.386	3.62
			2.6–5.6	87.01
3-9	600	0.048–0.083	9.94	
		0.209–0.437	29.57	
		4.7–10	60.49	

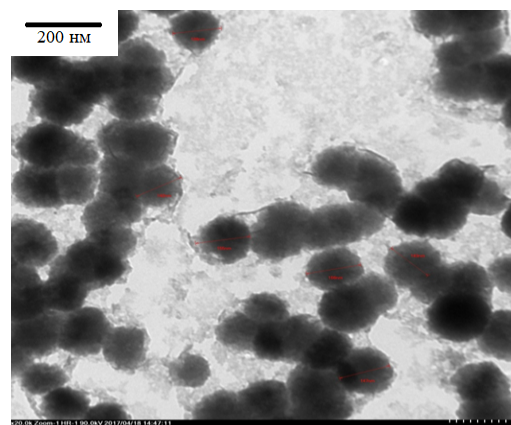


Рис. 5. Фотография целлюлозных наносфер, полученная на ПЭМ

Выводы

Впервые показана возможность получения наноцеллюлозы из травянистого сырья путем УЗ обработки в среде ЖА с последующим кислотным гидролизом серной кислотой. В рамках данного исследования выяснено, что УЗ обработка порошка льняной целлюлозы в среде ЖА не оказывает значительного влияния на структуру целлюлозы, что свидетельствует о высокой стойкости целлюлозы из льна к подобного рода воздействиям. В частности, УЗ обработка порошка целлюлозы в ЖА в течение 30 мин не приводит к значительным изменениям его структурной модификации и степени кристалличности. Кроме того, предложенный тип обработки не позволяет разрушить агрегаты частиц целлюлозы и уменьшить их размер, а приводит только к незначительному снижению СП образцов при увеличении времени УЗ обработки в среде ЖА до 30 мин. Последующий кислотный гидролиз порошка льняной целлюлозы 65% H₂SO₄ в течение 60 мин при температуре 45 °С позволяет получать целлюлозные наносферы с диаметром от 48 до 437 нм и выходом до 40%.

Список литературы

1. Dufresne A. Nanocellulose from nature to High Performance Tailored Materials. Berlin; Germany, 2012. 477 p.
2. Patent 2534338 (GB). Method of producing nanocellulose / F. Mizi / 2016.
3. Patent 4374702 (US). Microfibrillated cellulose / A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg / 1983.
4. Patent 8945346B2 (US). Method and an apparatus for producing nanocellulose / T. Bjoerqvist, H. Gustafsson, S. Gustafsson / 2015.
5. Патент №2505545 (РФ). Способ получения наноцеллюлозы / М.Н. Левин, М.И. Белозерских, А.М. Левина / 2014.
6. Патент №2530067 (РФ). Способ производства нанофибриллярных целлюлозных гелей / А.К. Патрик, Й. Шелкопф, Д. Гангенбайн / 2014.
7. Патент №2494109 (РФ). Способ получения гидрогеля нанокристаллической целлюлозы / И.В. Воскобойников, В.А. Кондрачук, С.А. Константинова, В.М. Щелоков / 2012.
8. Patent 067942 (WO). Production of cellulose nanoparticles / J. Engelhardt, B. Kosan, C. Krüger, F. Meister, J. Nachtkamp / 2008.
9. 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.
10. Patent 000392 (NO). Nanocomposites based on cellulose whiskers and cellulose plastic introduction / N. Oksman. 2008.
11. Rebouillat S., Pla F. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2013. Vol. 4. N2. Pp. 165–188. DOI: 10.4236/jbnb.2013.42022.
12. Rodriguez N., Thielemans W., Dufresne A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites // Cellulose. 2006. Vol. 13. N3. Pp. 261–270. DOI: 10.1007/s10570-005-9039-7.
13. Лотош В.Е., Лотош Л.С. Переработка отходов природопользования. Екатеринбург, 2007. 503 с.
14. Патент №2343240 (РФ). Способ получения полуцеллюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин / 2009.
15. Роговин З.А. Целлюлоза и ее производные. М., 1974. 499 с.
16. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. М., 1989. 15 с.
17. Lin N., Huang G. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: A review // Nanoscale. 2012. Vol. 4. N11. Pp. 3274–3294. DOI: 10.1039/c2nr30260h
18. Захаров А.Г., Воронова М.И., Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Трутнев Н.С. Целлюлоза, выделенная из водной дисперсии «whiskers» методом сублимационной сушки: структура и свойства // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 13–19.
19. Astruc J. Isolation of cellulose-II nanospheres from flax stems and their physical and morphological properties // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 178. Pp. 352–359. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.138.
20. Ioelovich M. Nanoparticles of Amorphous Cellulose and Their Properties // American Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. Vol. 1. N1. Pp. 41–45. DOI: 10.11648/j.nano.20130101.18.
21. Li X. A method of preparing spherical nanocrystal cellulose with mixed crystalline forms of cellulose I and II // Polym. Sci. 2001. Vol. 19. N3. Pp. 291–296.

Поступила в редакцию 20 января 2019 г.

После переработки 12 апреля 2019 г.

Принята к публикации 15 апреля 2019 г.

Для цитирования: Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Вершинин М.С., Лексин В.В., Момзяков А.А., Дебердеев Р.Я. Получение наноцеллюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 15–21. DOI: 10.14258/jcprm.2019035105.

*Momziakova K.S.**, *Deberdeev T.R.*, *Vershinin M.S.*, *Leksin V.V.*, *Momziakov A.A.*, *Deberdeev R.Y.* PREPARATION OF NANOCELLULOSE FROM NON-WOOD PLANT RAW MATERIALS

*Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia),
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru*

The purpose of this work was to study the possibility of obtaining nanocellulose (NC) by ultrasonic (US) processing in the medium of liquid nitrogen (LN) powdered cellulose. To achieve this goal, it was necessary to determine the effect of the time of ultrasonic treatment in the medium of LN on the dispersed composition, crystallinity index and degree of polymerization (DP) of cellulose samples. Studies were performed using a powder X-ray diffractometer, a laser particle analyzer, and a scanning and transmission electron microscope. DP of cellulose was determined by the viscosity of its solution in cadoxene by the standard method. It has been found that cryogenic grinding of flax cellulose samples does not lead to significant changes in its structural modification and degree of crystallinity, which indicates the high resistance of this material to such effects. However, ultrasonic exposure in the medium of LN with the subsequent treatment with 25%, 45%, 65% H₂SO₄ allows to obtain cellulose nanospheres with a diameter of 48 to 437 nm and a yield of up to 40%. Unlike other types of nanoparticles (nanofibrillary, nanocrystalline cellulose), cellulose nanospheres have a larger surface area, which opens up the possibility of their effective use for the modification of composite materials.

Keywords: nanocellulose, powdered cellulose, cellulosic nanospheres, ultrasonic treatment, cryogenic treatment, non-wood.

References

1. Dufresne A. *Nanocellulose from nature to High Performance Tailored Materials*, Berlin; Germany, 2012, 477 p.
2. Patent 2534338 (GB). 2016.
3. Patent 4374702 (US). 1983.
4. Patent 8945346B2 (US). 2015.
5. Patent 2505545 (RU). 2014. (in Russ.).
6. Patent 2530067 (RU). 2014. (in Russ.).
7. Patent 2494109 (PФ). 2012. (in Russ.).
8. Patent 067942 (WO). 2008.
9. 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.).
10. Patent 000392 (NO). 2008.
11. Rebouillat S., Pla F. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 165–188, DOI: 10.4236/jbnb.2013.42022.
12. Rodriguez N., Thielemans W., Dufresne A. *Cellulose*, 2006, vol. 13, no. 3, pp. 261–270, DOI: 10.1007/s10570-005-9039-7.
13. Lotosh V.Ye., Lotosh L.S. *Pererabotka otkhodov prirodopol'zovaniya*. [Recycling of natural resources]. Yekaterinburg, 2007, 503 p. (in Russ.).
14. Patent 2343240 (RU). 2009. (in Russ.).
15. Rogovin Z.A. *Tsellyuloza i yeyo proizvodnyye*. [Cellulose and its derivatives]. Moscow, 1974, 499 p. (in Russ.).
16. GOST 25438-82. *Tsellyuloza dlya khimicheskoy pererabotki*. [GOST 25438-82. Cellulose for chemical processing]. Moscow, 1989, 15 p. (in Russ.).
17. Lin N., Huang G. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 11, pp. 3274–3294, DOI: 10.1039/c2nr30260h.
18. Zakharov A.G., Voronova M.I., Radugin M.V., Lebedeva T.N., Trutnev N.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 1, pp. 13–19. (in Russ.).
19. Astruc J. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 178, pp. 352–359, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.138
20. Ioelovich M. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 1, no. 1, pp. 41–45, DOI: 10.11648/j.nano.20130101.18.
21. Li X. *Polym. Sci.*, 2001, vol. 19, no. 3, pp. 291–296.

Received January 20, 2019

Revised April 12, 2019

Accepted April 15, 2019

For citing: Momziakova K.S., Deberdeev T.R., Vershinin M.S., Leksin V.V., Momziakov A.A., Deberdeev R.Y. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 15–21. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.2019035105.

* Corresponding author.

