

УДК 544.77+544.25

М. И. Воронова¹, О. В. Суров¹, Н. В. Рублева¹, Н. Е. Кочкина¹, С. М. Прусова¹, Ю. А. Гисматулина², В. В. Будаева², А. Г. Захаров¹

СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, 153045 Иваново, Россия. E-mail: miv@isc-ras.ru

²Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, ул. Социалистическая, 1, 659322 Бийск, Россия

Методом сернокислотного гидролиза получена нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) из целлюлоз однолетних растений: мискантуса, льняной соломы, пеньки, топинамбура, джута и льна. Свойства суспензий и пленок НКЦ изучены с использованием различных методов: просвечивающей электронной микроскопии, оптической поляризационной микроскопии, ИК-спектроскопии, динамического рассеивания света, рентгеноструктурного анализа, элементного анализа. Наноразмерные частицы НКЦ обладают ярко выраженной анизотропной стержнеобразной формой. Высокая коллоидная устойчивость водных суспензий НКЦ определяется высоким отрицательным поверхностным зарядом частиц НКЦ. Пленки НКЦ проявляют свойства двойного лучепреломления и демонстрируют текстуры «отпечатков пальцев», характерные для хиральных нематических структур.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, хиральная нематическая структура.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.97

M. I. Voronova¹, O. V. Surov¹, N. V. Rubleva¹, N. E. Kochkina¹, S. M. Prusova¹, Yu. A. Gismatulina², V. V. Budaeva², A. G. Zakharov¹

PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE OBTAINED FROM CELLULOSES OF ANNUAL PLANTS

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

²Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the RAS, 1 Socialisticheskaya St., Biysk, 659322, Russia

Nanocrystalline cellulose (CNC) was obtained by sulfuric acid hydrolysis from celluloses of annual plants: miscanthus, flax straw, hemp, Jerusalem artichoke, jute and flax. Properties of CNC suspensions and films were studied using transmission electron microscopy, polarizing optical microscopy, IR spectroscopy, dynamic light scattering, X-ray diffraction and elemental analysis. Nanoscale CNC particles have a pronounced anisotropic rod-like shape. High colloidal stability of CNC aqueous suspensions is determined by a high negative surface charge of CNC particles. CNC films exhibit birefringence and display "fingerprints" textures, which are characteristic of chiral nematic structures.

Key words: nanocrystalline cellulose, chiral nematic structure.

Введение

Целлюлоза является наиболее распространенным природным полимером с годовым производством более 75 миллиардов тонн [1]. Как дешевый возобновляемый источник биосовместимых и биоразлагаемых натуральных материалов целлюлоза приобретает все большее значение для производства новых экологически чистых функциональных материалов. Целлюлозу в основном выделяют из растений, хотя она может быть выделена, например, из туникатов, некоторых бактерий и плесени [2]. Волокна целлюлозы состоят из пучков микрофибрилл, образованных цепочками β -(поли-1,4-D-глюкозы). Сложная сеть водородных связей образует в микрофибриллах аморфные и кристаллические области [3]. В 50-х гг. прошлого века *Rånby* разработал метод выделения нанокристаллов целлюлозы из микрофибрилл обработкой целлюлозного материала кислотой [4]. Обработка кислотой вызывает селективный гидролиз аморфных областей целлюлозы, тем самым высвобождая нанокристаллические стержнеобразные частицы [5, 6]. В зависимости от условий кислотной обработки и сырьевого источника целлюлозы размер частиц НКЦ варьируется от 50 до 1160 нм в длину и примерно от 3 до 50 нм в диаметре [7]. При использовании серной кислоты в результате гидролиза поверхностные гидроксильные группы замещаются сульфогруппами, при этом отрицательный заряд поверхности стабилизирует водные дисперсии частиц НКЦ за счет электростатического отталкивания [8]. В 1959 г. *Marchessault et al.* опубликовали сообщение о том, что дисперсии НКЦ, полученные сернокислотным гидролизом, образуют лиотропные жидкокристаллические фазы [9]. В 1992 г. была установлена характерная для самоорганизации водных дисперсий НКЦ хиральная нематическая (холестерическая) фаза [8].

Фазовое разделение стержнеобразных полиэлектролитов, таких как водные суспензии НКЦ, управляется четырьмя параметрами: размером частиц, их полидисперсностью, поверхностным зарядом частиц и ионной силой системы [10]. Первые три параметра зависят от свойств частиц и, следовательно, от условий их получения. Если фазовое разделение проводится в чистой воде, ионная сила будет определяться

также концентрацией и поверхностным зарядом стержнеобразных частиц. Для воспроизводимого фазового разделения необходим тщательный контроль над условиями получения частиц, определяющими их свойства, особенно в чистых полиэлектролитных системах без добавок электролитов.

Что касается нанокристаллитов природной целлюлозы, то их форма и размер более или менее фиксированы для данного сырьевого источника целлюлозы. Различное сырье дает нанокристаллиты различного размера даже в аналогичных экспериментальных условиях. Тем не менее на свойства нанокристаллитов целлюлозы, полученных из данного сырья, будут влиять также степень кислотного гидролиза и другие условия получения. Так как получение этих нанокристаллитов требует достаточно мягких условий гидролиза, размер частиц достаточно неоднороден.

В конце 90-х гг. *Gray* с сотрудниками показал, что хиральная нематическая структура может сохраняться в пленках НКЦ при испарении растворителя в процессе, известном под английской аббревиатурой *EISA* (*evaporation-induced self-assembly*, т. е. самосборка, вызванная испарением) [11]. Пленки НКЦ обладают хиральностью на трех различных уровнях: на молекулярном уровне из-за асимметричных атомов углерода D-глюкозидных фрагментов; на наноуровне из-за скрученной морфологии отдельных кристаллов; и вследствие левозакрученного хирального нематического дальнего порядка лиотропной жидкокристаллической фазы [12]. НКЦ представляют значительный интерес в качестве строительных блоков для создания супрамолекулярных иерархических структур вследствие уникального сочетания своих свойств (большая площадь поверхности, высокий модуль упругости, анизотропная форма частиц) [13]. Недавно был раскрыт потенциал НКЦ как супрамолекулярного темплата в процессах самосборки в присутствии подходящих прекурсоров [14]. Уникальное сочетание хиральной нематической структуры, мезопористости, оптических свойств предопределило разработку широкого спектра функциональных материалов, полученных темплатным синтезом на основе НКЦ [15–19], и обусловило их применение в создании новых мезопористых сорбентов, фотонных крис-

таллов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсоров и детекторов, микроэлектронных и электрооптических устройств.

Цель данной работы: изучить свойства НКЦ, полученной серно кислотным гидролизом из целлюлоз различных однолетних растений.

Эксперимент

Для получения водных дисперсий НКЦ были использованы целлюлозы, полученные из однолетних растений (лен, солома льна-межеумка, джут, мискантус, пенька, топинамбур) азотно-кислым способом [20]. После промывки и сушки очищенную целлюлозу диспергировали и рассеивали на фракции с помощью набора лабораторных сит. Для получения НКЦ использовали фракцию <0,056 мм.

Водные суспензии НКЦ были получены методом, описанным в [5]. Суспензию очищенной целлюлозы (2 г/20 мл) помещали на ледяную баню, добавляли по каплям при интенсивном перемешивании расчетное количество концентрированной серной кислоты до достижения концентрации кислоты 64 %. Затем суспензию нагревали до температуры проведения гидролиза (50 °С) и проводили гидролиз в течение 2-х часов. Далее в суспензию добавляли 200 мл бидистиллированной воды, отстаивали, верхний слой воды декантировали. Суспензию промывали бидистиллированной водой с использованием повторяющихся циклов центрифугирования (10 мин, 8000 об/мин) до достижения постоянного значения рН (не менее 5–6 промывок). После этого суспензии обрабатывали ультразвуком (*Sonorex DT 100, Bandelin, Germany*) в течение 15 минут и определяли выход гравиметрическим методом.

Размер частиц НКЦ был определен с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100Л (Россия) и методом динамического рассеяния света с использованием анализаторов размера частиц «*Zetasizer Nano ZS*» (*Malvern Instruments Ltd, UK*) и *Analysette 22* (*Fritsch GmbH, Germany*).

Поверхностный заряд частиц НКЦ в водной суспензии оценивали по значению ζ -потенциала («*Zetasizer Nano ZS*»).

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

Рентгеноструктурный анализ пленок проводили на дифрактометре фирмы *Bruker D8 Advance (Germany)* по схеме Брэгга-Брентано с использованием Cu-K_α -излучения ($\lambda = 0,1542$ нм). Угловой диапазон сканирования составил 2–35° с шагом 0,01°. Использовался скоростной счетчик *Vantec-1*. Время набора импульсов в каждой точке сканирования составляло 0,5 с. Индекс кристалличности по Сегалу [21] определяли как

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

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

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера [22]:

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

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

ИК-спектры получены на спектрофотометре *Avatar 360FT-IR ESP ('Nicolet', USA)* в области частот 4000–400 cm^{-1} . Запрессованные в таблетки образцы НКЦ содержали 1 мг анализируемого образца и 100 мг КВг. Измерения проводились при комнатной температуре.

Пленки образцов НКЦ для проведения рентгеноструктурного анализа и регистрации ИК-спектров были получены естественным испарением воды при комнатной температуре из водных суспензий с концентрацией 10 г/л.

Степень полимеризации целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене.

Суспензии после гидролиза были изучены на предмет фазового разделения. При отстаивании суспензий НКЦ в поляризованном свете наблюдается четкое разделение на верхнюю изотропную и нижнюю анизотропную жидкокристаллическую фазы.

Суспензии и пленки НКЦ изучались с использованием оптического поляризационного микроскопа Альтами Полар 312 (Россия).

Результаты и их обсуждение

Характеристики образцов НКЦ, полученных из различных природных источников, приведены в таблице.

Таблица. Характеристики образцов НКЦ, полученных сернокислотным гидролизом из различных целлюлозосодержащих источников

Table. Characteristics of CNC samples obtained by sulfuric acid hydrolysis from various cellulose-containing sources

| Характеристики образца НКЦ | Исходное целлюлозосодержащее сырье | | | | | |
|--|------------------------------------|--------|------------|--------|-----------|----------------------|
| | Пенька | Джут | Топинамбур | Лен | Мискантус | Солома льна-межеумка |
| Характеристики суспензий НКЦ | | | | | | |
| Выход, % | 30 | 25 | 14 | 22 | 17 | 6 |
| ^а Содержание серы, % | 1,02 | 0,65 | 0,63 | 0,72 | 0,8 | 0,4 |
| ^б Размер частиц, нм: длина | 20–200 | 20–400 | 20–400 | 50–400 | 50–300 | 200–700 |
| диаметр | 10–20 | 10–20 | 10–20 | 10–20 | 10–20 | 10–20 |
| ^в Гидродинамический размер частиц в водной суспензии, нм: первая фракция | 157 | 180 | 188 | 265 | 347 | 510 |
| вторая фракция | 14 | 25 | 34 | 55 | 49 | 95 |
| ^в ζ-потенциал, мВ | –62 | –48 | –43 | –50 | –41 | –30 |
| ^г Степень полимеризации | 79 | 130 | 102 | 154 | 100 | 125 |
| ^с Образование жидкокристаллической фазы в водной суспензии | + | + | + | + | + | + |
| Характеристики пленок НКЦ | | | | | | |
| ^д Индекс кристалличности | 87,0 | 87,1 | 82,6 | 85,8 | 80,8 | 86,8 |
| ^д Поперечный размер кристаллитов, нм | 10,1 | 7,9 | 6,8 | 9,4 | 6,5 | 7,9 |
| ^с Образование упорядоченной фазы в пленке | + | + | + | + | + | + |

^а Элементный анализ, ^б Анализ изображений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии,

^в Метод динамического рассеяния света, ^г Определено по вязкости раствора в кадоксене, ^д Рентгеноструктурный анализ,

^с Оптическая поляризационная микроскопия

Как следует из таблицы, в результате гидролиза образуются наноразмерные частицы НКЦ с достаточно большим отрицательным поверхностным зарядом, что обуславливает высокую коллоидную устойчивость водных суспензий НКЦ. Выход НКЦ не превышает 30 % (пенька), а у льняной соломы составляет лишь 6 %.

Полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии изображения показывают, что частицы НКЦ имеют анизотропную стержнеобразную форму (рис. 1). Можно выделить две группы частиц, приблизительно соответствующие размерам 200–

500 и 30–50 нм (рис. 1, 2). При этом гидродинамический размер частиц НКЦ в ряду пенька–джут–топинамбур–лен–мискантус–солома льна-межеумка растет (рис. 2), что отражает тенденцию уменьшения ζ-потенциала (соответственно, заряда поверхности), но в то же время не зависит от степени полимеризации и размера кристаллитов НКЦ (табл.). По всей видимости, уменьшение поверхностного заряда уменьшает коллоидную устойчивость водных суспензий и вызывает агрегацию частиц НКЦ, что приводит к увеличению их размера.

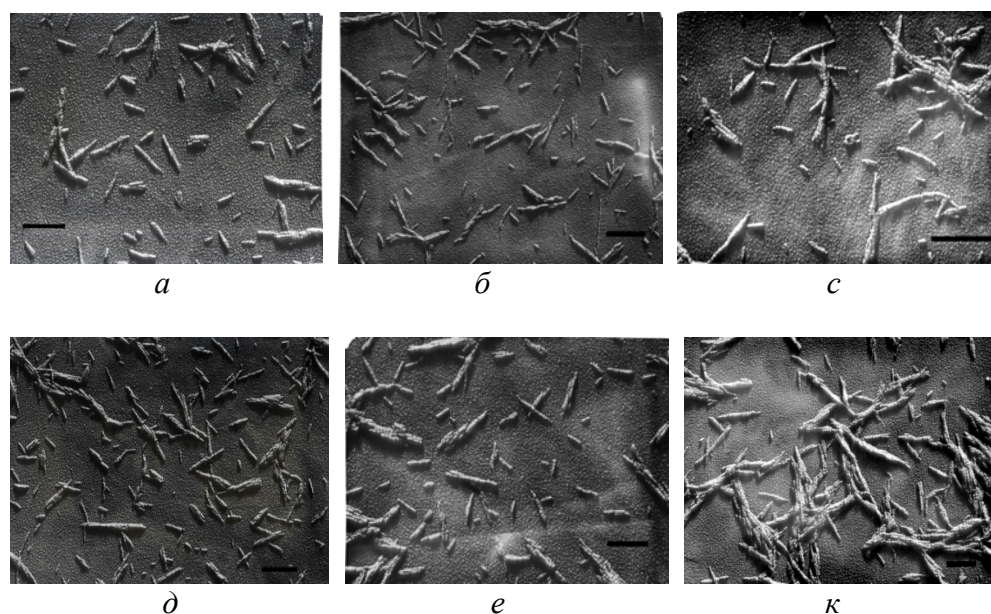


Рис. 1. Микрофотографии частиц НКЦ из пеньки (а), джута (б), топинамбура (с), льна (д), мискантуса (е), соломы льна-межеумка (к), сделанные с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Масштаб вставки 200 нм
 Fig. 1. Transmission electron microscopy images of CNC particles from hemp (a), jute (b), Jerusalem artichoke (c), flax (d), miscanthus (e), and flax straw (k)

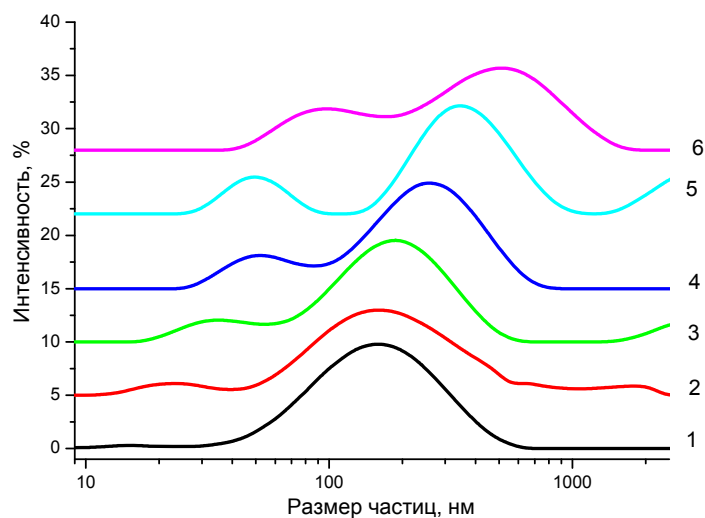


Рис. 2. Гидродинамические размеры частиц НКЦ, полученных кислотным гидролизом пеньки (1), джута (2), топинамбура (3), льна (4), мискантуса (5), соломы льна-межеумка (6)
 Fig. 2. Hydrodynamic dimensions of CNC particles obtained by acid hydrolysis of hemp (1), jute (2), Jerusalem artichoke (3), flax (4), miscanthus (5), and flax straw (6)

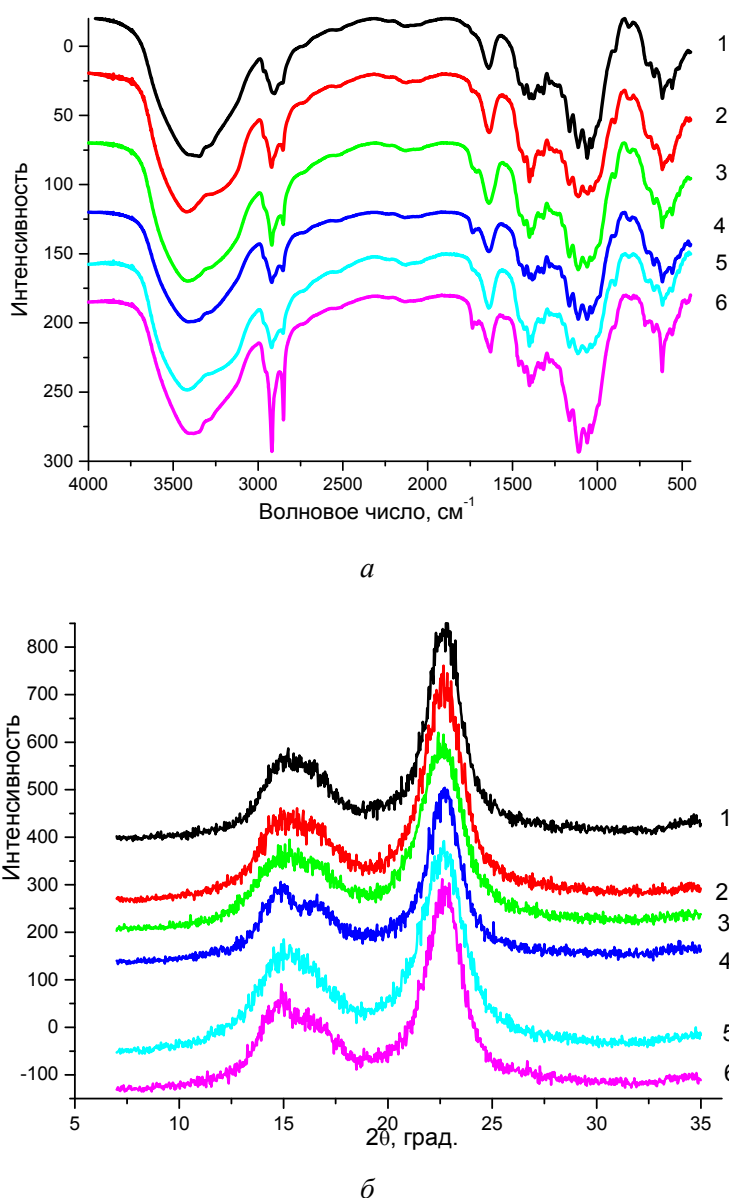


Рис. 3. ИК-спектры (а) и рентгенограммы (б) пленок НКЦ, полученных из пеньки (1), джута (2), топинамбура (3), льна (4), мискантуса (5), соломы льна-межеумка (6)

Fig. 3. IR spectra (a) and X-ray patterns (b) of CNC films obtained from hemp (1), jute (2), Jerusalem artichoke (3), flax (4), miscanthus (5), and flax straw (6)

На рисунке 3, а приведены ИК-спектры пленок НКЦ, полученных из разных целлюлозо-содержащих материалов. ИК-спектры пленок НКЦ характеризуются интенсивными полосами поглощения в области волновых чисел 3300–3500 cm^{-1} и 2800–3000 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям ОН и С–Н-связей целлюлозы. Область поглощения 950–1200 cm^{-1}

связывают с валентными колебаниями С–О, С–С кольцевых структур. Наиболее сильную полосу в этой области 1150 относят к валентным колебаниям связей С–О пиразинового цикла [23]. Полоса 1740 cm^{-1} , связанная с поглощением $\nu_{\text{C=O}}$, говорит о присутствии карбонильных и карбоксильных групп, возникающих в процессе выделения НКЦ.

Дифрактограммы пленок НКЦ приведены на рис. 3, б. Несмотря на небольшую интенсивность рефлексов, четко просматривается дифракционный пик на брэгговском угле $2\theta = 22,9^\circ$, соответствующем кристаллографической плоскости (200) целлюлозы I_β , а также неявно выраженный сдвоенный пик в районе $2\theta = 15-17$, что соответствует плоскостям $(1\bar{1}0)$ и (110) целлюлозы I_β [24].

Полученные пленки НКЦ были исследованы с помощью оптического поляризационного микроскопа. Пленки НКЦ, полученные из разных целлюлозосодержащих материалов, обладали свойствами двойного лучепреломления и проявляли радужную окраску в поляризованном свете с характерным рисунком «отпечатков пальцев», что свидетельствует об образовании хиральной нематической структуры (рис. 4) [25].

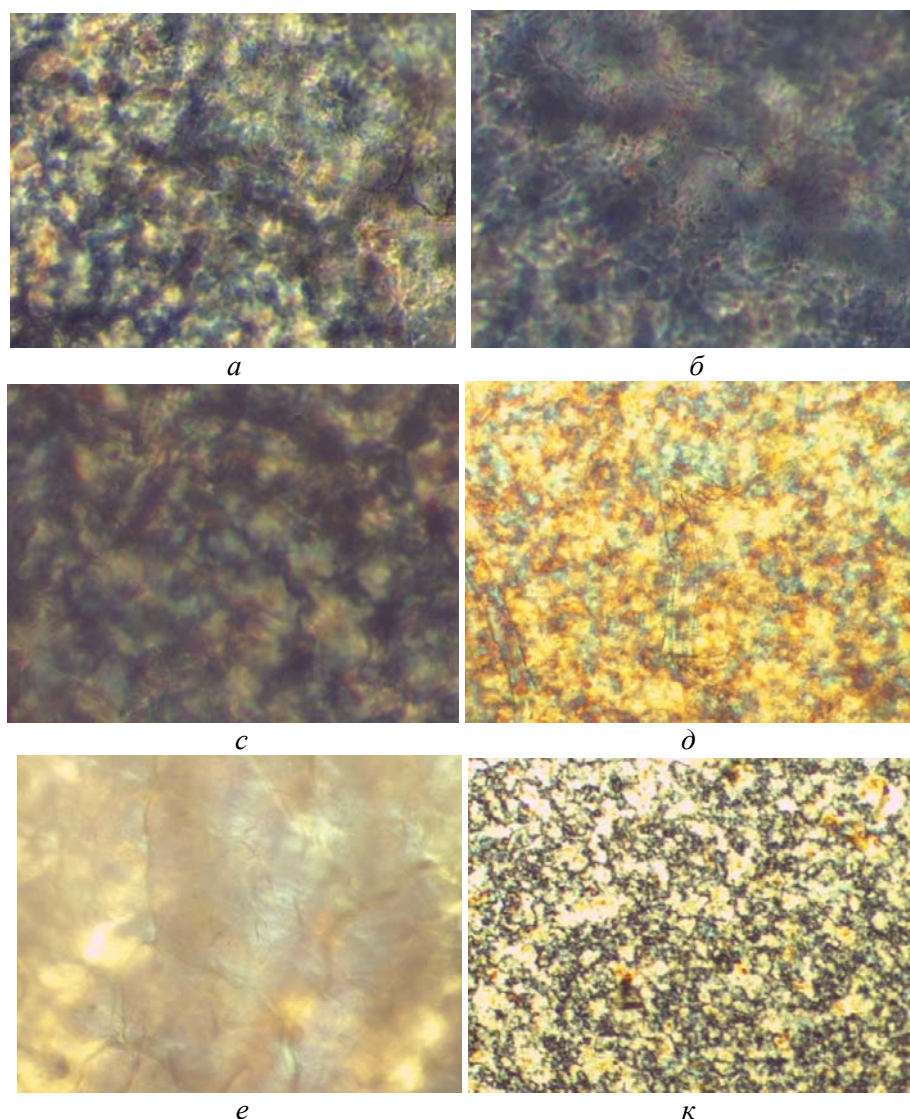


Рис. 4. Фотографии пленок НКЦ в поляризованном свете через скрещенные линейные поляризаторы (увеличение в 40 раз): а – пенька; б – джут; с – топинамбур; д – лен; е – мискантус; к – солома льна-межеумка

Fig. 4. Photographs of CNC films in polarized light through crossed linear polarizers (magnification 40 times): а – hemp; б – jute; с – Jerusalem artichoke; д – flax; е – miscanthus; к – flax straw

При концентрировании гомогенные суспензии НКЦ самоорганизуются в жидкокристаллические структуры, которые сохраняются и в твердых пленках [26]. Этот феномен самоорганизации характеризуется рядом признаков, наблюдаемых с помощью поляризационной оптической микроскопии. При исследовании пленок НКЦ с помощью поляризационного микроскопа (оптическая ось исследуемого образца не должна совпадать с направлением визирования, анализируемый образец должен находиться между скрещенными линейно-поляризованными фильтрами микроскопа) наблюдаются интерференционные цвета, возникающие вследствие двойного лучепреломления в пленке НКЦ. В этом случае причина интерференции света – сдвиг фаз, обусловленный различием в показателях преломления для поляризации вдоль и поперек стержнеобразных частиц НКЦ. Все пленки НКЦ обладали свойствами двойного лучепреломления и показывали радужную окраску. На фотографиях (рис. 4, а, б, с) представлены текстуры «отпечатков пальцев», характерные для холестерической структуры с большим шагом спирали, наблюдаемой перпендикулярно оси спирали.

Выводы

Методом сернокислотного гидролиза получена нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) из различных целлюлозосодержащих природных источников: мискантуса, соломы льна-межеумка, пеньки, топинамбура, джута и льна. Изучены свойства суспензий и пленок НКЦ. Наноразмерные частицы НКЦ характеризуются значительным поверхностным зарядом и ярко выраженной анизотропной стержнеобразной формой. Пленки НКЦ, полученные концентрированием водных суспензий, обладают свойством двойного лучепреломления и проявляют текстуры «отпечатков пальцев», характерные для хиральных нематических структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-13-01240). Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Список литературы/References

- Zhu H., Luo W., Ciesielski P.N., Fang Z., Zhu J.Y., Henriksson G., Himmel M.E., Hu L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices and Energy Applications. *Chem. Rev.*, 2016, **116** (16), 9305–9374. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00225.
- Brown R.M., Saxena I.M. Cellulose biosynthesis: A model for understanding the assembly of biopolymers. *Plant Physiol. Biochem.*, 2000, **38** (1–2), 57–67. DOI: 10.1016/S0981-9428(00)00168-6.
- Коваленко В. И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 3. С. 261–272. [Kovalenko V.I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Russian Chemical Reviews*, 2010, **79** (3), 231–242. DOI: 10.1070/RC2010v079n03ABEH004065].
- Rånby B.G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 11, 158–164. DOI: 10.1039/DF9511100158.
- Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 2006, **13**, 171–180. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
- Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surf. A*, 1998, **142** (1), 75–82. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00404-Xw.
- Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 2013, **14** (4), 1223–1230. DOI: 10.1021/bm400219u.
- Revol J.F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R.H., Gray D.G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1992, **14** (3), 170–172. DOI: 10.1016/S0141-8130(05)80008-X.
- Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M. Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature*, 1959, **184**, 632–633. DOI: 10.1038/184632a0.
- Pan J., Hamad W., Straus S.K. Parameters affecting the chiral nematic phase of nanocrystalline cellulose films. *Macromolecules*, 2010, **43** (8), 3851–3858. DOI: 10.1021/ma902383k.
- Revol J.-F., Godbout L., Gray D.G. Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties. *J. Pulp Pap. Sci.*, 1998, **24** (5), 146–149.
- Majoinen J., Kontturi E., Ikkala O., Gray D.G. SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions. *Cellulose*, 2012, **19** (5), 1599–1605. DOI: 10.1007/s10570-012-9733-1.
- Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrom T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50** (24), 5438–5466. DOI: 10.1002/anie.201001273.

14. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly and Applications. *Chem. Rev.*, 2010, **110** (6), 3479–3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
15. Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., MacLachlan M.J. Functional Materials from Cellulose-Derived Liquid-Crystal Templates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54** (10), 2888–2910. DOI: 10.1002/anie.201407141.
16. Kelly J.A., Giese M., Shopsowitz K.E., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. The Development of Chiral Nematic Mesoporous Materials. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47** (4), 1088–1096. DOI: 10.1021/ar400243m.
17. Wu Z.-Y., Li C., Liang H.-W., Chen J.-F., Yu S.-H. Ultralight, Flexible and Fire-Resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52** (10), 2925–2929. DOI: 10.1002/anie.201209676.
18. Khan M.K., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Tunable Mesoporous Bilayer Photonic Resins with Chiral Nematic Structures and Actuator Properties. *Adv. Mater.*, 2014, **26** (15), 2323–2328. DOI: 10.1002/adma.201304966.
19. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3941–3994. DOI: 10.1039/c0cs00108b.
20. Гисматулина Ю. А., Будаева В. В. Азотнокислый способ получения целлюлозы (Обзор) // *Ползуновский вестник*. 2016. Т. 1, № 4. С. 174–177. [Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V. Nitric acid method for cellulose production (review). *Polzunovsky vestnik*, 2016, **1** (4), 174–177 (in Russ.)].
21. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 2005, **12** (6), 563–576. DOI: 10.1007/s10570-005-9001-8.
22. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J. L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2008, **9** (1), 57–65. DOI: 10.1021/bm700769p.
23. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск : Наука и техника, 1964. 338 с. [Zhbankov R.G. Infrared spectra of cellulose and its derivatives. Minsk : Nauka i tekhnika, 1964, 338 p. (in Russ.)].
24. Алешина Л. А. Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В. Современные представления о строении целлюлоз // *Химия растительного сырья*. 2001. № 1. С. 5–36. [Alyoshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A., Podoinikova M.F., Fofanov A.D., Silina E.V. Modern ideas about structure of celluloses. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2001, **1**, 5–36 (in Russ.)].
25. Gray D.G., Mu X. Chiral Nematic Structure of Cellulose Nanocrystal Suspensions and Films; Polarized Light and Atomic Force Microscopy. *Materials*, 2015, **8** (11), 7873–7888. DOI: 10.3390/ma8115427.
26. Суоров О. В., Воронова М. И., Захаров А. Г. Функциональные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы // *Усп. хим.* 2017. Т. 86, № 10. С. 907–933. [Surov O.V., Voronova M.I., Zakharov A.G. Functional materials based on nanocrystalline cellulose. *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86** (10), 907–933. DOI: 10.1070/RCR4745].

Поступила в редакцию 12.10.2017 г.
Received 12 October 2017