

УДК 661.728.7

DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125

ЦЕЛЛЮЛОЗА И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА. ОБЗОР

А.Н. Зарубина, А.Н. Иванкин, А.С. Кулезнев, В.А. Кочетков

МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1
aivankin@inbox.ru

Обсуждены проблемы получения и применения наноцеллюлозы и композиционных материалов на ее основе. Приведена оценка возможностей получения наноцеллюлозы из лигноцеллюлозной биомассы, обсуждены типичные методы экстракции и представлены оптимальные условия, позволяющие получать наночастицы целлюлозы древесного происхождения. Показано, что физико-химические характеристики материалов, содержащие наночастицы, биодоступность веществ, напрямую связаны не только с дисперсностью включений, но и с характером получаемых фрагментов целлюлозы. Обсуждены отличия в химических свойствах целлюлозных компонентов, используемых в виде макро или наночастиц, и показана их зависимость от молекулярного строения фрагментов. Обобщены основные направления возможного применения наноцеллюлозы и показана перспективность разработки технологических процессов получения и применения нового класса новейших биотехнических композиционных материалов с включенными природными наноконпонентами.

Ключевые слова: древесная целлюлоза, наноцеллюлоза, природные биополимеры, получение, свойства, применение

Ссылка для цитирования: Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2019. Т. 23. № 5. С. 116–125.
DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125

Создание новейших наноконпозиционных 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. Например, температура плавления золота составляет 1337 К, в то время как частицы диаметром 50...100 нм плавятся при температуре почти в 3 раза меньше. Проявление токсичности наночастиц может быть на несколько порядков выше, чем для аналогичных объектов микро- и более высокого уровня. Импрегнирование (армирование) полимеров наполнителем, в качестве которого применяются наночастицы, например, введение 10 % нанокремниевых трубок в полиэтилен, приводит к упрочнению материала, изменению его жесткости, температур плавления и перехода из кристаллической структуры в аморфную, а также к изменению температурного интервала перехода в высокоэластичное состояние [1–4].

Биодоступность многих химических соединений в составе лекарственных биоконпозитов значительно повышается совместно с одновременным усилением терапевтического эффекта, например в случае применения химически модифицированных наночастиц благородных металлов, покрытых биологически активными веществами [5, 6].

На наноразмерном уровне наблюдается эффект — самосборка химических молекул в «ансамбли» определенного поверхностного строения. Это хорошо прослеживается на примере

крупных биологических молекул типа белков, ДНК и полисахаридов, имеющих целлюлозную структуру, что, по-видимому, является основой всех биохимических реакций, протекающих в живых системах. Данный механизм, можно использовать для получения биоконпозиционных материалов. В будущем эта быстро развивающаяся область бионики, реализующая способы применения в технических устройствах принципов организации, свойств, функций и структур живой природы, вероятно, может служить базой для создания биоконпозитов с уникальными свойствами [7]. В настоящее время отмечается четкое понимание форм и функций целлюлозных молекулярных архитектур в биологических системах, что способствует эволюции технологических подходов к созданию современных материалов.

Все вышеизложенное должно в полной мере относиться ко всем природным биополимерам, и в первую очередь к важнейшему из них — целлюлозе. Целлюлоза — самый распространенный полимер в природе, по количеству намного превосходящий промышленный выпуск синтетических полимеров [8–10]. Если для получения синтетических полимеров требуются сложные технологии полимеризации мономеров, являющихся основой современного промышленного производства пластмасс, то источником получения целлюлозы выступают растения, внутренняя структура которых в значительной степени построена из целлюлозы и сформирована в результате естественного роста растений [4, 10].

Цель работы

Задача данного обзора — дать оценку возможностям получения наноцеллюлозы из лигноцеллюлозной биомассы, рассмотреть типичные методы экстракции и обобщить основные направления возможного применения наноцеллюлозы

Материалы и методы

Свойства целлюлозы. Целлюлоза, как основной компонент клеточной стенки высших биологических объектов составляет примерно половину массы многолетних и третью часть массы однолетних растений, присутствует в качестве основного материала клеточной стенки во всех овощах и фруктах, потребляемых человеком, а также содержится в древесине лиственных и хвойных пород деревьев [4, 5]. Это — высокомолекулярный, линейный, нерастворимый гомополимер с β -d-глюкопиранозильными звеньями, соединенными (1→4) гликозидными связями (рис. 1).

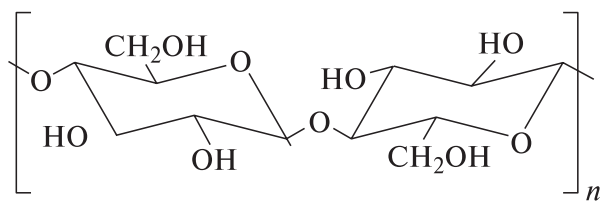


Рис. 1. Химическая структура целлюлозы
Fig. 1. The chemical structure of cellulose

Структура целлюлозы образуется из повторяющихся целлобиозных единиц. Каждая следующая единица инвертирована по сравнению с предыдущими единицами, придавая молекуле плоскую лентообразную конформацию. Вследствие линейности и стереорегулярности в природе молекулы целлюлозы связываются в протяженные пространственные макрокомплексы, образуя поликристаллические волокнистые пучки, в которых молекулярные цепи кристаллических областей удерживаются вместе многочисленными водородными связями. Сетка водородных связей образует в микрофибриллах аморфные и кристаллические области [10–12].

Целлюлоза нерастворима. Известны только несколько специальных растворителей, которые могут разрушить ее межмолекулярные водородные связи, что важно для возможного получения наноструктурированной целлюлозы. Так, в 17%-м гидроксиде натрия, природная целлюлоза набухает. Растворимость целлюлозы в щелочах зависит от степени ее полимеризации — с уменьшением степени полимеризации растворимость повышается. Максимальная растворимость хлопковой целлюлозы при обычной температуре наблюдается в щелочах 12%-й концентрации, древесной целлюлозы — $\approx 10\%$ -й [4, 11].

В зависимости от молекулярной массы целлюлоза, растворяется в водных смесях комплексных соединений гидроксидов переходных металлов (Cu, Cd, Ni) с аммиаком и аминами, например в медно-аммиачном реактиве Швейцера — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Это используется более 100 лет при производстве одного из видов искусственного медно-аммиачного волокна. Целлюлоза медленно растворяется в некоторых комплексных основаниях, например в растворе гидроксида меди в этилендиаминах (en) — купроэтилендиаминах $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$, обозначаемом сокращенно Cuен, или $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$, а также в цинкоксене (гидроксида цинкэтилендиамина) $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, кадоксене $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, ниоксене $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{OH})_2$, ниоксаме $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, кооксене $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ и щелочном растворе железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК) $[(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]\text{Na}_6$. Целлюлоза может постепенно набухать и растворяться в горячих концентрированных растворах: AlCl_3 , SnCl_4 , KI , BaI_2 , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ и ZnCl_2 , в насыщенном при комнатной температуре растворе $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ при 120–130 °C [7–9]. В кислотах на холоде, например в концентрированной серной кислоте, целлюлоза образует вязкий раствор. Аналогичная реакция происходит при помещении целлюлозы в концентрированный раствор ортофосфорной кислоты при температуре выше 60 °C. При длительном воздействии сильные минеральные кислоты гидролизуют целлюлозу до мономерной глюкозы [4, 13, 14].

Некоторые производные целлюлозы с малой молекулярной массой обладают способностью сильно набухать со степенью набухания до 1000 % и более и в итоге полной растворимостью в водных растворах, что особенно важно в случае получения пищевых гидроколлоидов, а также реологических загустителей и клеящих систем [15–19].

В 2010–2019 гг. наблюдается значительный интерес к производству биокomпозиционных материалов с наноразмерными наполнителями [20].

Применение целлюлозных кристаллитов в качестве наноразмерных добавок позволяет значительно усилить механические свойства полимерного композита и, кроме того, придавать ему свойства устойчивости к биоразложению. Это обуславливает высокая механическая прочность наноразмерных частиц. Считается, что прочность на разрыв в этом случае может составлять ~ 10 ГПа, модуль упругости ~ 150 ГПа — значения, сопоставимые с прочностью углеродных нанотрубок, что дает возможность получать сверхпрочные и сверхлегкие материалы. Причем сырьевые ресурсы для получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) практически неограничены [21].

Традиционно целлюлозу используют для приготовления пленок, получения композиционных пластических масс и искусственного волокна, бездымного пороха и материалов текстильной и бумажной промышленности [22–24].

Целлюлозу, как биополимер, получают в основном из растений, хотя ее можно выделить, например, из некоторых видов бактерий и плесени [4, 25, 26].

Одним из наиболее распространенных методов получения и использования целлюлозы является технологический процесс изготовления бумаги, в котором по основному промышленному способу, древесина практически любых пород (сосна, ель, береза, тополь, каштан, эвкалипт и др.) подвергается варке в щелочном растворе, содержащем до 50 г/л смеси гидроксида и сульфида натрия при температуре 150–170 °С в течение 1...6 ч, что позволяет получить из 1 кг древесной массы до 50 листов (0,25 кг) бумаги формата А4. Выход целлюлозы из древесины различных пород составляет 35–50 % [4, 27].

Известно, что процессы получения целлюлозы из природного сырья сводятся к разрушению естественных структур растительного происхождения под воздействием преимущественно кислот или щелочей. При этом происходит тотальное и неравномерное разрушение этих структур с образованием целлюлозы различной молекулярной массы. Тонкое регулирование этих процессов позволяет получать ее дисперсные формы, в том числе с образованием наноразмерных фрагментов [28, 29].

Нано- и микроцеллюлоза. Выделяют три основных вида наноцеллюлозы: нанокристаллическая; нанофибриллированная; бактериальная. Все эти типы идентичны по химическому составу, однако отличаются по морфологии, размеру частиц и кристалличности. Отдельные свойства могут различаться из-за разницы в источниках и методах извлечения [30, 31].

Нанокристаллическая целлюлоза, также известная как нанокристаллы целлюлозы, или целлюлозные нановискеры, представляет собой наноцеллюлозу с высокой прочностью, которая обычно извлекается из целлюлозных фибрилл кислотным гидролизом. Она имеет форму короткого стержня или форму вискера (нитевидного кристалла) диаметром 2...20 нм и длиной 100...500 нм. Это — 100%-й химический состав целлюлозы, характерный в основном для кристаллических областей с высокой кристалличностью, составляющей 54...88 % [30].

Давно известен метод выделения нанокристаллов целлюлозы из микрофибрилл с помощью обработки целлюлозного материала кислотой [4, 29]. Обработка кислотой вызывает селективный гидролиз аморфных областей целлюлозы с высво-

бождением нанокристаллических стержнеобразных частиц [30, 31]. В зависимости от условий кислотной обработки и сырьевого источника целлюлозы, размер частиц получаемой целлюлозы составляет от 50 до 1160 нм в длину и 3...50 нм в диаметре [32]. При использовании серной кислоты в результате гидролиза поверхностные гидроксильные группы превращаются в сульфогруппы с отрицательными зарядами по поверхности макромолекулы целлюлозы, что стабилизирует водные дисперсии таких частиц целлюлозы за счет электростатического отталкивания [33].

Рассмотрим схему формирования наноцеллюлозы под воздействием кислот (рис. 2). Использование достаточно концентрированной серной кислоты приводит к разрушению аморфных областей целлюлозы с высвобождением кристаллитов наноцеллюлозы.

Бактериальная наноцеллюлоза отличается от нанокристаллической и нанофибриллированной целлюлозы, извлекаемых из лигноцеллюлозной биомассы, но бактериальную наноцеллюлозу получают из вырабатываемых бактериями низкомолекулярных полисахаридов в процессе достаточно длительной — до двух недель — ферментации в основном *Glucanacetobacter xylinus*. Наноцеллюлоза извлекается впоследствии из биомассы путем экстрагирования органическими растворителями (рис. 3).

В целом интерес к наноразмерной целлюлозе существенно возрос в результате установления возможности достижения ею комплекса уникальных свойств, что повлекло за собой разработку большого количества методов и способов получения наноцеллюлозы и других наноматериалов [22, 31, 34].

В последнее время особенно активно разрабатываются методы получения наноцеллюлозных материалов с использованием механического воздействия различных сред. К ним относятся кавитационно-гидродинамический, вибрационные способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком, детонационный синтез (рис. 4). Возможно получение суспензий нанопорошков в различных дисперсных средах методом кавитационно-гидродинамического воздействия. Кавитационные эффекты, вызванные образованием и разрушением газовых микропузырьков в течение 3...10 с при действии давления в 100...1000 МПа приводят к разогреву диспергируемого материала и его деградациии в ходе процесса. Ударное воздействие, микровакуумирование и локально повышенная температура вызывают измельчение твердого материала. Разрушающее действие кавитационных волн используется также в аналогично используемом способе измельчания материалов ультразвуком [34–36].

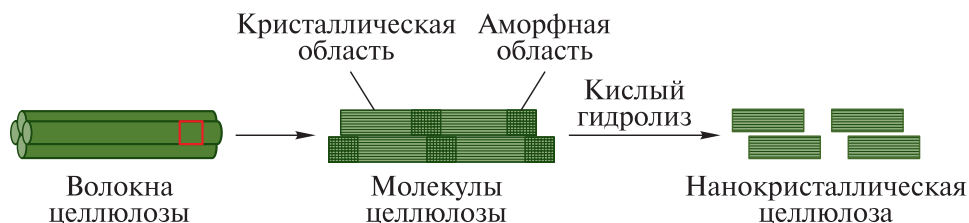


Рис. 2. Образование нанокристаллической целлюлозы в присутствии серной кислоты
Fig. 2. The formation of nanocrystalline cellulose in the presence of sulfuric acid



Рис. 3. Схема получения наноцеллюлозы из биомассы
Fig. 3. Scheme for the production of nanocellulose from biomass

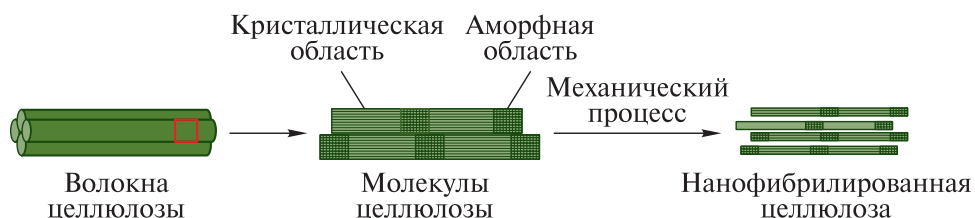


Рис. 4. Влияние механической обработки на процесс получения нанофибрилированной целлюлозы из древесного волокна
Fig. 4. The effect of machining on the process of obtaining nanofibrillated cellulose from wood fiber

Особый интерес могут представлять жидкие системы с неурегулированными структурами наноцеллюлозы. В 1959 г. Marchessault et al. опубликовали сообщение о том, что дисперсии НКЦ, полученные сернокислотным гидролизом, образуют лиотропные жидкокристаллические фазы. Была установлена характерная для самоорганизации водных дисперсий НКЦ хиральная нематическая (холестерическая) фазовая структура [37].

Считается, что фазовое разделение стержнеобразных полиэлектролитов, каковыми являются водные суспензии НКЦ, регулируются четырьмя основными параметрами: 1) размером частиц; 2) их полидисперсностью; 3) поверхностным зарядом; 4) ионной силой системы [20, 34]. 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, особенно в чистых полиэлектролитных системах без добавок электролитов.

Нанокристаллиты природной целлюлозы древесного происхождения имеют более или менее фиксированный размер для данного сырьевого источника целлюлозы. Различное сырье дает нанокристаллиты различного размера даже в сопоставимых экспериментальных условиях. Тем не менее на свойства нанокристаллитов целлюлозы, полученных из древесины и других растений, будут влиять также степень кислотного гидролиза, тип применяемой кислоты и другие условия синтеза. Поскольку получение этих нанокристаллитов требует достаточно мягких условий гидролиза, размер образующихся частиц оказывается достаточно неоднородным [38, 39].

Хиральная нематическая структура может сохраняться в пленках НКЦ при испарении растворителя в процессе, известном как EISA (Evaporation Induced self-Assembly), т. е. самосборка, вызванная испарением [24, 26, 34]. Пленки НКЦ обладают хиральностью на различных уровнях: молекулярном — вследствие асимметричности атомов углерода D-глюкозидных фрагментов; наноуровне — вследствие скрученной морфологии отдельных кристаллов и левозакру-

ченности хирального нематического дальнего порядка лиотропной жидкокристаллической фазы [12]. НКЦ представляет значительный интерес в качестве строительных блоков для создания супрамолекулярных иерархических структур в связи с уникальным сочетанием свойств, и прежде всего большой площади поверхности, высокого модуля упругости и анизотропной формы частиц [13].

Недавно был раскрыт потенциал НКЦ как супрамолекулярного темплата в процессах самосборки в присутствии подходящих прекурсоров [14]. Уникальное сочетание хиральной нематической структуры, мезопористости и оптических свойств предопределило разработку широкого спектра функциональных материалов, полученных темплатным синтезом на основе НКЦ, что обусловило их применение в создании новых мезопористых сорбентов, фотонных кристаллов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсоров и детекторов, микроэлектронных и электрооптических устройств [29–31].

Значительна роль целлюлозы в составе композиций пищевого назначения — продуктов питания человека и кормов сельскохозяйственных и непродуктивных животных. Целлюлоза и ее модифицированные формы в пищевых системах служат в качестве пищевого волокна, поскольку в желудочно-кишечном тракте никакие формы целлюлозы не перевариваются и, таким образом, ни одна из ее форм не может служить значительным источником энергии или углерода как для человека, так и для млекопитающих. Пищевые волокна, однако, выполняют важные физиологические функции [15, 16, 36].

Формы целлюлозы в биологически активных и пищевых системах. Источником целлюлозы пищевых систем, как микрообъекта, является древесная масса или короткие, до 15 мм длиной, волокна хлопкового линта. В хлопковых волокнах содержится не менее 93 % целлюлозы. Хлопчатобумажным подкладкам требуется только обработка горячим раствором гидроксида натрия для удаления небольших количеств белка, пектинов и восков в целях получения высококачественной целлюлозы. Измельченная древесная щепа, содержащая около 50 % целлюлозы, 30 % геми-целлюлозы и 20 % лигнина, подвергается процессу делигнификации для растворения и удаления двух последних компонентов. В этом случае для получения целлюлозы и ее последующей возможной дефрагментации до микро- и наночастиц древесное сырье вываривают, как указано выше, в щелочном растворе сульфида натрия (так называемый крафт, или сульфатный процесс) или бисульфите кальция в присутствии диоксида серы (бисульфитный процесс) либо только в гидроксиде натрия (содовый процесс).

Последний процесс является основным источником получения целлюлозы, используемой для производства водорастворимых производных пищевой промышленности. Продукт дополнительно очищают путем обработки щелочным раствором гипохлорита натрия для удаления остаточных количеств геми-целлюлозы и пигментов, а также следов лигнина [4, 27].

Очищенный таким образом порошок целлюлозы применяют в качестве пищевого ингредиента. Основным показателем качества целлюлозы обычно выступает содержание альфа-целлюлозы, нерастворимой в 20%-м водном растворе гидроксида натрия. Высокоочищенная целлюлоза с более чем 99%-м содержанием альфа-целлюлозы является химически чистым (1→4) β-глюканом. Этот показатель важен для производства высококачественных порошков, однако химическая чистота не столь существенна для пищевых систем, так как во всех фруктах, овощах, муке и других растительных продуктах клеточные стенки состоят из естественного целлюлозного материала. Целлюлоза пищевого назначения должна соответствовать требованиям Кодекса пищевых химических веществ [17, 19].

Исходные волокна целлюлозы могут изменяться по длине — от 500 до 4000 мкм и ширине — от 5 до 350 мкм. Молекулярная масса древесной целлюлозы, в зависимости от источника, характеризуется средним индексом полимеризации n на уровне 500...1500 [4, 27]. Размер частиц можно уменьшить, например, путем механического измельчения. После механической дезинтеграции и уменьшения размера частиц целлюлозы, получают продукты со средней длиной волокна в диапазоне 20...120 мкм. Считается, что для пищевых продуктов дисперсность компонентов менее 200 мкм не фиксируется органолептически, однако более глубокая диспергация целлюлозы позволяет получать реологически стабильные пищевые системы длительного хранения [40].

Крупные частицы целлюлозы обладают большей водо- и жиросвязывающей способностью и обеспечивают большую массу конечного продукта, что предопределяет экономический интерес производителей. В зависимости от длины волокна порошок целлюлозы может связывать воду со степенью гидратации, в несколько раз превышающей исходную массу. Меньшие размеры частиц дают продукты с более «тонкой» текстурой по сравнению с продуктом, изготовленным с крупными размерами частиц [41, 42].

В составе пищевых продуктов целлюлоза используется как в микрокристаллическом виде, так и в виде химических производных — метил-, оксиэтил-, гидроксипропил- и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Порошковая целлюлоза расти-

тельного происхождения в составе пищевых продуктов практически не имеет ни вкуса, ни цвета, а также не подвергается интенсивному микробному разложению. Ее добавляют в хлеб для снижения калорийности. Хлебобулочные изделия с пониженной калорийностью, содержащие целлюлозу, характеризуются повышенным содержанием пищевых волокон и дольше сохраняют влагу. Порошковая целлюлоза уменьшает спекание тертых и измельченных сыров, способствует характерной текстуре соусов и увеличивает липкость и вязкость. Использование порошкообразной целлюлозы с частицами меньшего размера в глазурах и начинках для выпечки кондитерских изделий снижает их калорийность, минимально изменяя текстуру и консистенцию. Порошковая целлюлоза с размером частиц не менее 100 мкм увеличивает вязкость растворов, применяемых для загущения пищевых систем на основе каррагинанов, гуаровой камеди, натриевой соли КМЦ, альгинатов и ксантана, поскольку при взаимодействии этих природных гидроколлоидов с целлюлозой происходит образование гидрофильной разветвленной макромолекулярной сетки [18, 40, 43].

В составе пищевых продуктов, так же, как и в ряде косметических систем, микрокристаллическая целлюлоза может стабилизировать пену и эмульсии, заменять жиры и масла, формировать тиксотропные гели, улучшать адгезию компонентов и их прилипание, обеспечивает стабильность при замораживании/оттаивании. Загущению системы способствует КМЦ, а также замедляет рост кристаллов льда, образует пленки, связывает и удерживает воду, стабилизирует коллоиды, действует как вспомогательное средство или увлажнитель, замедляет кристаллизацию сахара, предотвращает синерезис, стабилизирует белки. Метилцеллюлозы и гидроксипропилметилцеллюлозы проявляют термическое гелеобразование, уменьшают количество требуемого жира, образуют пленки, образуют и стабилизируют эмульсии, пены, связывают и удерживают воду, обеспечивают стабильность при замораживании/оттаивании, адгезию и связывание, псевдопластическую реологию и смазывающую способность, являются неионогенными веществами, совместимыми с сахаром.

Микрофибриллированные и микроретикулированные целлюлозы в составе пищевых и косметических композиций, как правило, бактериального происхождения. Их получают, например, из *Acetobacter xylinum* [46]. Целлюлозовые гели входят в состав распространенных в ряде южных стран десертов и напитков [46, 47].

Позиционирование нано- и микроцеллюлозы как сырьевого продукта для последующего получения изделий различного назначения, по-видимому, предопределяет осуществление

нескольких основных технологических операций: извлечение целлюлозы из природного сырья, ее дефрагментация с уменьшением молекулярной массы и получением минимально возможных по размеру частиц [48]. Свойства очень малых частиц таковы, что при их получении в твердом виде происходит эффект агрегации вследствие действия электростатических сил. Например, распылительная сушка раствора, содержащего нанообразования целлюлозы размером 50 нм может приводить к образованию пористых и губчатых скоплений микрокристаллов со средним размером частиц в конечном продукте, полученном из разных видов сырья, с вариацией примерно от 20 до 90 мкм, что весьма затрудняет получение истинного товарного нанопродукта.

Выводы

Краткий обзор основных направлений получения и применения нано- и других форм целлюлозы показывает, что в настоящее время практически не известна оптимальная технология получения наноцеллюлозы, позволяющая производить ее значительные количества. Перспективная разработка способов и реальных технологических процессов позволит ввести в практику практического применения новый класс материалов, в первую очередь, для получения новейших биотехнических композиционных жидких и твердых составов.

Список литературы

- [1] Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2007. 336 с.
- [2] Иванкин А.Н., Юшина Ю.К., Хвилья С.И., Горбунова Н.А., Евдокимов Ю.М., Вечеслава И.В. Микронаноинкапсулирование как метод включения биологически активных веществ в ингредиенты пищевого назначения // Сб. научных трудов ВНИИМП им В.М. Горбатова. М.: РАСХН, 2008. С. 61–68.
- [3] Иванова А.А., Новиков М.А., Титов Е.А., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Ермакова Т.Г., Соседова Л.М., Прозорова Г.Ф. Исследование токсичности азотсодержащего полимера и нанокомпозита с наночастицами серебра // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2016. Т. 6. № 4. С. 28–33.
- [4] Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
- [5] Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение и применение химически модифицированных наночастиц благородных металлов. Обзор // Журнал прикладной химии, 2018. Т. 91. Вып. 9. С. 1219–1240.
- [6] Оленин А. Ю. Химически модифицированные наночастицы золота и серебра в спектрометрическом анализе // Журнал аналитической химии, 2019. Т. 74. № 4. С. 254–278.
- [7] Арчаков А.И. Эволюция концепции белковой короны наночастиц // Биомедицинская химия, 2019. Т. 65. № 1. С. 5–8.
- [8] Bemiller J.N. Cellulose and cellulose-based hydrocolloids // Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition). Amsterdam: AACCI. Published by Elsevier Inc., 2019, pp. 223–240.

- [9] Рыбин Б.М., Завражнова И.А., Рыбин Д.Б. Определение физических показателей полимеров для деревообработки по аддитивным функциям групповых вкладов химических структурных звеньев // Лесной вестник / *Forestry Bulletin*, 2018. Т. 22. № 2. С. 68–75.
- [10] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. В 2 т. М.: МГУЛ, 2015. Т. I. 480 с.
- [11] Henschen J., Li D., Ek M. Preparation of cellulose nanomaterials via cellulose oxalates // *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 213, no. 6, pp. 208–216.
- [12] Amarala H.R., Cipriano D.F., Santosa M.S., Schettino M.A., Ferret J.V.T., Meireles C.S., Pereira V.S., Cunha A.G., Emmerich F.G., Freitas J.C.C. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells // *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 210, no. 4, pp. 127–134.
- [13] 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, v. 56, no. 2, pp. 137–145.
- [14] Гриншпан Д.Д., Разумеев К.Э., Белоглазов А.П., Кудрявцева Т.Н. Производство текстильных изделий с использованием самозатухающих целлюлозно-хитозановых волокон // Швейная промышленность, 2016. № 1–2. С. 14–16.
- [15] Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernuha I.M. Cis and trans conformational changes of bacterial fatty acids in comparison with analogs of animal and vegetable origin // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2014, v. 50, no. 6, pp. 668–674.
- [16] Хвьяля С.И., Иванкин А.Н., Евдокимов Ю.М., Прошина О.П. Наномикроэмульсии как объекты инкапсулирования природных биологически активных веществ // *Практик*, 2009. № 3. С. 16–22.
- [17] Иванкин А.Н., Юшина Ю.К., Горбунова Н.А., Евдокимов Ю.М., Олиференко Г.Л. Наномикротехнологии включения активных ингредиентов в пищевые композиции // *Мясная индустрия*, 2010. № 1. С. 23–25.
- [18] 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.
- [19] Иванкин А.Н., Горбунова Н.А. Наномикротехнологии включения биологически активных ингредиентов в пищевые композиции на основе мясного сырья // Сб. Научно-практической конференции «Совершенствование технологий производства продуктов питания в свете государственной программы развития с/х на 2008–2012 гг.». Ч. 2. г. Волгоград, 18–19 июня 2008 г. М.: РАСХН, 2008. С. 60–64.
- [20] Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernucha I.M., Belaykov V.A., Lihanova L.M. Nano, micro transformations of thermo degraded products of wood and their influence on the safety of food // *J. «Scientific Israel – Technological Advantages»*, 2013, v.15, no. 2, pp. 56–62.
- [21] Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Аверьянова Н.В., Мезиков В.К. Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на ее основе // *Вестник Казанского технологического университета*, 2011. № 14. С. 181–185.
- [22] 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». Москва 15–17 ноября 2011. М.: МГУЛ, 2011. С. 24–28.
- [23] Савицкая Т.А. Съедобные полимерные пленки и покрытия: история вопроса и современное состояние // *Полимерные материалы и технологии*, 2016. Т. 2. № 2. С. 6–36.
- [24] Yu Z., Rao G., Yan X., Huo P., Wang Ch., Savitskaya T., Hrynshpan D. Preparation and properties of pea starch – poly lysine composite films // *Science and Technology of Food Industry Journal*, 2018, v. 39, no 13, pp. 89–94.
- [25] Brown R.M., Saxena I.M. Cellulose biosynthesis: A model for understanding the assembly of biopolymers // *Plant Physiol. Biochem.*, 2000, v. 38, no. 1–2, pp. 57–67.
- [26] Воронова М.И., Сузов О.В., Рублева Н.В., Кочкина Н.Е., Прусова С. М., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Захаров А.Г. Свойства нанокристаллической целлюлозы, полученной из целлюлоз однолетних растений // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2017. Т. 17. № 4. С. 97–105.
- [27] Флягэ Д.М. Технология бумаги. М.: Лесн. пром-ть, 1988. 440 с.
- [28] Ranby B.G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles // *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, v. 11, pp. 158–164.
- [29] Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*, 2006, v. 13, no. 4, pp. 171–180.
- [30] Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chemical Society Reviews*, 2011, v. 40, pp. 3941–3994.
- [31] Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review // *Carbohydrate Polymers*, 2012, v. 90, no. 3, pp. 735–764.
- [32] Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis // *Biomacromolecules*, 2013, v. 14, no 4, pp. 1223–1230.
- [33] 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, v. 14, no. 3, pp. 170–172.
- [34] Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
- [35] 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., Полужков Н.П., Царьгородцев Ю.П., Усатов И.И. Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе. М.: МГУЛ, 2011. 220 с.
- [36] 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, v. 38, no. 5, pp. 469–481.
- [37] Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides // *Nature*, 1959, v. 184, pp. 632–633.
- [38] Иванкин А.Н., Прошина О.П. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: МГУЛ, 2007. 36 с.
- [39] Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Агеев А.К., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П. Модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов фторсополимерами и теломерами тетрафторэтилена // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 2018. № 2 (362). С. 122–132.
- [40] Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. Биологически активные соединения из природных объектов. Свойства и структурно-функциональное взаимодействие. М.: МГУЛ, 2003. 480 с.

- [41] Noorbakhsh-Soltani S.M., Zerafat M.M., Sabbaghi S. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosa for food packaging applications // *Carbohydrate Polymers*, 2018, v. 189, no. 6, pp. 48–55.
- [42] Zavareze E.R., Kringel D.H., Dias A.R.G. Nano-scale polysaccharide materials in food and agricultural applications // *Advances in Food and Nutrition Research*, 2019, v. 51, no. 3, pp. 5–10.
- [43] Cherian J., Paulose J., Vysakh P. Harnessing nature's hidden material: Nano-Cellulose // *Materials Today; Proceedings*, 2018, v. 5, no. 5, part 2, pp. 12609–12614.
- [44] Liu L., Kerr W.L., Kong F., Dee D.R., Lin M. Influence of nano-fibrillated cellulose (NFC) on starch digestion and glucose absorption // *Carbohydrate Polymers*, 2018, v. 196, no. 9, pp. 146–153.
- [45] Pae N., Liew W.C., Muhamad I.I. Production of cellulose nano-crystals from bacterial fermentation // *Materials Today: Proceedings*, 2019, v. 7, part 2, pp. 754–762.
- [46] Phanthong P., Reubroycharoen P., Hao X., Xu G., Abudula A., Guan G. Nanocellulose: Extraction and application // *Carbon Resources Conversion*, 2018, v. 1, no. 1, pp. 32–43.
- [47] Коваленко В. И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // *Успехи химии*, 2010. Т. 79. № 3. С. 261–272.
- [48] 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, v. 142, no. 1, pp. 75–82.

Сведения об авторах

Зарубина Анжелла Николаевна — канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой химии и химических технологий лесного комплекса МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zarubina@mgul.ac.ru

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, профессор МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), aivankin@mgul.ac.ru

Кулезнев Алексей Сергеевич — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), kuleznev00@mail.ru

Кочетков Вячеслав Андреевич — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), slava-kochetkov28@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019.

Принята к публикации 19.06.2019.

CELLULOSE AND NANO CELLULOSE. REVIEW

A.N. Zarubina, A.N. Ivankin, A.S. Kuleznev, V.A. Kochetkov

BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

aivankin@mgul.ac.ru

The issues of obtaining and using nanocellulose and composite materials based on it are discussed. The possibilities of producing nanocellulose from lignocellulosic biomass are given, typical extraction methods are discussed, and optimal conditions are presented that make it possible to obtain cellulose nanoparticles of wood origin. It was shown that the physicochemical characteristics of materials containing nanoparticles, the bioavailability of substances, are directly related not only to the dispersion of inclusions, but also to the nature of the resulting cellulose fragments. The differences in the chemical properties of the cellulose components used in the form of macro or nanoparticles are discussed, and their dependence on the molecular structure of the fragments is shown. The main directions of nanocellulose usage are generalized and the prospects of developing technological processes for producing and using a new class of the latest biotechnological composite materials with natural nanocomponents included are shown.

Keywords: wood pulp, nanocellulose, natural biopolymers, preparation, properties, application

Suggested citation: Zarubina A.N., Ivankin A.N., Kuleznev A.S., Kochetkov V.A. *Tsellyuloza i nanotsellyuloza. Obzor* [Cellulose and nano cellulose. Review] // *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2019, vol. 23, no. 5, pp. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125

References

- [1] Sergeev G.B. *Nanokhimiya* [Nanotechnology]. Moscow: KDU, 2007, 336 p.
- [2] Ivankin A.N., Yushina Yu.K., Khvylya S.I., Gorbunova N.A., Evdokimov Yu.M., Vechevskaya I.V. *Mikronanoinkapsulirovanie kak metod vkhlyucheniya biologicheski aktivnykh veshchestv v ingredienty pishchevogo naznacheniya* [Micronanoencapsulation as a method of incorporating biologically active substances into food ingredients]. Sb. nauchnykh trudov VNIIMP im V.M. Gorbatova [Scientific Proceedings. The V.M. Gorbatov VNIIMP Russian Academy of Agricultural Sciences], 2008, pp. 61–68.
- [3] Ivanova A.A., Novikov M.A., Titov E.A., Pozdnyakov A.S., Yemelyanov A.I., Ermakova T.G., Sosodova L.M., Prozorova G.F. *Issledovanie toksichnosti azotsoderzhashchego polimera i nanokompozita s nanochastitsami serebra* [Toxicity of a nitrogen-containing polymer and a nanocomposite with silver nanoparticles]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Izvestiya Vuzov. Applied chemistry and biotechnology], 2016, v. 6, no. 4, pp. 28–33.

- [4] Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy* [Cellulose Chemistry] Moscow: Khimiya [Chemistry], 1972, 520 p.
- [5] Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. *Poluchenie i primeneniye khimicheskii modifitsirovannykh nanochastits blagorodnykh metallov. Obzor* [Production and use of chemically modified nanoparticles of noble metals. Review]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, v. 91, no. 9, pp. 1219–1240.
- [6] Olenin A.Yu. *Khimicheskii modifitsirovannyye nanochastitsy zolota i serebra v spektrometricheskom analize* [Chemically Modified Gold and Silver Nanoparticles in Spectrometric Analysis] *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2019, v. 74, no. 4, pp. 254–278.
- [7] Archakov A.I. *Evolutsiya kontseptsii belkovoy korony nanochastits* [Evolution of the concept of the protein corona of nanoparticles] *Biomeditsinskaya khimiya* [Biomedical chemistry], 2019, v. 65, no. 1, pp. 5–8.
- [8] Bemiller J.N. *Cellulose and cellulose-based hydrocolloids*. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition). Amsterdam: AACCI. Published by Elsevier Inc., 2019, pp. 223–240.
- [9] Rybin B.M., Zavrazhnova I.A., Rybin D.B. *Opredeleniye fizicheskikh pokazateley polimerov dlya derevoobrabotki po additivnym funktsiyam gruppovykh vkladov khimicheskikh strukturnykh zven'ev* [Determination of physical indicators of polymers for woodworking by the additive functions of group contributions of chemical structural units]. *Lesnoy Vestnik / Forestry Bulletin*, 2018, v. 22, no. 2, pp. 68–75.
- [10] Kononov G.N. *Dendrokhiimiya. Khimiya, nanokhiimiya i biogeokhiimiya komponentov kletok, tkaney i organov drevesnykh rasteniy. V 2 t.* [Dendrochemistry. Chemistry, nanochemistry and biogeochemistry of cell components, tissues and organs of woody plants. In two volumes]. Moscow: MGUL, 2015, v. I, 480 p.
- [11] Henschen J., Li D., Ek M. Preparation of cellulose nanomaterials via cellulose oxalates. *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 213, no. 6, pp. 208–216.
- [12] Amarala H.R., Cipriano D.F., Santosa M.S., Schettino M.A., Ferretib J.V.T., Meirelles C.S., Pereirac V.S., Cunha A.G., Emmericha F.G., Freitas J.C.C. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 210, no. 4, pp. 127–134.
- [13] 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, v. 56, no. 2, pp. 137–145.
- [14] Gryshpan D.D., Razumeev K.E., Beloglazov A.P., Kudryavtseva T.N. *Proizvodstvo tekstil'nykh izdeliy s ispol'zovaniem samozatukhayushchikh tsellyulozno-khitozanovykh volokon* [Manufacture of textiles using self-extinguishing cellulose-chitosan fibers] *Shveytnaya promyshlennost'* [Clothing industry], 2016, no. 1–2, pp. 14–16.
- [15] Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernuha I.M. Cis and trans conformational changes of bacterial fatty acids in comparison with analogs of animal and vegetable origin. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2014, v. 50, no. 6, pp. 668–674.
- [16] Khvylya S.I., Ivankin A.N., Evdokimov Yu.M., Proshina O.P. *Nanonanokompleksy kak ob'ekty inkapsulirovaniya prirodnykh biologicheskii aktivnykh veshchestv* [Nanonanocomplexes as objects of encapsulation of natural biologically active substances]. *Praktik*, 2009, no. 3, pp. 16–22.
- [17] Ivankin A.N., Yushina Yu.K., Gorbunova N.A., Evdokimov Yu.M., Oliferenko G.L. *Nanomikrotekhnologii vklucheniya aktivnykh ingredientov v pishchevyye kompozitsii* [Nanomicrotechnology for the inclusion of active ingredients in food compositions] *Myasnaya industriya* [Meat Industry], 2010, no. 1, pp. 23–25.
- [18] Kuznetsova T.G., Selivanova E.B., Bogdanova A.V., Ivankin A.N. *Nanoidentifikatsiya nanoob'ektov v sostave syr'ya i produktov pishchevogo naznacheniya* [Nano-identification of nano-objects in the composition of raw materials and food products] *Ekologicheskie sistemy i pribory* [Ecological Systems and Devices], 2012, no. 2, pp. 18–22.
- [19] Ivankin A.N., Gorbunova N.A. *Nanomikrotekhnologii vklucheniya biologicheskii aktivnykh ingredientov v pishchevyye kompozitsii na osnove myasnogo syr'ya* [Nano micro technology of incorporation of biologically active ingredients into food compositions based on raw meat] *Sb. Nauchno-prakticheskoy konferentsii «Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva produktov pitaniya v svete gosudarstvennoy programmy razvitiya s/kh na 2008–2012 gg.»*. Ch. 2. [Proc. Scientific-practical conference «Improvement of food production technologies in the light of the state program of agricultural development for 2008–2012». Part 2] Volgograd, 18–19 June 2008. Moscow: RASKhN [Russian Academy of Agricultural Sciences], 2008, pp. 60–64.
- [20] Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernucha I.M., Belaykov V.A., Lihanova L.M. Nano, micro transformations of thermo degraded products of wood and their influence on the safety of food. *J. Scientific Israel – Technological Advantages*, 2013, v. 15, no. 2, pp. 56–62.
- [21] Petrov V.A., Gibadullin M.R., Averyanova N.V., Mezikov V.K. *Poluchenie nanotsellyulozy i fiziko-mekhanicheskie kharakteristiki plenok na ee osnove* [Preparation of nano cellulose and physicochemical characteristics of films based on it] *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 14, pp. 181–185.
- [22] Proshina, O.P., Oliferenko, G.L., Evdokimov, Yu.M., Ivankin, A.N. *Nanotsellyuloza i poluchenie bumagi na ee osnove* [Nanocellulose and the preparation of paper based on it] *Tez. dokl. Mezhdunar. konf. «Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse»* [Proc. report International conf. «Nanotechnologies and nanomaterials in the forest complex»]. Moscow 15–17 November 2011. Moscow: MGUL, 2011, pp. 24–28.
- [23] Savitskaya T.A. *S'edobnyye polimernyye plenki i pokrytiya: istoriya voprosa i sovremennoe sostoyaniye* [Edible polymer films and coatings: background and current state]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymeric materials and technologies], 2016, v. 2, no. 2, pp. 6–36.
- [24] Yu Z., Rao G., Yan X., Huo P., Wang Ch., Savitskaya T., Hrynshpan. D. Preparation and properties of pea starch – poly lysine composite films. *Science and Technology of Food Industry Journal*, 2018, v. 39, no 13, pp. 89–94.
- [25] Brown R.M., Saxena I.M. Cellulose biosynthesis: A model for understanding the assembly of biopolymers. *Plant Physiol. Biochem.*, 2000, v. 38, no. 1–2, pp. 57–67.
- [26] Voronova M.I., Surov O.V., Rubleva N.V., Kochkina N.E., Prusova S.M., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Zakharov A.G. *Svoystva nanokristallicheskoy tsellyulozy, poluchennoy iz tsellyuloz odnoletnykh rasteniy* [Properties of nanocrystalline cellulose obtained from cellulose of annual plants] *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoye ispol'zovaniye* [Liquid Crystals and their Application], 2017, v. 17, no. 4, pp. 97–105.

- [27] Flate D.M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow: Lesn. prom-t' [Forest Industry], 1988, 440 p.
- [28] Ranby B.G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. Discuss. Faraday Soc., 1951, v. 11, pp. 158–164.
- [29] Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 2006, v. 13, no. 4, pp. 171–180.
- [30] Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2011, v. 40, pp. 3941–3994.
- [31] Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose — its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2012, v. 90, no. 3, pp. 735–764.
- [32] Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 2013, v. 14, no 4, pp. 1223–1230.
- [33] 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, v. 14, no. 3, pp. 170–172.
- [34] Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. *Nanomaterialy* [Nanomaterials]. Moscow: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2008, 365 p.
- [35] Oblivin A.N., Lopatnikov M.V., Bryntsev V.A., Golubev I.G., Korovin V.V., Pogiba S.P., Ugolev B.N., Evdokimov Y. M., Azarov V.V., Kononov G.N., Ivankin A.N., Bykov V.V., Golubev M.I., Kharchenko V.N., Poluektov N.P., Tsargorodtsev Y. P., Usatov I.I. *Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse* [Nanotechnologies and nanomaterials in the forest complex] Moscow: MSFU, 2011, 220 p.
- [36] 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, v. 38, no. 5, pp. 469–481.
- [37] Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*, 1959, v.184, pp. 632–633.
- [38] Ivankin A.N., Proshina O.P. *Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Surface phenomena and disperse systems]. Moscow: MSFU, 2007, 36 p.
- [39] Ivankin A.N., Sanaev V.G., Gorbacheva G.A., Ageev A.K., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. *Modifikatsiya svoystv prirodnykh tsellyulozoderzhashchikh kompozitsionnykh materialov ftorsopolimerami i telomerami tetrafluoretilena* [Modification of the properties of natural cellulose-containing composite materials by fluorocopolymers and telomers of tetrafluoroethylene] *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Forest Journal], 2018, no. 2 (362), pp. 122–132.
- [40] Neklyudov A.D., Ivankin A.N. *Biologicheski aktivnye soedineniya iz prirodnykh ob'ektov. Cvoystva i strukturno-funktsional'noe vzaimosvyazi* [Biologically active compounds from natural objects. Properties and structural-functional relationships]. Moscow: MSFU, 2003, 480 c.
- [41] Noorbakhsh-Soltani S.M., Zerfat M.M., Sabbaghi S. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosa for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 2018, v. 189, no. 6, pp. 48–55.
- [42] Zavareze E.R., Kringel D.H., Dias A.R.G. Nano-scale polysaccharide materials in food and agricultural applications. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2019, v. 51, no. 3, pp. 5–10.
- [43] Cherian J., Paulose J., Vysakh P. Harnessing nature's hidden material: Nano-Cellulose. *Materials Today; Proceedings*, 2018, v. 5, no. 5, part 2, pp. 12609–12614.
- [44] Liu L., Kerr W.L., Kong F., Dee D.R., Lin M. Influence of nano-fibrillated cellulose (NFC) on starch digestion and glucose absorption. *Carbohydrate Polymers*, 2018, v. 196, no. 9, pp. 146–153.
- [45] Pae N., Liew W.C., Muhamad I.I. Production of cellulose nano-crystals from bacterial fermentation. *Materials Today: Proceedings*, 2019, v. 7, part 2, pp. 754–762.
- [46] Phanthong P., Reubroycharoen P., Hao X., Xu G., Abudula A., Guan G. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 2018, v. 1, no. 1, pp. 32–43.
- [47] Kovalenko V.I. *Kristallicheskaya tsellyuloza: struktura i vodorodnye svyazi* [Crystal cellulose: structure and hydrogen bonds] *Uspekhi khimii* [Successes of Chemistry], 2010, v. 79, no. 3, pp. 261–272.
- [48] 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, v. 142, no. 1, pp. 75–82.

Authors' information

Zarubina Angella Nikolaevna — Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi Branch) zarubina@mgul.ac.ru

Ivankin Andrey Nikolayevich — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the BMSTU (Mytishchi Branch), aivankin@mgul.ac.ru

Kuleznev Aleksey Sergeevich — student of the BMSTU (Mytishchi Branch), kuleznev00@mail.ru

Kochetkov Vyacheslav Andreevich — student of the BMSTU (Mytishchi Branch), slava-kochetkov28@mail.ru

Received 19.04.2019.

Accepted for publication 19.06.2019.