

## СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

© 2020 г. А. Ю. Анпилова<sup>1\*</sup>, Е. Е. Масталыгина<sup>1,2</sup>, Н. П. Храмева<sup>1</sup>, А. А. Попов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

\*E-mail: asyaanp@gmail.com

Поступила в редакцию 29.03.2019;

после доработки 06.05.2019;

принята в печать 20.05.2019

В научной литературе представлено множество исследовательских работ, связанных с поверхностной и объемной модификацией целлюлозы и целлюлозосодержащих компонентов с целью придания им новых свойств. В данном обзоре на основе публикаций последнего десятилетия рассмотрены различные способы, условия проведения и анализ эффективности модификации целлюлозы с целью ее дальнейшего применения в качестве наполнителя для создания полимерных композиционных материалов.

*Ключевые слова:* целлюлоза, модификация, адсорбция, композиты, полимерные материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X20010021

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений развития современной химии полимеров (как синтетических, так и природных) является создание композиционных материалов на основе природных микро- и наноразмерных наполнителей, что позволяет получать изделия с улучшенными физико-механическими и барьерными свойствами, с регулируемой огнестойкостью и низкой токсичностью, а также придавать материалам способность к ускоренному окислительному и биологическому разложению. Эти задачи могут решаться различными путями в зависимости от химической природы полимера, условий его переработки, свойств и областей применения получаемых изделий [1]. В качестве природных наполнителей используются материалы на основе индивидуальных биополимеров (крахмала, хитина, целлюлозы, кератина и т.д.) [2] и природного сырья, преимущественно являющегося отходами сельского хозяйства и отраслей промышленности (древесной муки, птичьего пера, льна, жмыха сахарного тростника, кукурузы, подсолнечника и т.д.) [3–8].

Наиболее распространенным природным наполнителем для полимерных композитов является целлюлоза. Она обладает рядом свойств (большая гигроскопичность, более высокая термостойкость, нетоксичность, гидрофильность, горючесть и т.д.),

которые могут быть как преимуществами, так и недостатками при создании наполненных композитов [9]. Эти свойства зависят от многих факторов, в числе которых – источники получения целлюлозы, реагенты, используемые при ее получении, наличие предварительной обработки и отбеливания, а также степень замещения [10, 11]. Для описания многообразия целлюлозных наполнителей выделяют следующие виды структуры целлюлозных частиц: порошковая, микрокристаллическая, микроволокнистая, нановолокнистая и нанокристаллическая.

Природа и структурные особенности целлюлозы обуславливают ее технологические свойства и функциональность при создании полимерных композитов. Основные свойства композита прежде всего зависят от степени диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице и смачиваемости наполнителя полимером.

При разработке наполненных композитов существует также проблема химической совместимости между наполнителем и полимерной матрицей, поскольку целлюлоза имеет гидрофильную поверхность, а большинство традиционных синтетических полимеров являются гидрофобными. Несовместимость усложняет процесс смешивания компонентов и в конечном итоге ухудшает физико-механические свойства мате-

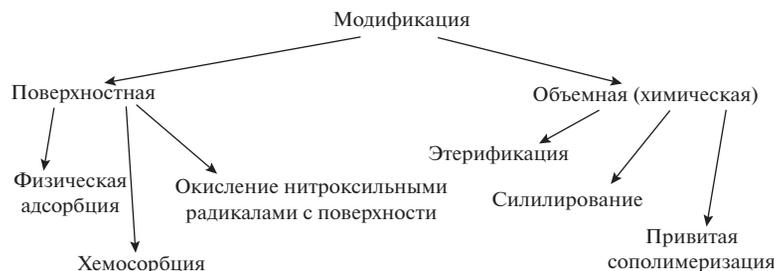


Рис. 1. Классификация основных направлений модификации целлюлозы.

риала, а также снижает срок его эксплуатации [12]. Для достижения равномерного диспергирования частиц наполнителя в матрице полимера с поверхности частиц должны быть удалены воздух и вода, агломераты частиц должны быть разрушены, а сами частицы – полностью смочены полимером. Смачиваемость наполнителей зависит от полярности частиц и их поверхностной энергии. Равномерное распределение частиц и отсутствие агломератов может оцениваться с помощью оптического и электронного сканирующего микроскопов.

Для функционализации поверхности целлюлозы как наполнителя используется обработка специальными добавками. Существует два основных промышленных способа обработки: добавка вводится в расплав на стадии смешивания компонентов в смесителе или экструдере либо наполнитель предварительно покрывается добавкой путем распыления в турбулентной камере или смешивания в высокоскоростном смесителе [13]. Помимо широко распространенных в производстве распылителей и смесителей, в научных работах для обработки целлюлозы применяют гамма-облучение [14, 15], диспергирование ультразвуком [16–18] и различные реакторные установки [19].

## НАПРАВЛЕНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Наиболее перспективным подходом к улучшению технологических свойств целлюлозного наполнителя, который позволяет избежать многих проблем при создании композиций целлюлозы с неполярными полимерами, является модификация целлюлозы. В научной литературе существует множество работ, направленных на исследования различных способов модификации и анализ получаемых композиционных материалов с модифицированной целлюлозой. Современная промышленность представлена в основном продуктами на основе простых эфиров целлюлозы.

Модификация целлюлозы в научных работах обычно проводится предварительно, на этапе подготовки целлюлозы до смешивания с полимером-матрицей. По глубине протекания она может быть разделена на объемную (химическую) и поверхностную. Большинство методов модификации относится к первой группе, когда модификатор направленно изменяет химический состав и строение за счет осуществления химических реакций [20]. Для химической модификации целлюлозы используется достаточно много реакций классической химии целлюлозы. Основную роль в реакциях играют ее гидроксильные группы. На рис. 1 представлена краткая классификация основных видов модификации целлюлозы, разработанная авторами представленной работы.

Техническое исполнение процесса модификации может проводиться с помощью различного вспомогательного оборудования и разных технологий. При физической модификации чаще всего используются промышленные способы обработки целлюлозы, упомянутые ранее, когда наполнитель смешивается с модифицирующим агентом в смесителях. Для поверхностной химической и объемной модификации широко распространены ультразвуковые ванны (УЗ-ванны) и ультразвуковые диспергаторы (УЗ-процессоры), магнитные мешалки с нагревом либо механические гомогенизаторы, установки с гамма-облучением, роторные испарители, аппараты Сокслета, миниреакторы и др. Цель использования УЗ-диспергаторов состоит в способности ультразвуковых волн одновременно разрушать агломераты в наполнителе и интенсивно перемешивать реакционную смесь, поскольку процесс происходит под действием ударных волн, возникающих при образовании и активности газовых или паровых пузырьков (полостей) в среде, облучаемой ультразвуком, причем в большинстве работ используются низкие частоты колебания ультразвука (18–22 кГц). Модификация целлюлозы гамма-облучением мало распространена ввиду ее сложности в аппаратном исполнении. В процессе модификации некоторые технологии ча-

сто комбинируются между собой или дополняют друг друга.

В подавляющем большинстве работ при поверхностной модификации целлюлозные частицы выдерживают в дистиллированной или деионизированной воде определенное время, затем подвергают обработке с помощью УЗ-процессора в среде растворителя и/или связующего агента, химическая природа которых также имеет большое значение. Что касается химической природы связующих агентов, довольно эффективными гидрофобизаторами поверхности целлюлозных волокон являются изоцианаты, силаны, жирные кислоты, титанаты и др. В качестве растворителей применяют толуол, ксилол, диметилформамид, хлороформ, этиловый спирт и др.

### *Поверхностная модификация целлюлозы*

Практически все промышленные способы обработки поверхности предназначены для обеспечения физической или химической связи матрицы с поверхностью наполнителя. Физическая связь обусловлена физической адсорбцией, т.е. это – обратимый процесс. Физическая адсорбция может происходить при предварительной обработке наполнителя или непосредственно при смешивании компонентов. Этот метод достаточно прост, но мало распространен в исследовательских работах.

Для получения химического взаимодействия используют бифункциональные соединения, известные как “связующие агенты”. Они обеспечивают химическую связь как с поверхностью наполнителя, так и с полимерной матрицей, обусловленную хемосорбцией. При хемосорбции молекулы модификатора обычно связываются с ОН-группами целлюлозы водородными связями, и этот процесс практически необратим. Химическая адсорбция может происходить при предварительной обработке наполнителя связующим агентом, который в некоторых работах именуется как компатибилизатор (совмещающий агент). К примеру, в работе [18] целлюлоза была диспергирована в диметилформамиде в УЗ-ванне, после чего в суспензию добавлялся сополимер этилена и винилового спирта (в качестве совмещающего агента). Далее смешивание происходило в магнитной мешалке при нагревании, после чего суспензию высушивали и гранулировали полученную высоконаполненную полимерную композицию для последующего смешивания с полипропиленом. Данный метод обозначался в работе как “смешивание в растворе”. Помимо этого, авторы получали высоконапол-

ненную полимерную композицию “смешиванием в расплаве”: соединяли совмещающий агент с целлюлозой в смесителе при нагреве, затем гранулировали и добавляли в полипропилен. Вероятно, в работе [18] при смешивании в растворе имела место химическая адсорбция целлюлозы, а при смешивании в расплаве – физическая адсорбция, однако авторы не проводят анализ модифицированной целлюлозы.

Поверхность целлюлозных частиц может быть обработана поверхностно-активными веществами (ПАВ). При модификации используются ПАВ всех типов.

Согласно результатам множества исследований, добавление ПАВ улучшает совместимость между целлюлозой и полимерной матрицей при создании композитов. Это можно объяснить тем, что гидрофильная группа ПАВ (“голова”) адсорбируется на целлюлозе, а его гидрофобный углеводородный радикал (“хвост”) – на матрице, предотвращая агрегацию целлюлозных частиц. В этом случае причинами улучшения свойств композитов может быть не только хорошая смачиваемость и адгезия между фазами, но и более равномерное распределение целлюлозного материала в матрице [21]. Вместе с преимуществами вышеупомянутых модификаторов следует отметить и их недостатки. Применение ПАВ в качестве диспергирующих агентов обычно увеличивает стоимость продукта, так как требуется большое количество ПАВ ввиду высокой удельной площади поверхности целлюлозных волокон.

Авторы работы [22] использовали перфтороктадекановую кислоту для модификации нановолокнистой целлюлозы]. В результате обработки значительно уменьшилась поверхностная энергия после адсорбции по сравнению с карбоксиметилированной целлюлозой – с 54.5 до 12 мН/м.

Анионную поверхность целлюлозы, окисленной радикалом TEMPO (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил), можно модифицировать катионным ПАВ [23]. К примеру, гексадецилтриметиламмоний бромид, растворенный в воде, был осажден на поверхности частиц целлюлозы, что способствовало повышению гидрофобности тестируемого пленочного материала [24]. Другие авторы [25] с той же целью применяли смесь ПАВ: гексадецилтриметиламмоний бромид, дигексадециламмоний бромид и дидодецилдиметиламмоний бромид. Результаты показали, что краевой угол смачивания целлюлозной пленки в растворе ПАВ был значительно выше, чем у пленки без ПАВ (60° и 42° соответственно). И, хотя материал не

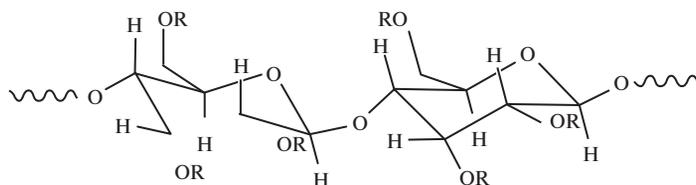


Рис. 2. Структурная формула стеарата целлюлозы ( $R = C_{17}H_{35}CO^-$  или  $H$  в соответствии со степенью замещения).

был полностью гидрофобным, он имел достаточно низкую смачиваемость водой.

### Химическая (объемная) модификация целлюлозы

Известно, что целлюлоза может образовывать сложные эфиры неорганических и органических кислот, простые эфиры, алкоголяты, продукты окисления (кислоты), галогениды, аминокислотные, силанопродукты, комплексные соединения и т.д. [26, 27]. В зависимости от областей использования, назначения и применения направленно получают производные целлюлозы с различной степенью замещения гидроксильных групп [28]. Для химической модификации целлюлозы в основном используют следующие процессы: этерификацию (включая алкилирование), силилирование и привитую сополимеризацию.

### Этерификация

Значительное число научных работ относится к получению сложных эфиров целлюлозы. Реакция этерификации с высшими жирными кислотами может давать трехзамещенный стеарат целлюлозы при действии трифторуксусного ангидрида в двухстадийном процессе. Авторы работы [29], варьируя условия реакций, получили стеарат целлюлозы со степенью замещения 2.99 (рис. 2).

Галогенангидриды карбоновых кислот довольно часто используются при синтезе сложных эфиров целлюлозы. Авторами работы [30] были получены капроат, лаурат и стеарат целлюлозы из соответствующих хлорангидридов напрямую с целью улучшения совместимости целлюлозных нанокристаллитов с неполярным полиэтиленом

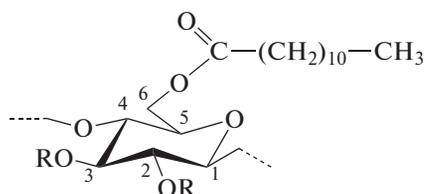


Рис. 3. Структурная формула лаурата целлюлозы ( $R = H$ ).

низкой плотности (рис. 3). В некоторых случаях для инициирования этерификации используются ионные растворы 1-бутил-3-метилимидазолинхлорида [31], что позволяет получать более высокую степень замещения стеарата целлюлозы (2.15–2.57) по сравнению с инициаторами, используемыми в работе [30] (степень замещения – 0.31–0.68).

Авторы работы [32] исследовали влияние длины цепи жирной кислоты на смазочные свойства эфиров целлюлозы. Синтезировали лаурат, мирилат, пальмитат, стеарат и олеат целлюлозы в среде 1-бутил-3-метилимидазолинхлорида. Высокие трибологические характеристики показал мирилат целлюлозы: средний коэффициент трения экспериментальной смеси на основе полиола и сложного эфира снизился с 0.127 (для чистого полиола) до 0.102.

Сложные эфиры целлюлозы могут быть также получены с помощью реакции переэтерификации при действии на целлюлозу метилстеарата в среде диметилформаида. Использование диметилформаида позволяет сохранить гидратцеллюлозу в набухшем состоянии и осуществить отгонку выделяющегося в процессе реакции метанола. Однако степень замещения стеарата целлюлозы, полученного данным способом, не превышает 0.4 [33].

При анализе сложных эфиров целлюлозы часто прибегают к методу инфракрасной (ИК) спектроскопии Фурье. О проведении этерификации можно судить по появлению в спектре пика поглощения в области  $1745\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании карбонильных групп ( $C=O$ ) в сложных эфирах, а также по уменьшению интенсивности полосы поглощения в области  $3440\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям гидроксильных групп [34].

### Силилирование

В результате реакций силилирования к целлюлозе могут присоединяться силоксановые группы  $SiO-R$ , которые обычно усиливают гидрофобность целлюлозы (рис. 4). При наличии опреде-

ленного количества воды силоксановые группы, по-видимому, не реагируют с целлюлозными гидроксильными группами, поскольку наличие влаги может приводить к частичному гидролизу силанов, образуя силанолы [21]. Авторы работ [35, 36] применяли изопропил диметилхлорсилан для гидрофобизации целлюлозных нановолокон в жестких условиях силилирования. В работе [36] пленки, полученные путем отливки из раствора, содержащего тетрагидрофуран и толуол, показали высокий краевой угол смачивания ( $117^\circ$ – $146^\circ$ ). Такой высокий показатель авторы [32] объясняли уменьшением поверхностной энергии, сильной шероховатостью поверхности (в результате ослабления водородных связей), что могло привести к повышению гидрофобности.

Гидрофобизация нановолокнистой целлюлозы также может быть получена путем прививки 3-аминопропил-3-этоксилана и 3-глицидокси-пропил-3-метоксисилана, где нановолокнистая целлюлоза и связующие агенты смешиваются в ацетоне, затем смесь фильтруется и высушивается. О присутствии силановых групп в целлюлозе может свидетельствовать повышение интенсивности полосы поглощения при  $1030\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах, характерной для колебаний вновь образованных связей Si–O–Si [18].

#### Привитая сополимеризация

Синтез привитых сополимеров также является одним из наиболее перспективных методов химической модификации целлюлозы. Основная цель этого метода – направленно изменить свойства целлюлозных материалов и получить сополимеры с уникальными свойствами. Для синтеза привитых сополимеров целлюлозы могут быть использованы все методы, применяемые для синтеза других полимеров: свободнорадикальная полимеризация, ионная полимеризация и полимеризация с раскрытием цикла. В последние годы большое внимание уделяется модификации целлюлозы методом контролируемой радикальной полимеризации. В зависимости от используемых добавок (регуляторов роста) можно выделить следующие направления процессов, осуществляемых в режиме контролируемой радикальной полимеризации:

- с участием нитроксильных радикалов, в первую очередь TEMPO–1 (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил) и его аналогов;
- полимеризация с переносом атома, протекающая в присутствии металлоорганических соединений, главным образом галогенидов переходных элементов;

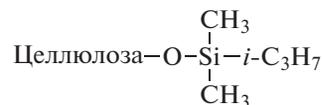


Рис. 4. Структурная формула силоксанового производного целлюлозы.

– полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации [37].

Авторы работы [38] изучали несколько методов модификации микроволокнистой целлюлозы. Согласно первому методу на поверхность целлюлозы были введены эпоксидные функциональные группы путем окисления церием(IV) и прививки глицидилметакрилата. Реакция проходила в водной среде без использования органических растворителей. В другом методе модификации, который позволил получить более гидрофобную поверхность целлюлозы, применяли гексаметилендиизоцианат и амины.

Иногда для модификации целлюлозы используется тот мономер/олигомер, который является одновременно и матрицей для композиционного материала (в случае использования этой целлюлозы как наполнителя). В работе [39] на нанокристаллическую целлюлозу прививали олигомер молочной кислоты и вводили ее в расплав полилактида. Модификация данным способом практически не повлияла на механические и термические свойства композитов.

Более сложный метод прививки применяли в работе [40], где проводили прививку глицидилметакрилата (ГМА) к наноцеллюлозе инициатором – аммоний-церий(IV)-нитратом (полилактид/наноцеллюлоза–ГМА). Помимо целлюлозы, ГМА прививался также к матрице композиционного материала – полилактиду (инициатор – дибензоилпероксид). Оба компонента – полилактид и наноцеллюлоза – затем смешивались для получения другого композиционного материала (полилактид–ГМА/наноцеллюлоза). В ИК-спектре наноцеллюлозы, привитой ГМА, присутствовал пик при  $1741\text{ см}^{-1}$ , показывающий наличие сложноэфирных групп в целлюлозе, что свидетельствовало о прошедшей реакции прививания, а также пик поглощения при  $845\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий о появлении эпоксидных групп. Кроме того, в работе [40] проводили модификацию другого типа – поверхностную (авторы называют этот метод дисперсией), а также анализ эффективности поверхностной и объемной модификации по свойствам композитов, содержащих разные типы модифицированных целлюлоз. Технология этого метода поверхностной модификации следующая: наноцеллюлозу дис-

пергировали в растворе поливинилацетата с персульфатом калия, суспензию очищали от растворителя, высушивали и измельчали для дальнейшего добавления к полилактиду.

### **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

В последние годы создана большая группа новых материалов на основе целлюлозы для применения в различных областях науки, техники и медицины, при разработке которых были реализованы различные подходы к физико-химической модификации целлюлозы. Наиболее широко применяемыми являются композиты, содержащие микро- и наноразмерную целлюлозу благодаря ее уникальным свойствам, таким как большая удельная площадь поверхности, высокий показатель характеристического отношения, высокая плотность и др.

Модификация целлюлозы в большинстве случаев позволяет получать материалы с улучшенными или заданными свойствами, что и определяется направлением модификации. Совместимость полимерной матрицы и модифицированной целлюлозы оценивают по морфологии поверхности частиц наполнителя и его распределению в матрице. Эта задача решается с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), где формируется трехмерное изображение структуры частиц. Этот метод позволяет сканировать большое количество образцов с высоким увеличением и значительным разрешением. Кроме того, структуру и равномерность распределения целлюлозы в матрице полимера можно оценить по показателям плотности, краевого угла смачивания, структурно-динамическим, теплофизическим и деформационно-прочностным свойствам композитов.

#### ***Поверхностная модификация***

В большинстве исследовательских работ поверхностная модификация микро- или наноразмерной целлюлозы приводит к улучшению совместимости наполнителя с полимером за счет изменения полярности целлюлозы либо к равномерному распределению целлюлозы в полимерной матрице. Чаще всего в научных работах методы модификации, где модификатор закрепляется на поверхности целлюлозы посредством физической адсорбции, не приводят к значительным изменениям в свойствах композитов. Поэтому исследователи применяют хемосорбционные методы.

В упомянутой ранее работе [18] проводилось исследование композитов, содержащих полипропилен и суперконцентрат (СК), полученный двумя способами (физическая и химическая адсорбция). Модуль упругости для композита с суперконцентратом, полученным через смешивание в растворе (композит с СК из раствора), возрос на 47% по сравнению с чистым полипропиленом. Для композита с суперконцентратом, полученным через смешивание в расплаве (композит с СК из расплава), модуль упругости увеличился на 36% по сравнению с чистым полипропиленом. Что же касается прочности при разрыве, то для композита с СК из расплава она снизилась на 18%, а для композита с СК из раствора – практически не изменилась. Кроме того, при исследовании теплофизических свойств наблюдалось незначительное увеличение степени кристалличности композита с СК из раствора по сравнению с композитом с СК из расплава: с 49 до 51%. Авторы [18] считают, что приготовление СК именно через смешивание в растворе и применение сополимера этилена и винилового спирта позволили добиться более эффективного диспергирования нановолокон целлюлозы в матрице полипропилена и сокращения количества агломератов.

В методах, основанных на хемосорбции, основное внимание обычно уделяется природе модифицирующих веществ. Многие авторы в своих работах используют несколько модификаторов для оценки их эффективности в улучшении свойств композиционных материалов. Так, авторы работы [17] проводили поверхностную модификацию микрокристаллической целлюлозы с несколькими связующими агентами (стеариновая кислота, алкилтитанат и низкомолекулярное силиконовое масло) с добавлением совмещающего агента – полипропилена, привитого малеиновым ангидридом. В полученных композитах использование алкилтитаната и стеариновой кислоты позволило значительно увеличить модуль упругости (1.88 ГПа для композиции с алкилтитанатом и 1.50 ГПа для композиции со стеариновой кислотой), а совмещающий агент способствовал росту модуля независимо от типа связующего. Авторы [17] объясняли такой результат этерификацией между ОН-группами целлюлозы и функциональными группами в малеиновом ангидриде, вследствие чего улучшилась межфазная адгезия между наполнителем и матрицей полипропилена. Кроме того, совмещающий агент повысил термостабильность полипропилена примерно на 10°C и температуру стеклования композитов на 2°C, а алкилтитанат позволил значительно снизить деформацию ползучести.

Положительный эффект от использования алкилтитаната наблюдался и в работе [18]. Алкилтитанатный модификатор придал поверхности эпоксидной пленки наибольшую гидрофобность: краевой угол смачивания пленки, содержащей модифицированную титанатом целлюлозу, возрос с  $15^\circ$  (для необработанной пленки) до  $110^\circ$ . Помимо титаната применялись 3-аминопропил-3-этоксисилан и 3-глицидоксипропил-3-метоксисилан, которые также способствовали росту краевого угла смачивания, но значительно меньше ( $90^\circ$  и  $64^\circ$  соответственно). Авторы предполагают, что такие различия обусловлены меньшей полярностью алкилтитаната.

### *Объемная модификация*

Модификация с изменением химического строения целлюлозы в основном используется для более целевого применения композитов. Многочисленные научные работы, посвященные модифицированной целлюлозе, предполагают использование композитов в биоразлагаемой пищевой и непивной упаковке. Помимо испытаний на биоразложение, определяются барьерные свойства (воздухо- и паропроницаемость) и водопоглощение.

Выбор типа инициаторов и модификаторов реакции обусловлен прежде всего их реакционной способностью. Если в смеси используется несколько модификаторов, то также учитывается их совместимость. В научных экспериментах с композитами обычно проводится анализ эффективности различных модификаторов.

Авторами работы [41] было показано, что объемная модификация целлюлозы путем этерификации жирными кислотами (капроновая, лауриновая, стеариновая и бегеновая кислоты) с использованием двух различных растворителей (толуол и диметилформамид) привела к улучшению межфазной адгезии между целлюлозными волокнами и полиэтиленом. Это подтверждалось микрофотографиями поверхности образцов методом СЭМ. При этом увеличилась прочность при разрыве у композитов с целлюлозой, модифицированной лауриновой, стеариновой и бегеновой кислотами (растворитель — диметилформамид): 14.5, 14 и 15 МПа, соответственно, по сравнению с композитом на основе немодифицированной целлюлозы (9.5 МПа). Вместе с тем модификация практически не повлияла на температуру плавления и деструкции, а также степень кристалличности разрабатываемых композитов.

Однако в работе [34] применение другой жирной кислоты — олеиновой при модификации на-

новолокна целлюлозы привело к значительному росту степени кристалличности — с 7.8% для чистого полимера (полилактид) до 32.3% для композита (8 мас.% модифицированной целлюлозы). Другие теплофизические характеристики изменились незначительно. Что же касается деформационно-прочностных свойств, то прочность при разрыве повысилась почти в два раза (у композита с 12 мас.% модифицированной целлюлозы): с 10.5 до 24.3 МПа, а модуль упругости — с 566 до 1020 МПа. Данные материалы разрабатывались для применения в упаковке, в связи с чем исследовалась паропроницаемость композитов на основе полилактида, которая незначительно снижалась при введении модифицированной олеиновой кислотой целлюлозы.

Полилактид довольно часто применяется при разработке биоразлагаемых материалов, ввиду его повышенной способности к биоразложению. Так, авторы работы [42] получали биоразлагаемые пленки на его основе с бутилакрилатом, привитым к наноцеллюлозе в процессе модификации. Покрытая этой модифицированной пленкой бумага (плотность покрытия —  $40 \text{ г/м}^2$ ) имела паропроницаемость во много раз ниже, чем у контрольного покрытия (чистый полилактид): со 150 до  $34 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{сут)}$ .

Применение нескольких модификаторов в смеси (эпоксисиликоновое масло, алкилфенолполиоксиэтилена и цетиловый спирт) при модификации целлюлозных волокон крапивы китайской (белое рами), согласно [43], способствовало повышению теплостойкости композитов на основе полипропилена с  $324^\circ\text{C}$  (для чистого ПП) до  $370^\circ\text{C}$ . Улучшение межфазной адгезии между волокнами и полипропиленом вследствие модификации привело к повышению ударной вязкости и модуля упругости.

В работе [40] проводился анализ биоразлагаемых композитов, содержащих модифицированную наноразмерную целлюлозу (полилактид/наноцеллюлоза—ГМА) и модифицированный полилактид с наноразмерной целлюлозой (полилактид—ГМА/наноцеллюлоза). Согласно данным сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, благодаря модификации целлюлоза не только лучше диспергировалась, но и практически равномерно распределилась по матрице полилактида. Высокое адгезионное взаимодействие оказало влияние на жесткость материалов: модуль упругости и прочность при разрыве повысились в обоих образцах по сравнению с немодифицированной целлюлозой. Поскольку биоразложение данных композитов

не исследовалось в рамках конкретной работы, можно предположить, что скорость биоразложения не будет принципиально различаться для обоих материалов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре проанализированы наиболее распространенные методы модификации целлюлозы различной морфологии, в том числе методы, воздействующие в основном на поверхность целлюлозных волокон. На основании рассмотренных методов разработана классификация основных направлений модификации целлюлозы.

Наиболее целевой можно считать химическую (объемную) модификацию, поскольку она позволяет создавать материалы с конкретными функциями. В настоящее время объемная модификация целлюлозы применяется в основном при разработке медицинских и электротехнических материалов. Наименее распространены материалы с ускоренным биоразложением, оптические и фотохромные материалы.

Значительное количество публикаций, посвященных модификации целлюлозы и созданию композитов на ее основе, свидетельствует о неугасающем интересе к этому биополимеру. Современные достижения науки и техники способствуют развитию различных способов и методов модификации, позволяющих создавать функциональные материалы для многочисленных областей промышленности и сельского хозяйства, однако промышленное производство таких материалов в настоящее время все еще затруднено.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подзорова М.В., Попов А.А., Тертышная Ю.В. // Хим. физика. 2014. Т. 8. № 5. С. 726.
2. Кулагина Т.П., Маникин П.С., Карнаух Г.Е., Смирнов Л.П. // Хим. физика. 2011. Т. 5. № 4. С. 674.
3. Luddee M., Pivsa-Art S., Sirisansaneeyakul S., Pechyen C. // Energy Procedia. 2014. V. 56. P. 211.
4. Chen Y., Stark N.M., Tshabalala M.A., Gao J., Fan Y. // Materials. 2016. V. 9. № 8. P. 1.
5. Siro I., Plackett D. // Cellulose. 2010. V. 17. № 3. P. 459.
6. Роговина С.З., Ломакин С.М., Алексанян К.В., Прут Э.В. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 6. С. 54.
7. Масталыгина Е.Е., Шаталова О.В., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Кривандин А.В. // Материаловедение. 2015. № 7. С. 34.
8. Прут Э.В., Жорина Л.А., Кузнецова О.П., Колотилин Д.В., Крашенинников В.Г. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 91.
9. Laka M., Chernyavskaya S. // BioResources. 2007. V. 2. № 3. P. 583.
10. Кузина С.И., Шилова И.А., Иванов В.Ф., Михайлов А.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 70.
11. Урьяш В.Ф., Ларина В.Н., Кокурина Н.Ю., Новосёлова Н.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 6. С. 1023.
12. Santos F.A.d., Iulianelli G.C.V., Tavares M.I.B. // Mater. Sci. and Appl. 2016. V. 7. № 5. P. 257.
13. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. СПб.: ЦОП "Профессия", 2010.
14. Vaccaro S., Carewska M., Casieri C., Cemmi A., Lepore A. // Polym. Degrad. and Stab. 2013. V. 98. № 10. P. 2005.
15. Валишина З.Т., Косточко А.В., Матухин Е.Л., Александров А.А. // Вестн. Казанск. технологич. ун-та. 2013. Т. 16. № 20. С. 62.
16. Spoljaric S., Genovese A., Shanks R.A. // Composites Part A. 2009. V. 40. № 6–7. P. 791.
17. Lu J., Askeland P., Drzal L.T. // Polymer. 2008. V. 49. № 5. P. 1285.
18. Bagheriasl D. // Compos. Sci. and Technol. 2015. V. 117. P. 357.
19. Jedvert K., Heinze T. // J. Polym. Eng. 2017. V. 37. № 9. P. 845.
20. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. Монография. М.: МГУП, 2008.
21. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. // Biore-sources. 2008. V. 3. № 3. P. 929.
22. Aulin C., Shchukarev A., Lindqvist J. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 2008. V. 317. № 2. P. 556.
23. Missoum K., Belgacem M.N., Bras J. // Materials. 2013. V. 6. № 5. P. 1745.
24. Syverud K., Xhanari K., Chinga-Carrasco G., Yu Y., Stenius P. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. № 2. С. 773.
25. Xhanari K., Syverud K., Chinga-Carrasco G., Paso K., Stenius P. // Cellulose. 2011. V. 18. № 2. P. 257.
26. Еришова О.В., Чупрова Л.В. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2016. № 10. С. 359.
27. Стовбун С.В., Никольский С.Н., Мельников В.П. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 20.
28. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. Ч. 1. СПб.: СПбГТУРП, 2014.
29. Huang F.Y. // Polymers. 2012. V. 4. № 2. P. 1012.
30. Menezesde A.J., Siqueira G., Curvelo A.A.S., Dufresne A. // Polymer. 2009. V. 50. № 19. P. 4552.
31. Huang K., Xia J., Li M. et al. // Carbohydr. Polym. 2001. V. 83. № 4. P. 1631.
32. Singh R.K., Gupta P., Sharma O.P., Ray S.S. // J. Ind. and Eng. Chem. 2014. V. 24. P. 14.
33. Лалетин А.И., Гальбрайт Л.С., Роговин З.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 652.
34. Almasi H., Ghanbarzadeh B., Dehghannya J., Entezami A.A., Asl A.K. // Food Packaging and Shelf Life. 2015. V. 5. P. 21.

35. *Gousse C., Chanzy H., Cerrada M.L., Fleury E.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 5. P. 1569.
36. *Andresen M., Johansson L.S., Tanem B.S., Stenius P.* // *Cellulose*. 2006. V. 13. № 6. P. 665.
37. *Ткачёва Н.И., Морозов С.В., Григорьев И.А., Могнонов Д.М., Колчанов Н.А.* // *Высокомолекуляр. соединения*. Б. 2013. Т. 55. № 8. С. 1086.
38. *Stenstad P., Andresen M., Tanem B.S., Stenius P.* // *Cellulose*. 2008. V. 15. № 1. P. 35.
39. *Глова А.Д., Фалькович С.Г., Ларин С.В. и др.* // *Матер. 2-го Междисциплин. молодежн. научн. форума “Новые материалы”*. М.: Интерконтактнаука, 2016. С. 175.
40. *Pracella M., Haque Md.M., Puglia D.* // *Polymer*. 2014. V. 55. № 16. P. 3720.
41. *Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Neto C.P. et al.* // *Compos. Sci. and Technol.* 2008. V. 68. № 15–16. P. 3358.
42. *Song Z., Xiao H., Zhao Y.* // *Carbohydrate Polymers*. 2014. V. 111C. P. 442.
43. *Li X., He L., Zhou H., Li W., Zha W.* // *Ibid.* 2012. V. 87. № 3. P. 2000.