

# СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИКАПРОЛАКТОНОМ

© 2021 О. В. Суров<sup>а,\*</sup>, Е. О. Лебедева<sup>б</sup>, Н. В. Рублева<sup>а</sup>, М. И. Воронова<sup>а</sup>, А. Г. Захаров<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,  
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия  
\*e-mail: ovs@isc-ras.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2021 г.

После доработки 17 марта 2021 г.

Принято к печати 28 марта 2021 г.

Получены композиты нанокристаллической целлюлозы с поликапролактоном и изучены их морфологические, термические и прочностные характеристики. Нанокристаллическая целлюлоза в качестве наполнителя увеличивает пористость полученных композиционных материалов, может действовать как инициатор кристаллизации поликапролактона и влиять на рост кристаллитов полимера. Введение нанокристаллической целлюлозы в матрицу поликапролактона увеличивает гидрофильность материала, способствует увеличению сорбции воды, однако делает композит более хрупким: уменьшается относительное удлинение при растяжении, но увеличиваются прочность при разрыве и модуль Юнга.

**Ключевые слова:** нанокристаллическая целлюлоза, поликапролактон, полимерный нанокомпозит, зависимость структура–свойства

**DOI:** 10.31857/S0044460X21050176

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 функциональных материалов. В условиях кислотного гидролиза из волокон целлюлозы могут быть выделены практически бездефектные кристаллические стержнеобразные частицы нанокристаллической целлюлозы [1–3]. Наночастицы имеют анизотропную стержнеобразную форму; в зависимости от условий кислотного гидролиза и исходного сырья размер этих частиц от 100 до 1000 нм в длину и от 5 до 50 нм в диаметре.

Нанокристаллическая целлюлоза привлекает внимание материаловедов не только вследствие ее доступности и экологичности, но и вследствие уникального сочетания физических и химиче-

ских свойств: большой удельной поверхности и высокого модуля упругости, нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости [4, 5]. С повышением уровня технологического развития увеличивается спрос на биоразлагаемые материалы бытового (тара, упаковка) и медицинского назначения (шовные материалы, импланты), возрастает необходимость решения экологических проблем, связанных с загрязнением пластиковыми отходами.

Нанокристаллическая целлюлоза активно используется как армирующий элемент при создании биоразлагаемых композитов. Исследование свойств композитов нанокристаллической целлюлозы с полимерами внесло значительный вклад в разработку биоразлагаемых и биосовместимых материалов, а также функциональных материалов с полезными свойствами [6].

Поликапролактон – гидрофобный, полукристаллический полимер с низкой температурой плавления 55–60°C, состоящий из звеньев  $\epsilon$ -капролактона и относящийся к алифатическим сложным полиэфирам:  $[-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-]_n$ . Химическая структура поликапролактона позволяет совмещать его с другими полимерами при сохранении многих из его свойств. Он растворим в хлороформе, дихлорметане, тетрахлорметане, бензоле, толуоле, этаноле и циклогексаноне при комнатной температуре, имеет низкую растворимость в ацетоне, бутан-2-оне, этилацетате, диметилформамиде и ацетонитриле, не растворим в спирте, петролейном эфире, диэтиловом эфире.

Поликапролактон обладает хорошими формовочными свойствами, относится к биосовместимым и биodeградируемым полимерам, применяется в качестве материала для изготовления полимерных изделий медицинского назначения, имплантатов для заместительной хирургии, в системах доставки лекарственных средств и в тканевой инженерии [7]. Применение чистого поликапролактона ограничено его высокой гидрофобностью, низкой температурой плавления, невысокой механической прочностью. Для улучшения полезных свойств материалов на основе поликапролактона и расширения области его применения используют различные наполнители и армирующие добавки, в том числе нанокристаллическую целлюлозу.

Известно несколько работ, описывающих получение композитов поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза. Для равномерного распределения нанокристаллической целлюлозы в матрице гидрофобного поликапролактона поверхность частиц целлюлозы подвергают модификации [8], используют раствор нанокристаллической целлюлозы в ионной жидкости [9], гели нанокристаллической целлюлозы в органических растворителях смешивают с раствором поликапролактона [10]. Кроме того, дополнительно проводят модификацию поверхности поликапролактона, например, плазмохимической обработкой [11, 12].

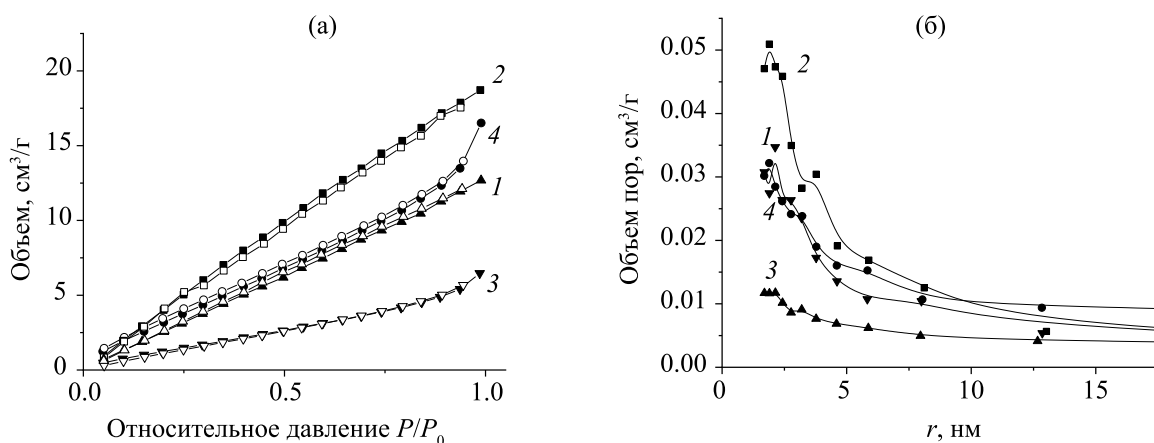
Полученные композиты могут быть использованы при моделировании процессов, протекающих при биоминерализации и имплантации в полимерных каркасах, применяемых в тканевой инженерии и регенеративной медицине [13, 14].

Присутствие нанокристаллической целлюлозы в полимерном композите увеличивает его гидрофильность и механическую прочность за счет образования водородных связей, в которых участвуют поверхностные гидроксильные группы целлюлозы. В свою очередь, улучшенная смачиваемость и поверхностные функциональные группы способствуют минерализации биоактивных солей (фосфаты, карбонаты кальция) и пролиферации клеток (разрастания ткани организма) в пористых полимерных каркасах [15], используемых в биоинженерии.

Нами получены композиты нанокристаллической целлюлозы с поликапролактоном и изучены их морфологические, термические и механические свойства. Для получения композитов необходимо приготовить устойчивую суспензию нанокристаллической целлюлозы в растворителе, в котором поликапролактон растворяется, либо который смешивается с подходящим для полимера растворителем (бензолом, толуолом, дихлорметаном, хлороформом, тетрахлорметаном, тетрагидрофураном, циклогексаном, метилэтилкетонем, диметилформамидом, ацетоном, диоксаном, этилацетатом).

По результатам исследования диспергирования лиофилизованной нанокристаллической целлюлозы и ее гелей (полученных в ацетоне, ацетонитриле и этаноле) в воде и в 11 органических растворителях (ДМСО, этиленгликоле, ДМФА, ацетонитриле, метаноле, этаноле, изопропиловом спирте, ацетоне, хлороформе, диоксане и толуоле) [16], диспергирование и устойчивость полученных суспензий ухудшается по мере уменьшения диэлектрической проницаемости, донорных и акцепторных чисел растворителя (т. е. в указанном выше порядке от воды к толуолу), что согласуется с другими данными [17]. Это означает, что подобрать подходящий растворитель для приготовления композитов нанокристаллической целлюлозы с поликапролактоном достаточно проблематично.

Как отмечалось выше, для получения композитов может быть использована поверхностная модификация нанокристаллической целлюлозы и поликапролактона. Однако модификация поверхности нанокристаллической целлюлозы (физическая адсорбция поверхностно-активных веществ или полимеров, химическая прививка различных функциональных групп, окисление, этерификация



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 К) (а) и соответствующее распределение пор по размерам (б), рассчитанное по десорбционной ветви методом ВЖН на образцах поликапролактона (ПКЛ) и композитов поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза (ПКЛ/НКЦ-%), отлитых из ДМФА (Д) и из смеси ДМФА–ТГФ (ДТ): 1 – ПКЛ(Д); 2 – ПКЛ/НКЦ-15(Д); 3 – ПКЛ(ДТ); 4 – ПКЛ/НКЦ-15(ДТ).

и т. д.) с целью увеличения стабильности суспензий (что необходимо для равномерного диспергирования в полимерных матрицах) в ряде случаев приводит к значительному ухудшению свойств нанокompозитов на основе нанокристаллической целлюлозы. Модификация значительно ухудшает взаимодействие между наночастицами через водородные связи, необходимые для улучшения механических свойств композитов [18–20].

Для получения композитов использовали ацетоновый гель нанокристаллической целлюлозы, а также ДМФА и смесь ДМФА–ТГФ (6:4) в качестве растворителей для поликапролактона [16].

На рис. S1, S2 (см. Дополнительные материалы) показаны изображения пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. На изображениях поверхности и скола пленок поликапролактона, отлитых из раствора в ДМФА и из смеси ДМФА–ТГФ, хорошо выражена пористость, характерная для всего объема пленки.

Добавка нанокристаллической целлюлозы увеличивает неоднородность поверхности пленки и пористость композиционных материалов. Ее введение в матрицу поликапролактона способствует значительному увеличению удельной площади поверхности и сорбции воды (рис. 1, табл. 1, рис. S3, Дополнительные материалы).

В ИК спектрах поликапролактона наблюдаются характерные полосы:  $2945$  и  $2864$   $\text{см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные вибрационные колебания  $\text{CH}_2$ ),  $1729$   $\text{см}^{-1}$  (колебания  $\text{C=O}$ ),  $1240$  и  $1166$   $\text{см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные колебания  $\text{C-O-C}$ ). ИК спектры пленок нанокристаллической целлюлозы характеризуются интенсивными полосами поглощения в области волновых чисел  $3300$ – $3500$  и  $2800$ – $3000$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связей  $\text{O-H}$  и  $\text{C-H}$  целлюлозы. В области поглощения  $950$ – $1200$   $\text{см}^{-1}$  находятся валентные колебания связей  $\text{C-O}$ ,  $\text{C-C}$  кольцевых структур. В композитах поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза полосы

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры и адсорбционные характеристики поликапролактона (ПКЛ) и композитов поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза (ПКЛ/НКЦ) по отношению к парам воды

Образец <sup>а</sup>	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Максимальная сорбция паров воды, %
ПКЛ(Д)	14.4	4.1
ПКЛ/НКЦ-15(Д)	18.7	6.0
ПКЛ(ДТ)	6.4	5.4
ПКЛ/НКЦ-15(ДТ)	12.7	9.5

<sup>а</sup> Здесь и далее обозначение образцов см. в Экспериментальной части.

**Таблица 2.** Температуры плавления ( $T_m$ ), кристаллизации ( $T_{\text{cryst}}$ ), тепловой эффект плавления ( $\Delta H_m$ ), степень кристалличности ( $X$ ) и размер кристаллитов поликапролактона в композитах

Образец	$T_m$ , °С	$T_{\text{cryst}}$ , °С	$\Delta H_m$ , Дж/г	$X^a$	$X^b$	Размер кристаллитов поликапролактона <sup>b</sup> ,
						нм
ПКЛ(Д)	66.8	26.9	90.6	67.1	40.5	7.0
ПКЛ/НКЦ-5(Д)	65.7	33.6	98.0	76.4	55.9	9.4
ПКЛ/НКЦ-10(Д)	66.7	34.6	86.2	70.9	52.5	11.9
ПКЛ/НКЦ-15(Д)	67.0	34.1	84.3	72.6	61.7	14.8
ПКЛ(ДТ)	63.9	24.7	75.8	56.1	48.8	13.2
ПКЛ/НКЦ-5(ДТ)	66.0	32.7	71.8	55.9	41.7	15.1
ПКЛ/НКЦ-10(ДТ)	65.4	31.9	79.7	65.6	41.2	14.1
ПКЛ/НКЦ-15(ДТ)	65.3	33.3	74.6	64.2	50.8	15.1

<sup>a</sup> Рассчитано по уравнению (2).

<sup>b</sup> Рассчитано из рентгеноструктурных данных.

<sup>b</sup> Рассчитано из рентгеноструктурных данных по уравнению (1).

спектров перекрываются, что затрудняет их интерпретацию. С увеличением доли нанокристаллической целлюлозы значительно возрастает интенсивность полосы при  $1630 \text{ см}^{-1}$  (водородные связи адсорбированной воды) (рис. S4, Дополнительные материалы). Введение нанокристаллической целлюлозы в матрицу поликапролактона увеличивает гидрофильность материала и способствует увеличению сорбции воды (табл. 1, рис. S4, Дополнительные материалы).

Термические характеристики нанокомпозитов получены на основе анализа данных термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. S5, S6, Дополнительные материалы). Средние значения температуры кристаллизации ( $T_{\text{cryst}}$ ), температуры плавления ( $T_m$ ), тепловой эффект плавления ( $\Delta H_m$ ) и степень кристалличности ( $X$ ) приведены в табл. 2. У всех композитов наблюдается небольшое увеличение значений  $T_{\text{cryst}}$  и  $T_m$  по сравнению с чистой пленкой поликапролактона, а значение  $X$  возрастает для обеих систем с увеличением доли нанокристаллической целлюлозы. Увеличение значений  $T_{\text{cryst}}$  и  $X$  может быть обусловлено проявлением способности нанокристаллической целлюлозы инициировать кристаллизацию и рост кристаллитов полимера.

Данные ТГ показывают минимальное влияние нанокристаллической целлюлозы на температуру термической деструкции поликапролактона, хотя нанокристаллическая целлюлоза разлагается при значительно более низкой температуре (начало

разложения около  $200^\circ\text{C}$ , максимальная скорость – около  $240^\circ\text{C}$ ) (рис. S6, Дополнительные материалы).

Для дифрактограммы чистого поликапролактона характерны два дифракционных пика (брегговские углы около  $21.0$  и  $23.1^\circ$ ), которые соответствуют кристаллографическим плоскостям (110) и (200) орторомбической решетки поликапролактона [21] (рис. S7, Дополнительные материалы). На рентгенограммах композитов дифракционные пики поликапролактона частично перекрываются с пиками нанокристаллической целлюлозы ( $2\theta$   $22.9$ ,  $16.6$ ,  $14.8^\circ$ ) соответствующих кристаллографических плоскостей (200), (110) и (1–10) целлюлозы  $I_\beta$  [22].

Размеры кристаллитов поликапролактона в составе композитов рассчитаны по формуле Шеррера (1) и приведены в табл. 2. С увеличением доли нанокристаллической целлюлозы в композите размер кристаллитов поликапролактона увеличивается. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают данные ДСК о действии нанокристаллической целлюлозы в качестве инициатора кристаллизации полимера.

Поликапролактон характеризуется большой относительной деформацией при разрыве (более 700%) [15]. Образец поликапролактона, отлитый из смеси растворителей ДМФА–ТГФ, имеет относительное удлинение 133%, предел прочности при растяжении – 2.1 МПа, модуль Юнга – 27 МПа. В образце, отлитом из раствора в ДМФА, относительное удлинение уменьшается до 53%. Добавка

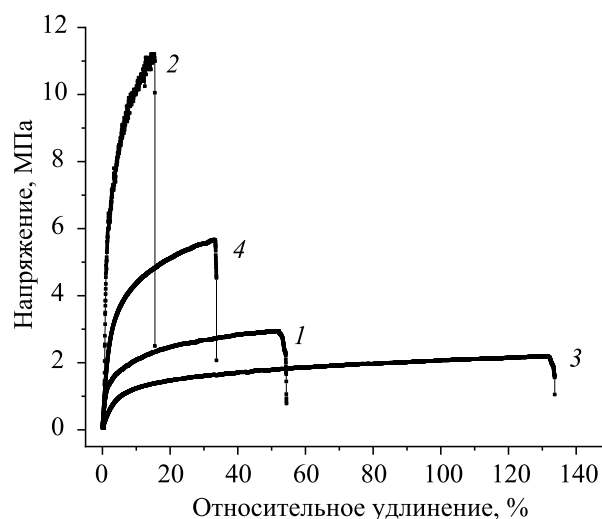
нанокристаллической целлюлозы в обоих случаях приводит к резкому уменьшению относительного удлинения, но увеличивает модуль Юнга до 436 МПа (рис. 2, табл. 3). Следовательно, добавка нанокристаллической целлюлозы значительно уменьшает относительное удлинение, материал становится менее эластичным и более хрупким. В то же время при увеличении доли нанокристаллической целлюлозы прочность и модуль Юнга заметно возрастают, следовательно, механические свойства композита в условиях небольших линейных деформаций улучшаются.

Таким образом, нанокристаллическая целлюлоза увеличивает площадь поверхности и пористость полученных композиционных материалов, а также делает их более гидрофильными. При образовании композитов она действует как инициатор кристаллизации полимера, увеличивая размер кристаллов поликапролактона, что отражается на механических свойствах композита: с увеличением доли нанокристаллической целлюлозы уменьшается удлинение при разрыве, но увеличивается прочность и модуль Юнга.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поликапролактон производства фирмы «Sigma-Aldrich» ( $M \sim 80000$ ). Для получения нанокристаллической целлюлозы была использована коммерческая микрокристаллическая целлюлоза (Cellulose, powder  $\sim 20$  micron, Sigma-Aldrich), бидистиллированная вода и серная кислота (ХЧ, ГОСТ 4204-77, Химмед). Растворители: диметилформамид (ДМФА), тетрагидрофуран (ТГФ) (Sigma-Aldrich), ацетон (Химмед) квалификации ХЧ или ОСЧ – применяли без дополнительной очистки.

**Нанокристаллическая целлюлоза.** Водные суспензии нанокристаллической целлюлозы получали гидролизом микрокристаллической целлюлозы в серной кислоте [23]. Гидролиз проводили в



**Рис. 2.** Прочностные характеристики образцов поликапролактона (ПКЛ) и композитов поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза (ПКЛ/НКЦ, %), отлитых из ДМФА (Д) и из смеси ДМФА–ТГФ (ДТ): 1 – ПКЛ(Д); 2 – ПКЛ/НКЦ-15(Д); 3 – ПКЛ(ДТ); 4 – ПКЛ/НКЦ-15(ДТ).

62%-ном водном растворе серной кислоты (1 г микрокристаллической целлюлозы в 40 мл раствора) при 50°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию отмывали от кислоты дистиллированной водой многократным центрифугированием до достижения постоянного значения pH ( $\sim 2.4$ ) надосадочной жидкости. Далее суспензию нанокристаллической целлюлозы очищали с помощью ионообменной смолы (ТОКЕМ МВ-50(R), Германия), обрабатывали ультразвуком (Sonorex DT100, Bandelin, Германия) 15–30 мин и использовали для получения композитных пленок поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза.

Ацетоновый гель нанокристаллической целлюлозы получали из гидрозолей постепенной заменой воды на ацетон. Органический растворитель осторожно добавляли на поверхность водной суспензии, чтобы предотвратить перемешивание и обеспечить образование органического слоя над

**Таблица 3.** Прочностные характеристики композитов

Образец	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга, МПа
ПКЛ(Д)	2.9	53	78
ПКЛ/НКЦ-15(Д)	11.2	15	436
ПКЛ(ДТ)	2.1	133	27
ПКЛ/НКЦ-15(ДТ)	5.6	34	136



водной суспензией. Ацетон заменяли 1–2 раза в сутки до тех пор, пока нанокристаллическая целлюлоза на дне не собиралась в однородный гель (обычно за 5–7 сут). Во время процесса органический слой слегка встряхивали для облегчения обмена растворителей. Количество нанокристаллической целлюлозы в ацетоновом геле, определенное гравиметрически, составляло 6%.

**Композиты поликапролактон–нанокристаллическая целлюлоза.** Смешивали 0.5 г поликапролактона, 10 мл растворителя (ДМФА или смесь ДМФА–ТГФ, 6:4) и некоторое количество ацетонового геля нанокристаллической целлюлозы. Полученную смесь перемешивали 1 сут при комнатной температуре, отливали в полистирольные чашки Петри и сушили при комнатной температуре. Получали 2 серии образцов: с использованием в качестве растворителя ДМФА (Д) и смеси ДМФА–ТГФ, 6:4 (ДТ). В маркировке образцов приведены числа, указывающие долю нанокристаллической целлюлозы в композите (%). Например, образец с маркировкой ПКЛ(Д) – пленка чистого поликапролактона, отлитого из ДМФА; образец ПКЛ/НКЦ-10(ДТ) – пленка композита, отлитого из смеси ДМФА–ТГФ, с долей нанокристаллической целлюлозы 10%.

Морфологию композитов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN (Чехия), детектор вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума.

Пористую структуру пленок изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Для определения площади поверхности, размера и объема пор образцов использовали автоматический анализатор удельной поверхности и пористости NOVAtouch NT LX Quantachrome (США). Образцы выдерживали в вакууме 3 ч при 50°C. Адсорбционные и десорбционные изотермы измеряли при –196°C в интервале относительных давлений  $P/P_0$  0.01–0.95. Удельная поверхность рассчитывали по адсорбционной изотерме методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Распределение пор по размерам и объем пор определяли методом ВЖН.

Термогравиметрический анализ проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris Netzsch (Германия) с использованием платиновых тиглей в атмос-

фере сухого аргона (скорость потока 30 мл/мин) при скорости нагрева 10 град/мин. Термические свойства композитов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 Foenix Netzsch (Германия). Калориметрический эксперимент проводили в атмосфере сухого аргона марки ОСЧ (99.998%) при скорости потока 25 мл/мин в стандартных алюминиевых тиглях. Скорость нагрева 10 град/мин. Калибровку калориметра проводили по температурам плавления 5 эталонов (ртуть, дифенил, индий, олово, висмут). Точность взвешивания  $\pm 0.01$  мг (весы марки Sartorius M2P).

Размеры кристаллитов поликапролактона рассчитывали по формуле Шеррера (1) [24].

$$L = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta). \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – полная ширина дифракционного пика, измеренная на его полувысоте, рад;  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град.

Степень кристалличности поликапролактона в составе композита может быть вычислена по уравнению (2) [25].

$$X = \Delta H_m/w\Delta H_m^0. \quad (2)$$

Здесь  $w$  – массовая доля поликапролактона в композите,  $\Delta H_m$  – тепловой эффект плавления композита и  $\Delta H_m^0$  – тепловой эффект плавления 100%-ного кристаллического поликапролактона (157 Дж/г [26]).

Степень кристалличности поликапролактона и его композитов рассчитывали с использованием пакета программного обеспечения DIFFRAC.SUITE.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda$  0.1542 нм). Угловой диапазон сканирования 2–45° с шагом 0.01°. ИК спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v Bruker (Германия) в области частот 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы запрессовывали в таблетки (1 мг анализируемого вещества на 100 мг бромида калия). Прочностные характеристики пленок измеряли при комнатной температуре на разрывной машине И 1158М-2.5-01-1 (Россия) в режиме растяжения; наибольшая предельная нагрузка – 5 кН, скорость перемещения образца – 1 мм/мин. Изотермы ад-

сорбции и десорбции воды на образцах получали при 25°C в условиях контролируемой влажности. Количество воды в образцах определяли гравиметрически.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Данные получены с использованием оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01240-П).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21050176 для авторизованных пользователей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siqueira G., Bras J., Dufresne A.* // *Polymers-Basel*. 2010. N 2. P. 728. doi 10.3390/polym2040728
2. *Tang J., Sisler J., Grishkewich N., Kam Chiu Tam* // *J. Colloid Interf. Sci.* 2017. N 494. P. 397. doi 10.1016/j.jcis.2017.01.077
3. *Kargarzadeh H., Huang J., Lin N., Ahmad I., Mariano M., Dufresne A., Thomas S., Gałęski A.* // *Progr. Polym. Sci.* 2018. N 87. P. 197. doi 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008
4. *Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. N 50. P. 5438. doi 10.1002/anie.201001273
5. *Habibi Y., Lucia L., Rojas O.* // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. N 6. P. 3479. doi 10.1021/cr900339w
6. *Wohlhauser S., Delepierre G., Labet M., Morandi G., Thielemans W., Weder C., Zoppe J.* // *Macromolecules*. 2018. N 51. P. 6157. doi 10.1021/acs.macromol.8b00733
7. *Woodruff M., Hutmacher D.* // *Progr. Polym. Sci.* 2010. N 35. P. 1217. doi 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002
8. *Siqueira G., Fraschini C., Bras J., Dufresne A., Prud'homme R., Laborie M.* // *Eur. Polym. J.* 2011. N 47. P. 2216. doi 10.1016/j.eurpolymj.2011.09.014
9. *Xiong R., Hameed N., Guo Q.* // *Carbohydr. Polym.* 2012. N 90. P. 575. doi 10.1016/j.carbpol.2012.05.080
10. *Sheng L., Jiang R., Zhu Y., Ji Y.* // *J. Macromol. Sci. (B)*. 2014. Vol. 53. N 5. P. 820. doi 10.1080/00222348.2013.861311
11. *Большасов Е.Н., Антонова Л.В., Матвеева В.Г., Новиков В.А., Шестериков Е.В., Богомолова Н.Л., Головкин А.С., Твердохлебов С.И., Барбараш О.Л., Барбараш Л.С.* // *Биомед. хим.* 2016. Т. 62. Вып. 1. С. 56. doi 10.18097/PBMC20166201056
12. *Cheng L., Ghobeira R., Cools P., Liu Z., Yan K., De Geyter N., Morent R.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 516. P. 146067. doi 10.1016/j.apsusc.2020.146067
13. *Ahmed F., Saleemi S., Khatri Z., Abroa M.I., Kim I.S.* // *Carbohydr. Polym.* 2015. N 115. P. 388. doi 10.1016/j.carbpol.2014.09.002
14. *Joshi M.K., Tiwari A.P., Pant H.R., Shrestha B.K., Kim H.J., Park C.H., Kim C.S.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. N 7. P. 19672. doi 10.1021/acsami.5b04682
15. *Boujemaoui A., Sanchez C., Engström J., Bruce C., Fogelström L., Carlmark A., Malmström E.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. N 40. P. 35305. doi 10.1021/acsami.7b09009
16. *Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Кочкина Н.Е., Захаров А.Г.* // *Хим. раст. сырья*. 2019. № 1. С. 39. doi 10.14258/jcprm.2019014240; *Voronova M. I., Surov O.V., Rubleva N.V., Kochkina N.E., Zakharov A.G.* // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2020. Vol. 46. N 7. P. 1295. doi 10.1134/S106816202007016X
17. *Okura H., Wada M., Serizawa T.* // *Chem. Lett.* 2014. Vol. 43. P. 601. doi 10.1246/cl.131181
18. *Kargarzadeh H., Mariano M., Huang J., Lin N., Ahmad I., Dufresne A., Thomas S.* // *Polymer*. 2017. Vol. 132. P. 368. doi 10.1016/j.polymer.2017.09.043
19. *Chakrabarty A., Teramoto Y.* // *Polymers*. 2018. Vol. 10. P. 517. doi 10.3390/polym10050517
20. *Ferreira F.V., Dufresne A., Pinheiro I.F., Souza D.H.S., Gouveia R.F., Mei L.H.I., Lona L.M.F.* // *Eur. Polym. J.* 2018. Vol. 108. P. 274. doi 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.045
21. *Ahmed F., Saleemi S., Khatri Z., Abro M., Kim I.* // *Carbohydr. Polym.* 2015. N 115. P. 388. doi 10.1016/j.carbpol.2014.09.002
22. *Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В.* // *Хим. раст. сырья*. 2001. № 1. С. 5.
23. *Bondeson D., Mathew A., Oksman, K.* // *Cellulose*. 2006. Vol. 13. N 2. P. 171. doi 10.1007/s10570-006-9061-4
24. *Xu X., Wang H., Jiang L., Wang X., Payne S.A., Zhu J.Y., Li R.* // *Macromolecules*. 2014. N 47. P. 3409. doi 10.1021/ma402627j
25. *Guo Q., Zheng H.* // *Polymer*. 1999. Vol. 40. N 3. P. 637. doi 10.1016/S0032-3861(98)00326-7
26. *Dufresne A.* // *Can. J. Chem.* 2008. N 86. P. 484. doi 10.1139/V07-152

## Some Properties of Polycaprolactone Composites with Cellulose Nanocrystals

O. V. Surov<sup>a,\*</sup>, E. O. Lebedeva<sup>b</sup>, N. V. Rubleva<sup>a</sup>, M. I. Voronova<sup>a</sup>, and A. G. Zakharov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

<sup>b</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

\*e-mail: ovs@isc-ras.ru

Received March 10, 2021; revised March 17, 2021; accepted March 28, 2021

Composites of polycaprolactone with cellulose nanocrystals were produced. The morphological, thermal and strength characteristics of the composites were studied. It was found that nanocrystalline cellulose as a filler increases the porosity of the obtained composite materials. Based on the analysis of the data obtained, it was concluded that nanocrystalline cellulose can act as an initiator of polycaprolactone crystallization and affect the growth of the polymer crystallites. It was found that the incorporation of cellulose nanocrystals into the polycaprolactone matrix increased the hydrophilicity of the material and promoted an increase in water sorption, but made the composite more brittle: the values of elongation and tensile strength at break decreased.

**Keywords:** cellulose nanocrystals, polycaprolactone, polymer composite, structure–property relationship