

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ ПОРОШКОВОЙ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2024 г. В. В. Мясоедова<sup>а</sup>\*, Д. А. Голобоков<sup>б</sup>, Е. А. Чуев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Акционерное общество “Группа компаний “ТИТАН”

121069 Москва, ул. Малая Никитская, 29, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский технологический университет

“Московский институт стали и сплавов”

119049 Москва, ул. Ленинский пр., 4 стр.1, Россия

\*e-mail: [myasoedova.vv@titan-group.ru](mailto:myasoedova.vv@titan-group.ru)

Поступила в редакцию 02.05.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 14.08.2024 г.

В обзоре приведены сведения о первоначальном и современном этапе создания способов и стадий технологий получения порошковой целлюлозы, а также микрофибриллярной, микрокристаллической и наноцеллюлозы. Сырьем для порошковой целлюлозы являются отходы деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности, а также продукты переработки целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности. Исторически сложившиеся механические, физические, химические и биологические методы представлены в обзоре с привлечением сведений о возможностях использования дополнительных стадий, например паро-взрывного метода. Приведены сведения о сравнительных структурных исследованиях наличия функциональных групп лигноцеллюлозного сырья и полученных из него порошковых целлюлоз с учетом надмолекулярной структуры и остаточного лигнина. Показаны возможности широкого применения порошковой целлюлозы в суверенных технологиях фармацевтической и косметической промышленности в качестве связующих и эмульгаторов, переработки ее в простые и сложные эфиры, а также в волокна (через растворы). Неводные растворы целлюлозы и смесей целлюлозы с синтетическими полимерами открывают возможности создания углеродных волоконистых материалов и композитов (уникальным образом сочетающих высокую прочность, химическую и термостойкость, а также электропроводность и низкую плотность), которые являются актуальными в научно-практическом плане при расширении ассортимента продукции текстильной, медицинской отраслей, а также разнообразной техники с уникальными свойствами для автомобилестроения, ракетостроения и различной техники специального назначения. Развитие этих технологий является, безусловно, междисциплинарным.

DOI: 10.31857/S2308112024020024, EDN: MZPMGB

### ВВЕДЕНИЕ

Россия, как известно, богата не только углеводородными сырьевыми ископаемыми, но и биоэнергетическими ресурсами: ее пахотные земли включают 9% от мирового запаса однолетних лигноцеллюлозных материалов, а леса хранят в себе 20% мировых запасов древесины [1]. Переработка древесины также создает возможность возобновления и “неисчерпаемую” базу для производства различных материалов на основе целлюлозы.

Целлюлоза, будучи основным и самым распространенным на Земле органическим полимером,

привлекает всевозрастающее внимание к исследованиям. Кроме того, только старой бумаги, которую человечество выбрасывает после использования, насчитывается 700 млн тонн. Также зачастую используются неэффективно и отходы хлопкопрядения.

Молекула целлюлозы состоит из  $\beta$ -D-глюкопиранозных циклов, причем ее элементарное звено состоит из пары таких циклов, развернутых относительно друг друга и соединенных 1–4 C–C гликозидной связью [2].

Ключевым фактором возрастающего интереса к целлюлозе являются широкие возможности

получения разнообразных изделий с заранее заданными свойствами.

В связи с тем, что температура стеклования целлюлозы выше температуры ее разложения, целлюлозу можно переработать через растворы. Новые технологии получения волокон целлюлозы вытеснили раннее применявшиеся медно-аммиачный [3–8] и вискозный [9] многостадийные процессы в связи с их экологическим вредом. Найдены новые решения с использованием неводных растворителей без применения сероуглерода. Кроме того, получение неводных растворов целлюлозы обеспечило перспективы синтеза простых и сложных эфиров (в том числе нитратов целлюлозы) в гомогенных условиях. Направленный подбор растворителей позволяет реализовать жидкокристаллическое состояние в растворах и предпосылки для переноса высокоориентированного состояния в изделия с уникальными оптическими, прочностными и другими заданными свойствами [2].

Порошковые целлюлозные материалы в зависимости от структурных особенностей можно разделить на порошковую, кристаллическую и фибриллярную, а также микро- и наноцеллюлозы [10].

Фибриллярная целлюлоза получается в процессе фибрилляции, за счет этого многократно возрастает поверхностная площадь волокон. Фибриллярная целлюлоза относится к биополимерам, вследствие чего ее используют в упаковке пищевых продуктов. Благодаря введению фибриллярной целлюлозы повышаются механические свойства и понижается проницаемость упаковочных материалов [11].

Кристаллическая целлюлоза является продуктом химической деструкции целлюлозы, имеет повышенную (по сравнению с фибриллярной и порошковой) степень кристалличности высокую упорядоченность макромолекул. Кристаллическая целлюлоза служит сырьем для получения сложных и простых эфиров. Также кристаллическая целлюлоза применяется в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности и в качестве наполнителя в производстве композитов [12].

Порошковая целлюлоза представляет собой мелкодисперсный продукт деструкции целлюлозы, наиболее полно высвобожденный из клеточной стенки растений. Порошковая целлюлоза обладает большим количеством аморфных областей и низкой степенью кристалличности, благодаря чему наиболее активно взаимодействует с окружающей средой, например, обеспечивает набухание

в полярных растворителях, сорбцию паров и красителей. Применяется в качестве наполнителя и связующего вещества в фармацевтической, строительной, полиграфической, сельскохозяйственной и других отраслях промышленности [13].

Микрокристаллическая целлюлоза, т.е. порошковая целлюлоза с предельной степенью полимеризации, продукт далеко не новый. Первые исследования порошковой целлюлозы были опубликованы [14] О. Баттистой. В 1986–1992 г.г. Н.С. Ениколопов совместно с Г.Н. Марченко создали и запатентовали способ, разработанный с целью улучшения качества продукта за счет уменьшения деструкции целлюлозы при одновременном увеличении производительности процесса получения порошковой целлюлозы с использованием экструдера [15]. Изобретение содержит подробные сведения о влиянии скорости сдвига, особенностях осуществления сдвигового деформирования многогранными симметричными элементами, расположенными на шнеках. Кроме того, Н.С. Ениколоповым показано влияние влажности сырья на плотность, степень полимеризации полученного продукта — порошковой целлюлозы, а также и на производительность экструзии. В качестве исходного материала использована древесная целлюлоза из рулонной бумаги и картона.

В последние десятилетия был проведен цикл работ, направленный, на выявление наиболее важных аспектов, определяющих сходство и различие физико-химических характеристик порошковых целлюлоз, а именно, влияние происхождения сырья, различие между микро- и наноцеллюлозой. Обнаруженные особенности структуры и свойства, а также возможности ее применения послужили основанием для организации промышленного производства порошковой целлюлозы. Таким образом, порошковая целлюлоза приобрела практическую значимость. Возможности использования ее уникальных свойств, а также способы получения продолжают исследоваться в настоящее время, рассматриваются возможности внедрения в различные новые отрасли промышленности

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Порошковые целлюлозные материалы могут быть получены из отходов сельскохозяйственной, деревообрабатывающей отраслей промышленности, целлюлозно-бумажных комбинатов, а также из вторичных ресур-

сов – макулатуры, твердых коммунальных отходов и т.п. [11, 15–18]. Основными источниками целлюлозы для этого являются растения [19, 20], водоросли [21–24], бактерии [17, 21, 25] и некоторые хордовые [26, 27]. Методы обработки сырья для получения порошковых целлюлозных материалов можно разделить на следующие виды: механический, физический, химический, биологический и комбинация нескольких методов [28]. Таким образом получают порошки с различной степенью кристалличности и полимеризации, морфологией, размерами частиц и другими физико-химическими характеристиками, которые определяют свойства порошков и композитов на их основе.

#### *Механические методы*

Механические методы можно разделить на размол волокон в вибрационной мельнице, измельчение, криодеструкцию, термодеструкцию и экструзию.

**Термодеструкция** заключается в предварительной термической обработке сырья перед размолом.

**Измельчение** – метод, при котором процесс фибриллирования волокон проходит благодаря напряжению сдвига, создаваемым при пропускании сырья между неподвижным и вращающимся жерновами. В процессе измельчения происходит разрушение клеточной стенки и высвобождение волокон [29].

**Криодеструкция** – метод механической фибрилляции целлюлозы в замороженном состоянии [30, 31]. В этом процессе набухшие в воде целлюлозные волокна замораживают в жидком азоте и затем измельчают [32]. Приложение высоких ударных усилий к замороженным целлюлозным волокнам приводит к разрыву клеточных стенок из-за давления, оказываемого кристаллами льда. Это высвобождает нановолокна [29].

**Экструзия** – метод механического воздействия на волокна при помощи сдвиговой деформации при повышенных температурах. Высокая температура, а также сдвиговое усилие, создаваемое лопастями шнека, приводят к разрушению и аморфной, и кристаллической фазы в целлюлозосодержащем материале [33].

Поскольку в механических методах деструкция происходит случайным образом, порошок после механического измельчения состоит из частиц различного размера и ориентации волокон и содержит в своем составе аморфную фазу.

#### *Физические методы*

**Высокоинтенсивная ультразвуковая обработка** заключается в разрушении клеточной стенки в водной среде. Ультразвук создает микроскопические пузырьки газа, которые оказывают воздействие на пульпу, что приводит к высвобождению и дефибрилляции целлюлозных волокон [34].

**Электроспиннинг** – это способ получения полимерных волокон или частиц под действием электростатических сил на полимерный раствор. Данный метод позволяет получать волокна диаметром несколько сотен нанометров. Электроспиннинг крайне сложно реализуем при получении порошковых целлюлозных материалов из-за трудностей растворения целлюлозы [17]. Получаемый целлюлозный материал обладает высокой степенью аморфности.

**Использование микроволн** позволяет получить микро- и нановолокна целлюлозы. Основным недостатком этого метода является сильный нагрев сырья и низкая прочность полученных порошковых целлюлозных материалов [35].

**Облучение гамма-лучами** вызывает дегидрирование, деполимеризацию и разрушение гликозидных цепей. Вследствие этих эффектов происходит выделение специфической газовой смеси [35].

#### *Химические методы*

Получение порошковых целлюлозных материалов химическим методом возможно обработкой щелочами, солями, кислотами или кислыми солями. В процессе гидролиза деструкция волокон проходит по аморфным зонам (зонам со слабыми связями). За счет распада аморфных структур образуется высококристаллический порошковый целлюлозный материал.

**Щелочная обработка** обычно проводится в условиях окружающей среды. Для осуществления щелочной обработки наиболее часто используются гидроокиси натрия, калия, кальция и аммония [36]. Щелочные реагенты разрушают боковые цепи сложных эфиров и гликозидов, что приводит к структурной модификации лигнина, сольватации гемицеллюлозы, а также к отделению целлюлозных волокон от клеточной стенки и последующим набуханием и декристаллизацией целлюлозы [37–44].

Растворимость целлюлозы и гемицеллюлозы в щелочах очень низкая. На улучшение растворимости можно повлиять, увеличив площадь поверхности взаимодействия с целлюлозой, снизив степень

полимеризации и кристалличности, а также при помощи разрушения структуры лигнина [45].

Главным недостатком щелочной обработки является высокая стоимость заключительных стадий: требуется большое количество воды при нейтрализации для удаления ингибиторов, солей и лигнина из биомассы [46].

**Гидролиз кислотами.** В данном виде гидролиза используются сильные минеральные кислоты: серная [47], соляная [48, 49], фосфорная [50, 51], малеиновая [52], бромистоводородная [50, 51], азотная [53], муравьиная [54]. Помимо индивидуальных кислот могут быть использованы различные смеси, например соляной и уксусной или соляной и масляной кислот [55].

В процессе кислотного гидролиза разрушаются аморфные участки и межфибриллярные связи, не затрагивая кристаллиты. Таким образом, кислотный гидролиз приводит к выделению микро- и нановолокон с высокой степенью кристалличности за счет удаления аморфных участков [56].

Использование большого количества реагентов увеличивает расходы на утилизацию кислоты после гидролиза, что оказывает существенное отрицательное воздействие на экологию.

**Гидролиз с использованием солей.** В качестве катализаторов возможно использование неорганических солей металлов, например  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ . Применение этих реагентов повышает эффективность гидролиза [57–60], способствующего получению кристаллической целлюлозы [61–63]. О механизме воздействия катализаторов существует единая точка зрения [58, 64]. Также в патенте [65] представлен способ получения целлюлозы в присутствии многокомпонентного катализатора:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (или  $\text{CoSO}_4$ ) в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Обработка органическими растворителями.** Основные проблемы данной технологии – низкая растворимость целлюлозы в органических растворителях. Недостатками применения подобных систем являются их дороговизна, жесткость условий применения, токсичность и экологический вред [65]. Примерами используемых растворителей могут служить трифторуксусная кислота [67, 68], *N*-метилморфолин-*N*-оксид [69], а также системы растворителей диметилсульфоксид и диметилформамид [70], *N,N*-диметилацетамид и хлорид лития [71] и другие.

Стоит отметить, что технологии с использованием органических растворителей не лишены

преимуществ. Например, для выделения микро- и наноцеллюлозы можно использовать как саму целлюлозу, так и ее смеси с лигнином и гемицеллюлозой. Также важным фактором служит простота удаления органического растворителя путем дистилляции и, как следствие, метод является более экологически чистым по сравнению с другими химическими методами выделения порошковых целлюлозных материалов.

**Осаждение из раствора.** В данном процессе происходят изменения положения целлюлозных цепей в элементарной ячейке и перераспределение водородных связей. Это приводит к увеличению расстояния между кристаллитами и, как следствие, к разрыхлению кристаллической структуры. Так получают хлопья целлюлозы с аморфной структурой и низкой упорядоченностью.

#### *Биологические методы*

По сравнению с химическими, физическими и механическими методами предварительной обработки, биологическая предварительная обработка рассматривается как эффективный, экологически безопасный и низкоэнергетический процесс. Сущность биологических методов заключается в использовании различных микроорганизмов, грибов [72–74] или архей. Ферменты разлагают лигнин, гемицеллюлозу и небольшое количество аморфных участков целлюлозы [75]. Полученная этими методами целлюлоза часто называется бактериальной.

**Ферментативный метод** заключается в разложении целлюлозного сырья под действием ферментов. Разложение целлюлозного субстрата происходит в присутствии микроорганизмов или непосредственно под действием ферментных препаратов целлюлозы. Ферментативная обработка облегчает получение нановолокон [76], увеличивает степень кристалличности, термостабильность и количество групп ОН [77].

Существенный недостаток биологических методов – низкая скорость гидролиза лигноцеллюлозных фракций. Это серьезно затрудняет ее использование в качестве потенциального метода предварительной обработки в промышленных масштабах [78].

#### *Комбинация методов*

В большинстве случаев химические методы получения комбинируются с физическими или механическими для повышения характеристик получаемого продукта. Так, например, в патенте [79] описан метод, объединяющий гидролиз кислотами и ультразвуковую обработку. Такая комбинация

методов упрощает процесс и в то же время сохраняет качество получаемого материала.

**Обработка паром (автогидролиз).** Ранее этот метод был известен как паровой взрыв из-за убеждения, что для подготовки биомассы к гидролизу требуется взрывное воздействие [80]. Обработка паром объединяет в себе химическое (гидролиз гемицеллюлозы) и механическое (перепад давления) воздействие. Для осуществления автогидролиза сырье подвергают воздействию пара под высоким давлением (0.7–4.8 МПа), при повышенных температурах (до 260 °С) в течение короткого времени [81–85]. Использование  $H_2SO_4$ ,  $CO_2$  или  $SO_2$  повышает эффективность метода.

Преимуществами автогидролиза являются низкие энергозатраты, экологичность, отсутствие необходимости переработки, а также очень малое использование химикатов. В то же время при высокой температуре могут образовываться ингибиторы ферментации, из-за неполного расщепления лигнина может потребоваться дополнительная промывка гидролизатом [80, 86, 87].

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К основным свойствам порошковых целлюлозных материалов относят сверхпрочность, псевдопластичность и сверхлегкость [88]. Они способны улучшать свойства самых разных материалов, делая возможным создавать материалы с качественно и количественно новыми характеристиками. Также для композитных материалов, наполненных порошковыми целлюлозными материалами, крайне важны способность к растворению, морфология частиц и степень их полимеризации, нетоксичность и экологичность.

Порошковая целлюлоза обладает рядом уникальных свойств и характеристик, которые делают ее широко используемым продуктом в различных отраслях промышленности. Вот некоторые из основных свойств и характеристик порошковой целлюлозы.

Наиболее важные свойства целлюлозы, такие как гидрофильность, структурообразующий потенциал [89], хиральность и биосовместимость, а также молекулярная и супрамолекулярная структура, могут модифицироваться в результате процессов функционализации и регенерации [90].

Целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру, для описания которой классически используются две модели: модель

аморфно-кристаллической фибриллы и модель кристаллической фибриллы с аморфным поверхностным слоем [91]. Обе модели имеют как преимущества, так и недостатки. Для решения некоторых проблем в работах [91, 92] предложена новая модель мезоморфно-кристаллической нанофибриллы с паракристаллическим мономолекулярным поверхностным слоем.

Целлюлозные нановолокна или нанофибриллы имеют форму удлинённых узких кристаллов с кристаллическими и аморфными доменами, которые проявляют гибкость.

Таким образом, природная структура этого биополимера состоит из наноразмерных фибрилл и кристаллитов, соединённых первичными и вторичными взаимодействиями. Такие целлюлозные наноструктуры могут быть изолированы вследствие химических, механических, энзиматических, либо комбинированных процессов.

*Вязкость:* целлюлоза способна образовывать вязкие растворы, что делает ее эффективным ингредиентом для создания текстуры и консистенции в продуктах.

*Биоразлагаемость:* порошковая целлюлоза является биоразлагаемым материалом, что делает ее экологически безопасным вариантом для использования в продуктах.

*Устойчивость к термической обработке:* целлюлоза сохраняет свои свойства при высоких температурах, что позволяет использовать ее в производстве пищевых продуктов.

*Нейтральный вкус и запах:* порошковая целлюлоза обладает нейтральным вкусом и запахом, что позволяет ей использоваться в различных продуктах без изменения вкусовых характеристик.

*Улучшение текстуры:* добавление порошковой целлюлозы в продукты может улучшить их текстуру, делая их более кремообразными или густыми.

Эти свойства делают порошковую целлюлозу важным ингредиентом в пищевой, фармацевтической, косметической и других отраслях промышленности. Она широко используется для улучшения качества и консистенции различных продуктов.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Основные сферы применения композитов на основе порошковых целлюлозных материалов — автомобилестроение, биомедицина, электроника,

энергетическая, химическая, упаковочная промышленности, а также полимерная отрасль в связи с высоко специфическими особенностями поверхности, биоразлагаемостью и экологической безопасностью. Целью создания полимерных композитных материалов является увеличение преимуществ используя минимальные добавки компатибилизаторов и упрочняющих агентов. Ниже показаны основные области применения наноцеллюлозы [93].

Для дисперсных наполнителей как термопластов, так и эластомеров предъявляются строгие требования: наполнитель должен хорошо совмещаться с полимерной матрицей или рав-

внутренней структуры клеточной стенки); а также низкую влажность и нетоксичность [94].

#### *Композиты с целлюлозной матрицей*

Применительно к экологической безопасности главными достоинствами целлюлозы являются ее способность к функционализации поверхности, развитая площадь поверхности, биodeградируемость и экологичность.

В исследованиях [95–97] авторами описано формирование целлюлозной мембраны с диоксидом кремния.

Для очистки сточных вод от катионных красителей могут быть применены высококачествен-



номерно диспергироваться в ней; расплав или раствор полимера должен хорошо смачивать наполнитель (шероховатая поверхность улучшает сцепление); наполнитель должен иметь хорошую химическую и термическую стойкость (не должен разлагаться при температуре переработки матрицы и выделять токсичные летучие вещества); несклонность к агломерации, монодисперсность – как можно более узкое распределение по размеру (этому способствует происхождение целлюлозы – стабильность

и экологически безопасные адсорбенты на основе микроцеллюлозы. В литературе описаны множество модификаций целлюлозы для удаления органических загрязнителей: метиленовый синий [98–102], кристалльно-фиолетовый [101–103], конго красный [102, 104] и RB19 [105].

Композиты на основе модифицированной целлюлозы могут эффективно применяться для очистки сточных вод от тяжелых металлов [106]. Для этого эффективно применяются аэрогели [107–116], гидрогели [117–120], сульфированная

целлюлоза [121], а также материалы волокнистой [122, 123] и пористой [124] структуры. В работе [125] описаны механизмы адсорбции ионов металлов на гидрогеле, а также приведены теоретические расчеты системы металл–целлюлоза при помощи теории функционала плотности.

Целлюлозные материалы можно использовать для очистки атмосферы от газов, твердых частиц и биологических молекул [126]. Для удаления твердых частиц, таких как  $PM_{0,3}$ ,  $PM_{2,5}$  и  $PM_{10}$ , могут использоваться следующие материалы на основе целлюлозы: фильтровальная бумага, модифицированная металлоорганическим каркасом [127, 128]; фильтры из модифицированных целлюлозных волокон [129–133]. Также для удаления газообразных загрязнителей атмосферы ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) разработаны фильтры из волокон целлюлозы [130, 134–136], мембраны [137–139], порошки [140] и пены [141, 142]. Некоторые фильтры, описанные в литературе, имеют антибактериальную активность [130] и способность поглощать органические молекулы [143].

Авторы статьи [144] разработали аэрогель на основе наноцеллюлозы с применением хлорпропилтриэтоксисилана в качестве сшивающего агента. Такой аэрогель имеет пористую трехмерную структуру и гидрофильные свойства, благодаря чему эффективно удаляет остатки загрязнения додеканом. Кроме того, полученный материал обладает антибактериальными свойствами в отношении *S. aureus* и *E. coli*.

Также существуют модификации целлюлозных материалов для адсорбции других органических веществ, например гексан, циклогексан, дихлорэтан, толуол, гептан, октадекан и другие [145–148].

Для биомедицинских применений важны характерные для целлюлозы экологичность, нетоксичность, био- и гемосовместимость, микропористость, биоразлагаемость и механическая прочность, функциональные группы, способные к адсорбции молекул и ионов металлов, а также возможность функционализации поверхности [149]. Таким образом, складывается широкий спектр применения целлюлозных материалов (особенно бактериальной целлюлозы) – тканевая инженерия, биосенсоры, антимикробные мембраны, различные виды имплантов и доставка лекарственных веществ.

Применение целлюлозы для тканевой инженерии состоит в создании повязочных материалов [150, 151], пластырей, гидрогелей и каркасов. Каркасы на целлюлозной основе обеспечивают условия для роста клеток – их адгезии,

пролиферации и дифференцировки – обеспечивая питательными веществами и факторами роста [152]. Состав таких каркасов гибок в зависимости от необходимых характеристик [153, 154]. Гидрогели на основе бактериальной целлюлозы обладая теми же характеристиками, что и каркасы, имеют сшитую трехмерную волокнистую структуру и, как следует, высокую пористость и развитую поверхность. Благодаря этому гидрогели имеют высокую емкость загрузки лекарственных средств и обеспечивают их контролируемое высвобождение, что позволяет использовать такие гидрогели на основе целлюлозы для заживления ран [155–158]. Эти гидрогели можно дополнительно модифицировать для придания антибактериальных свойств [159] или улучшения контроля за высвобождением лекарственного средства благодаря магнитным частицам [160].

Также применяются гидрогели на основе бактериальной целлюлозы [161]. Такие композиты могут быть рН чувствительны благодаря чему эффективность высвобождения лекарственного средства возрастает в желудочной среде организма [162,163].

В химической промышленности композиты, содержащие целлюлозу, часто применяются в качестве катализаторов. Так, композиты на основе целлюлозы, модифицированные  $Fe_3O_4/Ag$  [164],  $BiOBr$  [165],  $ZnO$  [166] и  $NiO$  [167], показывают каталитическую эффективность в реакциях разложения органических загрязнителей.

Модификация целлюлозы  $Fe(II)$  и  $Ni(II)$  обеспечивает высокий выход реакций окисления спирта и этилбензола [168].  $Ru$ -катализатор с использованием композита целлюлозы и фитиновой кислоты характеризуется высокой активностью в гидрировании  $CO_2$  до свободной муравьиной кислоты [169]. Использование медного катализатора из композита хитозан–целлюлоза позволяет формировать  $C-Si$  в водной фазе [170]. В исследовании [171] продемонстрирован целлюлозный аэрогель с биметаллическими углеродными нанотрубками в качестве катализатора активации пероксимоносульфата для разложения тетрациклина.

Кроме того, для многократного процесса экстракции  $d$ -металлов синтезирован новый гибридный адсорбент на основе льняной целлюлозы, модифицированной гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбаматом [89]. Гранулированный активный композит углерод–кремний, который также выступает в роли сорбента, способен эффективно поддерживает процесс

окислительной дегидрогенизации, катализатором которой является  $\text{Cu(II)}$ . Получается данная система в результате термоллиза порошковой целлюлозы в присутствии тетраэтоксисилана [172].

Микрокристаллическая целлюлоза, модифицированная карбоксиметилцеллюлозой натрия, демонстрирует потенциал стабилизации эмульсий пикеринга [168].

Также возможна модификация целлюлозных волокон магнитными частицами [173]. Равномерное распределение магнитных частиц позволяет добиться хороших магнитных свойств без влияния на термические свойства волокон, но несколько ухудшая механические характеристики. Такой негативный эффект модификации целлюлозных волокон магнитными частицами возможно устранить в ходе дополнительных исследований.

#### *Композиты целлюлозы с полимерной матрицей*

Целлюлозу, главным образом из растительного сырья, использовали сотни лет, и это был период ее применения в бумажной промышленности. В качестве природного ресурса данный полисахарид имеет преимущества, включая возобновляемость, и не наносит экологического вреда окружающей среде, что является основой устойчивого развития.

Наноцеллюлозу особенно широко изучают последние два десятилетия. Полимерные нанокомпозиты открывают возможности создания новых методов переработки для включения наноцеллюлозы в диспергированном виде в полимерную матрицу благодаря их гидрофобности и неполярности. Эти данные позволяют в критическом и в сравнительном плане оценивать явления в сфере науки о полимерных нанокомпозитах, термопластах и эластомерах. В настоящем обзоре представлен критический анализ текущего состояния применения нанокомпозитов и некоторые методы усиления диспергирования целлюлозы в полимерных матрицах.

Природная структура данного биополимера состоит из наноразмерных фибрилл и кристаллитов, соединенных первичными и вторичными взаимодействиями. Эти целлюлозные наноструктуры могут быть изолированы вследствие химических, механических, энзиматических, либо комбинированных процессов.

Целлюлозные нановолокна или нанофибриллы имеют форму удлинённых узких кристаллов с кристаллическими и аморфными доменами, которые проявляют гибкость. Целлюлозные нанокристаллы образуют жесткие конфигурации и проявляются только в виде кристаллических доменов.

Наноцеллюлоза характеризуется наличием большого числа доступных гидроксильных групп на поверхности, которые могут быть модифицированы и функционализированы вследствие универсальности, низкой плотностью, незначительной температурной экспансией.

Одним из активно развивающихся направлений является использование наноцеллюлозы в составе полимерных нанокомпозитов. Цель этого направления — увеличение преимуществ свойств полимерных композитов, используя минимальные добавки аддитивов и упрочняющих агентов.

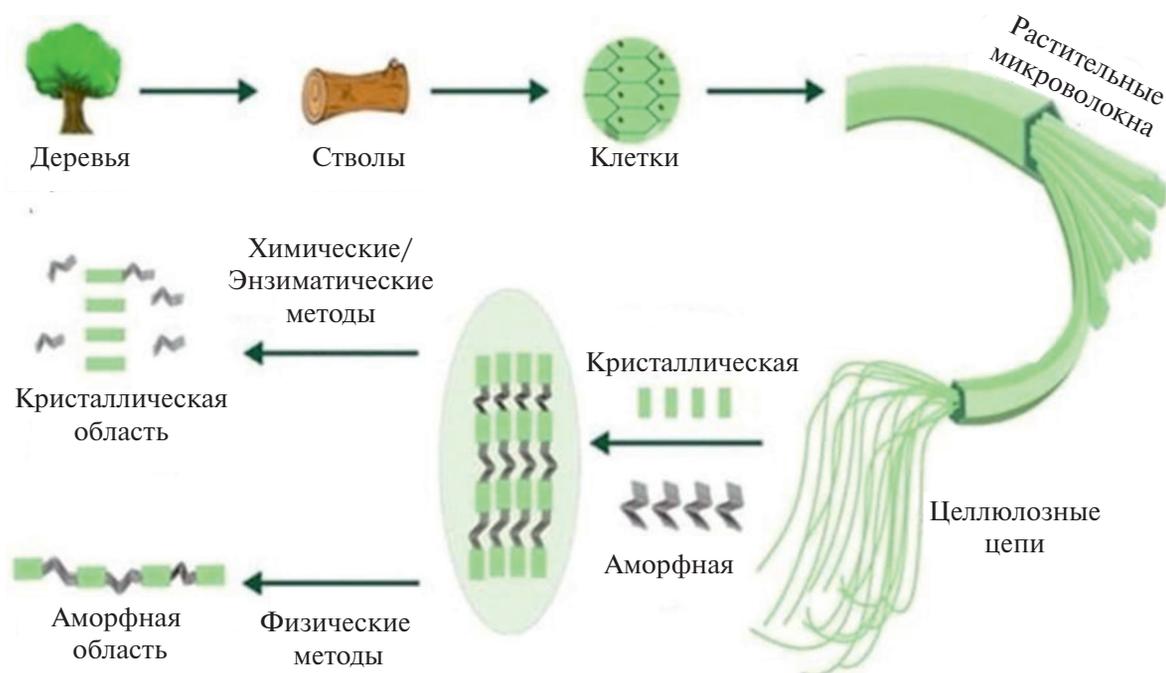
#### *Композиты целлюлозы с термопластичной матрицей*

Около 90% публикаций, посвященных композитам с производными целлюлозы, содержат сведения об использовании термопластичной матрицы. Целлюлозу вводили в термопластичные полимеры различной химической природы, например, полиэтилен, полипропилен, полиамид, полистирол, поливиниловый спирт, полилактид, поликапролактон, полибутиленадипинат-ко-терефталат, акрилонитрил-бутадиенстирол и т.д. [174].

Большинство термопластов, используемых в настоящее время, являются неполярными. Полиолефины, например, представляющие собой наиболее распространенный вид синтетических полимеров (почти половина производимых синтетических полимеров) применяются в различных областях деятельности. Хотя гидроксильные группы целлюлозы в структуре ее молекул имеют гидрофильный характер, большинство полимерных матриц термопластов представлены полимерами гидрофобного характера.

Нанокристаллы целлюлозы способны выступать в роли сшивающего компонента при производстве эпоксидных смол. При достижении критической концентрации порядка 75%, подобные системы переходят в ЖК-состояние в следствие самоупорядочения, что приводит к уникальным оптическим свойствам композита. Ниже приведена схематическая иллюстрация получения наноцеллюлозы из растений [175].

Авторами [176] показано, что наполнение целлюлозой полиуретана до 5 мас. % не ухудшает переработку полиуретанового композита. Также с увеличением молярного соотношения групп  $[\text{NCO}] : [\text{OH}]$  наполненный композит обретает регулярную структуру. Благодаря этому, а также термоупругому поведению данный материал возможно использовать в качестве нити для 3D-печати.



Для улучшения механических свойств композитов, наполненных целлюлозой с термопластичной матрицей, необходимо использовать дополнительные ингредиенты, либо контролировать химическую структуру целлюлозного наполнителя. Так, в работе [177] для совмещения микрофибриллярной целлюлозы с полипропиленовой матрицей использовали компатибилизаторы. При такой модификации композита увеличение прочностных характеристик происходит благодаря укреплению границы раздела фаз между наполнителем и матрицей. В исследовании [174] микрофибриллярную целлюлозу обрабатывали смесью ПАВ перед компаундированием с матрицей из линейного полиэтилена низкой плотности. Повышение армирующей способности в данном случае предположительно происходит из-за снижения агрегации целлюлозы и равномерного распределения в матрице. Авторы работы [178] повышали армирующую способность целлюлозы в полипропиленовой матрице уменьшением редуцирующих концов целлюлозы. Такая модификация наполнителя позволяет достичь удовлетворительной межфазной адгезии между целлюлозным волокном и матрицей.

Полимерные композиты, содержащие целлюлозу, могут служить основой в формировании мембран для энергетической отрасли. Протонообменные мембраны для топливных элементов могут быть получены с применением целлюлозных композитов благодаря их низкой проницаемости

для метанола [179–181]. В то же время такие мембраны не лишены и недостатков – главным ограничивающим фактором является низкая протонная проводимость. Посредством сульфирования этот показатель можно сравнить с современными сульфированными фторполимерными иономерными мембранами [182]. Азотсодержащие гетероциклы могут повысить и протонопроводимость [183]. Бактериальная целлюлоза, модифицированная наночастицами платины и углеродными нанотрубками, является хорошей перспективой для применения в качестве протонообменных мембран [184].

В упаковочной промышленности композиты с полипропиленовой матрицей, наполненные микроцеллюлозой, имеют улучшенные механические и термические свойства что позволяет использовать этот материал в условиях микроволнового облучения [185].

Многослойные композиты на основе полиэтилентерефталата с добавлением микроцеллюлозы имеют повышенные прочностные характеристики, а также значительно улучшенные барьерные свойства. Благодаря этому наблюдается увеличение срока годности напитков, которые хранятся в емкостях из этих композитов [186].

Для создания полностью бионейтральных композитов необходимо применение биоразлагаемой матрицы. Такой матрицей могут служить хитозан,

полилактид, крахмал, а также различные эфиры целлюлозы.

Модификация нанокристаллической целлюлозой полилактида приводит к повышению термостабильности, улучшению механических свойств и снижению газопроницаемости [187, 188].

*Наноцеллюлоза, наноцеллюлоза в композитах с эластомерами*

В настоящее время в композиционных составах при производстве синтетических каучуков и композитов на их основе широко используются волокнистые и порошкообразные наполнители различной природы. В работе [192] количество волокнистого целлюлозного наполнителя, введенного при эмульсионной полимеризации, не превышало 1 мас. % относительно каучука. В производстве эмульсионных каучуков, где подкисление системы происходит на стадии выделения каучука из латекса, порошкообразная масса мелкодисперсного состояния получается под воздействием серной кислоты. Для получения нейтрального порошкообразного наполнителя систему обрабатывали 1–2 мас. % раствора гидроксида натрия. Основная фракция кислого органического порошкообразного наполнителя имела размер 500 мкм, а нейтрального – 40 мкм. Во всех известных способах порошкообразную целлюлозу вводили в крошку каучука на стадии выделения из латекса. Анализируя полученные данные [193], следует отметить, что ввод нейтрального порошка предпочтителен сухим, непосредственно в латекс, перед подачей его на коагуляцию. Авторами достигнуто наполнение порошком целлюлозы крошки каучука до 90–95 мас. %. На основании проведенных авторами исследований, можно сделать вывод, что применение кислого порошкообразного органического наполнителя на основе целлюлозы в процессе коагуляции позволяет снижать расход коагулянта вплоть до исключения его из процесса выделения каучука из латекса.

Зачастую для введения наноцеллюлозы в эластомеры необходимо использование компатибилизаторов.

Композиты, наполненные целлюлозой, могут использоваться для биомедицинских применений. Для формирования биосенсора необходим композит, проводящий электричество. Для выполнения этого требования бактериальную целлюлозу смешивают с проводящими полимерами и наночастицами. В качестве полимера могут служить полианилин, полиэтиленмин [189].

Из целлюлозы можно получить множество композитных материалов для различных имплантатов: сердечно-сосудистые [90, 190–192], хрящевые [193, 194], костной ткани [195–199], нейронные [200–203], роговицы [204–206], зубные [207].

Применение материалов и композитов на основе бактериальной целлюлозы для адресной доставки лекарств осуществляется в основном в области местной доставки лекарств или средств пероральной доставки лекарств [208]. Моно- и многослойные композитные мембраны [209, 210] зарекомендовали себя благодаря способности удерживать молекулу лекарственного средства во избежание потерь, стабильности лекарственного средства, точного высвобождения и антибактериальной эффективности [211].

В работе [212] показан композит бутадиен-нитрильного каучука с корбоксилированной целлюлозой. Приведенная авторами модификация позволяет уменьшить набухание эластомера в воде без падения прочности на разрыв.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии в диапазоне 500–3500 см<sup>-1</sup> осуществлена идентификация ОН-вибрационных колебаний по длине волн гидроксильных функциональных групп, которым соответствует широкая полоса при 3600–3100 см<sup>-1</sup>. Для композита на основе полипропилена, наполненного 20 мас. % порошковой целлюлозы, преобладающими являются колебания СН (–СН<sub>3</sub> или –СН<sub>2</sub>–) полипропилена. Колебания в области 3000–2800 см<sup>-1</sup> относятся к СН (–СН<sub>3</sub> или –СН<sub>2</sub>–) во всех изученных образцах. А широкая полоса в области 3000–2800 см<sup>-1</sup> соответствует С–Н колебаниям растяжения (–СН<sub>3</sub> или –СН<sub>2</sub>–) полипропилена для всех изученных образцов композитов. Полоса в области 1125–1004 см<sup>-1</sup> является характеристической для С–О и С–О–С вибраций растяжения этих связей целлюлозы. Пики на ИК-спектрах в области 2850–3000 см<sup>-1</sup> и 1377–1454 см<sup>-1</sup> отвечают вибрационным колебаниям образовавшегося композита целлюлоза–полипропилен. А слабый пик, локализующийся при 1166 см<sup>-1</sup>, вероятно, относится к СН и –СН<sub>2</sub> растяжениям и раскачивающейся вибрации –СН<sub>3</sub> и –СН<sub>2</sub>, что подтверждает присутствие изотактических связей в полипропилене. Аналогично был зарегистрирован пик, соответствующий карбонильной группе при 1730 см<sup>-1</sup> для композита древесная целлюлоза–полипропилен.

Результаты сравнительного термогравиметрического анализа и прочностных свойств подтвердили повышение термостойкости композитов

[213] порошковая целлюлоза—полипропилен по сравнению с немодифицированным полипропиленом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время порошковую целлюлозу достаточно широко применяют в составе композиционных материалов на основе термопластов, термоэластопластов и синтетических каучуков в различных критически важных отраслях промышленности. В ряде случаев порошкообразная целлюлоза способствует улучшению таких характеристик композитов, как износостойкость, коэффициент трения, диэлектрические параметры.

Получены нелинейно-оптически активные композиты на основе гидратцеллюлозы и нитрофениламиномасляной кислоты.

Разработаны нанокompозитные материалы, использующие преимущества гидроксильных групп в составе нетоксичного сшивающего агента эпоксидной смолы для применения композитов в фотонных устройствах

Полимерные эпоксидные композиты, содержащие нановолокно целлюлозы/углеродные нанотрубки с содержанием 50 мас. % и более углеродной фракции находят разнообразное применение, включая 3D-печать и другие конструкторские возможности.

Фибриллярная целлюлоза благодаря своей морфологии чаще всего используется как армирующая добавка. Для улучшения совместимости волокон с матрицей необходимо использование коппотбилизаторов, ПАВ, а также снижение редуцирующей способности — уменьшение редуцирующих альдегидных групп. Волокна целлюлозы можно модифицировать различными частицами, придав тем самым им новые свойства.

Таким образом, многообразие возможных форм и составов композитов с использованием порошковой целлюлозы, наноцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы на основе полимеров различной химической природы открывают широкие возможности для получения разнообразных композитов многоцелевого назначения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Debnath B., Haldar D., Purkait M.K.* // Carbohydr. Polym. 2021. V. 273. P. 118537.
2. *Мясоедова В.В., Марченко Г.Н., Крестов Г.А.* Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991. С. 225.
3. Пат. 38961 СССР. 1934.
4. Пат. 46842 СССР. 1936.
5. *Соловьев В.Е.* А.с. 54277 СССР. 1938.
6. *Пакишвер П.Б., Яковенко З.М.* А.с. 60828 СССР. 1942.
7. *Груз З.Я., Морозов Н.Н.* А. с. 65049 СССР. 1945.
8. *Назарьина Л.А., Трусова С.П., Гальбрайт Л.С., Бакшеев И.П., Фунгер Г.Г., Соколовский Б.М.* А. с. 1353845 СССР // Б.И. 1987. № 43. С. 3.
9. *Mitchell R.L.* // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. № 10. P. 2197.
10. *Toptunov E.A., Sevastyanova Y.V.* // Chem. Plant Raw Mater. 2021. № 4. P. 31.
11. *Adel A.M., El-Gendy A.A., Diab M.A., Abou-Zeid R.E., El-Zawawy W.K., Dufresne A.* // Ind. Crops. Prod. 2016. V. 93. Pt I. P. 161.
12. *Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю.* // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33.
13. *Fechner P.M., Wartewig S., Fütting M., Heilmann A., Neubert R.H.H., Kleinebudde P.* // AAPS Pharm. Sci. 2003. V. 5. № 4. P. 77.
14. *Battista O.A., Smith P.A.* // Ind. Eng. Chem. 1962. V. 54. № 9. P. 20.
15. *Ениколопов Н.С., Марченко Г.Н., Левин В.Ю., Райнес В.А., Крючков А.Н., Першин С.А., Кармилов А.Ю.* А.с. 1730297 СССР // Б.И. 1992. № 16. С. 4.
16. *Kargarzadeh H., Ioelovich M., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A.* // Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. Germany: Wiley, 2017. P. 1.
17. *Dufresne A.* Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Germany: DE GRUYTER, 2012.
18. *Mikhailidi A.M., Markin V.I., Kotelnikova N.E.* // Chem. Plant Raw Mater. 2022. № 1. P. 93–104.
19. *Fernandes E.M., Pires R.A., Mano J.F., Reis R.L.* // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 10–11. P. 1415.
20. *Abraham E., Deepa B., Pothan L.A., Cintil J., Thomas S., John M.J., Narine S.S.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 92. № 2. P. 1477.
21. *Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3941.
22. *Imai T., Sugiyama J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 18. P. 6275.
23. *Sugiyama J., Harada H., Fujiyoshi Y., Uyeda N.* // Planta. 1985. V. 166. № 2. P. 161.
24. *Hua K., Stromme M., Mhramyan A., Ferraz N.* // Cellulose. 2015. V. 22. № 6. P. 3673.
25. *Ashjara A., Yazdanshenas M.E., Rashidi A., Khajavi R., Rezaee A.* // J. Text. Inst. 2013. V. 104. № 2. P. 121.
26. *Iwamoto S., Isogai A., Iwata T.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 3. P. 831.

27. *Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C.* // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. № 1. P. 57.
28. *Kumar A.K., Sharma S.* // *Bioresour. Bioprocess*. 2017. V. 4. № 1. P. 7.
29. *Siró I., Plackett D.* // *Cellulose*. 2010. V. 17. № 3. P. 459.
30. *Alemdar A., Sain M.* // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. № 6. P. 1664.
31. *Chakraborty A., Sain M., Kortschot M.* Wood Microfibres – Effective Reinforcing Agents for Composites. SAE Technical Paper. 2006-01-0106, 2006.
32. *Chakraborty A., Sain M., Kortschot M.* // *Holzforschung*. 2005. V. 59. № 1. P. 102.
33. *Zhu J.Y., Pan X.J.* // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 13. P. 4992.
34. *Chen P., Yu H., Liu Y., Chen W., Wang X., Ouyang M.* // *Cellulose*. 2013. V. 20. № 1. P. 149.
35. *Frone A.N., Panaitescu D., Donescu D.* // *U.P.B. Sci. Bull. B*. 2011. V. 73. № 2. P. 133.
36. *Kumar R., Wyman C.E.* // *Biotechnol. Prog.* 2009. V. 25. № 2. P. 302.
37. *Cheng Y.S., Zheng Y., Yu C.W., Dooley T.M., Jenkins B.M., VanderGheynst J.S.* // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010. V. 162. № 6. P. 1768.
38. *McIntosh S., Vancov T.* // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 17. P. 6718.
39. *Ibrahim M.M., El-Zawawy W.K., Abdel-Fattah Y.R., Soliman N.A., Agblevor F.A.* // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 83. № 2. P. 720.
40. *Sills D.L., Gossett J.M.* // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. № 2. P. 1389.
41. *Morán J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vázquez A.* // *Cellulose*. 2008. V. 15. № 1. P. 149.
42. *Wang B., Sain M.* // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. № 11–12. P. 2521.
43. *Wang B., Sain M., Oksman K.* // *Appl. Compos. Mater.* 2007. V. 14. № 2. P. 89.
44. *Abdel-Halim E.S., Emam H.E., El-Rafie M.H.* // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 74. № 4. P. 783.
45. *Taherzadeh M., Karimi K.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2008. V. 9. № 9. P. 1621.
46. *Brodeur G., Yau E., Badal K., Collier J., Ramachandran K.B., Ramakrishnan S.* // *Enzyme Res.* 2011. V. 2011. P. 1.
47. *Pakzad A., Simonsen J., Heiden P.A., Yassar R.S.* // *J. Mater. Res.* 2012. V. 27. № 3. P. 528.
48. *Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T.* // *Colloids Surf. A*. 1998. V. 142. № 1. P. 75.
49. *Yu H., Qin Z., Liang B., Liu N., Zhou Z., Chen L.* // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. № 12. P. 3938.
50. *Camarero Espinosa S., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C.* // *Biomacromolecules*. 2013. V. 14. № 4. P. 1223.
51. *Um B.-H., Karim M.N., Henk L.L.* // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2003. V. 105. № 1–3. P. 115.
52. *Filson P., Dawsonandoh B.* // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. № 7. P. 2259.
53. *Liu D., Zhong T., Chang P.R., Li K., Wu Q.* // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 7. P. 2529.
54. *Yan C.-F., Yu H.-Y., Yao J.-M.* // *Cellulose*. 2015. V. 22. № 6. P. 3773.
55. *Braun B., Dorgan J.R.* *Single-Step* // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. № 2. P. 334.
56. *Ruiz E., Cara C., Manzanares P., Ballesteros M., Castro E.* // *Enzyme Microb. Technol.* 2008. V. 42. № 2. P. 160.
57. *Liu L., Sun J., Cai C., Wang S., Pei H., Zhang J.* // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. № 23. P. 5865.
58. *Kamireddy S.R., Li J., Tucker M., Degenstein J., Ji Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 5. P. 1775.
59. *López-Linares J.C., Romero I., Moya M., Cara C., Ruiz E., Castro E.* // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 128. P. 180.
60. *Zhang Y., Li Q., Su J., Lin Y., Huang Z., Lu Y., Zhu Y.* // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 177. P. 176.
61. *Li J., Zhang X., Zhang M., Xiu H., He H.* // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 117. P. 917.
62. *Lu Q., Tang L., Lin F., Wang S., Chen Y., Chen X., Huang B.* // *Cellulose*. 2014. V. 21. № 5. P. 3497.
63. *Abd Hamid S.B., Chowdhury Z.Z., Karim Md.Z.* // *Bioresources*. 2014. V. 9. № 4. P. 7403.
64. *Yahya M.B., Lee H.V., Abd Hamid S.B.* // *Bioresources*. 2015. V. 10. № 4. P. 7627.
65. Пат. 2773160 Россия // Б.И. 2022. № 16. С. 6.
66. *Pinkert A., Marsh K.N., Pang S., Staiger M.P.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 12. P. 6712.
67. *Yokota S., Kitaoka T., Sugiyama J., Wariishi H.* // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 20. P. 3368.
68. *Gunnars S., Wågberg L., Cohen Stuart M.A.* // *Cellulose*. 2002. V. 9. № 3/4. P. 239.
69. *Dogan H., Hilmioglu N.D.* // *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 75. № 1. P. 90.
70. *Viet D., Beck-Candanedo S., Gray D.G.* // *Cellulose*. 2007. V. 14. № 2. P. 109.
71. *Petersson L., Oksman K.* // *Compos. Sci. Technol.* 2006. V. 66. № 13. P. 2187.
72. *Dhiman S.S., Haw J.R., Kalyani D., Kalia V.C., Kang Y.C., Lee J.K.* // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 179. P. 50.
73. *Song L., Yu H., Ma F., Zhang X.* // *Bioresources*. 2013. V. 8. № 3.
74. *Du W., Yu H., Song L., Zhang J., Weng C., Ma F., Zhang X.* // *Biotechnol. Biofuels*. 2011. V. 4. № 1. P. 37.
75. *Sánchez C.* // *Biotechnol. Adv.* 2009. V. 27. № 2. P. 185.
76. *Henriksson M., Henriksson G., Berglund L.A., Lindström, T.* // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. № 8. P. 3434.
77. *Li Y., Pickering K.L.* // *Compos. Sci. Technol.* 2008. V. 68, № 15–16. P. 3293.
78. *Sun Y., Cheng J.* // *Bioresour. Technol.* 2002. V. 83. № 1. P. 1.
79. Пат. 2186071 Россия. 2002.
80. *Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B.* // *Biotechnol. Adv.* 2011. V. 29. № 6. P. 675.

81. *Ахметшин И.Р., Просвирников Д.Б.* // Инновации в химико-лесном комплексе: тенденции и перспективы развития: Матер. Всерос. науч.-практич. конф. с международным участием. Красноярск, 2017. С. 125.
82. *Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Закиров С.Р.* // Деревообработ. пром-сть. 2017. Т. 3. С. 41.
83. *Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш., Просвирникова Т.Д.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 11. С. 156.
84. *Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш.* // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 5–4. С. 252.
85. *Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б., Салдаев В.А.* // Деревообработ. пром-сть. 2012. Т. 4. С. 8.
86. *Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2011. Т. 12. С. 58.
87. *Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2011. Т. 12. С. 70.
88. *George J., Sabapathi S.N.* // Nanotechnol., Sci. Appl. 2015. P. 45.
89. *Hernandez Pinson A.M., Maksimov A., Zhukova A.A., Kudryashova D.A., Momzyakova K.S., Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Kutyrav G.A.* // Chem. Plant Raw Mater. 2021. № 2. P. 79.
90. *Klemm D., Schumann D., Udhardt U., Marsch S.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1561.
91. *Ioelovich M.Ya.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 6. P. 925.
92. *Grumezescu A.M.* // Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials / New York: William Andrew, 2016. P. 23.
93. *Mateo S, Peinado S., Morillas-Gutiérrez F., La Rubia M.D., Moya A. J.* // J. Processes, 2021. V. 9. № 1594.
94. *Пугачева И. Н.* Дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т инженерных технологий, 2015.
95. *Sijabat E.K., Nuruddin A., Aditiawati P., Sunendar Purwasasmita B.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 5. P. 055010.
96. *Sijabat E.K., Nuruddin A., Aditiawati P., Purwasasmita B.S.* // J. Phys., Conf. Ser. 2019. V. 1230. № 1. P. 012085.
97. *Sijabat E.K., Nuruddin A., Aditiawati P., Purwasasmita B.S.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 10. P. 105004.
98. *Batmaz R., Mohammed N., Zaman M., Minhas G., Berry R.M., Tam K.C.* // Cellulose. 2014. V. 21. № 3. P. 1655.
99. *Fan X.M., Yu H.Y., Wang D.C., Mao Z.H., Yao J., Tam K. (Michael) C.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 21. P. 18067.
100. *Emat H.E., Shaheen T.I.* // J. Polym. Environ. 2019. V. 27. № 11. P. 2419.
101. *Moharrami P., Motamedi E.* // Bioresour. Technol. 2020. V. 313. P. 123661.
102. *Ariaeenejad S., Motamedi E., Ramezani Tazehabad M.* // Proc. Saf. Environ. Prot. 2023. V. 176. P. 918.
103. *Qiao H., Zhou Y., Yu F., Wang E., Min Y., Huang Q., Ma T.* // Chemosphere. 2015. V. 141. P. 297.
104. *Ariaeenejad S., Motamedi E., Salekdeh G.H.* // Bioresour. Technol. 2022. V. 349. P. 126833.
105. *Batmaz R., Mohammed N., Zaman M., Minhas G., Berry R.M., Tam K.C.* // J. Clean. Prod. 2020. V. 251. P. 119749.
106. *Georgouvelas D., Abdelhamid H.N., Li J., Edlund U., Mathew A.P.* // Carbohydr. Polym. 2021. V. 264. P. 118044.
107. *Wei J., Yang Z., Sun Y., Wang C., Fan J., Kang G., Li Y.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 8. P. 6709.
108. *Li H., Wang Y., Ye M., Zhang X., Zhang H., Wang G., Zhang Y.* // J. Colloid. Interface. Sci. 2021. V. 600. P. 752.
109. *Maatar W., Boufi S.* // Carbohydr. Polym. 2015. V. 126. P. 199.
110. *Guo D.M., An Q.D., Xiao Z.Y., Zhai S.R., Shi Z.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 85. P. 54039.
111. *Geng B., Wang H., Wu S., Ru J., Tong C., Chen Y., Liu X.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 12. P. 11715.
112. *Liu J., Chen T.W., Yang Y.L., Bai Z.C., Xia L.R., Wang M., Li L.* // Carbohydr. Polym. 2020. V. 230. P. 115619.
113. *Ji Y., Wen Y., Wang Z., Zhang S., Guo M.* // J. Clean Prod. 2020. V. 255. P. 120276.
114. *She J., Tian C., Wu Y., Li X., Luo S., Qing Y., Jiang Z.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18, № 6. P. 4167.
115. *Syeda H.I., Yap P.S.* // Sci. Total Environ. 2022. V. 807.
116. *Lei C., Gao J., Ren W., Xie Y., Abdalkarim S.Y.H., Wang S., Yao J.* // Carbohydr. Polym. 2019. V. 205. P. 35.
117. *Sun P., Wang M., Wu T., Guo L., Han W.* // Polymers. 2023. V. 15. № 11. P. 2434.
118. *Chen X., Zhou S., Zhang L., You T., Xu F.* // Materials. 2016. V. 9. № 7. P. 582.
119. *Wang F., Pan Y., Cai P., Guo T., Xiao H.* // Bioresour. Technol. 2017. V. 241. P. 482.
120. *Zhao B., Jiang H., Lin Z., Xu S., Xie J., Zhang A.* // Carbohydr. Polym. 2019. V. 224. P. 115022.
121. *Dong C., Zhang F., Pang Z., Yang G.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 151. P. 230.
122. *Choi H.Y., Bae J.H., Hasegawa Y., An S., Kim I.S., Lee H., Kim M.* // Carbohydr. Polym. 2020. V. 234. P. 234.
123. *Wang C., Zhan Y., Wu Y., Shi X., Du Y., Luo Y., Deng H.* // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 183. P. 245.
124. *Qiao L., Li S., Li Y., Liu Y., Du K.* // J. Clean. Prod. 2020. V. 253. P. 120017.
125. *Kushwaha J., Singh R.* // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 152. P. 110721.

126. Jung S., Kim J. // *Polymers (Basel)*. 2020. V. 12. № 8. P. 1714.
127. Yoo D.K., Woo H.C., Jhung S.H. // *Coord. Chem Rev.* 2020. V. 422. P. 213477.
128. Nie J., Xie H., Zhang M., Liang J., Nie S., Han W. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 250. P. 116955.
129. Ma S., Zhang M., Nie J., Yang B., Song S., Lu P. // *Cellulose*. 2018. V. 25. № 10. P. 5999.
130. Ma S., Zhang M., Nie J., Tan J., Yang B., Song S. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 203. P. 415.
131. Yoo D.K., Jhung S.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 50. P. 47649.
132. Woo H.C., Yoo D.K., Jhung S.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 25. P. 28885.
133. Yoo D.K., Woo H.C., Jhung S.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12, № 30. P. 34423.
134. Su Z., Zhang M., Lu Z., Song S., Zhao Y., Hao Y. // *Cellulose*. 2018. V. 25. № 3. P. 1997.
135. Jia M., Zhang X.F., Feng Y., Zhou Y., Yao J. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 595. P. 117579.
136. Matsumoto M., Kitaoka T. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28, № 9. P. 1765.
137. Zhang X.F., Feng Y., Wang Z., Jia M., Yao J. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 568. P. 10.
138. Yang S., Zou Q., Wang T., Zhang L. // *J. Memb. Sci.* 2019. V. 569. P. 48.
139. Yang K., Dai Y., Zheng W., Ruan X., Li H., He G. // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 214. P. 87.
140. Policicchio A., Florent M., Attia M.F., Whitehead D.C., Jagiello J., Bandosz T.J. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2020. V. 7. № 14. P. 1902098.
141. Valencia L., Abdelhamid H.N. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 213. P. 338.
142. Ma H., Wang Z., Zhang X.-F., Ding M., Yao J. // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 270. P. 118376.
143. Gamelas J. A.F., Evtyugina M.G., Portugal I., Evtuguin D.V. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 3. P. 831.
144. Zhang Y., Yin M., Lin X., Ren X., Huang T.S., Soo Kim I. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 371. P. 306.
145. Yang Y., Guo Z., Huang W., Zhang S., Huang J., Yang H., Gu S. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 503. P. 144079.
146. Yang Y., Huang W., Guo Z., Zhang S., Wu F., Huang J., Gu S. // *Cellulose*. 2019. V. 26. № 17. P. 9335.
147. Lu W., Duan C., Liu C., Zhang Y., Meng X., Dai L., Wang W., Yu H., Ni Y. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 247. P. 116691.
148. Tan C., Lee M.C., Arshadi M., Azizi M., Abbaspourrad A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. № 24. P. 9506.
149. Rajwade J.M., Paknikar K.M., Kumbhar J.V. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015. V. 99. № 6. P. 2491.
150. Ostadhossein F., Mahmoudi N., Morales-Cid G., Tamjid E., Navas-Martos F., Soriano-Cuadrado B., Simchi A. // *Materials*. 2015. V. 8. № 9. P. 6401.
151. Wu C.-N., Fuh S.C., Lin S.P., Lin Y.Y., Chen H.-Y., Liu J.M., Cheng K.C. // *Biomacromolecules*. 2018. V. 19. № 2. P. 544.
152. Halib N., Ahmad I., Grassi M., Grassi G. // *Int J Pharm.* 2019. V. 566. P. 631.
153. Moroni L., Schrooten J., Truckenmüller R., Rouwkema J., Sohier J., van Blitterswijk C.A. // *Tissue Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 1.
154. Tummala G.K., Lopes V.R., Mihranyan A., Ferraz N. // *J. Funct. Biomater.* 2019. V. 10. № 3. P. 35.
155. Kowalska-Ludwicka K., Cala J., Grobelski B., Sygut D., Jesionek-Kupnicka D., Kolodziejczyk M., Bielecki S., Pasięka Z. // *Arch. Med. Sci.* 2013. V. 3. P. 527.
156. Fu L., Zhang Y., Li C., Wu Z., Zhuo Q., Huang X., Yang G. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 24. P. 12349.
157. De Olyveira G.M., Manzine Costa L.M., Basmaji P., Xavier Filho L. // *J. Nanotechnol. Eng. Med.* 2011. V. 2. № 3. P. 034001
158. Poonguzhali R., Khaleel Basha S., Sugantha Kumari V. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 112. P. 1300.
159. Hong H.J., Kim J., Kim D.Y., Kang I., Kang H.K., Ryu B.G. // *Int. J. Pharm.* 2019. V. 567. P. 118502.
160. Supramaniam J., Adnan R., Mohd Kaus N.H., Bushra R. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 118. P. 640.
161. AL-Rajabi M.M., Teow Y.H. // *Sustainable Chem. Pharm.* 2023. V. 31. P. 100939.
162. Parvaneh S., Pourmadadi M., Abdouss M., Pourmousavi S.A., Yazdian F., Rahdar A., Díez-Pascual A.M. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 241. P. 124566.
163. Mohd Amin M.C.I., Ahmad N., Halib N., Ahmad I. // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 88. № 2. P. 465.
164. Rabbi M.A., Rahman M.M., Minami H., Yamashita N., Habib M.R., Ahmad H. // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 251. P. 117024.
165. Li Q., Zhou D., Zhang P., Man P., Tian Z., Li Y., Ai S. // *Colloids Surf., A.* 2016. V. 501. P. 132.
166. Li X., Zhang L., Wang Z., Wu S., Ma J. // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 259. P. 117752.
167. Ahmed F., Gulzar T., Kiran S., Ahmad I., Fatima A., Yasir S., Khalil A., UI Islam M., M. Bakhsh E., Kamal T. // *Appl. Nanosci.* 2022. V. 12. № 11. P. 3585.
168. Ahsan H.M., Zhang X., Li Y., Li B., Liu S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 132. P. 1176.
169. Wang Y., Zeng W., Zhao Y., Tang M., Chang X., Xu Y., Li R., Liu Z. // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 2. P. 202201168.
170. Zhang Y., Han B., Zhang Z., Zhao X., Li W., Li B., Zhu L. // *Green Chem.* 2023. V. 25. № 16. P. 6253.
171. Wu Y., Li Y., Zhao T., Wang X., Isaeva V.I., Kustov L.M., Yao J., Gao J. // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 296. P. 119969.

172. *Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Seleznev A.S., Koryakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 12. P. 2180.
173. *Rubacha M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 3. P. 1529.
174. *Wang G., Yang X., Wang W.* // Polymers (Basel). 2019. V. 11. № 3. P. 441.
175. *Xu Y., Wu Z., Li A., Chen N., Rao J., Zeng, Q.* // Polymers. 2024. V. 16. № 3. P. 423.
176. *Khelifa F., Habibi Y., Bonnaud L., Dubois P.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 16. P. 10535.
177. *Głowińska E., Kasprzyk P., Datta J.* // Wood Sci. Technol. 2021. V. 55. № 6. P. 1673.
178. *Suzuki K., Sato A., Okumura H., Hashimoto T., Nakagaito A. N., Yano H.* // Cellulose. 2014. V. 21. № 1. P. 507.
179. *Azadfar M., Graham M.R., Wolcott M.P.* // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. № 4. P. 98.
180. *Bagus Pambudi A., Priyanga A., Hartanto D., Atmaja L.* // Mater. Today: Proc. 2021. V. 46. P. 1855.
181. *Muhmed S.A., Jaafar J., Daud S.S., Hanifah M.F.R., Purwanto M., Othman M.H.D., Ismail A.F.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 4. P. 105577.
182. *Rana A.K., Scarpa F., Thakur V.K.* // Ind. Crops Prod. 2022. V. 187. P. 115356.
183. *Selyanchyn O., Selyanchyn R., Lyth S.M.* // Front Energy Res. 2020. V. 8. P. 596164.
184. *Asandulesa M., Andreea C., Culica E., Melinte V., Coseri S.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 607. P. 155077.
185. *Aritonang H.F., Kamu S.V., Ciptai C., Onggo D., Radiman C.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2017. V. 12, № 2. P. 287.
186. *Ummartyotin S., Pechyen C.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 142. P. 133.
187. *Wang Z., Sun C., Li F., Chen L.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 415. P. 129006.
188. *Dasan Y.K., Bhat A.H., Ahmad F.* // Carbohydr. Polym. 2017. V. 157. P. 1323.
189. *Jin K., Tang Y., Zhu X., Zhou Y.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 1109.
190. *Farooq U., Ullah M.W., Yang Q., Aziz A., Xu J., Zhou L., Wang S.* // Biosens. Bioelectron. 2020. V. 157. P. 112163.
191. *Mohammadi H.* // Proc. Inst. Mech. Eng. H. 2011. V. 225. № 7. P. 718.
192. *Picheth G.F., Pirich C.L., Sierakowski M.R., Woehl M.A., Sakakibara C.N., de Souza C.F., Martin A.A., da Freitas R.A.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 104. P. 97.
193. *Zang S., Zhang R., Chen H., Lu Y., Zhou J., Chang X., Qiu G., Wu Z., Yang G.* // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 46. P. 111.
194. *Martínez Ávila H., Schwarz S., Feldmann E.M., Mantas A., von Bomhard A., Gatenholm P., Rotter, N.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2014. V. 98. № 17. P. 7423.
195. *Yadav V., Sun L., Panilaitis B., Kaplan D.L.* // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2015. V. 9. № 12. P. E276.
196. *Zang S., Zhuo Q., Chang X., Qiu G., Wu Z., Yang G.* // Carbohydr. Polym. 2014. V. 104. P. 158.
197. *Akaraonye E., Fili, J., Safarikova M., Salih V., Keshavarz T., Knowles J.C., Roy I.* // Polym Int. 2016. V. 65. № 7. P. 780.
198. *de Olyveira G.M., Basmaji P., Costa L.M.M., Dos Santos M.L., Dos Santos Riccardi C., Guastaldi F.P.S., Scarel-Caminaga R.M., de Oliveira Capote T.S., Pizoni E., Guastaldi A.C.* // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 75. P. 1359.
199. *Phogat K., Kanwar S., Nayak D., Mathur N., Ghosh S.B., Bandyopadhyay-Ghosh S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 23. P. 48789.
200. *Huang W., Wang Y., Huang Z., Wang X., Chen L., Zhang Y., Zhang, L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 48. P. 41076.
201. *Zhu C., Li F., Zhou X., Lin L., Zhang T.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. № 5. P. 1548.
202. *Pértile R., Moreira S., Andrade F., Domingues L., Gama M.* // Biotechnol. Prog. 2012. V. 28. № 2. P. 526.
203. *Kim D., Park S., Jo I., Kim S.M., Kang D.H., Cho S.P., Park J.B., Hong B.H., Yoon M.H.* // Small. 2017. V. 13. № 26. P. 1700331.
204. *Kuzmenko V., Karabulut E., Pernevik E., Enoksson P., Gatenholm P.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 189. P. 22.
205. *Picheth G.F., Pirich C.L., Sierakowski M.R., Woehl M.A., Sakakibara C.N., de Souza C.F., Martin A. A., da Silva R., de Freitas R. A.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 104. P. 97.
206. *Wang J., Gao C., Zhang Y., Wan Y.* // Mater. Sci. Eng. C. 2010. V. 30. № 1. P. 214.
207. *Tummala G.K., Lopes V.R., Mihrianyan A., Ferraz N.* // J. Funct. Biomater. 2019. V. 10. № 3. P. 35.
208. *Yoshino A., Tabuchi M., Uo M., Tatsumi H., Hideshima K., Kondo, S., Sekine J.* // Acta Biomater. 2013. V. 9. № 4. P. 6116.
209. *Silvestre A.J., Freire C.S., Neto C.P.* // Expert Opin. Drug Delivery. 2014. V. 11. № 7. P. 1113.
210. *Mensah A., Chen Y., Christopher N., Wei Q.* // Bioeng. 2022. V. 9. № 1. P. 3.
211. *Trovatti E., Silva N.H., Duarte I.F., Rosado C.F., Almeida I.F., Costa P., Freire C.S., Silvestre A.J., Neto C. P.* // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 11. P. 4162.
212. *Nakyp A.M., Cherezova E. N., Karaseva Yu.S., Dauylbek A. A.* // Bull. Korkyt Ata Kyzylorda Univ. 2022. V. 63. P. 28.
213. *Mohammadali Azadfar, Max R. Graham, P. Michael* // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. P. 98.