

Исследование возможности получения нанокристаллической целлюлозы в одностадийном плазмохимическом процессе*О. В. Суров, М. И. Воронова, В. А. Титов, А. Г. Захаров*

Экспериментально исследована возможность получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) путем газоразрядной обработки водных суспензий микрокристаллической целлюлозы или фильтровальной бумаги. Для обработки использовали разряд постоянного тока при атмосферном давлении с водным катодом при токе разряда 35 мА и напряжении горения 1500 В. Найдено, что плазмохимическая обработка целлюлозосодержащего материала в воде без использования других реагентов приводит к выделению НКЦ с относительно большими размерами частиц и небольшим поверхностным зарядом.

Ключевые слова: плазма, газовый разряд, жидкий катод, нанокристаллическая целлюлоза, плазмохимическая обработка.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-1-17-23

Введение

Целлюлоза – наиболее доступный возобновляемый природный ресурс с годовым производством более 75 млрд. т. Как дешевый биополимер, целлюлоза играет важную роль в производстве экологически чистых биосовместимых и биоразлагаемых материалов. Достаточно давно было обнаружено, что в условиях кислотного гидролиза из волокон целлюлозы могут быть выделены практически бездефектные стержнеобразные частицы нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [1]. В зависимости от исходного сырья и условий кислотного гидролиза размеры частиц варьируются примерно от 100 до 1000 нм в длину и от 5 до 50 нм

в диаметре. Устойчивые водные суспензии НКЦ получают гидролизом в серной кислоте (за счет поверхностных сульфогрупп, способствующих полному диспергированию в полярных средах), либо при окислении целлюлозы (за счет образующихся поверхностных карбоксильных групп).

В настоящее время НКЦ вызывает у материаловедов большой интерес не только из-за ее доступности и экологичности, но и благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств: нетоксичности и биосовместимости, способности к биоразложению, большой удельной поверхности и высокому модулю упругости [2, 3]. Использование НКЦ в качестве наполнителя в полимерах придает материалам улучшенные механические, электрические, оптические и сорбционные свойства. Возможность поверхностной модификации НКЦ и образования шитых структур позволяет получить гидрогели, органогели, аэрогели и нанокомпозиты НКЦ с водорастворимыми и водонерастворимыми полимерами. Такие композиты могут быть использованы для производства теплоизоляционных материалов, создания селективных мембран, средств доставки лекарственных и биологически активных соединений [4, 5].

Суров Олег Валентинович, с.н.с., к.х.н.

E-mail: ovs@isc-ras.ru

Воронова Марина Игоревна, с.н.с., к.х.н.

Титов Валерий Александрович, гл.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: titov25@gmail.com

Захаров Анатолий Георгиевич, зав. лабораторией, д.х.н.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1.

Статья поступила в редакцию 09 ноября 2020 г.

© Суров О. В., Воронова М. И., Титов В. А.,
Захаров А. Г., 2021

Водные суспензии НКЦ в определенных условиях образуют лиотропные жидкокристаллические фазы (обычно хиральные нематические), причем холестерическая структура сохраняется в пленках НКЦ при испарении растворителя [6–8]. Уникальное сочетание хиральной нематической структуры, мезопористости и оптических свойств находит применение в создании новых функциональных материалов и устройств на их основе: мезопористых сорбентов, фотонных кристаллов, оптических фильтров, поляризаторов, электродных материалов, сенсоров, и электрооптических устройств [9].

Одним из препятствий в коммерциализации материалов из НКЦ является достаточно затратный процесс ее выделения [10]. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных новым способам получения НКЦ, альтернативным серноокислотному гидролизу. Эти способы включают получение НКЦ в парах кислот, в смеси неорганических кислот, в присутствии солей металлов, с использованием гетерополиоксидов, карбоновых кислот, ионных жидкостей, в эвтектической смеси оснований и кислот Льюиса или Бренстеда (в англоязычной литературе «deep eutectic solvents»), с использованием методов окисления, а также различных физических и комбинированных воздействий (ультразвук, паровой взрыв, электронный пучок, сверхкритические условия и т. д.).

Ранее мы впервые применили плазмохимическую обработку для получения НКЦ [11]. В качестве сырья использовали порошок коммерческой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и фильтровальную бумагу (ФБ). Суспензии целлюлозы в водных растворах серной кислоты с концентрацией 0,1–64 % обрабатывали разрядом постоянного тока при атмосферном давлении, причем жидкая фаза служила катодом. В другой серии экспериментов использовали плазмохимическую обработку МКЦ и ФБ в дистиллированной воде с последующим серноокислотным гидролизом при 50 °С в течение 2-х часов. Было показано, что плазмохимическая обработка вызывает окисление целлюлозы с образованием карбоксильных групп, а в растворах серной кислоты окисление сопровождается гидролизом, в результате чего карбоксильные группы замещаются сульфогруппами (OSO_3H). В таком двух-

стадийном процессе были получены устойчивые суспензии НКЦ, частицы которой имели длину 200–400 нм, диаметр 10–20 нм и достаточно высокий заряд поверхности (значение ζ -потенциала около -40 мВ), что обеспечивало высокую коллоидную устойчивость суспензий. Пленки НКЦ характеризовались высоким индексом кристалличности (86–89 %) и размерами кристаллитов 4–10 нм. Предложенный метод, включающий окисление с последующим гидролизом, позволил сократить время кислотного гидролиза и значительно повысить выход НКЦ.

Цель данной работы – проверить возможность получения нанокристаллической целлюлозы в одностадийном процессе путем газоразрядной обработки водных суспензий на основе микрокристаллической целлюлозы и фильтровальной бумаги без использования каких-либо дополнительных реагентов.

Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Разряд постоянного тока возбуждали в воздухе при атмосферном давлении между графитовым электродом и поверхностью жидкости, которая служила катодом. Межэлектродный зазор поддерживали равным 3 мм. Для замыкания электрической цепи в жидкость помещен цилиндрический графитовый стержень. Подробнее экспериментальная установка описана в [11].

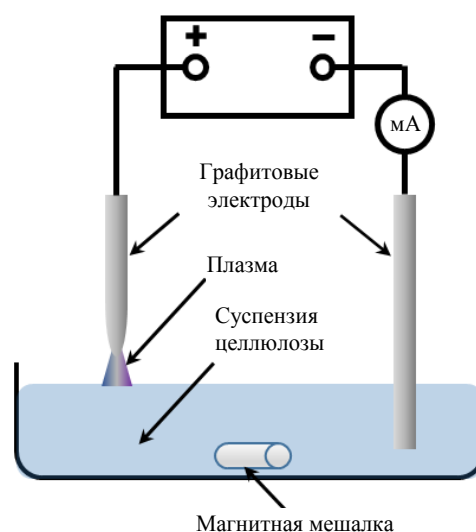


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

В качестве обрабатываемой жидкой фазы использовали суспензии МКЦ и ФБ, полученные диспергированием 3 г целлюлозы в 50 г дистиллированной воды (рН 5,2, $\chi = 9,2$ мкСм/см), при токе разряда 35 мА и напряжении на электродах 1500 В. Начальная температура жидкости составляла 19–22 °С; конечная температура – 45–60 °С в зависимости от времени обработки. Минимальное время обработки – 15 мин (образцы 1 и 4); максимальное – 60 мин (образцы 3 и 6), образцы 2 и 4 обрабатывали в течение 30 мин. После плазмохимической обработки суспензию обрабатывали ультразвуковым гомогенизатором Sonohuls HD2070 (Bandelin) в импульсном режиме в течение 3 мин.

Выход НКЦ определяли гравиметрическим методом. Для этого собранную суспензию промывали бидистиллированной водой и разделяли на фильтре MN GF-1 (Macherey-Nagel, Germany) с удерживающей способностью частиц более 1 мкм. Прошедшую через фильтр суспензию НКЦ собирали и определяли ее объем. Отбирали несколько параллельных проб точно измеренного объема, разливали в предварительно взвешенные чашки Петри и высушивали на воздухе до постоянной массы. Определив таким образом концентрацию суспензии и зная ее объем, с учетом массы исходной целлюлозы рассчитывали выход НКЦ. Часть дисперсии, которая осталась на фильтре, высушивали вместе с фильтром и определяли суммарную массу крупных частиц. Разница между массой исходной целлюлозы и суммарной массой частиц на фильтре и в водной дисперсии после фильтрации соответствует доле растворимых продуктов деградации целлюлозы. Относительная погрешность при определении выхода НКЦ в трех параллельных опытах не превышала 2,5 %.

Размер и поверхностный заряд частиц НКЦ (ζ -потенциал) определяли методом динамического рассеяния света с использованием анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK).

ИК-спектры получены на спектрофотометре Avatar 360FT-IR ESP ('Nicolet', США) в области волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Запрессованные в таблетки образцы НКЦ содержали 1 мг анализируемого вещества и 100 мг КВг. Пленки образцов НКЦ для рентгеноструктурного анализа были получены

естественным испарением воды при комнатной температуре из водных суспензий с концентрацией 10 г/л.

Рентгеноструктурный анализ пленок проводили на дифрактометре фирмы Bruker D8 Advance (Германия) 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. Степень кристалличности по Сегалу [12], определяли по соотношению СК = $(I_{200} - I_a)/I_{200}$, где I_{200} – интенсивность рефлекса (200), I_a – интенсивность аморфного гало (минимум между пиками (200) и (110)). Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера [13]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина анализируемого рефлекса на полувысоте, рад.; θ – угол дифракции, град. Для расчета использовали рефлекс при $2\theta = 22,6$ град.

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене [14].

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены полученные при плазмохимической обработке значения выхода НКЦ при использовании двух видов исходного сырья – микрокристаллической целлюлозы с размерами частиц ~ 20 мкм (образцы 1–3) и фильтровальной бумаги (образцы 4–6). Там же приведены некоторые характеристики полученных наночастиц – характерные размеры частиц НКЦ, ζ -потенциал, степень полимеризации (СП), степень кристалличности (СК) и размеры кристаллитов (L). Распределение частиц по размерам для всех образцов оказалось бимодальным, поэтому в таблице приведено два набора значений характерных размеров. Выход НКЦ увеличивается с ростом времени обработки и зависит от исходного сырья. Максимальный выход (15 % по массе) достигался при длительной

(60 мин) обработке целлюлозы из фильтровальной бумаги. Выход частиц нанокристаллической целлюлозы при обработке МКЦ меньше, а их средние размеры больше, чем при обработке целлюлозы из фильтровальной бумаги. Все полученные наноразмерные частицы имеют заряд за счет окисления части гидроксильных групп целлюлозы до карбоксильных.

На рис. 2 приведены ИК-спектры образцов МКЦ и ФБ до и после плазмохимической обработки. Спектры показывают, что обработка МКЦ и ФБ в дистиллированной воде в течение 60 мин приводит к окислению целлюлозы, что проявляется в значительном увеличении интенсивности полос около 1730 см^{-1} и в области $1383\text{--}1385\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания карбоксильной группы) (образцы 3 и 6). Кроме того, образец ФБ с максимальной продолжительностью обработки заметно набухал. Окисление и уменьшение степени полимеризации целлюлозы было отмечено и авторами работы [15] при действии подводных газовых разрядов (диафрагменного и контактного) на целлюлозу, выделенную из льняного волокна. Обработку волокон проводили в растворах азотной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия. Традиционно для окисления целлюлозы применяют ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) (TEMPO), а также другие окислители (пероксид водорода, персульфат аммония, $\text{NaNO}_2\text{--HNO}_3$ и др.) [16–20]. Образование поверхностных карбоксильных групп способствует хорошей диспергируемости НКЦ в полярных средах, в том числе в полимерных матрицах композитов. Важным обстоятельством является то, что в отличие от

сульфогрупп карбоксильные группы не снижают термическую устойчивость НКЦ и композитов на ее основе. В работе [21] предложен способ окисления целлюлозы, сочетающий комплексное воздействие газообразным озонном, пероксидом водорода и ультрафиолетовым светом. Было показано, что окисление комбинацией O_3 , H_2O_2 и УФ-излучения может значительно снизить степень полимеризации целлюлозы и увеличить содержание карбоксильных групп. В то же время хорошо известно, что действие разрядов атмосферного давления на воду и растворы электролитов инициирует протекание окислительно-восстановительных реакций в жидкой фазе, основную роль в которых играют первичные химически активные частицы (радикалы OH , H , сольватированные электроны), а также вторичные активные продукты (пероксид водорода) [22, 23]. Таким образом, плазмохимическая обработка может стать реальной альтернативой существующим методам окисления целлюлозы.

На дифрактограммах пленок образцов МКЦ и ФБ после плазмохимической обработки (см. рис. 3) присутствуют интенсивные пики при брэгговском угле $22,5^\circ$, которые соответствуют плоскости (200) целлюлозы в кристаллической модификации I_β , и два менее выраженных перекрывающихся пика при углах дифракции около 15 и 17° , которые относятся к кристаллографическим плоскостям $(1\bar{1}0)$ и (110) целлюлозы I_β , соответственно [25]. Размеры кристаллитов, оцененные по формуле Шеррера, составили около 4 нм.

Таблица

Выход частиц НКЦ и их характеристики

№ образца	Время обработки, мин	Выход НКЦ, %	Размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ	СП, %	СК	L , нм
1	15	0	–	–	–	–	–
2	30	3	870/80	–25,3	260	86	4,4
3	60	8	650/73	–26,8	210	83	4,3
4	15	2	400/50	–26,5	500	71	4,0
5	30	8	350/45	–30,2	280	73	4,3
6	60	15	280/38	–30,8	100	72	4,1

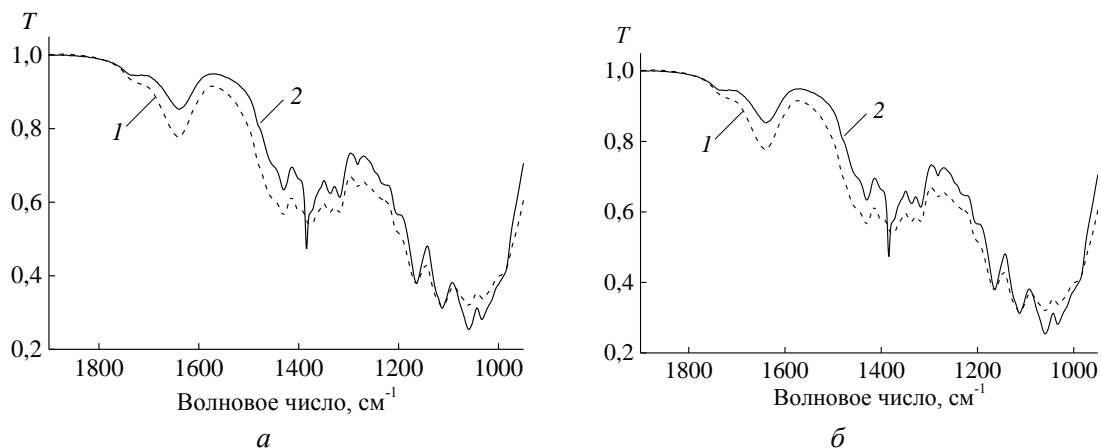


Рис. 2. ИК-спектры образцов МКЦ (а) и ФБ (б) до обработки (1) и после плазмохимической обработки (2) в течение 60 минут при токе 35 мА.

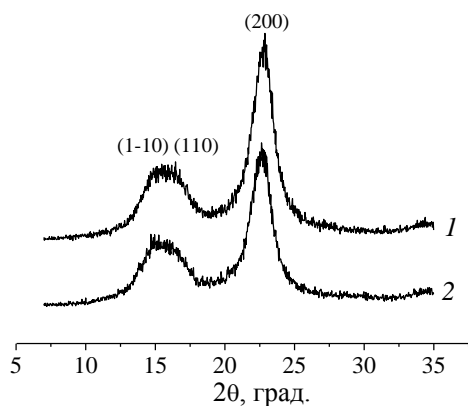


Рис. 3. Дифрактограммы образцов целлюлозы, выделенной из МКЦ (1) и ФБ (2) после плазмохимической обработки в течение 60 минут при токе 35 мА.

К сожалению, плазмохимическая обработка целлюлозы в использованных нами режимах не позволила получить устойчивые коллоидные растворы НКЦ, они быстро расслаивались, частицы целлюлозы выпадали в осадок. По-видимому, это связано с недостаточными поверхностными зарядами частиц, которые определяются карбоксильными группами. Тем не менее, размер частиц, степень полимеризации и индекс кристалличности обработанной целлюлозы позволяют утверждать, что продуктом плазмохимической обработки является нанокристаллическая целлюлоза [26, 27]. Следует подчеркнуть, что НКЦ с относительно большим размером частиц и невысоким поверхностным зарядом является эффективным стабилизатором эмульсий Пикеринга [28]. Такие эмульсии стабилизируются амфифильными твердыми частицами, которые адсорбируются на границе раздела несмешива-

ющихся фаз (вода–масло) в результате того, что могут смачиваться как водой, так и маслом. Нанокристаллы целлюлозы I_{β} имеют как гидрофильные, так и гидрофобные грани, проявляя амфифильный характер [29–31]. Ранее было доказано, что частицы НКЦ небольшого размера с большим поверхностным зарядом являются менее эффективными эмульгаторами (из-за хорошей диспергируемости в воде), чем частицы бактериальной или микрофибриллярной целлюлозы с большими размерами и невысокими поверхностными зарядами (вследствие более эффективной адсорбции на поверхности раздела фаз с образованием перколяционных связей [28]).

Заключение

В работе на основе экспериментов проанализированы возможности получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) одностадийной обработкой суспензий микрокристаллической целлюлозы и фильтровальной бумаги в дистиллированной воде разрядом постоянного тока. Показано, в отличие от описанного ранее метода, включающего плазмохимическую обработку в растворе серной кислоты с последующим гидролизом, одностадийная плазмохимическая обработка целлюлозосодержащего материала без использования кислоты приводит к выделению НКЦ с меньшим выходом. Размер частиц НКЦ больше, а поверхностный заряд ниже, чем у полученных в двухстадийном процессе с использованием кислотного гидролиза. Однако продукты, полученные в одностадийном

плазмохимическом процессе, могут быть полезны как стабилизаторы эмульсий Пикеринга.

Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований и Ивановского государственного химико-технологического университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-13-01240-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rånby B. G. // Acta Chem. Scand. 1949. Vol. 3. P. 649.
2. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. № 24. P. 5438.
3. Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. № 6. P. 3479.
4. Zhu H., Luo W., Ciesielski P. N., Fang Z., Zhu J. Y., Henriksson G., Himmel M. E., Hu L. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. № 16. P. 9305.
5. Thomas B., Raj M. C., Athira K. B., Rubiyah M. H., Joy J., Moores A., Drisko G. L., Sanchez C. // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. № 24. P. 11575.
6. Marchessault R. H., Morehead F. F., Walter N. M. // Nature. 1959. Vol. 184. P. 632.
7. Revol J. F., Bradford H., Giasson J., Marchessault R. H., Gray D. G. // Int. J. Biol. Macromol. 1992. Vol. 14. № 3. P. 170.
8. Roman M., Gray D. G. // Langmuir. 2005. Vol. 21. № 12. P. 5555.
9. Giese M., Blusch L. K., Khan M. K., MacLachlan M. J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. № 10. P. 2888.
10. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. № 7. P. 3941.
11. Surov O. V., Voronova M. I., Rubleva N. V., Kuzmicheva L. A., Nikitin D., Choukourov A., Titov V. A., Zakharov A. G. // Cellulose. 2018. Vol. 25. P. 5035.
12. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. // Cellulose. 2005. Vol. 12. № 6. P. 563.
13. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J. L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. // Biomacromolecules. 2008. Vol. 9. № 1. P. 57.
14. Rubleva N. V., Лебедева Е. О., Афинеевский А. В., Воронова М. И., Суров О. В., Захаров А. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 85.
15. Тумова Ю. В., Воронова М. И., Максимов А. И. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 5. С. 817.
16. Zhang K., Sun P., Liu H., Shang S., Song J., Wang D. // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 138. P. 237.
17. Cheng M., Qin Z. Y., Liu Y. N., Qin Y. F., Li T., Chen L., Zhu M. F. // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. № 1. P. 251.
18. Kumar V., Yang T. // Carbohydr. Polym. 2002. Vol. 48. № 4. P. 403.
19. Xu Y. H., Liu X., Liu X., Tan J. L., Zhu H. L. // Carbohydr. Polym. 2014. Vol. 111. P. 955.
20. Leung A. C., Hrapovic S., Lam E., Liu Y., Male K. B., Mahmoud K.A., Luong J. H. // Small. 2011. Vol. 7. № 3. P. 302.
21. Wen Y., Yuan Z., Qu J., Wang C., Wang A. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. Vol. 8. № 7. P. 2688.
22. Khlyustova A., Sirotkin N., Evdokimova O., Prysiazhnyi V., Titov V. // J. Electrostat. 2018. Vol. 96. P. 76.
23. Захаров А. Г., Максимов А. И., Тумова Ю. В. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 3. С. 260.
24. Pääkkönen T., Spiliopoulos P., Knuts A., Nieminen K., Johansson L.-S., Enqvist E., Kontturi E. // Chem. Eng. 2018. Vol. 3. P. 312.
25. French A. D. // Cellulose. 2014. Vol. 21. № 2. P. 885.
26. Lorenz M., Sattler S., Reza M., Bismarck A., Kontturi E. // Faraday Discuss. 2017. Vol. 202. P. 315.
27. Kontturi E., Meriluoto A., Penttilä P. A., Baccile N., Malho J.-M., Potthast A., Rosenau T., Ruokolainen J., Serimaa R., Laine J., Sixta H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. P. 14455.
28. Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I. // Biomacromolecules. 2012. Vol. 13. P. 267.
29. Salas C., Nypelö T., Rodriguez-Abreu C., Carrillo C., Rojas O. J. // Curr. Opin. Colloid In. 2014. Vol. 19. P. 383.
30. Capron I., Rojas O. J., Bordes R. // Curr. Opin. Colloid In. 2017. Vol. 29. P. 83.
31. Grishkewich N., Mohammed N., Tang J., Tam K. C. // Curr. Opin. Colloid In. 2017. Vol. 29. P. 32.

PACS: 52.80. Hc; 81.65.Cf

Study of the possibility of obtaining nanocrystalline cellulose in a single stage plasma chemical process

O. V. Surov, M. I. Voronova, V. A. Titov, and A. G. Zakharov

G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
1 Akademicheskaya st., Ivanovo, 153045, Russia

Received November 09, 2020

The paper considers the possibility of obtaining nanocrystalline cellulose (NCC) by gas-discharge treatment of aqueous suspensions of microcrystalline cellulose or filter paper. For processing, a direct current discharge was used at atmospheric pressure with a water cathode at a discharge current of 35 mA and a discharge voltage of 1500 V. It was found that the plasma-chemical treatment of cellulose-containing material in water without the use of other reagents leads to the release of NCC with relatively large particle sizes and a small surface charge.

Keywords: plasma, gas discharge, liquid cathode, nanocrystalline cellulose, plasma-chemical treatment.

REFERENCES

1. B. G. Rånby, Acta Chem. Scand. **3**, 649 (1949).
2. D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, and A. Dorris, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 5438 (2011).
3. Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, Chem. Rev. **110**, 3479 (2010).
4. H. Zhu, W. Luo, P. N. Ciesielski, Z. Fang, J. Y. Zhu, G. Henriksson, M. E. Himmel, and L. Hu, Chem. Rev. **116**, 9305 (2016).
5. B. Thomas, M. C. Raj, K. B. Athira, M. H. Rubiyah, J. Joy, A. Moores, G. L. Drisko, and C. Sanchez, Chem. Rev. **118**, 11575 (2018).
6. R. H. Marchessault, F. F. Morehead, and N. M. Walter, Nature **184**, 632 (1959).
7. J. F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, and D. G. Gray, Int. J. Biol. Macromol. **14**, 170 (1992).
8. M. Roman and D. G. Gray, Langmuir **21**, 5555 (2005).
9. M. Giese, L. K. Blusch, M. K. Khan, and M. J. MacLachlan, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 2888 (2015).
10. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, Chem. Soc. Rev. **40**, 3941 (2011).
11. O. V. Surov, M. I. Voronova, N. V. Rubleva, L. A. Kuzmicheva, D. Nikitin, A. Choukourov, V. A. Titov, and A. G. Zakharov, Cellulose **25**, 5035 (2018).
12. A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A.B. Thomsen, and K. Stahl, Cellulose **12**, 563 (2005).
13. S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil, and C. Rochas, Biomacromolecules **9**, 57 (2008).
14. N. V. Rubleva, E. O. Lebedeva, A. V. Afineevskii, M. I. Voronova, O. V. Surov, A. G. Zakharov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. **62**, 85 (2019).
15. Yu. V. Titova, M. I. Voronova, and A. I. Maximov, J. Appl. Chem. **81**, 817 (2008).
16. K. Zhang, P. Sun, H. Liu, S. Shang, J. Song, and D. Wang, Carbohydr. Polym. **138**, 237 (2016).
17. M. Cheng, Z. Y. Qin, Y. N. Liu, Y. F. Qin, T. Li, L. Chen, and M. F. Zhu, J. Mater. Chem. A. **2**, 251 (2014).
18. V. Kumar and T. Yang, Carbohydr. Polym. **48**, 403 (2002).
19. Y. H. Xu, X. Liu, X. Liu, J. L. Tan, and H. L. Zhu, Carbohydr. Polym. **111**, 955 (2014).
20. A. C. Leung, S. Hrapovic, E. Lam, Y. Liu, K. B. Male, K. A. Mahmoud, and J. H. Luong, Small **7**, 302 (2011).
21. Y. Wen, Z. Yuan, J. Qu, C. Wang, and A. Wang, ACS Sustainable Chem. Eng. **8**, 2688 (2020).
22. A. Khlyustova, N. Sirotkin, O. Evdokimova, V. Prysiaznyi, and V. Titov, J. Electrostat. **96**, 76 (2018).
23. A. G. Zakharov, A. I. Maximov, and Yu. V. Titova, Russ. Chem. Rev. **76**, 260 (2007).
24. T. Pääkkönen, P. Spiliopoulos, A. Knuts, K. Nieminen, L.-S. Johansson, E. Enqvist, and E. Kontturi, Chem. Eng. **3**, 312 (2018).
25. A. D. French, Cellulose **21**, 885 (2014).
26. M. Lorenz, S. Sattler, M. Reza, A. Bismarck, and E. Kontturi, Faraday Discuss. **202**, 315 (2017).
27. E. Kontturi, A. Meriluoto, P. A. Penttilä, N. Baccile, J.-M. Malho, A. Potthast, T. Rosenau, J. Ruokolainen, R. Serimaa, J. Laine, and H. Sixta, Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 14455 (2016).
28. I. Kalashnikova, H. Bizot, B. Cathala, and I. Capron, Biomacromolecules **13**, 267 (2012).
29. C. Salas, T. Nypelö, C. Rodriguez-Abreu, C. Carrillo, and O. J. Rojas, Curr. Opin. Colloid In. **19**, 383 (2014).
30. I. Capron, O. J. Rojas, and R. Bordes, Curr. Opin. Colloid In. **29**, 83 (2017).
31. N. Grishkewich, N. Mohammed, J. Tang, and K. C. Tam, Curr. Opin. Colloid In. **29**, 32 (2017).