

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

© А. Г. Захаров¹, М. И. Воронова¹, О. В. Суров^{1,*}, Н. В. Рублёва¹, А. В. Афинеевский²

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

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

* E-mail: ovs@isc-ras.ru

Поступила в Редакцию 30 июня 2020 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 19 декабря 2020 г.

Разработана методика синтеза композитов нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ). Синтез полиэтилентерефталата и композитов ПЭТФ/НКЦ проводили по непрерывной схеме в две стадии: этерификацией терефталевой кислоты этиленгликолем и поликонденсацией. С использованием комплекса современных физико-химических методов анализа изучены морфологические, термические, сорбционные и механические свойства синтезированных композитов ПЭТФ/НКЦ. Показано, что введение небольшого количества нанокристаллической целлюлозы (около 0.1%) в процессе синтеза полиэтилентерефталата не приводит к изменению молекулярно-массового состава полимера, но заметно увеличивает степень кристалличности и улучшает механические свойства композита.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат; нанокристаллическая целлюлоза; синтез; свойства композитов

DOI: 10.31857/S0044461821020092

В настоящее время растет спрос на биоразлагаемые материалы бытового (тара, упаковка) и медицинского (шовные материалы, импланты) назначения. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) традиционно используется как армирующий элемент при создании биоразлагаемых композитов [1, 2]. В последние годы исследования свойств композитов нанокристаллической целлюлозы с полимерами внесли значительный вклад в разработку биоразлагаемых и биосовместимых материалов, а также функциональных материалов с полезными свойствами [3].

С точки зрения совместимости полимер–наполнитель выбор полимерной матрицы всегда имеет решающее значение, поскольку гидрофильная природа нанокристаллической целлюлозы ограничивает области ее применения гидрофильными или полярными средами. Для предотвращения агломерации частиц целлюлозы и улучшения диспергирования в гидрофобных полимерных матрицах используют ее

поверхностную модификацию (физическая адсорбция ПАВ или полимеров, химическая прививка различных функциональных групп, окисление, этерификация и т. д.). Однако модификация поверхности нанокристаллической целлюлозы в ряде случаев приводит к значительному ухудшению свойств полимерных нанокомпозитов, поскольку модифицированная целлюлоза теряет способность образовывать трехмерные водородные связи. Необходимы новые экспериментальные методы, позволяющие получать нанокомпозиты, сочетающие улучшенные механические свойства с повышенной термической устойчивостью.

Целлюлозные нанокомпозиты на основе водонерастворимых полимерных матриц могут быть получены различными методами: формованием из раствора (часто с заменой растворителя), полимеризацией, послойным ламинированием, экструзией, литьем под давлением, электроспиннингом [2, 4].

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в силу уникального комплекса свойств (физические, химические, барьерные) является одним из наиболее распространенных полимеров, используемых в качестве упаковки пищевых продуктов. Кроме того, полиэтилентерефталат является одним из наиболее широко используемых термореактивных текстильных материалов, поскольку он превосходно стирается, при этом обладает высокой износоустойчивостью, химической инертностью, термостабильностью, высокой прочностью и устойчивостью к образованию складок. Однако высокая кристалличность полимера, а также отсутствие полярных групп определяют его высокую гидрофобность, статическую электризацию, плохую смачиваемость и низкую адгезию.

Полиэтилентерефталат обладает высокой механической прочностью и ударостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе и сохраняет высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от -40 до $+60^{\circ}\text{C}$. Этот полимер отличается низким коэффициентом трения и низкой гигроскопичностью, разлагается под действием УФ-излучения. Общий диапазон температур эксплуатации изделий из полиэтилентерефталата от -60 до 170°C .

В литературе описаны лишь отдельные примеры использования нанокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы для создания композитов с полиэтилентерефталатом. Так, для изменения качественных характеристик ткани из полиэтилентерефталата, таких как влагоудержание и смачиваемость, успешно применили гидрофильный агент для финишной отделки, содержащий катионную нанокристаллическую целлюлозу [5]. Нанокристаллическая целлюлоза, модифицированная полиэтиленгликолем, была иммобилизована на поверхности ткани из полиэтилентерефталата, что значительно улучшило сминаемость ткани [6]. Путем послойного нанесения был изготовлен пористый композитный материал на основе нанофибриллярной целлюлозы и полиэтилентерефталата, который обладал оптимальной смачиваемостью, механической прочностью, термическим сопротивлением и электрохимическими характеристиками, что делает его перспективным при использовании в химических источниках тока [7]. Методом послойного ламинирования были получены композиты ПЭТФ/НКЦ, использование которых в качестве упаковочного материала позволяет увеличить срок годности пищевых продуктов и напитков [8].

Цель исследования — разработка методики синтеза композитов нанокристаллической целлюлозы с

полиэтилентерефталатом и изучение их физико-химических, морфологических, термических и механических свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ; размер частиц ~ 20 мкм, Sigma-Aldrich, CAS Number 9004-34-6), Sb_2O_3 (99%, Sigma-Aldrich, CAS Number 1309-64-4), KBr (для ИК-спектроскопии, Sigma-Aldrich, CAS Number 7758-02-3), терефталевую кислоту (ТФК; ч., ТУ 6-09-4749-79, ООО «Волгахимпром»), 1,2-дихлорбензол (99%, PanReac), H_2SO_4 (х.ч., ГОСТ 4204-77, ООО «Химмед»), фенол (ч.д.а., ТУ 6-09-40-3245-90, ООО «Химмед») и этиленгликоль (ЭГ; ч., ГОСТ 10164-75, ООО «Химмед»).

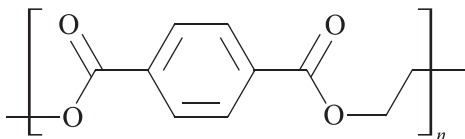
Дейтерированные растворители: фенол-D6 (99 ат% D, Sigma-Aldrich, Product Reference 176060-1G, Lot Number MBBC3365), 1,2-дихлорбензол-D4 (98 ат% D, Sigma-Aldrich, Product Reference 331511-1G, Lot Number MKCF4247).

В качестве образца сравнения при изучении физико-химических, морфологических, термических и механических свойств синтезированного полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом использовали промышленный образец низкомолекулярного полиэтилентерефталата текстильного ассортимента (Могилевский комбинат синтетического волокна).

Водная суспензия нанокристаллической целлюлозы была получена сернокислотным гидролизом микрокристаллической целлюлозы по методике, описанной в [9]. Гидролиз микрокристаллической целлюлозы проводили в водном растворе серной кислоты (62%) при 50°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Полученную в результате гидролиза суспензию отмывали от кислоты дистиллированной водой многократным повторением циклов центрифугирования до достижения постоянного значения pH надосадочной жидкости (~ 2.4). Далее суспензию нанокристаллической целлюлозы очищали с помощью ионообменной смолы, обрабатывали ультразвуком в течение 15–30 мин и сушили методом сублимационной сушки. Высушенную нанокристаллическую целлюлозу диспергировали в этиленгликоле. Полученную суспензию использовали в синтезе композитов ПЭТФ/НКЦ.

Методика синтеза композитов ПЭТФ/НКЦ. Полиэтилентерефталат ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$)_n является поли-

эфиром *пара*-(тере)фталевой кислоты и этиленгликоля:



Синтез полиэтилентерефталата и композитов ПЭТФ/НКЦ проводили по непрерывной схеме в две стадии: этерификацией терефталевой кислоты этиленгликолем при мольном соотношении ТФК:ЭГ = 1:1 и поликонденсацией в присутствии катализатора (Sb_2O_3).

В круглодонную колбу емкостью 200 мл загружали 50 г этиленгликоля и 51 г терефталевой кислоты. Проводили суспендирование терефталевой кислоты в этиленгликоле при интенсивном перемешивании в течение 1 ч при температуре $T = 20\text{--}60^\circ\text{C}$. Приготовленную суспензию дозировали в аппарат этерификации-поликонденсации 7 (рис. 1) с работающей мешалкой, предварительно нагретый до температуры не выше 50°C . Процесс выхода на режим этерификации осуществлялся путем постепенного повышения температуры со скоростью $50\text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$ до $275\text{--}280^\circ\text{C}$ и давления до 3.0–3.5 атм. После чего аппарат соединяли с атмосферой с помощью игольчатого крана 4 и отводили пары воды через дефлегматор 6 с их последующей конденсацией в прямом холодильнике 5. Процесс вели в течение 6 ч.

После отгонки воды при той же температуре проводили процесс поликонденсации при постепенном наборе вакуума в аппарате. В начале процесса поликонденсации вводили катализатор (Sb_2O_3). Катализатор добавляли в реакционную смесь в виде его 0.5%-ного раствора в этиленгликоле. Предварительно Sb_2O_3 растворяли в этиленгликоле при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. При смешении Sb_2O_3 и этиленгликоля при нагревании происходит их взаимодействие с образованием комплексного соединения со свойствами кислоты Бренстеда–Лоури. Образующийся комплекс обладает способностью протонировать атом кислорода карбонильной группы эфиров терефталевой кислоты.* Концентрация катализатора в реакционной смеси составляла 0.005%. В вакуумную линию включен прямой холодильник 1 для конденсации паров этиленгликоля. Процесс длился в течение 6 ч.

* Урманцев У. Р., Грудников И. Б., Табаев Б. В., Лакеев С. Н., Ишалина О. В. Основы химии и технологии производства полиэтилентерефталата. Учеб. пособие. 2015. С. 50.

По окончании процесса поликонденсации вакуумную линию закрывали и в аппарат подавали азот для выгрузки расплава полиэтилентерефталата из аппарата через литьевую фильеру 10. В аппарате создавали давление азота (2–3 атм), необходимое для выгрузки содержимого в виде струи, поступающей в охлаждающую водную ванну.

При синтезе композита ПЭТФ/НКЦ нанокристаллическую целлюлозу добавляли в виде суспензии в этиленгликоле с концентрацией 1.2% на стадии поликонденсации (20 мл суспензии нанокристаллической целлюлозы в этиленгликоле), содержание нанокристаллической целлюлозы в конечном продукте составляло около 0.1%.

Среднюю молекулярную массу синтезированных образцов определяли по вязкости раствора полиэтилентерефталата в смеси растворителей фенола и дихлорбензола (1:1) на стеклянном капиллярном вискозиметре «висячего уровня» для определения кинематической вязкости прозрачных жидкостей (ГОСТ 51695–2000 «Полиэтилентерефталат. Общие технические условия») (см. также Дополнительные материалы к статье).

Спектры ЯМР ^1H синтезированного полиэтилентерефталата и композита ПЭТФ/НКЦ получены на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 в смеси дейтерированных растворителей фенола и дихлорбензола (1:1).

ИК-спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v (Bruker) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки, содержащие 1 мг анализируемого вещества и 100 мг бромиды калия.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker) по схеме Брэгга–Брентано с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.1542\text{ нм}$).

Термические свойства композитов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) теплового потока DSC 204 F1 Foenix (Netzsch). Калориметрический эксперимент проводили в атмосфере сухого аргона (ос.ч., 99.998%) при скорости пропускания $25\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ с использованием стандартных алюминиевых тиглей. Скорость нагрева составляла $10\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Степень кристалличности образцов рассчитывали по уравнению $\chi_c = \Delta H_m / (w \cdot \Delta H_m^\circ)$, где ΔH_m — тепловой эффект плавления, w — массовая доля полиэтилентерефталата, ΔH_m° — теплота плавления 100%-ного кристаллического полиэтилентерефталата, принятая равной $140\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ [10].

Термогравиметрический (ТГ) анализ проведен на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch) с использо-

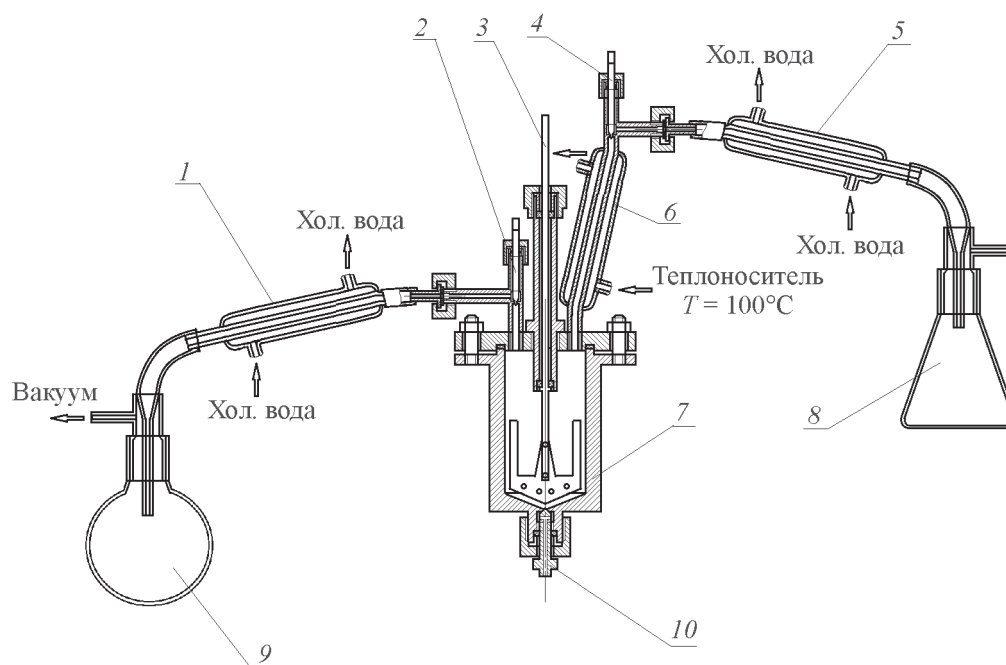


Рис. 1. Установка для синтеза полиэтилентерефталата и композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом.

1, 5 — прямой холодильник; 2, 4 — игольчатый кран; 3 — мешалка; 6 — дефлегматор; 7 — этерификатор-поликонденсатор; 8 — сборник воды; 9 — сборник этиленгликоля; 10 — фильера.

ванием платиновых тиглей в атмосфере сухого аргона при скорости пропускания $30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ и скорости нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Морфология поверхности образцов была изучена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA3 TESCAN. Исследование морфологии образцов проводили с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума. Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью спектрометра X-Max 6 (Oxford Instruments NanoAnalysis) с использованием детектора x-АСТ. Диапазон анализируемых элементов: ${}^4\text{Be}$ – ${}_{94}\text{Pu}$. Данное оборудование обеспечивает высокую точность анализа (разрешающая способность соответствует стандарту ISO15632:2012), кроме того, оно синхронизировано с электронной пушкой сканирующего электронного микроскопа, что позволяет проводить детальное элементное картирование поверхности.

Прочностные характеристики пленок образцов были измерены при комнатной температуре на разрывной машине И 1158М-2.5-01-1 в режиме растяжения; наибольшая предельная нагрузка — 5 кН, скорость перемещения образца — $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Удельная поверхность образцов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота [анализатор удельной поверхности и пористости NOVAtouch NT LX (Quantachrome)]. Образцы выдерживали в вакууме в течение 16 ч при температуре 60–100°C. Адсорбционные и десорбционные изотермы были измерены при -196°C в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.01$ – 0.95 . Удельная поверхность была рассчитана по адсорбционной изотерме методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

Изотермы адсорбции и десорбции воды на образцах получены при температуре 25°C в условиях контролируемой влажности. Содержание воды в образцах определяли гравиметрически.

Обсуждение результатов

Морфологический анализ образцов показывает, что поверхность композита ПЭТФ/НКЦ имеет сложную пористую структуру, образованную сферическими частицами с размерами приблизительно 30–40 мкм (рис. 2). Морфология синтезированного полиэтилентерефталата незначительно отличается от морфологии композита ПЭТФ/НКЦ (см. Дополнительные материалы, рис. S1). Содержание углерода и ки-

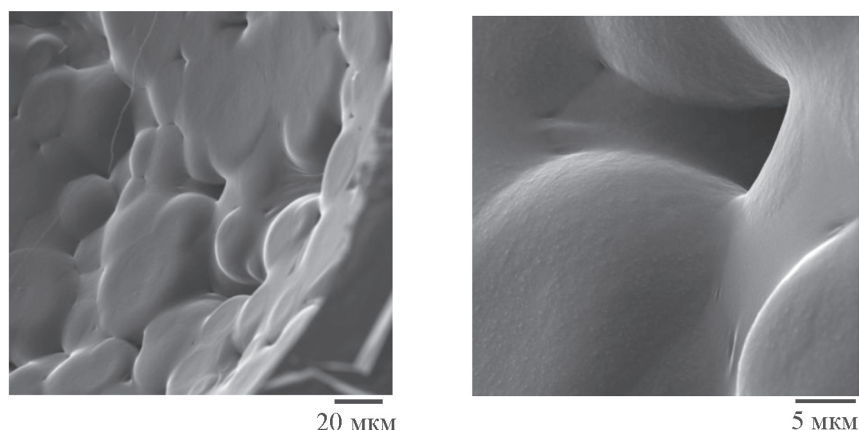


Рис. 2. Изображения поверхности пленки композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

слорода в композите ПЭТФ/НКЦ соответствует их содержанию в чистом полиэтилентерефталате (табл. 1).

Спектры ЯМР ^1H синтезированного полиэтилентерефталата и композита ПЭТФ/НКЦ схожи (см. Дополнительные материалы, рис. S2). Спектр ЯМР ^1H , δ (фенол + дихлорбензол 1:1), м. д.: 8.07 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 5.0 Гц), 8.02 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 5.0 Гц), 4.58 с (4H , CH_2). Сигналы малой интенсивности 4.46 и 3.74 м. д. можно отнести к протонам диэтиленгликольных концевых фрагментов, образующихся в процессе термического разложения и гидролиза полиэтилентерефталата [11]. Расщепление сигналов ароматических протонов обусловлено внедрением диэтиленгликольных фрагментов в основную полимерную цепь [12]. Сигналы в области 6.93–7.61 м. д. соответствуют химическим сдвигам смеси растворителей.

Результаты анализа термической устойчивости образцов показывают, что температуры разложения синтезированного полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом близки (рис. 3).

Таблица 1

Элементный состав композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа

Элемент	Содержание, мас%
C	69.5
O	30.3
N	0
Si	0.07
Cl	0.05
Ca	0.07

ИК-спектр композита ПЭТФ/НКЦ соответствует ИК-спектру чистого полиэтилентерефталата (рис. 4). Поворот вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ гликольного остатка полиэтилентерефталата обуславливает существование двух конформеров: *гош*- и *транс*-изомеров [13, 14]. Отмечается, что переход молекулярного звена в *транс*-конформацию является одним из условий для кристаллизации полиэтилентерефталата. В аморфном состоянии молекулы находятся преимущественно в *гош*-форме, при кристаллизации они принимают *транс*-форму [15]. Анализ данных ИК-спектроскопии показывает, что наблюдается тенденция к увеличению интенсивности колебаний *транс*-конформаций и увеличения их частоты в композите ПЭТФ/НКЦ (табл. 2), что свидетельствует об увеличении степени кристалличности композита по сравнению с чистым полиэтилентерефталатом и

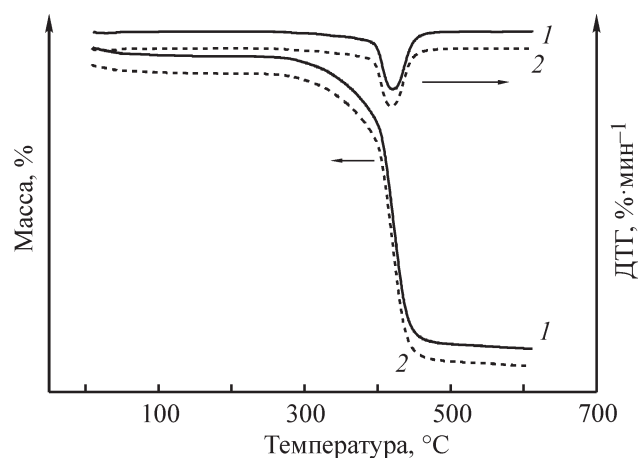


Рис. 3. Термогравиметрическая и дифференциальная термогравиметрическая кривые для синтезированного полиэтилентерефталата (1) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

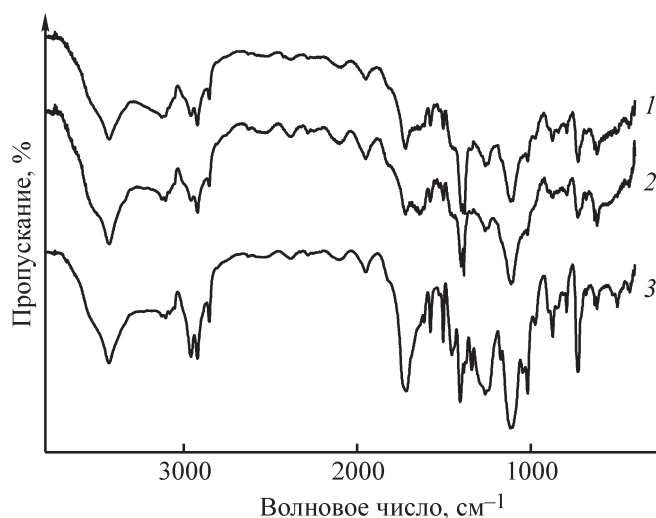


Рис. 4. ИК-спектры образцов полиэтилентерефталата (1 — синтезированный, 3 — промышленный) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

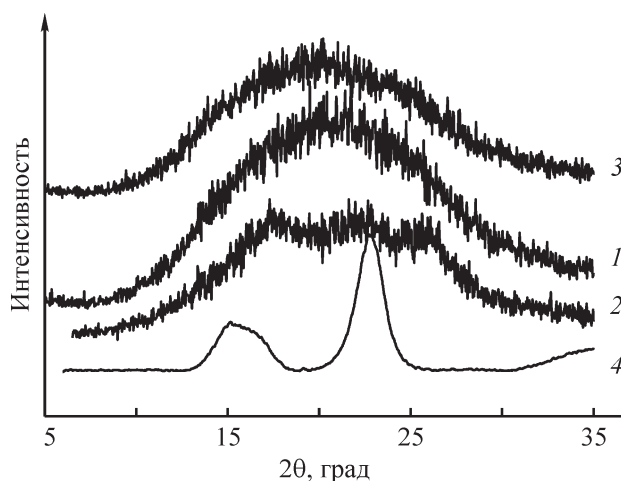


Рис. 5. Рентгенограммы образцов нанокристаллической целлюлозы (4), полиэтилентерефталата (1 — синтезированный, 3 — промышленный) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

согласуется с данными дифференциальной сканирующей калориметрии и дифракционного анализа (табл. 3, рис. 5).

Введение даже небольших количеств нанокристаллической целлюлозы (около 0.1%) в полимер приводит к заметному увеличению температур стеклования и плавления, а также степени кристалличности композита (табл. 2; Дополнительные материалы, рис. S3). Внедрение нанокристаллической целлюлозы в полимерную матрицу полиэтилентерефталата уменьшает сегментальную подвижность и улучшает ориентацию

структурных элементов полимерной цепи (гликольных и ароматических) в пространстве.

Для рентгенограммы кристаллического полиэтилентерефталата характерны дифракционные пики (брэгговские углы $2\theta \sim 17, 23$ и 26°) соответствующих кристаллографических плоскостей (010), (110) и (100) [15–18]. Хотя изученные образцы достаточно аморфные, введение нанокристаллической целлюлозы в полимер заметно повышает степень кристалличности композита, что влияет на вид рентгенограммы (рис. 5). При введении нанокристаллической цел-

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах образцов полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом

Характер колебаний	Конформация	Волновое число, см^{-1}		
		полиэтилентерефталат промышленный	полиэтилентерефталат синтезированный	композит нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом
Маятниковые колебания группы $-\text{CH}_2-$	Транс	842.0	846.3	848.4
	Гош	899.1	900.0	900.4
Валентные колебания связи $\text{C}-\text{O}$	Транс	973.3	973.4	973.6
	Гош	1042.2	1042.3	1042.5
Веерные колебания группы $-\text{CH}_2-$	Транс	1340.1	1341.5	1341.9
	Гош	1370.9	1371.0	1371.0
Ножничные колебания группы $-\text{CH}_2-$	Транс	1471.0	1471.2	1471.4
	Гош	1448.2	1450.4	1452.7

Таблица 3

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом*

Образец	Температура стеклования T_g , °C		Температура плавления T_m , °C		Температура кристаллизации T_{cryst} , °C		Тепловой эффект плавления ΔH_m , Дж·г ⁻¹		Степень кристалличности χ_c , %	
	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл
Полиэтилентерефталат промышленный	69.6	81.9	261.8	257.8	200.5	198.7	50.5	46.9	36.1	33.5
Полиэтилентерефталат синтезированный	74.3	79.2	251.7	248.9	178.8	178.4	43.6	42.4	31.1	30.3
Композит нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом	75.7	96.9	262.3	258.4	206.0	202.6	55.8	52.1	39.9	37.3

* Приведены данные для последовательных 1-го и 2-го циклов нагрева и охлаждения; T_g и T_m получены при нагреве, T_{cryst} — при охлаждении.

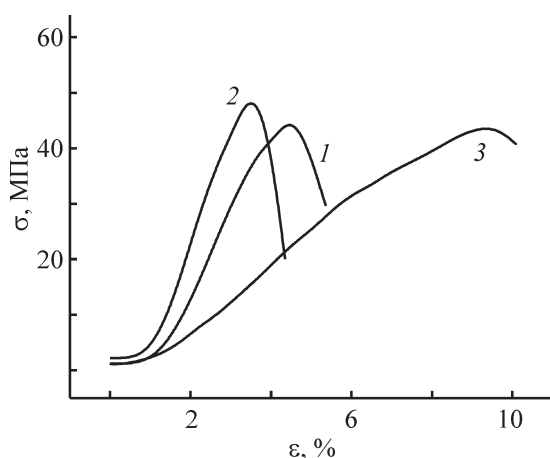


Рис. 6. Зависимость деформации от напряжения для образцов полиэтилентерефталата (1 — синтезированный, 3 — промышленный) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

люлозы в полимерную матрицу полиэтилентерефталата повышается степень кристалличности, которая в значительной степени определяет механические свойства композита, в частности, значительно увеличивает модуль Юнга (рис. 6, табл. 4). Кроме того, нанокристаллическая целлюлоза не влияет на молекулярную массу синтезированного полимера, но заметно повышает сорбцию воды на композите (табл. 4).

Таким образом, введение небольшого количества нанокристаллической целлюлозы (около 0.1%) в процессе синтеза полиэтилентерефталата не приводит к изменению молекулярно-массового состава полимера, но заметно изменяет прочностные и адсорбционные характеристики композита ПЭТФ/НКЦ.

Таблица 4

Прочностные и адсорбционные характеристики образцов полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом

Образец	Молекулярная масса	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Максимальная сорбция воды при 100%-ной влажности, %
Полиэтилентерефталат промышленный	16000	43.4	9.4	640	4.0	5.4
Полиэтилентерефталат синтезированный	17000	45.7	4.5	1660	2.0	3.7
Композит нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом	16000	50.3	3.5	2050	5.0	7.5

Выводы

Показана принципиальная возможность внедрения гидрофильной нанокристаллической целлюлозы в гидрофобную матрицу полиэтилентерефталата. Результаты ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении степени кристалличности композита по сравнению с чистым полиэтилентерефталатом. Внедрение нанокристаллической целлюлозы в полимерную матрицу полиэтилентерефталата уменьшает сегментальную подвижность и улучшает ориентацию структурных элементов полимерной цепи (гликольных и ароматических) в пространстве, что положительно сказывается на прочностных характеристиках композита. На основании результатов комплексного исследования сделан вывод, что композиты нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом обладают лучшими гидрофильными и механическими свойствами в сравнении с чистым полимером. Полученные данные свидетельствуют о возможности создания на основе композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом материалов с улучшенными потребительскими свойствами.

Благодарности

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

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Г. Захаров, М. И. Воронова и О. В. Суров — выбор методов и подходов к решению поставленной задачи: разработка методики синтеза композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом; М. И. Воронова и Н. В. Рублёва — определение прочностных характеристик образ-

цов, проведение адсорбционного эксперимента, определение средней молекулярной массы синтезированных образцов по вязкости; М. И. Воронова и О. В. Суров — синтез композитов ПЭТФ/НКЦ; А. В. Афинеевский — исследование морфологии поверхности и элементного состава образцов композитов ПЭТФ/НКЦ с помощью сканирующего электронного микроскопа; О. В. Суров, М. И. Воронова и А. Г. Захаров — анализ и обсуждение данных, полученных с помощью инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа.

Информация об авторах

Захаров Анатолий Георгиевич, д.х.н., проф., зав. лабораторией «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6702-7839>

Воронова Марина Игоревна, к.х.н., доцент, с.н.с., лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8535-6940>

Олег Валентинович Суров, к.х.н., с.н.с., лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7164-364X>

Рублёва Наталья Викторовна, н.с., лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3060-3729>

Афинеевский Андрей Владимирович, к.х.н., н.с., кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Список литературы

- [1] *Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J.* Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 6. P. 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- [2] *Kargarzadeh H., Mariano M., Huang J., Lin N., Ahmad I., Dufresne A., Thomas S.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review // *Polymer.* 2017. V. 132. P. 368–393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>

- [3] Суров О. В., Воронова М. И., Захаров А. Г. Функциональные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 10. С. 907–933 [Surov O. V., Voronova M. I., Zakharov A. G. Functional materials based on nanocrystalline cellulose // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 10. P. 907–933. <https://doi.org/10.1070/RCR4745>].
- [4] Chakrabarty A., Teramoto Y. Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them // Polymers-Basel. 2018. V. 10. N 5. P. 517–564. <https://doi.org/10.3390/polym10050517>
- [5] Zaman M., Liu H., Xiao H., Chibante F., Ni Y. Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish // Carbohydr. Polym. 2013. V. 91. N 2. P. 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.070>
- [6] Li D. W., Ding E. Y. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) fabrics treated by blends of cellulose nanocrystals and polyethylene glycol // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. N 2. P. 373–378. <https://doi.org/10.1002/app.26098>
- [7] Zhang H., Wang X., Liang Y. Preparation and characterization of a Lithium-ion battery separator from cellulose nanofibers // Heliyon. 2015. V. 1. N 2. ID e00032. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2015.e00032>
- [8] Lei W., Fang C., Zhou X., Yin Q., Pan S., Yang R., Liu D., Ouyang Y. Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials // Carbohydr. Polym. 2018. V. 181. P. 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.059>
- [9] Захаров А. Г., Воронова М. И., Суров О. В., Рублева Н. В., Афиневский А. В. Морфология и прочностные характеристики композиционных материалов на основе нанокристаллической целлюлозы и водорастворимых полимеров // Хим. волокна. 2018. № 4. С. 36–40 [Zakharov A. G., Voronova M. I., Surov O. V., Rubleva N. V., Afineevskii A. V. Morphology and strength characteristics of composites based on nanocrystalline cellulose and water-soluble polymers // Fibre Chem. 2018. V. 50. N 4. P. 288–292. <http://dx.doi.org/10.1007/s10692-019-09977-4>].
- [10] Wellen R. M. R. Effect of polystyrene on poly(ethylene terephthalate) crystallization // Mater. Res. 2014. V. 17. N 6. P. 1620–1627. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.302614>
- [11] Kang D. H., Auras R., Vorst K., Singh J. An exploratory model for predicting post-consumer recycled PET content in PET sheets // Polym. Test. 2011. V. 30. P. 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.10.010>
- [12] Dieval F., Khoffi F., Mir R., Chaouch W., Nouen D. L., Chakfe N., Durand B. Long-term biostability of Pet vascular prostheses // Int. J. Polym. Sci. 2012. ID 646578. <https://doi.org/10.1155/2012/646578>
- [13] Брукс Д., Джайлз Дж. Производство упаковки из ПЭТ / Пер. с англ. под ред. О. Ю. Сабсая. СПб: Профессия, 2006. С. 93–94 [Brooks D. W., Giles G. A. PET Packaging Technology. London: Sheffield Academic Press, 2002].
- [14] Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Селезнева Г. В., Рахимова Н. А., Желтобрюхов В. Ф. Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1860–1866 [Kudashev S. V., Rakhimova N. A., Zheltobryukhov V. F., Urmantsev U. R., Selezneva G. V. Surface modification of granules of polyethylene terephthalate by fluorine-containing urethanes // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 11. P. 1764–1770. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212100225>].
- [15] Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Табаев Б. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата // Изв. ВолгГТУ. 2013. Т. 19. № 122. С. 86–90.
- [16] Бойко Ю. М., Stahl K., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Рентгенографическое исследование структуры полиэтилентерефталата после твердофазной дополиконденсации // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 6. С. 988–1002 [Boiko Yu. M., Marikhin V. A., Myasnikova L. P., Stråhl K. X-ray structural study of poly(ethylene terephthalate) after solid-state postpolycondensation // Polym. Sci. Ser. A+. 2007. V. 49. N 6. P. 651–662. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X07060053>].
- [17] Daubeny R. de P., Bunn C. W., Brown C. J. The crystal structure of polyethylene terephthalate // Proc. R. Soc. Lond. A. 1954. V. 226. P. 531–542. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1954.0273>
- [18] Fu Y., Busing W. R., Jin Y., Affholter K. A., Wunderlich B. Poly(ethylene terephthalate) fibers. 1. Crystal structure and morphology studies with full-pattern X-ray diffraction refinement // Macromolecules. 1993. V. 26. N 9. P. 2187–2193. <https://doi.org/10.1021/ma00061a007>