


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии  
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

И.о. зав. кафедрой

канд. хим. наук, доц.

 С.Г. Кострюков

«25» июня 2018 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**ИЗОЦИОНАТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Автор бакалаврской работы  25.06.2018 Н.М. Шмелькова

Обозначение бакалаврской работы БР-02069964-04.03.02-10-18

Направление подготовки 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»

Руководитель работы

канд. хим. наук, доц.



25.06.2018 г.

С.Г. Кострюков

Нормоконтролер

канд. хим. наук, доц.



25.06.2018 г.

С.Г. Кострюков

Саранск

2018

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии  
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

д-р хим. наук, проф.

 В.А. Васин

«09» февраля 2018 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**(в форме бакалаврской работы)**

Студент Шмелькова Нина Михайловна

1 Тема «Изоционатная модификация целлюлозы»

Утверждена приказом № 875-с от 09.02.2018 г.

2 Срок представления работы к защите 28.06.2018

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных

4 Содержание выпускной квалификационной работы

4.1 Введение


4.2 Обзор литературных данных

4.3 Обсуждение результатов

4.4 Экспериментальная часть

4.5 Выводы

5 Приложения: 3 приложения

Руководитель работы к.х.н., доцент  С.Г. Кострюков

Задание к исполнению приняла  Н.М. Шмелькова

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 63 страниц текста, 42 библиографических источников.

**Перечень ключевых слов:** ЦЕЛЛЮЛОЗА, ИЗОЦИАНАТ, ТРИМЕР ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА, УРЕТАН, ИЗОЦИАНУРОВАЯ КИСЛОТА, МОДИФИКАЦИЯ, ГЛЮКОПИРАНОЗНЫЙ ЦИКЛ, КОНТАКТНЫЙ УГОЛ СМАЧИВАЕМОСТИ, ВЯЗКОСТЬ.

**Объект исследования:** гибридные полимерные материалы полученные действием на целлюлозу и её производных тримера гексаметилендиизоцианата.

**Цель работы:** исследование реакций целлюлозы и её производных с тримером гексаметилендиизоцианата, разработка метода модификации и функционализации целлюлозы, получение гибридных полимеров и исследование их водоотталкивающих свойств.

**Полученные результаты:** изучена изоцианатная модификация целлюлозы и её эфиров, показано, что продукты реакция представляют собой сшитые полиуретановыми фрагментами целлюлозные цепочки.

**Область применения:** органическая химия и химия высокомолекулярных соединений.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Обзор литературных данных.....	8
1.1 Модифицирование целлюлозы формальдегидом и реагентами на его основе .....	8
1.2 Изоцианатная модификация целлюлозы .....	12
1.3 Композиционные полимерные материалы на основе полиуретанов и целлюлозы .....	15
2 Обсуждение результатов .....	18
2.1 Исходные вещества и материалы .....	18
2.2 Изоцианатная модификация целлюлозы с помощью тримера гексаметилендиизоцианата .....	19
2.3 Изоцианатная модификация целлюлозы в присутствии касторового масла, октадециламина и синтанола .....	25
2.4 Изоцианатная модификация эфиров целлюлозы .....	28
3 Экспериментальная часть .....	32
3.1 Изоцианатной модификация целлюлозы (общая методика) .....	33
3.2 Изоцианатная модификация целлюлозы с октадециламином .....	33
3.3 Изоцианатная модификация целлюлозы с касторовым маслом .....	33
3.4 Изоцианатная модификация целлюлозы с синтанолом .....	34
3.5 Изоцианатная модификация эфиров целлюлозы.....	34
3.6 Определение вязкости водных растворов эфиров целлюлозы и их модифицированных производных .....	34
3.7 Получение полимера на основе бумаги и изоцианата .....	35
3.8 Методика проведения механического испытания полимера на разрыв .....	35
ВЫВОДЫ.....	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	38

Приложение А (обязательное) ИК, ЯМР <sup>13</sup> С спектры.....	42
Приложение Б (обязательное) Результаты механических испытаний.....	59
Приложение В (обязательное) Изображения капли при измерении контактного угла смачиваемости .....	62

## ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является одним из основных компонентов оболочки всех растительных клеток и является важнейшим природным полимером, имеющим практически неограниченную сырьевую базу. Дополнительные возможности применения целлюлозных материалов возникают благодаря её химической модификации различными реагентами, см. обзор [1].

Строение целлюлозы, морфология и структура её волокон описаны в монографиях [2-3]. В чистом виде целлюлоза находится в твердом состоянии в виде белых гибких волокон длиной от 1-2 до 10-15 мкм. На практике имеют дело с большим числом, т. е. ансамблем, таких волокон. Отдельное волокно целлюлозы состоит, в свою очередь, из многих связанных между собой межмолекулярными водородными связями линейных молекул полимера ангидро- $\beta$ -D-глюкозы, имеющих в большую длину (степень полимеризации более 12000). При длине отдельно взятого глюкопиранозного фрагмента около 5 Å общая длина таких макромолекул составляет 6 мкм, что достаточно велико, чтобы видеть их в световой микроскоп. Однако они являются невидимыми ввиду своей малой толщины, для которой разрешающая способность микроскопа недостаточна. Если рассматривать волокно с помощью оптического микроскопа, то можно заметить, что стенки волокна не являются однородными, а состоят из слоев нитеобразных элементов (фибрилл). Слоистость и фибриллярное строение волокна целлюлозы лучше всего наблюдаются после «мокрого» размола. Так, если подвергнуть целлюлозу набуханию в воде, а затем механическому размолу, то наблюдается в основном продольное расщепление волокон на нитевидные пучки, т. е. явно выраженное фибриллирование. Если целлюлоза не набухла, то механический размол (в неводных средах) приводит не к фибриллированию, а только к хрупкому разрушению волокна. То, что набухшая целлюлоза распадается на пучки при размоле, говорит о неравноценности связей внутри волокна, о его макро- и

микрогетерогенности. Набухание – процесс, приводящий к разрушению слабых связей, к выявлению скрытой гетерогенности системы. В то же время набухание увеличивает пластичность целлюлозного волокна в целом, так как ослабляет внутри него межмолекулярное взаимодействие.

Целлюлоза и её простые и сложные эфиры широко используются в различных отраслях промышленности. Так из целлюлозы получают искусственные волокна (вискозный, ацетатный, медно-аммиачный шёлк, искусственный мех). Хлопок, состоящий большей частью из целлюлозы (до 99,5 %), идёт на изготовление тканей. Древесная целлюлоза используется для производства бумаги, пластмасс, кино- и фотоплёнок, лаков, бездымного пороха и т. д. [2].

Целью нашей работы явилось исследование химической модификации целлюлозы и некоторых её производных коммерческим изоцианатом на основе тримера гексаметилендиизоцианата (Desmodur N 3390) с целью получения новых гибридных полимеров.

# 1 Обзор литературных данных

## 1.1 Модифицирование целлюлозы формальдегидом и реагентами на его основе

Целлюлоза – органическое соединение, углевод, полисахарид с формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Молекулы целлюлозы представляют собой неразветвленные полимерные цепочки из остатков  $\beta$ -D-глюкопиранозы, соединённых гликозидными связями  $\beta$ -(1→4). По физическим свойствам представляет собой белое твёрдое вещество, нерастворимое в воде. Наличие в молекуле целлюлозы гидроксильных групп позволяет проводить различные реакции модификации, например, получать из целлюлозы простые и сложные эфиры. Наиболее перспективным методом модификации целлюлозы, способствующим улучшению её физико-механических свойств, является обработка целлюлозы различными реагентами, в том числе би- и полифункциональными, что будет приводить к «сшиванию» целлюлозных волокон [3].

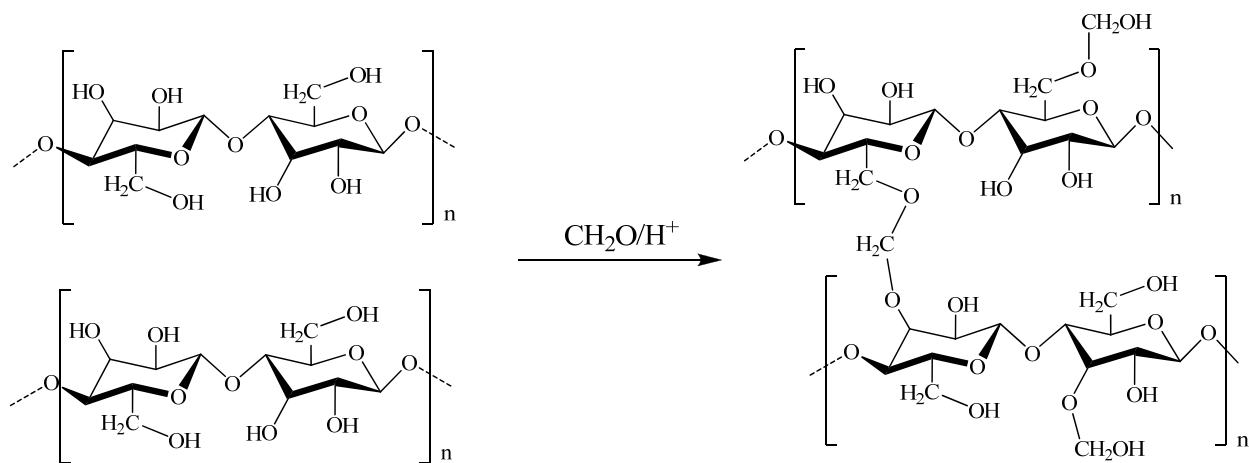
Реакциями сшивания (структурирования) называют реакции образования поперечных (мостиковых) химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого, пространственного строения [4]. Основным условием успешной конкуренции целлюлозных материалов с различными синтетическими полимерами является разработка методов модифицирования, обеспечивающих сохранение специфических свойств целлюлозы и приобретение ею новых ценных качеств. Такое сочетание свойств может быть достигнуто (и во многих случаях оно уже реализовано) методами химического модифицирования. К их числу относится и метод химического сшивания производных целлюлозы, который при правильном подборе объекта сшивания, сшивающего реагента и условий реакции сшивания позволяет широко варьировать специфические свойства конечных продуктов [4].



Переход от линейных полимеров к пространственным, сопровождается резким увеличением молекулярной массы, и в предельном случае полимер может быть превращен в одну гигантскую макромолекулу. Процесс образования пространственных полимеров сопровождается потерей растворимости и способности плавиться, а также изменением всех физико-химических свойств полимера. Макромолекула полимера вступает в такую реакцию как единое целое, т. е. результат реакции не зависит от того, какое звено макромолекулы в ней участвует. При этом достаточно прореагировать одной функциональной группе в макромолекуле полимера, чтобы макромолекула полностью утратила кинетическую самостоятельность. Поэтому значительное изменение свойств полимера наблюдается при очень низкой степени превращения функциональных групп.

Обработка полифункциональными соединениями, приводящая к образованию межмолекулярных мостиковых связей между молекулами целлюлозы, повышает стойкость материала к химическому воздействию, к окислительной деструкции [5].

Наиболее подробно изучено взаимодействие целлюлозы с формальдегидом, показано, что и этом могут образовываться полуацетали, если взаимодействию происходит с одной OH-группой целлюлозы, и ацетали, если взаимодействуют две OH-группы [6]:

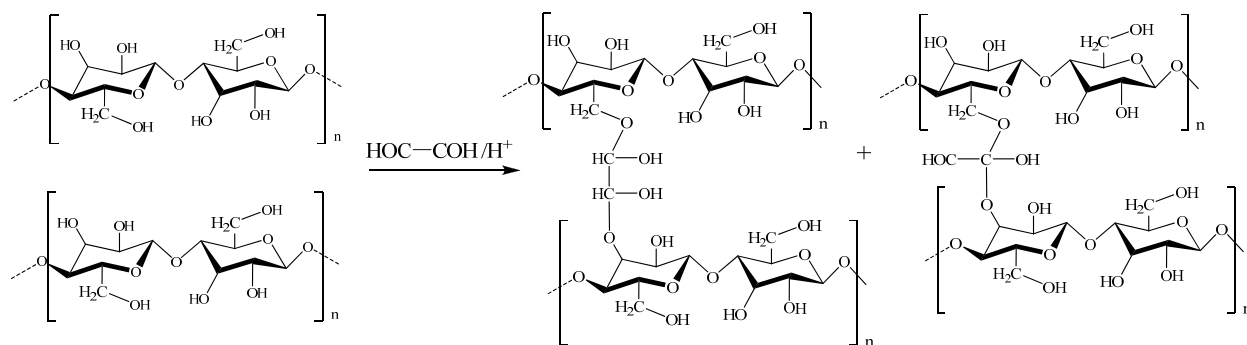


Установлено [7], что использование концентрированных растворов формальдегида приводит к образованию более длинных поперечных связей и

меньшему изменению физико-механических свойств материала при одинаковом количестве прореагировавшего реагента. Предполагается, что при обработке целлюлозных материалов водными растворами формальдегида в присутствии серной кислоты в качестве катализатора сшивание происходит преимущественно на поверхности материала [8].

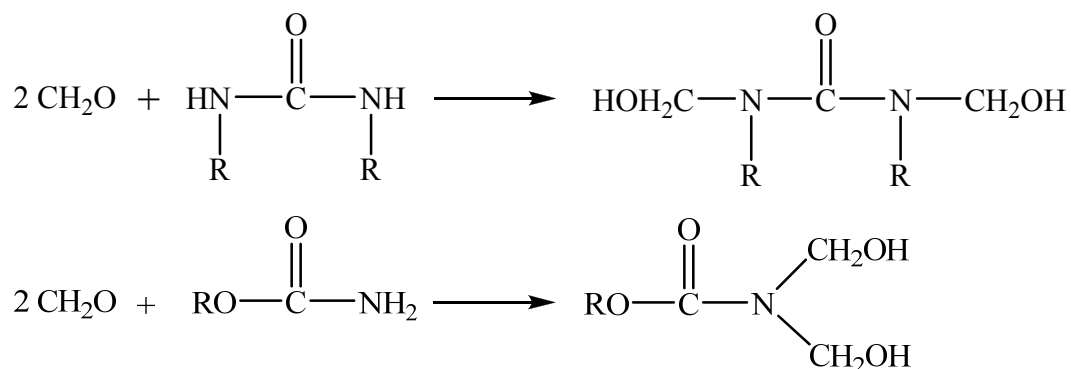
Опубликовано [9] обширное исследование, посвященное структуре различных препаратов, модифицированных формальдегидом целлюлозы.

Исследование целлюлозных тканей, сшитых диальдегидами с различной длиной цепи [глиоксаль (C2), глутаровый альдегид (C5)], показало, что и в этом случае имеется аналогичная зависимость между устойчивостью к сминанию этих материалов и их прочностью [10].



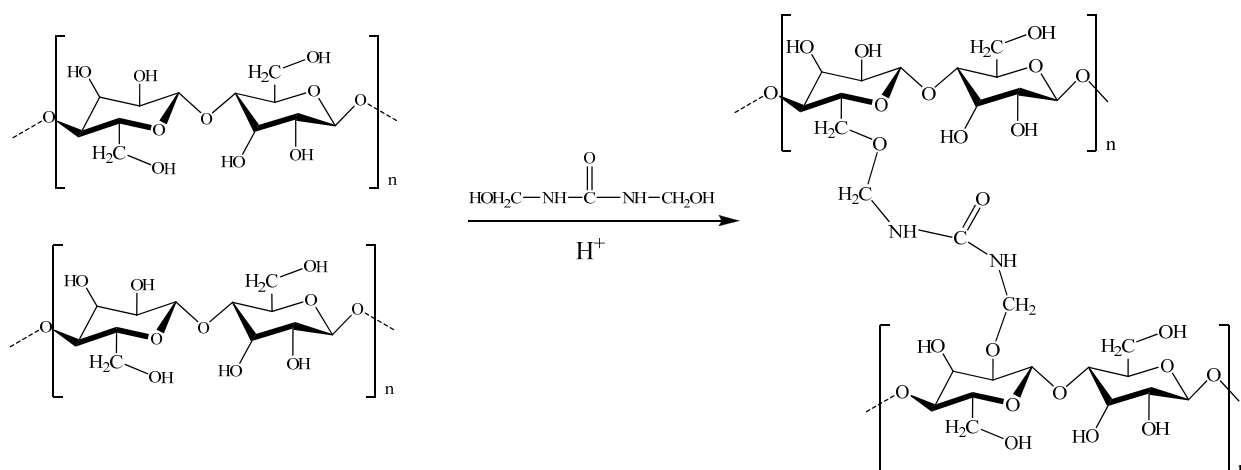
В дальнейшем было показано, что некоторые недостатки характерные для целлюлозных материалов, сшитых формальдегидом, можно устранить, если для сшивания использовать продукт предварительной конденсации мочевины и формальдегида [11]. Эти результаты легли в основу широко распространенной технологии сшивания целлюлозы, в которой используют полифункциональные N-оксиметиламы. В результате такой обработки улучшаются физико-механические свойства изделий, в частности, износоустойчивость и устойчивость к сминанию.

В нейтральных или слабощелочных растворах формальдегид обратимо взаимодействует с мочевиной и ее производными, триазином, амидами, карбаматами с образованием N-оксиметильных или N-метилольных производных [12]. Ниже приведены примеры взаимодействия формальдегида с мочевиной и карбаматами:

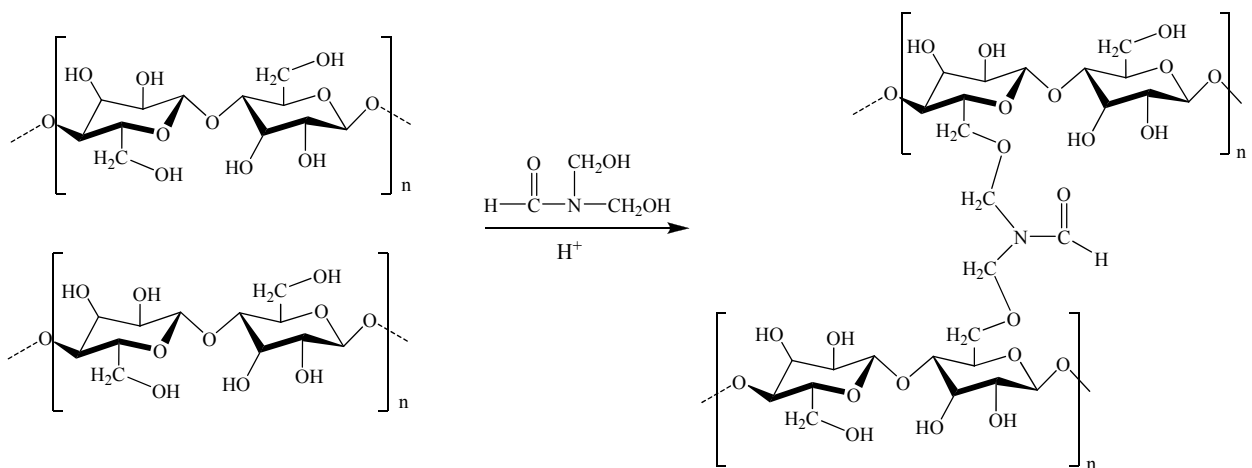


Ниже описаны некоторые специфические реагенты, которые нашли практическое применение при обработке целлюлозных материалов.

Диметиллолмочевина, в молекуле которой соотношение формальдегид: мочевины равно двум, медленно полимеризуется в водном растворе в присутствии кислоты. На поверхности материалов, обработанных этим соединением, образуется некоторое количество полимера, что придает изделиям повышенную жесткость [13].



Продукты взаимодействия простых амидов, таких, как формамид и ацетамид, с 2-3 молями формальдегида используют для сшивания целлюлозных материалов в присутствии кислотных катализаторов. В результате этой реакции материалы приобретают повышенную устойчивость к сминанию [14]. Гидролиз обработанных материалов в кислой или щелочной среде показывает, что реакционноспособной является диметилольная группа производных амида, которая и образует с макромолекулой целлюлозы поперечные связи:



Условия обработки целлюлозных материалов сшивающими метилольными реагентами следующие: целлюлозный материал пропитывают водным раствором сшивающего реагента, содержащим кислоту или вещество, разлагающееся в процессе реакции с выделением кислоты, затем материал высушивают и нагревают при 130-160 °С в течение 5 мин, при этом протекает реакция сшивания. Условия осуществления термообработки зависят от характера исходного целлюлозного материала, сшивающего реагента и используемого катализатора. Как правило, образование поперечных связей сопровождается побочными реакциями: полимеризацией сшивающего реагента, разложением метилольных производных с образованием формальдегида и его взаимодействием с целлюлозой с образованием метиленовых мостиков.

## 1.2 Изоцианатная модификация целлюлозы

Такие методы модификации целлюлозы как этерификация, ацетализация и окисление изучены достаточно подробно и соответствующие производные находят широкое применение в промышленности. Использование в качестве модифицирующих реагентов органических изоцианатов более перспективно, так как реакции взаимодействия спиртовых гидроксильных групп с NCO-группами отличаются относительно высокими скоростями и отсутствием побочных продуктов. В то же время

образующийся уретановый фрагмент характеризуется высокой химической стабильностью.

Интерес к реакциям целлюлозы с изоцианатами возник сравнительно недавно и большинство исследований выполнено в последние годы.

Самым первым примером изоцианатной модификации целлюлозы можно считать работу 1943 года [14], в которой исследовались реакции ацетата целлюлозы, содержащего свободные гидроксильные группы, с фенил- и  $\alpha$ -нафтилизоцианатами. Затем была изучена реакция метилцеллюлозы с о- и п-хлорфенилизоцианатами [15].

Первый пример реакции ацетата целлюлозы с диизоцианатом описан в 1954 году в работе японских ученых [16], в которой в качестве реагента использовался 4,4'-дифенилметилendiизоцианат.

Затем было исследовано взаимодействие октадецилизоцианата и его производных с целлюлозой с целью получения материалов с высокой водоотталкивающей способностью [17].

В работе [18] влияние времени, температуры, концентрации реагента и природы растворителя на результат реакции хлопковой целлюлозы с фенилизоцианатом.

В работе [19] описано модификация ацетатного волокна блочном изоцианатом, полученным из толуендиизоцианата и этиленгликоля. Было показано, что полученные продукты обладают более лучшими физико-механическими свойствами.

В работе японских исследователей [20] изучена реакция гексаметилендиизоцианата с целлюлозой в N,N-диметилформамиде. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя с использованием избытка изоцианата.

В работе [21] реакцией целлюлозы, 2,4-толуендиизоцианата и эфиров аминокислот получены соответствующие производные, которые после гидролиза сложноэфирных групп испытывались в качестве катионоактивного сорбента на ионы меди (II).

Аналогичные результаты получены в работе [22]: иизоцианатная целлюлоза была получена обработкой микрокристаллической целлюлозы 2,4-толилендиизоцианатом, а затем аминокислотой. Исследована адсорбция и десорбция ионов металлов полученными продуктами, показано, что полученные производные целлюлозы могут адсорбировать различные виды ионы металлов из водного раствора: меди (II), железа (III), цинка (II), кадмия (II), хрома (III) и ртути (II).

В работе [23] ацетат целлюлозы был модифицирован фенилизоцианатом. Изучены характеристики полученных продуктов, продемонстрирована возможность использования пленок в качестве мембран для обратного осмоса.

В работе [23] изучалась термическая стабильность уретановых производных ацетата целлюлозы с помощью термогравиметрии. Обнаружена их высокая термическая стабильность.

В работе [24] исследовалась поверхностная модификация различных целлюлозных материалов в гетерогенных условиях с использованием различных реагентов, в том числе и изоцианатов, с целью придания неполярного характера поверхности и упрочнения волокон. Продукты исследовались с помощью ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и элементного анализа.

В работе [25] было описано получение уретановых и сложноэфирных производных целлюлозы в гомогенных растворах хлорида лития (LiCl)/N,N-диметилацетамида (DMAc) реакцией целлюлозы с этил-4-изоцианатобензоатом и активированными эфирами N,N-диметиламинобензойной кислоты. Было обнаружено, что реакции с изоцианатом протекают достаточно легко с высокими выходами и контролируемыми степенями замещения.

В работе [26] исследованы методы модификации бумаги с помощью толуендиизоцианата. С помощью ИК-анализа и сканирующего электронного

микроскопа была доказано образование уретановых групп в структуре бумаги. Модификации целлюлозных волокон улучшает механическую прочность и жесткость бумаги.

Таким образом, можно утверждать, что изучение реакций взаимодействия целлюлозы с изоцианатами является перспективным направлением исследованием, так позволяет получать новые функциональные и конструкционные материалы.

### **1.3 Композиционные полимерные материалы на основе полиуретанов и целлюлозы**

Значительный интерес вызывает получение и исследование композиционных полиуретанов, в которых в качестве наполнителя используется целлюлозы. Так гидроксильные группы целлюлозы способны реагировать с исходным изоцианатным компонентом, то можно говорить, что целлюлоза выступает в большей степени не как инертный наполнитель, а как реагент. Поэтому свойства полученных композитов существенным образом отличаются от исходной полиуретановой матрицы.

В работе [25] описано использование лигноцеллюлозных волокон в качестве усиливающего агента в термопластичных композитах. Наличие гидроксильных групп в природных лигноцеллюлозных волокнах свидетельствует о том, что они особенно эффективны в полиуретанах. Были получены уретановые композиты с использованием термомеханической целлюлозы и переработанных волокон газетной бумаги. При формировании материалов волокна рассматриваются как псевдореагент, способствующий образованию сетчатой структуры полимера.

Так в работе [28] синтезированы и охарактеризованы полиуретановые пленки, полученные на основе нановолокон целлюлозы и полиметиленаполифенилизоцианата, в работе [26] исследованы продукты модификации нанокристаллитов целлюлозы с помощью н-

октадецилизоцианата. В работе [29] получен гибридный полиуретан на основе целлюлозы, полиэтиленгликоля и 4,4'-метиленбис(циклогексализоцианата), в работе [30] сообщается о синтезе полиуретановых пленок на основе бактериальной целлюлозы, касторового масла и метилендифенилдиизоцианата, а работе [31] рассмотрен вопрос функционализации крахмала, целлюлозы и её ацетата с помощью 1,6-гексаметилендиизоцианата.

В статье [32] описывается получение нанокомпозитов с повышенными тепловыми и механическими свойствами путем включения низких фракций нанокристаллов целлюлозы в полиуретановую матрицу.

В исследовании [33] были получены и исследованы гибридные композиты, состоящие из полиуретана и натуральных растительных волокон. Композиты были изготовлены путем замены до 20 массовых % полиэтиленгликоля, присутствующего в обычных полиуретановых полимерах, волокна сахарного тростника, сизаля и рисовая шелуха. Для композитов были исследованы их механические свойства. Полученные гибридные композиты продемонстрировали до 32% упругости, 0,1 ГПа модуля упругости и 7,32% постоянной деформации. Полученные полимерные композиционные материалы являются недорогим экологически безопасным материалом, обладающим высоким потенциалом для применения в амортизационных и набивных материалах.

В работе [34] получен ряд эластомерных нанокомпозитов с превосходной прочностью на растяжение и растяжимостью. Композиты получены в результате добавления к полимочевинной композиции нановолокон TEMPO-окисленной целлюлозы. Доказано, что структура этих композитов содержит ковалентно связанные уретановыми группами целлюлозу. При введении только 2 мас. % целлюлозы достигалось 10,4-кратное увеличение предела прочности при растяжении, 5,5-кратное увеличение деформации и уменьшение на 35% коэффициента теплового расширения по сравнению чистой полимочевинной.



В статье [27] проводят анализ не только влияния нанокристаллов целлюлозы на конечные свойства полиуретанового полимера на основе касторового масла, но и глубокий анализ изменений микро- и наноструктуры и морфологии. Нанокристаллы целлюлозы были выделены из микрокристаллической целлюлозы путем кислотного гидролиза кукурузных волокон. Влияние процентной доли нанокристаллов целлюлозы на морфологию, нано- и микроструктуру, а также свойства нанокомпозитов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, ИК спектроскопии и механических испытаний. Результаты исследований показали, что произошло взаимодействие между нанокристаллами целлюлозы и изоцианатным реагентом, с образованием уретановых связей, усиливающих прочностные свойства материала. Общий усиливающий эффект показал, что он зависит от клеточной структуры пены, которая, в свою очередь, зависит от присутствия нанокристаллов целлюлозы.

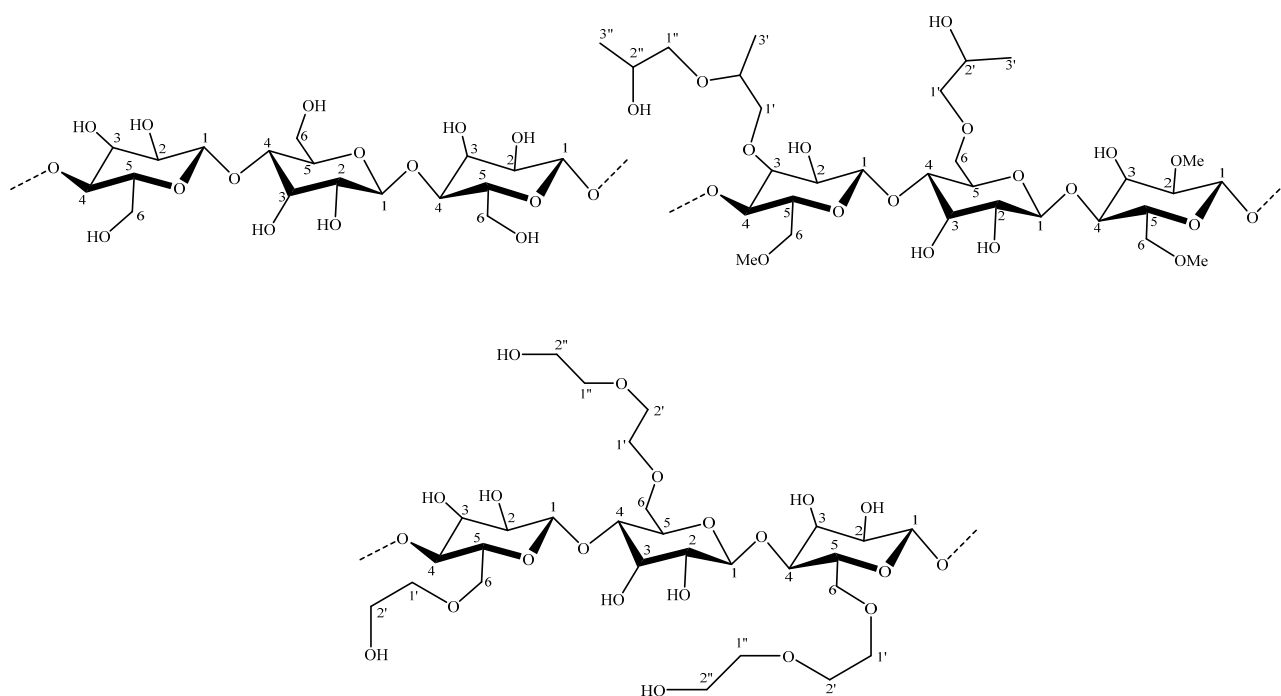
Таким образом, наблюдается значительный интерес исследователей к проблеме получения композиционных материалов на основе полиуретанов и различных наполнителей.

## 2 Обсуждение результатов

Целью настоящей работы явилось исследование изоцианатной модификации целлюлозы и её простых эфиров с целью получения новых полимерных материалов.

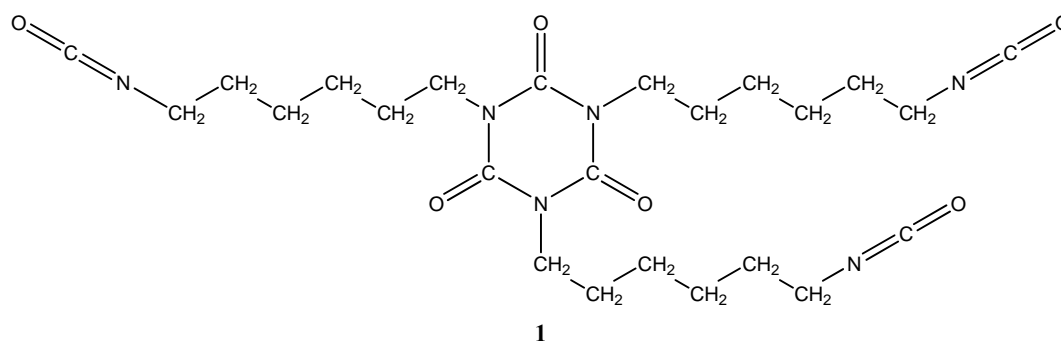
### 2.1 Исходные вещества и материалы

В качестве целлюлозосодержащего сырья использовались целлюлоза различного происхождения: бактериальная, бумажная и микрокристаллическая; а также некоторые ее эфиры: гидроксипропилметил- (ГПМЦ) и гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ).



Бактериальная целлюлоза была получена биосинтезом с помощью штамма бактерий *Gluconacetobacter sacrofermentans*. Для культивирования штамма использовали HS (Hestrin-Schramm) среду [34]. Источником бумажной целлюлозы служила обычная туалетная бумага, предварительно подвергнутая мокрому размолу в воде и высушенная на воздухе.

В качестве изоцианата мы использовали тример гексаметилендиизоцианата (**1**) (Desmodur N 3390), представляющий собой производное изоциануровой кислоты [35].



Достоинством изоцианурованных изоцианатов является то, что при их полимеризации с полиолами или полиаминами образуются более прочные и жесткие по сравнению с диизоцианатами сетчатые полимеры.

## **2.2 Изоцианатная модификация целлюлозы с помощью тримера гексаметилендиизоцианата**

Широкий спектр применения целлюлозных материалов возможен, как это видно из литературного обзора благодаря её химической модификации различными реагентами. Основными преимуществами производных целлюлозы являются их доступность, стабильность, биосовместимость, возможность получения на их основе волокон, пленок, гелей, сорбентов и других материалов.

Как было показано в разделе 1, в настоящее время отмечается значительный рост интереса к исследованиям модификации целлюлозы изоцианатами.

В своем исследовании мы обратились к изучению реакции тримера гексаметилендиизоцианата (**1**) с целлюлозой. Все реакции по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в среде ДМСО. Массовые соотношения целлюлозы и изоцианата (**1**) варьировали. Реакцию проводили при комнатной температуре. Осадок фильтровали и тщательно промывали. В

таблице 2.1 представлены условия проведения реакции, соотношения реагентов и выход продуктов.

Таблица 2.1 – Условия проведения реакций модификации целлюлозы

№	Массовое соотношение целлюлоза : изоцианат	Температура реакции, °С	Время реакции, сут	Выход, %
1	6 : 1	20	4	89
2	4 : 1	20	4	91
3	2 : 1	20	4	90

Полученные продукты были исследованы с помощью ИК и твердотельной ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии (CPMAS).

Так в ИК спектрах, в отличие от спектра исходной целлюлозы присутствуют следующие полосы поглощения: карбонильной группы уретанового и изоциануратного фрагментов  $1690\text{ см}^{-1}$ ,  $1640\text{ см}^{-1}$  и  $1555\text{ см}^{-1}$ ,  $1460\text{ см}^{-1}$  (C–N амида),  $765\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), также меняется вид и интенсивность полосы валентных колебаний C–Н связей (рис. 2.1).

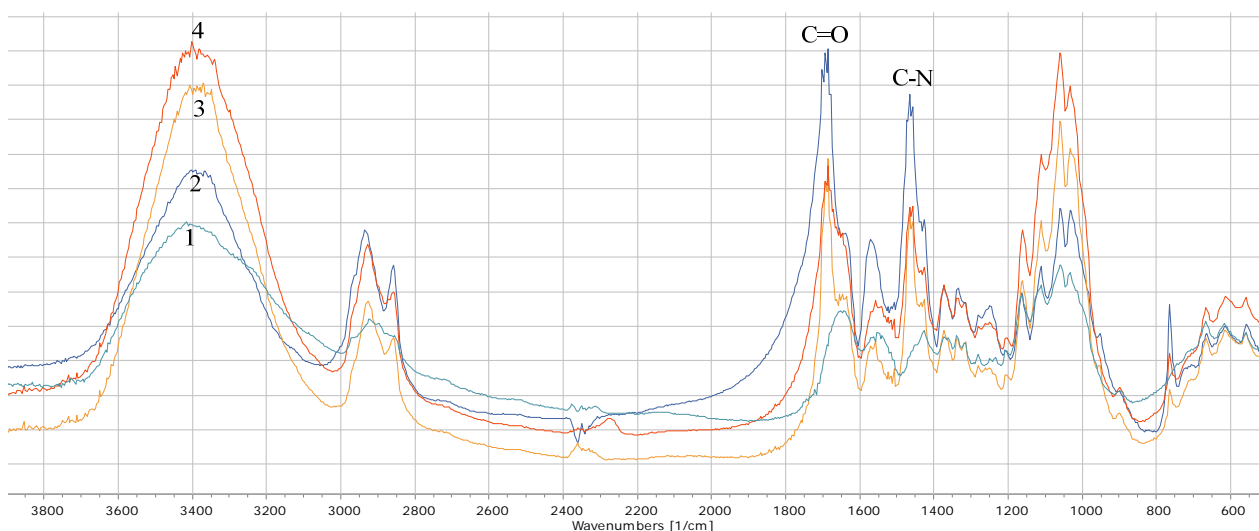


Рисунок 2.1. ИК спектры бактериальной целлюлозы (1) и продуктов её изоцианатной модификации БЦ тримером гексаметилендиизоцианата (2-4)).

Для сравнительной оценки количества введенных уретановых групп в грукопиранозное звено было проведено сравнение относительных интенсивностей полос поглощения в области  $1687\text{ см}^{-1}$  ( $D_{\sim 1687}/D_{\sim 1049}$ ) и  $1460$

$\text{cm}^{-1}$  ( $D_{\sim 1460}/D_{\sim 1049}$ ), результаты представлены в таблице 2.2. Учитывая, что нами использовались значения относительных интенсивностей, погрешность взвешивания образцов для ИК спектров не оказывала влияние на полученные значения. В связи с этим нормализация базовой линии спектров не проводилась.

Таблица 2.2 – Относительная интенсивность полос поглощения уретановых групп

№	$D_{\sim 1687}/D_{\sim 1049}$	$D_{\sim 1460}/D_{\sim 1049}$	Массовое соотношение целлюлоза : изоцианат
1	0,79	0,70	6 : 1
2	0,91	0,78	4 : 1
3	1,44	1,31	2 : 1

В твердотельном спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) модифицированной целлюлозы (рис. 2.2) можно выделить несколько спектральных областей: 158-165 м.д. (область 1) – углеродные атомы группы  $\text{C}=\text{O}$  уретановой группы, 147-152 м.д. (область 2) – углеродные атомы группы  $\text{C}=\text{O}$  изоциануратного фрагмента, 104-108 м.д. (область 3) – атомы углерода  $\text{C}-1$  глюкопиранозного кольца, 88-90 м.д. (область 4) и 81-85 м.д. (область 5) – атомы углерода  $\text{C}-4$  глюкопиранозного кольца, 70-79 м.д. (область 6) – атомы углерода  $\text{C}-2,3,5$  глюкопиранозного кольца, 60-66 м.д. (область 7) – атомы углерода  $\text{C}-6$  глюкопиранозного кольца, 40-47 м.д. (область 8) – атомы углерода  $\text{C}-1'$  и  $\text{C}-6'$  метиленовых группы фрагментов  $\text{CH}_2\text{-NH-(C=O)}$  и  $\text{CH}_2\text{-N-(C=O)}$ , 24-32 м.д. (область 9) – атомы углерода  $\text{C}-2',3',4',5'$  гексаметиленового фрагмента.

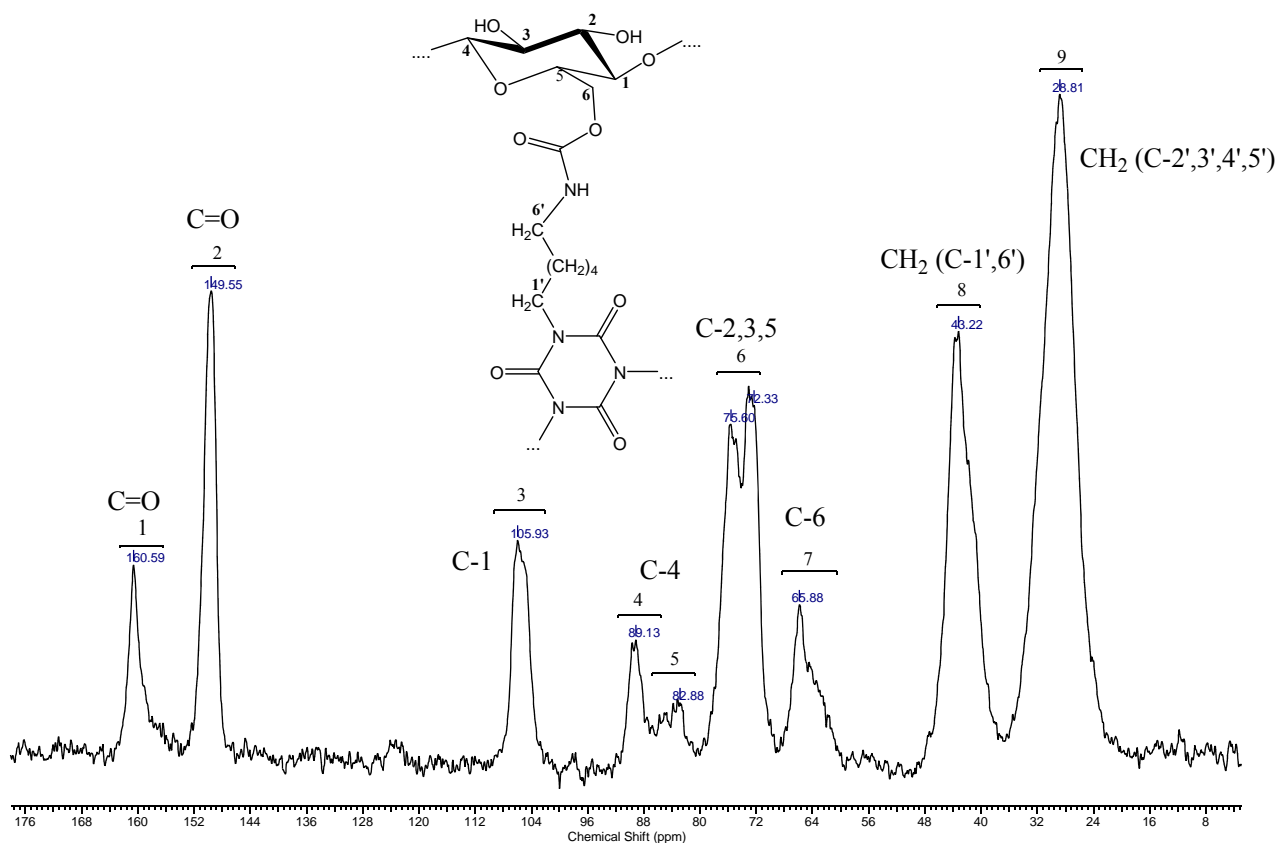
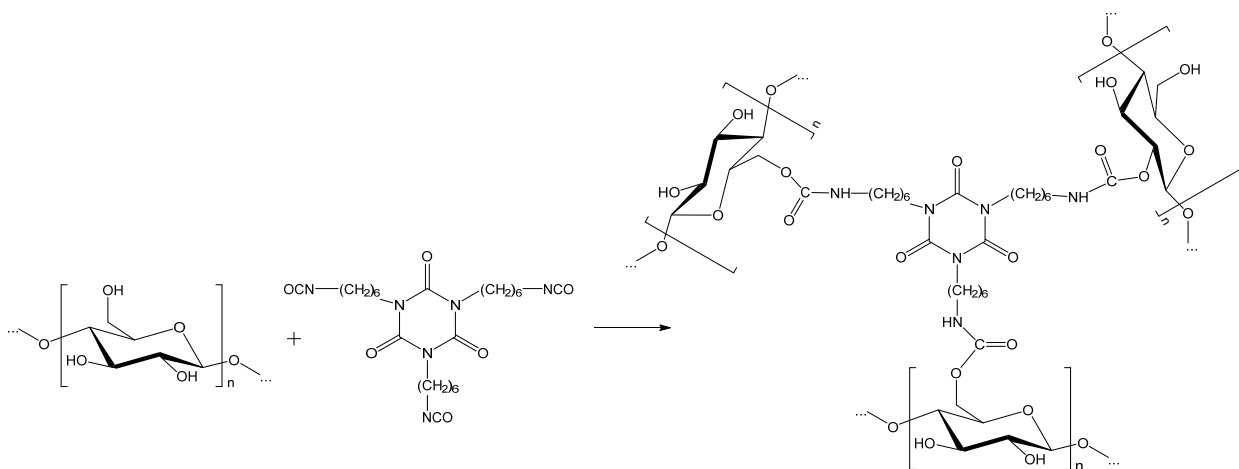


Рисунок 2.2/ Твердотельный спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CPMAS) модифицированной целлюлозы (соотношение 2 : 1).

Таким образом, можно утверждать, что изоцианат взаимодействует с гидроксильными группами глюкопиранозных звеньев целлюлозы с образованием уретановых связей. Причем степень модификации хорошо контролируется количеством введенного изоцианатного реагента.



Полученные производные целлюлозы представляют интерес в качестве новых материалов, обладающих полезными свойствами.

На основе бумажной целлюлозы и изоцианата был получен гибридный полимер. Технология получения данного полимера заключалась в пропитке измельченной бумаги изоцианатом и выдерживанием данной смеси в закрытой пластиковой трубке, чтобы избежать попадания влаги воздуха. Массовое соотношение реагентов составило 1 : 1. Время отверждения составило 7 дней, но для полноты протекания реакции испытания на механическую прочность проводили через 2 месяца. Исследование механических свойств полученного материала проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [36]. Управление процессом испытаний и обработка данных, получаемых на этой машине, производится с помощью программного обеспечения TRAPEZIUMX \*1 [37]. Использованы образцы цилиндрической формы длиной 50 мм и диаметром 10 мм. Зависимость деформации от приложенной силы представлена на рис. 2.3.

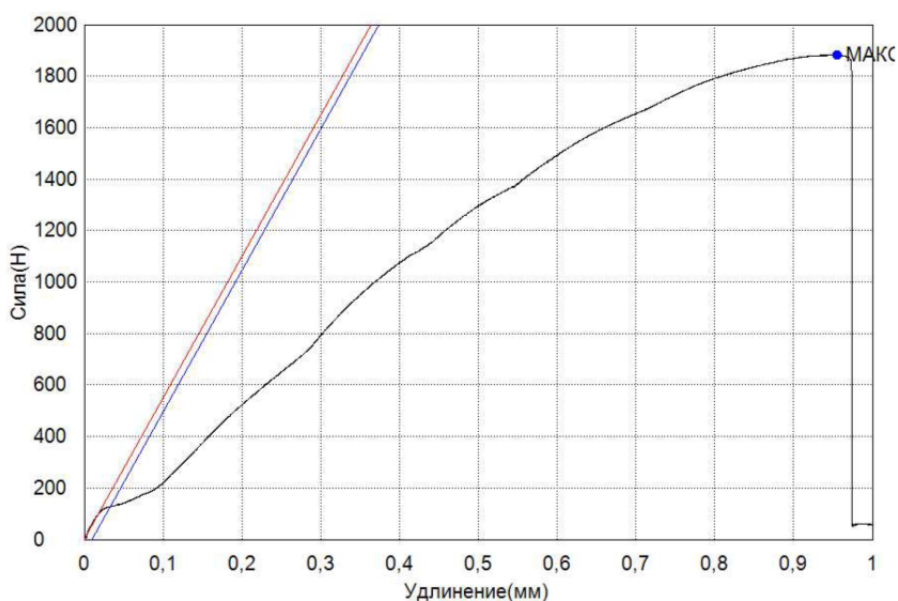


Рис. 2.3. - Зависимость напряжения разрыва и относительной деформации до разрушения полученного полимера (изоцианат – бумага).

Для сравнения на рисунке 2.4 представлена аналогичная зависимость для полимера, полученного на основе изоцианата (1) и полиамина

аспартического типа, рекомендованного производителем для получения полимочевины.

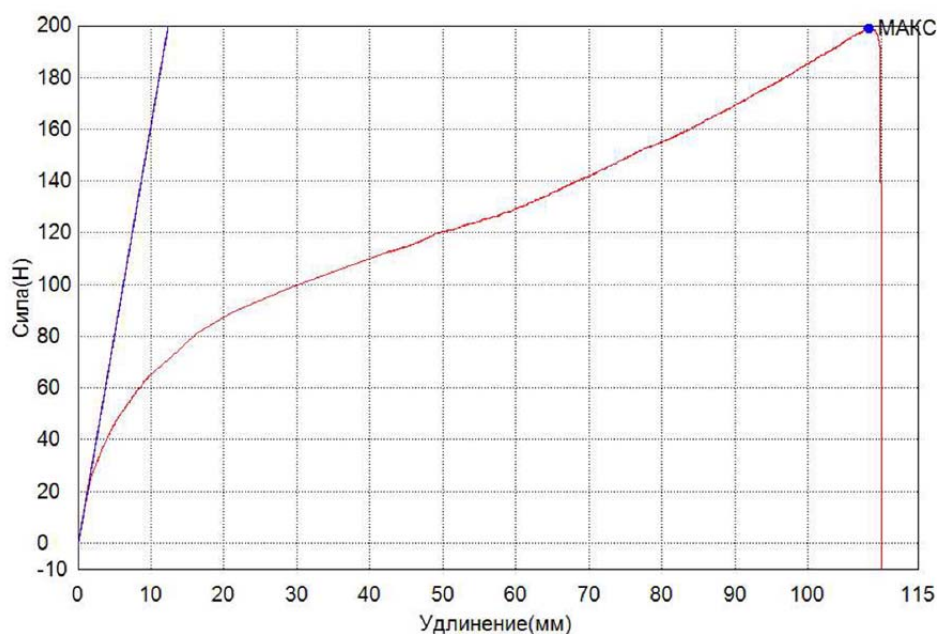


Рис. 2.4. - Зависимость напряжения разрыва и относительной деформации до разрушения полимочевины.

В таблице 2.3 представлены результаты механических испытаний полиуретанового полимера на основе бумаги и полимочевины.

Таблица 2.3 - Результаты механических испытаний на прочность

№ состава	Удлинение, мм	Напряжение, МПа	Модуль упругости, МПа	Максимальная сила, Н
Изоцианат-бумага	0,97	3,60	219,53	1893,11
Полимочевина	110	1,32	3,23	198,87

Как видно из данных таблицы, полимер, полученный на основе бумажной целлюлозы, отличается повышенной прочностью (выдерживает 10-кратную нагрузку) и жесткостью (удлинение 2 %).

Для подтверждения образования уретановых связей проведено ИК и ЯМР <sup>13</sup>C (CPMAS) исследование данного материала (см. приложение).

Таким образом, можно утверждать, что целлюлоза является не только

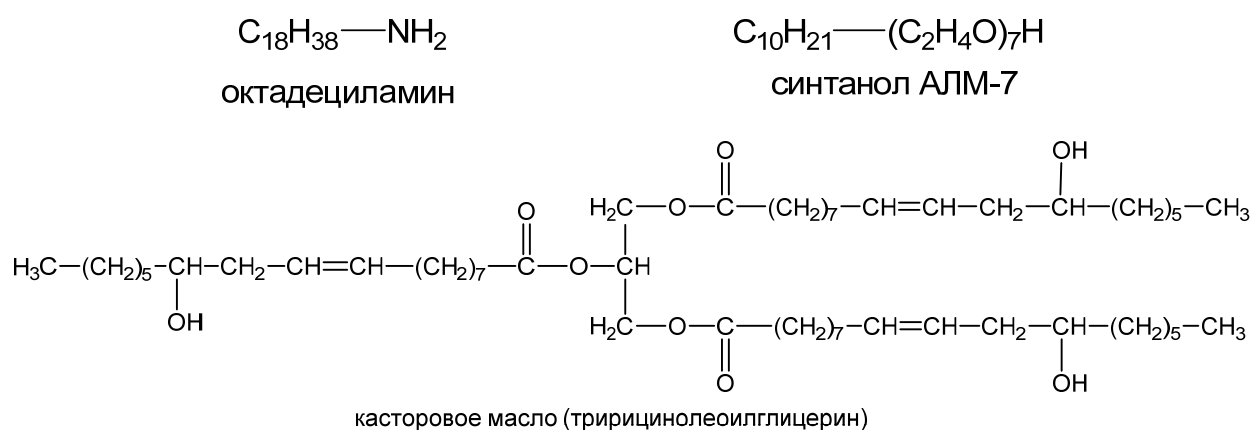


упрочняющим волокном, но и реагентом, обеспечивающим образование сетчатого полимера.

### 2.3 Изоцианатная модификация целлюлозы в присутствии касторового масла, октадециламина и синтанола

Как уже было отмечено в литературном обзоре в последние годы на основе целлюлозы создана большая группа новых инновационных материалов для применения в различных областях науки, техники и медицины. Это связано с ростом интереса к различным видам модификации целлюлозы с целью получения материалов со специальными свойствами. Одним из перспективных направлений в этой области, является получение материалов, обладающих гидрофобными свойствами.

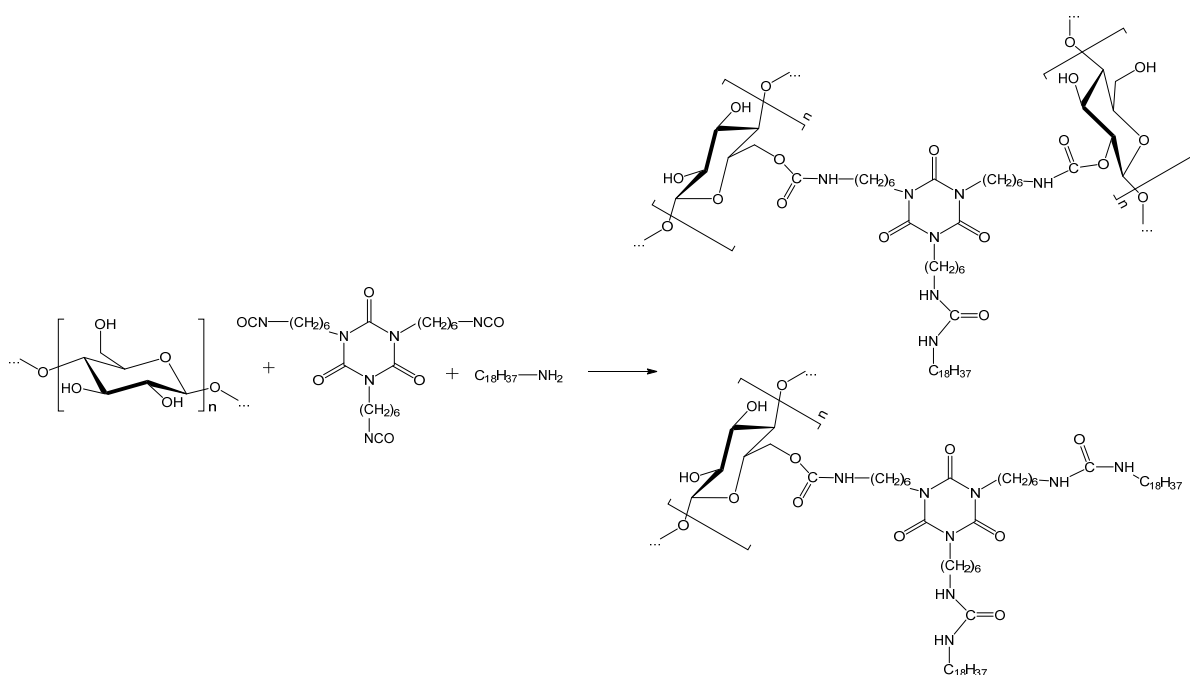
С целью усиления гидрофобных свойств целлюлозных материалов нами была изучена изоцианатная модификация целлюлозы в присутствии касторового масла, октадециламина или синтанола АЛМ-7, в качестве дополнительных реагентов-гидрофобизаторов.



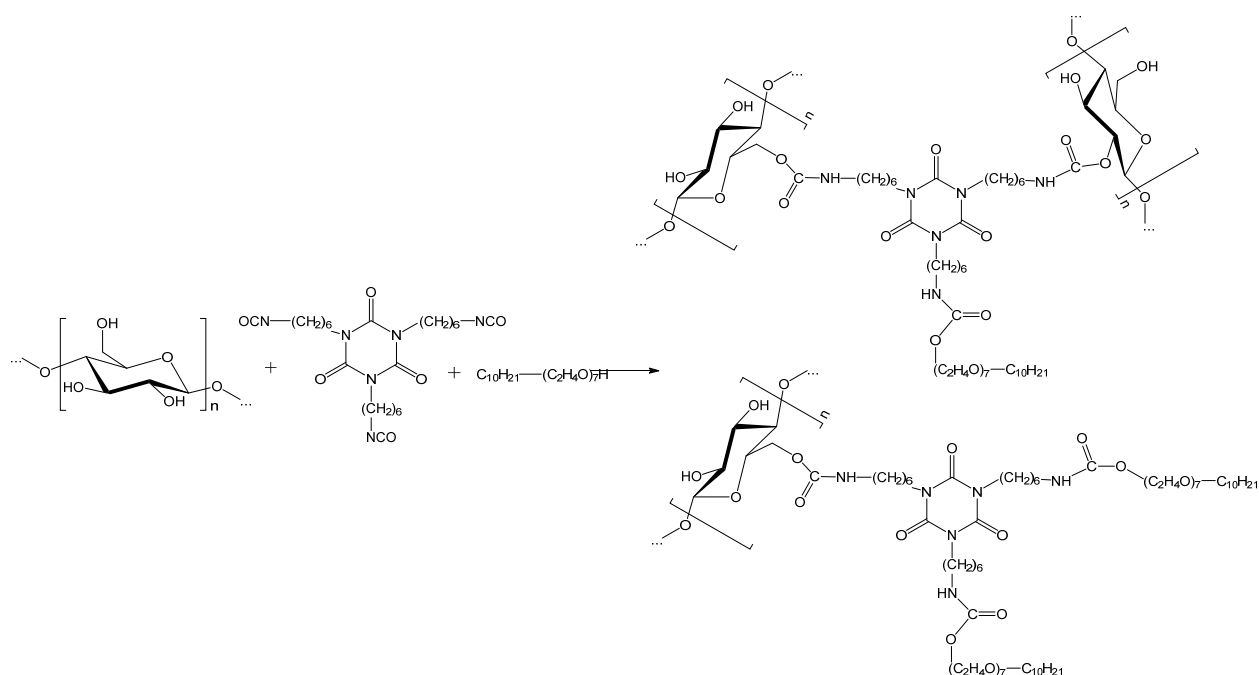
Реакции проводили при комнатной температуре в растворе ДМСО в течение 48 ч. Продукты анализировали с помощью ИК и ЯМР <sup>13</sup>C (CPMAS) спектроскопии (см. приложение). Так ИК спектры, полученных полимеров, отличаются большей интенсивностью полосы валентных колебаний С-Н

связей по сравнению с исходной целлюлозой и наличием в спектрах полос поглощения: карбонильной группы уретанового и изоциануратного фрагментов  $1690\text{ см}^{-1}$ ,  $1640\text{ см}^{-1}$  и  $1555\text{ см}^{-1}$ .

Из анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) можно сделать вывод о вовлечение касторового масла или октадециламина или синтанола в реакции модификации. В частности, в спектрах присутствуют интенсивные сигналы алифатических атомов углерода 43 и 28 м.д., 33,9 м.д. для октадециламина и 43,7 и 31,1 м.д. для синтанола. Мы предполагаем, что реакция протекает следующим образом:



Аналогично протекает реакция в присутствии синтанола АЛМ-7:



Для определения контактного угла смачивания полученных целлюлозосодержащих материалов использовали USB Микроскоп eScore Pro DP-M16. Для исследования были приготовлены образцы в виде таблеток  $d = 10$  мм и толщиной  $\sim 0,5$  мм. На поверхность образца наносилась капля дистиллированной воды и с помощью микроскопа делалась фотография. Изображения, полученные с помощью микроскопа, представлены в приложении.

Результаты измерений краевых углов смачивания для модифицированных образцов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Краевые углы смачивания образцов, модифицированных изоцианатом в присутствии синтанола, касторового масла и октадециламина.

№ образца	Соотношение целлюлоза : изоцианат : реагент	Краевой угол смачивания, °
1	6 : 1	30
2	4 : 1	34
3	4 : 1 : 0,5 (синтанол)	49
4	4 : 1 : 0,5 (касторовое масло)	54
5	4 : 1 : 0,5 (октадециламин)	59

Как видно из данных таблицы, добавление октадецидамина значительно увеличивает гидрофобность материала, затем идет касторовое масло и синтанол. Следует отметить, что аналогичный образец немодифицированной целлюлозы вообще не держит на поверхности водную каплю, в отличие от модифицированных.

## **2.4 Изоцианатная модификация эфиров целлюлозы**

Эфиры целлюлозы являются одними из наиболее широко применяемых в различных отраслях промышленности химических добавок, получаемых из целлюлозы. В настоящее время наблюдается ежегодное увеличение мирового производства, потребления и расширение области применения данных продуктов [38].

Наиболее значимой сферой применения простых эфиров целлюлозы является производство различного рода строительных композиций, предназначенных для получения дисперсных систем с заданным набором физических, механических, химических и технологических свойств. Главным назначением простых эфиров целлюлозы является обеспечение требуемых реологических свойств дисперсной системы, которые определяют водоудерживающие, антиседиментационные и тиксотропные свойства строительных растворов [39].

С целью получения эфиров целлюлозы характеризующихся более высокими значениями вязкости водных растворов, мы обратились к изучению возможности модификации гидроксипропилметил- (ГПМЦ) и гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) тримером гексаметилендиизоцианата. Модификацию ГПМЦ и ГЭЦ проводили при комнатной температуре в ДМФА в течении 4 сут при перемешивании с использованием различных массовых соотношений реагентов. Продукты реакции выделяли путем

высушивания полученного гелеобразного продукта при 60-80 °С. В таблице 2.5 представлены условия проведения реакций и выход продуктов.

Таблица 2.5 – Условия проведения изоцианатной модификации эфиров целлюлозы

Эфир целлюлозы	Массовое соотношение изоцианат : ЭЦ	Обозначение продукта	Выход
ГПМЦ	0	<b>2</b>	-
	0,01	<b>2а</b>	93
	0,025	<b>2б</b>	93
	0,05	<b>2в</b>	91
	0,075	<b>2г</b>	90
	0,1	<b>2д</b>	89
ГЭЦ	0	<b>3</b>	-
	0,01	<b>3а</b>	93
	0,025	<b>3б</b>	92
	0,05	<b>3в</b>	92
	0,075	<b>3г</b>	91
	0,1	<b>3д</b>	90

На примере образцов (**2в-д**, **3в-д**) полученных с использованием наибольших количеств изоцианата (**1**) модификация подтверждена с помощью ИК спектроскопии и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) спектроскопии (см. приложение). Так в ИК спектрах имеются следующие полосы поглощения, подтверждающие образование уретановых связей и введение гексаметиленового фрагмента:  $1689\text{ см}^{-1}$  и  $1555\text{ см}^{-1}$  (C=O амида),  $1467\text{ см}^{-1}$  (C–N амида),  $765\text{ см}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>). В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) присутствуют сигналы в области 158-165 м.д. соответствующие атомам углерода группы C=O уретанового фрагмента, в области 147-152 м.д., соответствующие углеродным атомам группы C=O изоциануратного фрагмента, в области 56-105 м.д., отвечающие атомам углерода глюкопиранозного кольца, гидроксиэтильных, метоксильных и гидроксипропильных групп, в области 40-47 м.д. и 24-32 м.д., отвечающие атомам углерода гексаметиленового

фрагмента. В случае образцов (2а-в, 3а-в) с меньшим содержанием уретановых групп чувствительность ИК и ЯМР <sup>13</sup>С спектроскопии для их идентификации оказывается недостаточно. Однако изменение вязкости водных растворов модифицированных эфиров однозначно свидетельствует о сшивании целлюлозных цепей между собой.

Определение вязкости проводили для 0,5% водных растворов на вискозиметре Энглера ВУ-М-ПХП. В таблице 2.6 представлены сведения о растворимости и вязкости исходных и модифицированных эфиров целлюлозы.

Таблица 2.6 - Данные о растворимости продуктов в воде и вязкости водных растворов

Соединение	Растворимость в воде (1 г в 200 мл H <sub>2</sub> O)	Условная вязкость, °Е	Динамическая вязкость, сСт
<b>2</b>	растворим	1,52	6,75
<b>2а</b>	растворим	2,04	11,45
<b>2б</b>	растворим	2,37	14,0509
<b>2в</b>	частично растворим	1,45	5,72
<b>2г</b>	частично растворим	1,33	4,6438
<b>2д</b>	нерастворим	1,21	3,51
<b>3</b>	растворим	1,87	10,282
<b>3а</b>	растворим	2,34	14,3897
<b>3б</b>	растворим	3,19	21,3120
<b>3в</b>	частично	1,73	8,9874
<b>3г</b>	частично растворим	1,41	5,8249
<b>3д</b>	нерастворим	1,22	3,7421

Как видно из таблицы 2.6, использование небольших количеств изоцианата (1) не снижает растворимость эфиров целлюлозы в воде, но приводит к увеличению величины вязкости водного раствора, при чем максимальное значение вязкости достигается при использовании массового соотношения изоцианат : эфир целлюлозы 0,025. При этом вязкость 0,5 % растворов (2б) и (3б) по сравнению с немодифицированными эфирами ГПМЦ и ГЭЦ увеличивается более чем в 2 раза. Образцы (2в-г) и (3в-г), полученные с использованием больших количеств изоцианата (1) демонстрируют частичную растворимость в воде и как следствие этого меньшую вязкость, а образцы (2д) и (3д), полученные с использованием наибольшего количества изоцианата практически не растворимы в воде. Таким образом, можно утверждать, что под действием изоцианата (1) происходит модификация ГПМЦ и ГЭЦ, сопровождающаяся сшиванием целлюлозных цепочек, при чем при небольшой степени сшивания (примерно одна уретановая группа на 10-15 ангидридоглюкозных звеньев) наблюдается увеличение вязкости водных растворов без значительного снижения растворимости, а при большей степени сшивания происходит снижение растворимости в воде и как следствие уменьшение вязкости.

### 3 Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) записаны на спектрометре JEOL ECX-400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TRPM). При регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла  $90^\circ$  составила 6 мс, а для  $180^\circ$  – 12 мс, общее количество сканов 256. Обработка ЯМР спектров осуществляли с помощью программного комплекса ACD/NMR Processor Academic Edition, v.12.01 [40].

Спектры ИК записаны на ИК-спектрофотометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr (4-5 мг вещества в 200 мг KBr). Обработка ИК спектров осуществлялась с помощью программного комплекса Спектралюм [41] и SpectraGryph v. 1.1.1 [42].

Механические испытания на разрыв проводились на универсальной испытательной машины Shimadzu Autograph AG-X Series со скоростью 2 мм/мин [36]. Обработка результатов проводилась с помощью программного комплекса TRAPEZIUM X [37].

В качестве изоцианата мы использовали тример гексаметилендиизоцианата (**1**) (Desmodur N 3390) производства фирмы Bayer [35], представляющий собой производное изоциануровой кислоты.



### **3.1 Изоцианатная модификация целлюлозы (общая методика)**

В плоскодонную колбу объемом 150 мл помещали 0,20 г целлюлозы и 20 мл ДМСО. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин для лучшего диспергирования целлюлозы после чего добавляли соответствующее количество изоцианата (1). Массовые соотношения целлюлозы и изоцианата варьировали, так были взяты следующие соотношения целлюлозы : тримера гексаметилендиизоцианата: 6 : 1; 4 : 1; 2 : 1. Реакционную смесь перемешивали 96 ч, затем разбавляли 4-х кратным количеством дистиллированной воды. Осадок отфильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой.

### **3.2 Изоцианатная модификация целлюлозы с октадециламином**

В плоскодонную колбу объемом 150 мл помещали 0,40 г бактериальной целлюлозы, 0,05 г октадециламина и 20 мл ДМСО. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин для лучшего диспергирования и растворения целлюлозы после чего добавляли 0,10 г изоцианата (1). Реакционную смесь перемешивали 96 ч, затем разбавляли 4-х кратным количеством дистиллированной воды. Осадок фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой.

### **3.3 Изоцианатная модификация целлюлозы с касторовым маслом**

В плоскодонную колбу объемом 150 мл помещали 0,40 г бактериальной целлюлозы, 0,10 г касторового масла и 20 мл ДМСО. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в

течение 30 мин для лучшего диспергирования и растворения целлюлозы после чего добавляли 0,10 г изоцианата (1). Реакционную смесь перемешивали 96 ч, затем разбавляли 4-х кратным количеством дистиллированной воды. Осадок фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой.

### **3.4 Изоцианатная модификация целлюлозы с синтанолом**

В плоскодонную колбу объемом 150 мл помещали 0,40 г бактериальной целлюлозы, 0,1 г синтанола и 20 мл ДМСО. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин для лучшего диспергирования и растворения целлюлозы после чего добавляли 0,10 г изоцианата (1). Реакционную смесь перемешивали 96 ч, затем разбавляли 4-х кратным количеством дистиллированной воды. Осадок фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой.

### **3.5 Изоцианатная модификация эфиров целлюлозы**

В плоскодонную колбу объемом 150 мл помещали 0,300 г эфира целлюлозы (ГПМЦ или ГЭЦ) и 20 мл ДМФА. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин для лучшего диспергирования и растворения эфира целлюлозы после чего добавляли соответствующее количество изоцианата (1). Реакционную смесь перемешивали 96 ч, затем выливали на чашку Петри и высушивали при 60-80 °С.

### **3.6. Определение вязкости водных растворов эфиров целлюлозы и их модифицированных производных**

Определение вязкости проводили на вискозиметре Энглера ВУ-М-ПХП. Для исследования были приготовлены по 200 мл 0,5% водных растворов. Во внешний резервуар заливали дистиллированную воду, устанавливали температуру в наружном резервуаре на 20°C с помощью термоконтроллера. Во внутренний резервуар заливали исследуемый раствор. После того, как температура во внутреннем резервуаре стала равна 20°C быстро вынимали пробку и одновременно с этим включали секундомер. По достижению объема жидкости в приемной колбе 200 мл (не считая пузырьков), выключали секундомер. Измерения повторяли по три раза и рассчитывали среднее значение. Затем по полученным данным рассчитывали условную вязкость жидкости ( $BV_t$ ) по формуле  $BV_t = \frac{\tau_t}{\tau_{H_2O}^{20}}$ , где  $\tau_t$  - время истечения из вискозиметра испытуемого раствора при температуре испытания,  $\tau_{H_2O}^{20}$  – водное число вискозиметра в секундах.

### **3.7 Получение полимера на основе бумаги и изоцианата (1)**

В полиэтиленовую трубку диаметром 10 мм поместили 10 г измельченной бумаги, утрамбовали, получив бумажный столбик высотой 100 мм. Через бумагу с помощью поршня был продавлен изоцианат (1), чтобы пропитать весь столбик бумаги, на что потребовалось 10 г изоцианата. Форма выдерживалась в тисках под некоторым давлением в течение 14 дней.

### **3.8 Методика проведения механического испытания полимера на разрыв**

Механические свойства определяли с помощью универсальной испытательной машины Shimadzu Autograph AG-X series [36]. Образец нагружался со скоростью деформации 2 мм/мин ( $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) до разрыва. В результате испытаний определяли модуль упругости, предельное напряжение

в точке разрыва. Процесс нагружения и обработка полученных данных производилась с использованием программного обеспечения Trapezium [37].

## ВЫВОДЫ

1 Исследована изоцианатная модификация целлюлозы и эфиров целлюлозы с помощью тримера гексаметилендиизоцианата. Химическое взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы и изоцианата подтверждено с помощью ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) спектроскопии.

2 Исследована изоцианатная модификация целлюлозы с применением дополнительных реагентов: касторового масла, октадециламина и синтанола. Вовлечение данных веществ в химическое взаимодействие с целлюлозой и изоцианатом подтверждено с помощью ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) спектроскопии.

3 Методом определения контактного угла смачивания исследованы гидрофобные свойства полученных материалов. Показано, что наибольшей гидрофобностью обладают продукты модификации целлюлозы изоцианатом и октадециламином.

4 Исследовано влияние изоцианатной модификации эфиров целлюлозы на их способность образовывать высоковязкие дисперсионные системы. Показано, что при небольшой степени модификации наблюдается увеличение вязкости водных растворов без значительного снижения растворимости, а при большей степени сшивания происходит снижение растворимости в воде и как следствие уменьшение вязкости раствора.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г.А. Петропавловский. – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1988 – 295 с.
2. Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. Том 1. – М.: Мир, 1974. – 500 с.
3. Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. Том 2. – М.: Мир, 1974. – 512 с.
4. Тагер А. А. Физхимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 784 с.
5. Каталевская И. В. Получение сшитой высокогидрофильной натрийкарбоксиметилцеллюлозы / И. В. Каталевская, В. В. Трибунский, М. В. Прокофьева // Химия древесины. – 1987. – № 4. – С. 17–21.
6. Newns A.C. Some effects of formaldehyde crosslinking on the kinetics of water vapour sorption in cellulose / A.C. Newns // Polymer. – 1975. – Vol. 16, № 1. – P. 2-4.
7. Meyer U. The Mechanism of Catalysis in the Crosslinking of Cotton with Formaldehyde / U. Meyer, K. Muller, H. Zollinger // Textile Research Journal. – 1976. – № 10. – P. 756-762.
8. Петропавловский Г.А. Направленное изменение реакционной способности целлюлозы при карбоксиметилировании / Г. А. Петропавловский, И. Е. Симанович, Г. Г. Васильева // Химия древесины. – 1986. – № 4. – С. 26-28.
9. Castro C. In-situ glyoxalization during biosynthesis of bacterial cellulose / C. Castro, N. Cordeiro, M. Faria, R. Zuluaga, J.-L. Putau, I. Filpponen, Lina Veleza, Orlando J. Rojas, Piedad Ganán // Carbohydrate Polymers. –2015. – Vol. 126, № 8. – P. 32-39.
10. Kottes B.A. Formaldehyde release and cellulose crosslinking with N-methylol agents: a delicate balance / B.A. Kottes, Simoneaux J.M., Haper R.J. // Die Angewandte Macromolekulare Chemie. – 1983. – Bd. 115, № 8. – S. 115-129.

11. Hearon W.M. Carbamates of Cellulose and Cellulose Acetate. I. Preparation / W.M. Hearon, G.D. Hiatt, C.R. Fordyce // Journal of the American Chemical Society. – 1943. – Vol. 65, № 5. – P. 829-833.
12. Dyer E. Chlorophenyl Carbamates of Methyl Cellulose / E Dyer., K.L McCormick // Journal of the American Chemical Society. – 1946. – Vol. 68, № 6. – P. 986-987.
13. Kamiya M. Study on cross links of cellulose fiber / M. Kamiya, Y. Zyo // Sen'i Gakkaishi. – 1954. – Vol. 10, № 10. – P. 508-511.
14. Tezuka Y. Study of octadecyl isocyanate derivatives / Y. Tezuka // Sen'i Gakkaishi. – 1961. – Vol. 17, № 8. – P. 802-806.
15. Ellzey S.E. Reaction of Aryl Isocyanates with Cotton Cellulose: Part I: Variables in the Reaction Using Phenyl Isocyanate / S.E. Ellzey, C.H. Mack // Textile Research Journal. – 1962. – Vol. 32, № 12. – P. 1023-1029.
16. Kostrov Yu. A. Cross-linking of acetate fibres with blocked diisocyanate / Yu. A. Kostrov, G.D. Litovchenko // Fibre Chemistry. – 1970. – Vol. 1. № 4. – P. 439-443.
17. Sato T. Reaction of Cellulose with Hexamethylene Diisocyanate in N,N-Dimethylformamide / T. Sato, Y. Ohno, T. Tamura // Nippon Kagaku Kaishi. – 1978. – № 5. – P. 760-764.
18. Sato T. Synthesis of cellulose derivatives containing amino acid residues and their adsorption of metal ions / T. Sato, K. Karatsu, H. Kitamura, Y. Ohno // Sen'i Gakkaishi. – 1983. – Vol. 39, № 12. – P. T-519-T-524.
19. Sato T. Adsorption and desorption of metal ions by systems based on cellulose derivatives that contain amino acid residues / T. Sato, S. Motomura, Y. Ohno // Sen'i Gakkaishi. – 1985. – Vol. 41, № 6. – P. T-235-T-240.
20. Ghatge N.D. Modified cellulose acetate membranes for desalination / N.D. Ghatge, M.B. Sabne., K.B. Gujar, S.S. Mahajan // Journal of Applied Polymer Science. – 1984. – Vol. 29, № 5. – P. 1743-1748.
21. Sabne M.B. Thermal stability of cellulose acetate urethanes / M.B Sabne // Polymer Degradation and Stability. – 1986. – Vol. 16, № 1. - P. 47-52.

22. Trejo-O'Reilly J.-A. The surface chemical modification of cellulosic fibres in view of their use in composite materials/ J.-A. Trejo-O'Reilly, J.-Y. Cavaille, A. Gandini // *Cellulose*. – 1997. – Vol. 4, № 4. - P. 305-320.
23. Williamson S.L. Cellulose derivatives synthesized via isocyanate and activated ester pathways in homogeneous solutions of lithium chloride/N,N-dimethylacetamide / S.L. Williamson., C.L. McCormick // *Journal of Macromolecular Science. Pure and Applied Chemistry*. – 1998. – Vol. 35, № 12. – P. 1915-1927.
24. Yimin Xie. Polyurethane treatment of paper / Xie Yimin, Wu Hong, Liu Qunhua, Cai Kaijie // *Chung-kuo Tsao Chih / China Pulp and Paper*. – 2000. – Vol. 19, № 2. – P. 25-29.
25. Rials T.G. Interfacial contributions in lignocellulosic fiber-reinforced polyurethane composites / T.G. Rials., M.P. Wolcott, J.M. Nassar // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 80, № 4. – P. 546-555.
26. X. Kong. Polyurethane nanocomposites incorporating biobased polyols and reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals / X. Kong, L. Zhao, J. M. Curtis // *Carbohydrate Polymers*. – Vol. 152. – 2016. – P. 487-495.
27. Xu Y. Self-healing polyurethane/attapulgitite nanocomposites based on disulfide bonds and shape memory effect / Y. Xu, D. Chen // *Materials Chemistry and Physics*. – Vol. 195. – 2017. – P. 40–48.
28. Hadjadj A. Effects of cellulose fiber content on physical properties of polyurethane based composites / A. Hadjadj, O. Jbara, A. Tara, et al. // *Composite Structures*. – 2016. – P. 217-223.
29. Otto G. P. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers / G. P. Otto, M. P. Moisés, G. Carvalho, et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. Vol. 110. – P. 459-465.
30. Septevani A. A. The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam / A. A. Septevani, D. A. C. Evans, P. K. Annamalai, et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2017. – P. 114-121.



31. K. Liu. Novel cellulose/polyurethane composite gel polymer electrolyte for high performance lithium batteries / K. Liu, M. Liu, J. Cheng, et al. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – P. 261-266.
32. Lee M. Tunable softening and toughening of individualized cellulose nanofibers-polyurethane urea elastomer composites / M. Lee, M. H. Heo, H.-H. Lee, et al. // *Carbohydrate Polymers*. – Vol. 159. – 2017. – P. 125–135.
33. Rueda L. Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane / L. Rueda, B. F. Arlas, Q. Zhou, et al. // *Composites Science and Technology*. – Vol. 71. – 2011. – P. 1953-1960.
34. Hestrin S. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose / S. Hestrin, M. Schramm // *Biochemical Journal*. – 1954. – Vol. 58. – P. 345–352.
35. [http://www.kianresin.com/userfiles/files/57-Desmodur\\_N\\_3390\\_BA-SN\\_en.pdf](http://www.kianresin.com/userfiles/files/57-Desmodur_N_3390_BA-SN_en.pdf)
36. Autograph AG-X Series: [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>.
37. Trapezium X. Materials Testing Software [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
38. Кряжев В.Н., Широков В.А. Состояние производства эфиров целлюлозы // *Химия растительного сырья*. – 2005. - № 3. – С. 7-12.
39. Бауманн Р. Влияние эфиров целлюлозы на свойства цементных штукатурных смесей / Р. Бауманн, С. Шарлеманн, Й. Ноебауер // *Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. – 2010. – № 4-5. – С. 80-88.
40. ACD/NMR Processor Academic Edition [Электронный ресурс]: – Режим доступа: [http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr\\_proc/](http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr_proc/).
41. Спектралюм. Программа управления ИК спектрометром ИнфраЛЮМ ФТ [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.lumex.ru>
42. Spectragryph – optical spectroscopy software. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/about.html>

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

ИК, ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры

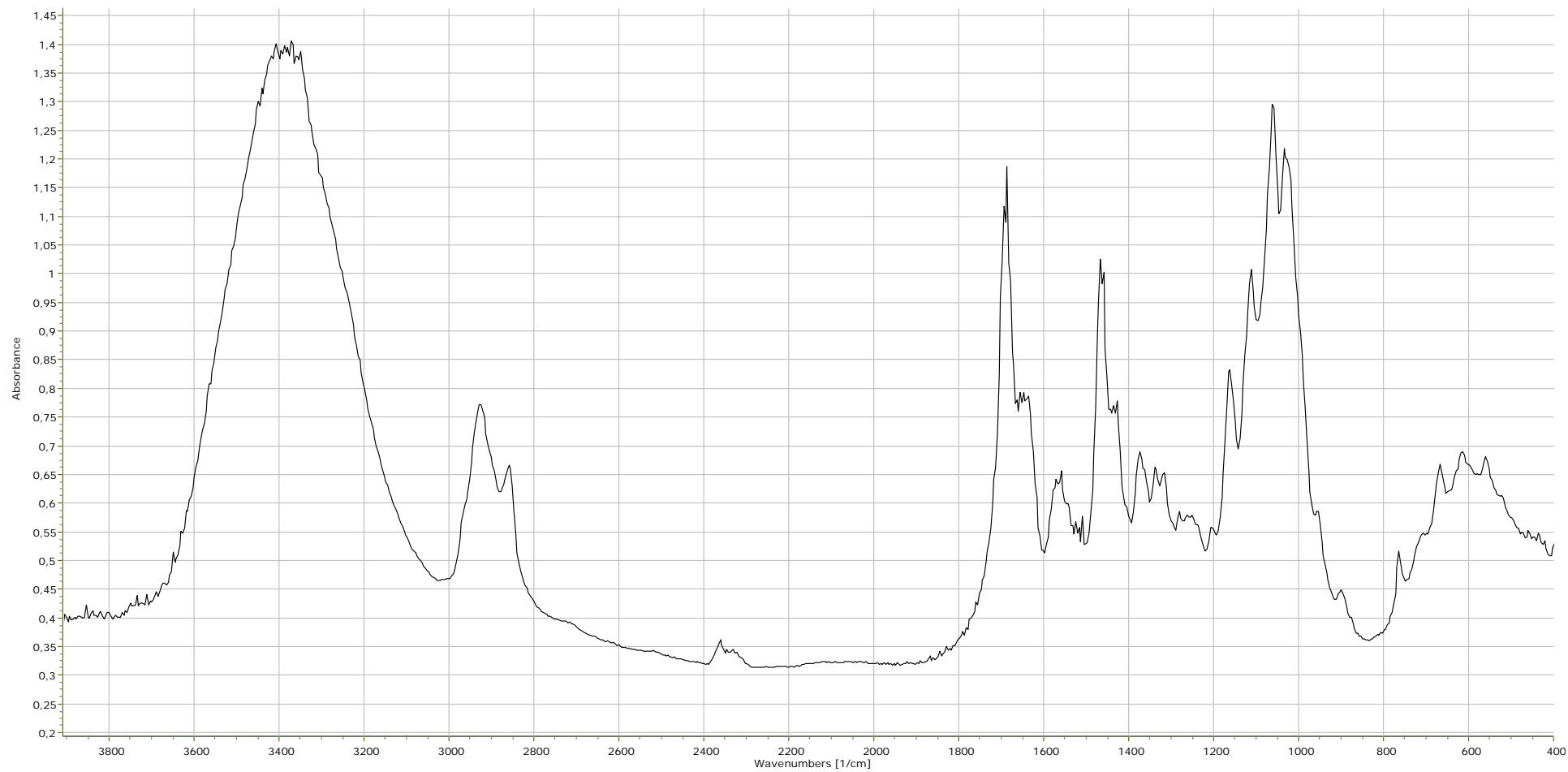


Рисунок А.1 – ИК спектр продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом (соотношение 6 : 1).

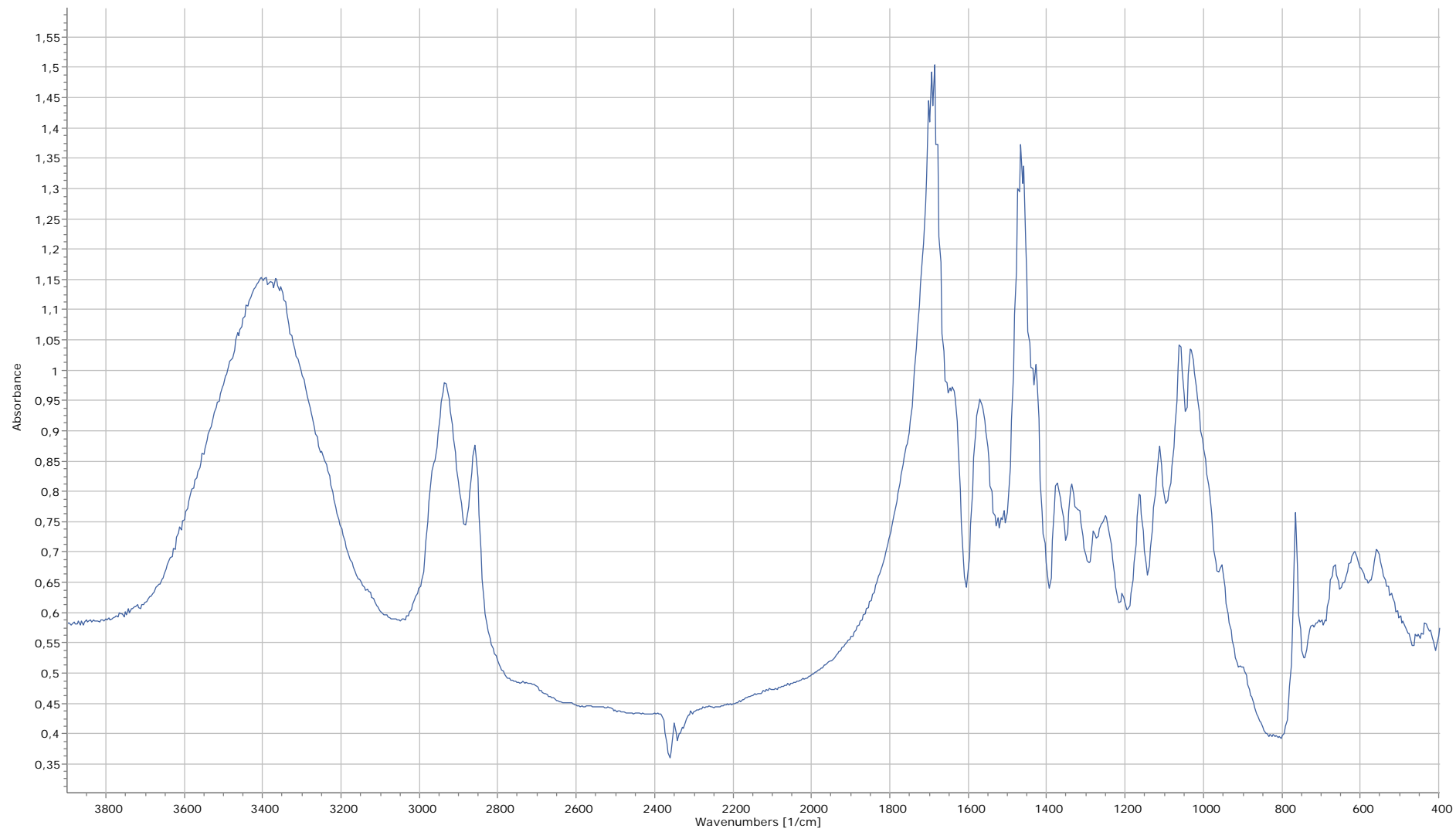


Рис. А.2 – ИК спектр продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом (соотношение 4 : 1).

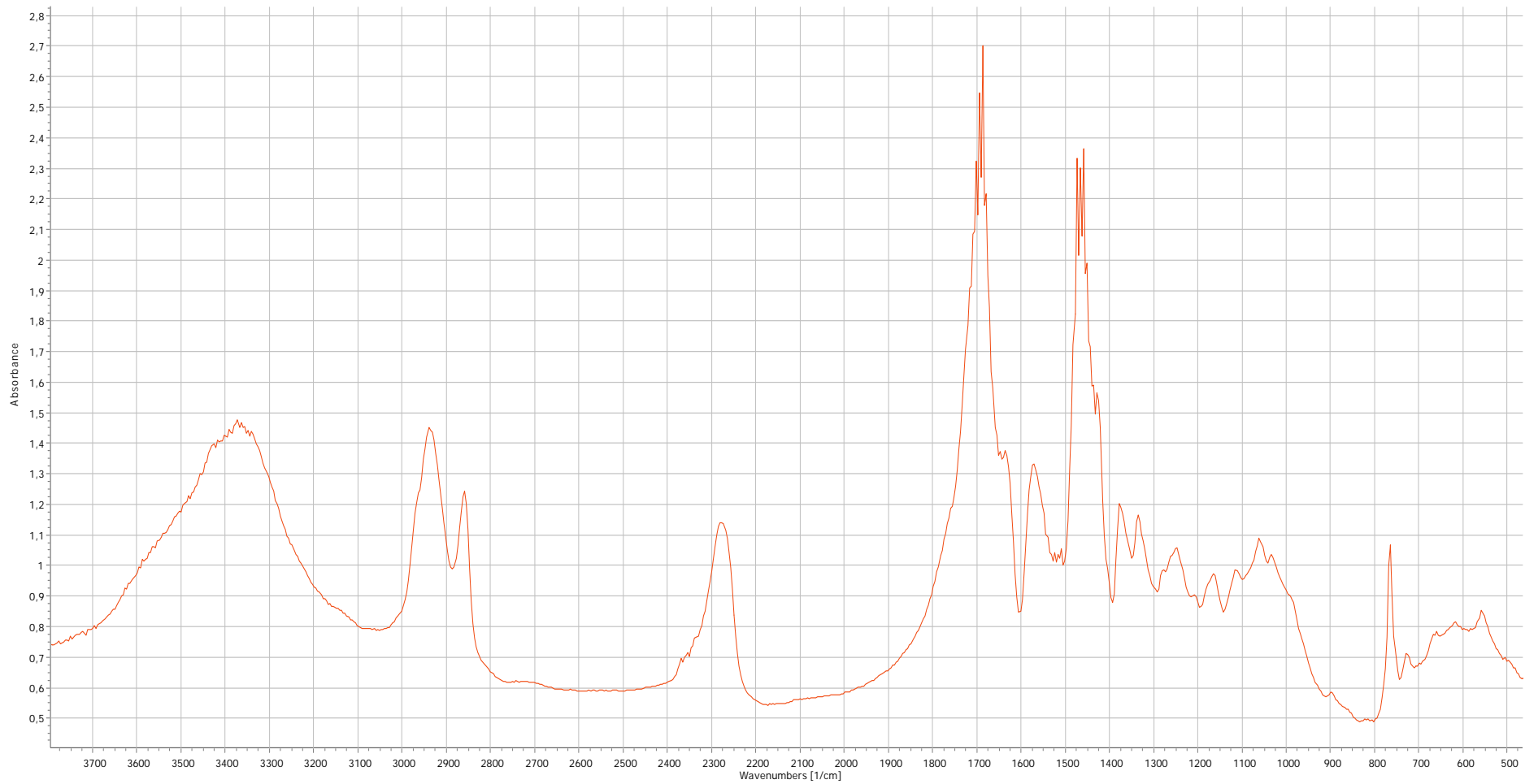


Рис. А.3 – ИК спектр продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом (соотношение 2 : 1).

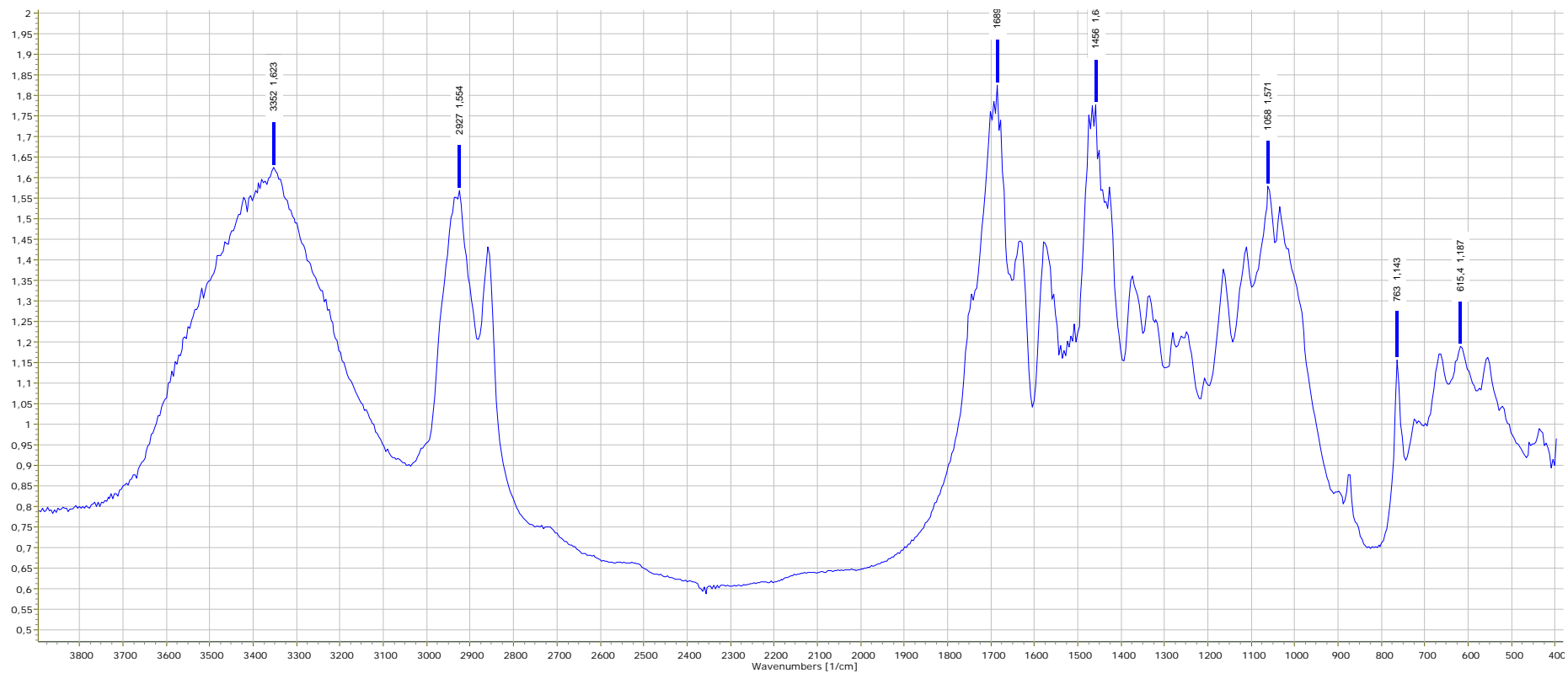


Рис. А.4 –. ИК спектр продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом и касторовым маслом.

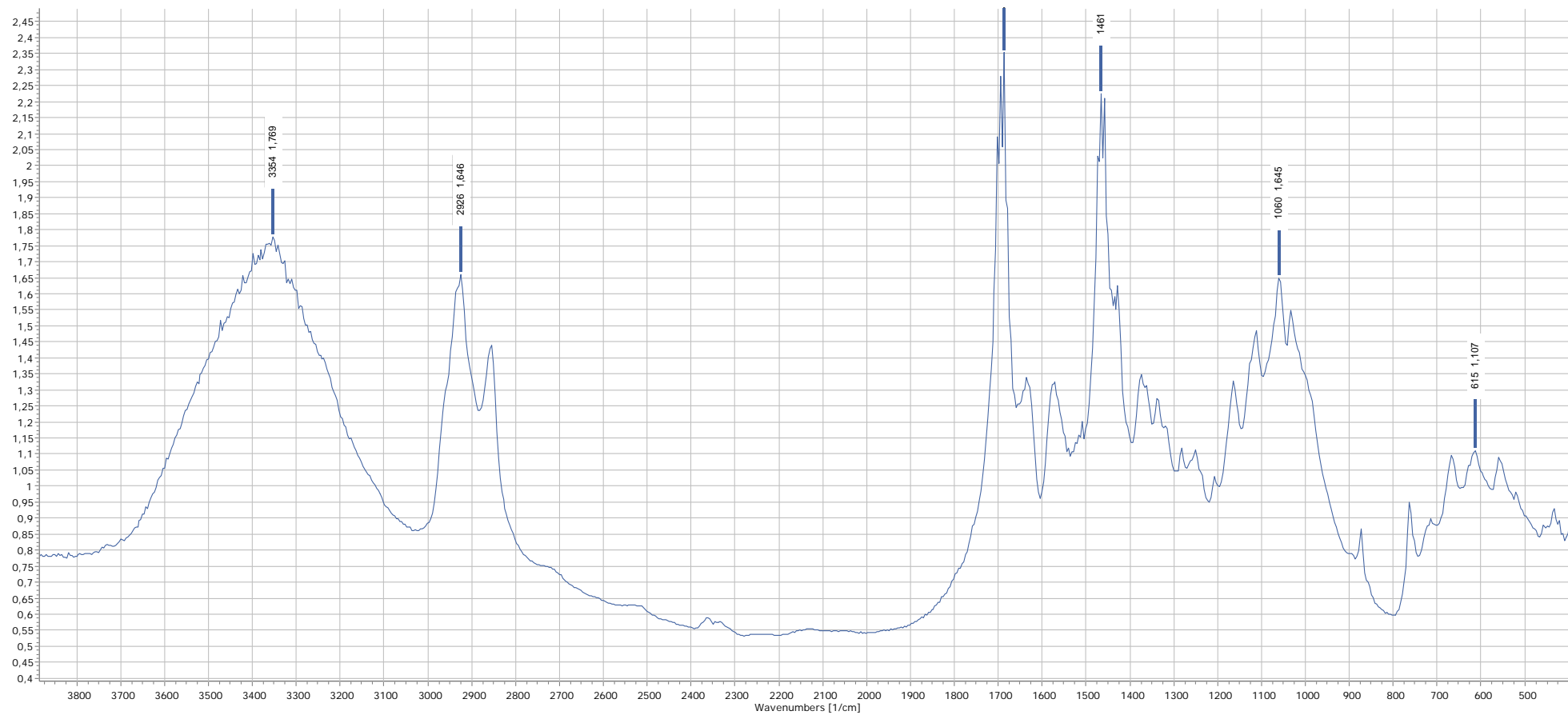


Рис. А.5 – ИК спектр продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом и синтанолом.

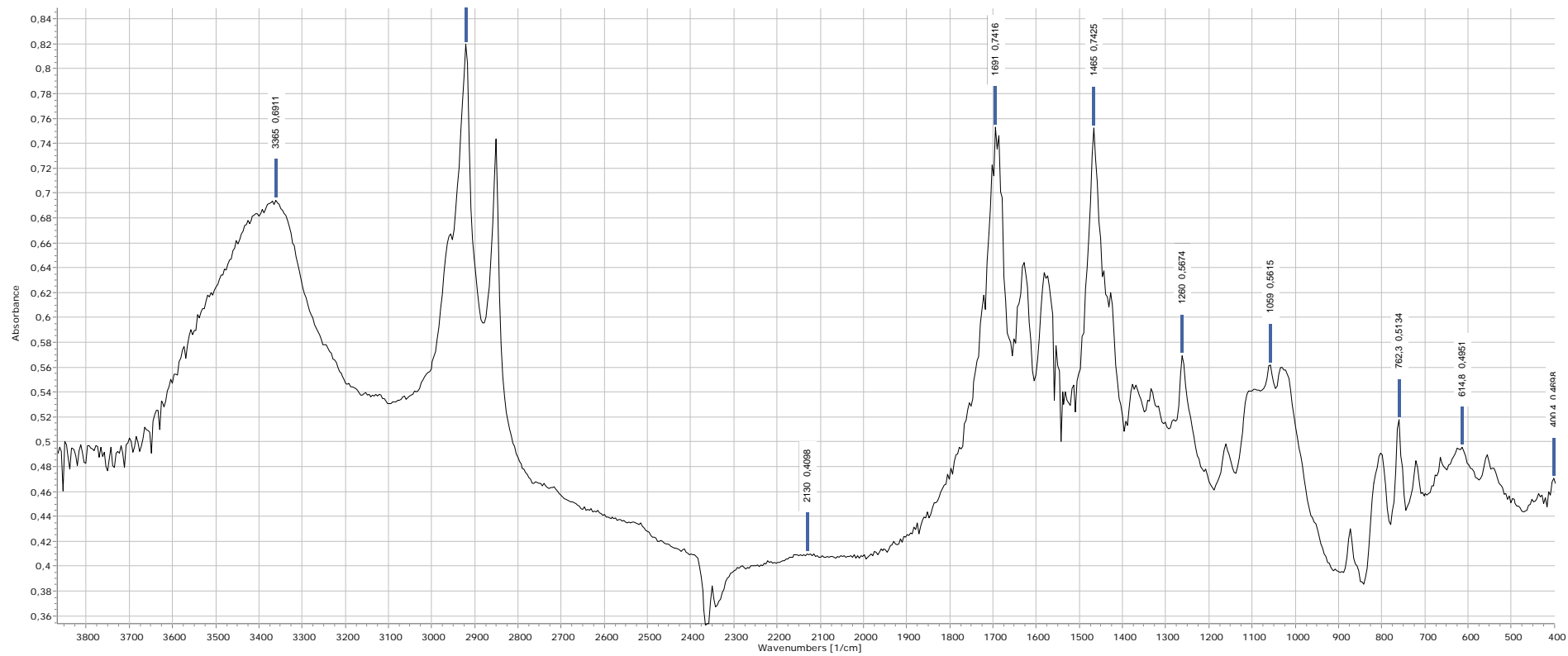


Рис. А.6 – ИК спектр продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом и октадециламином.



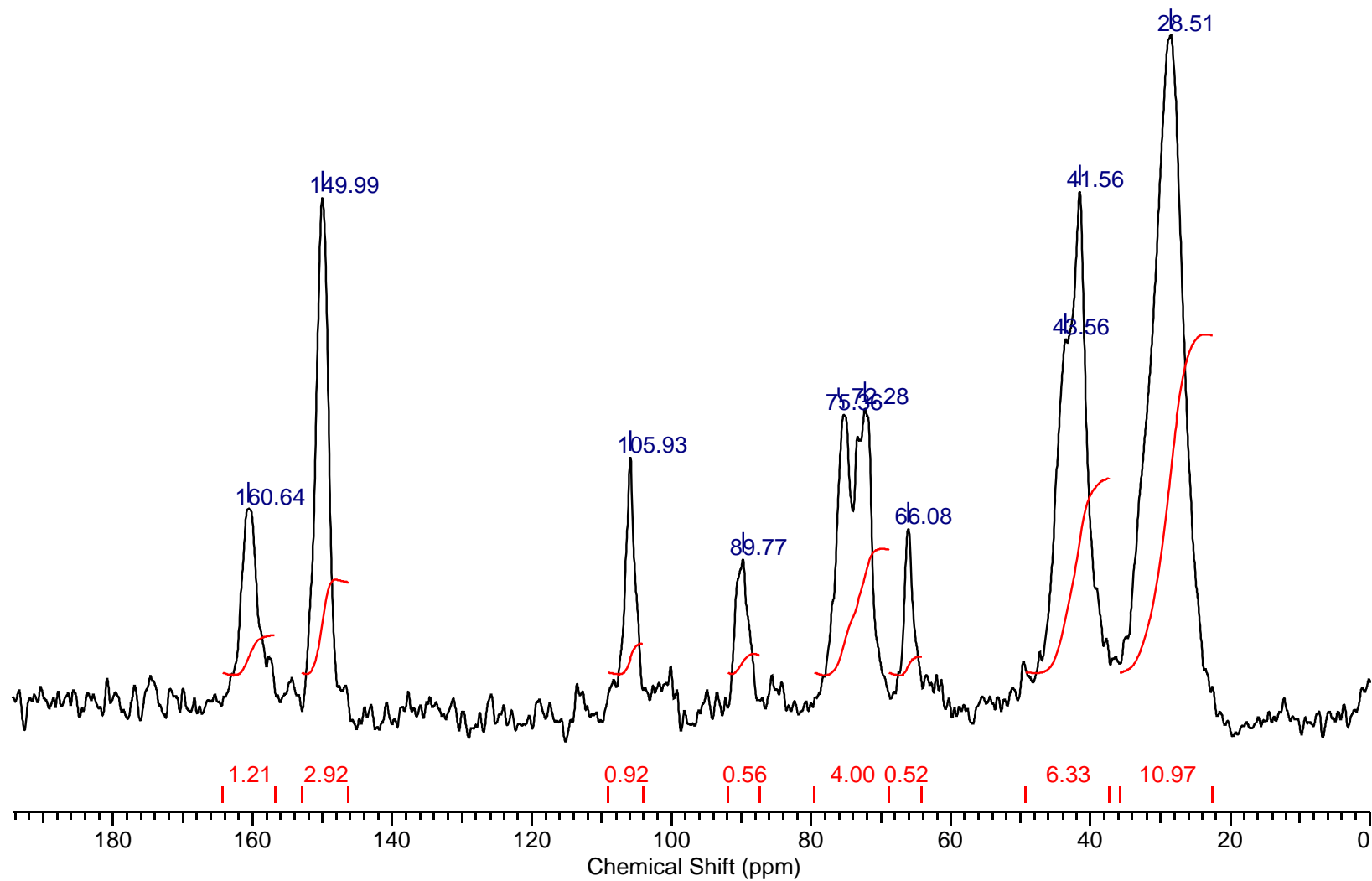


Рис. А.7 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом (соотношение 2 : 1).

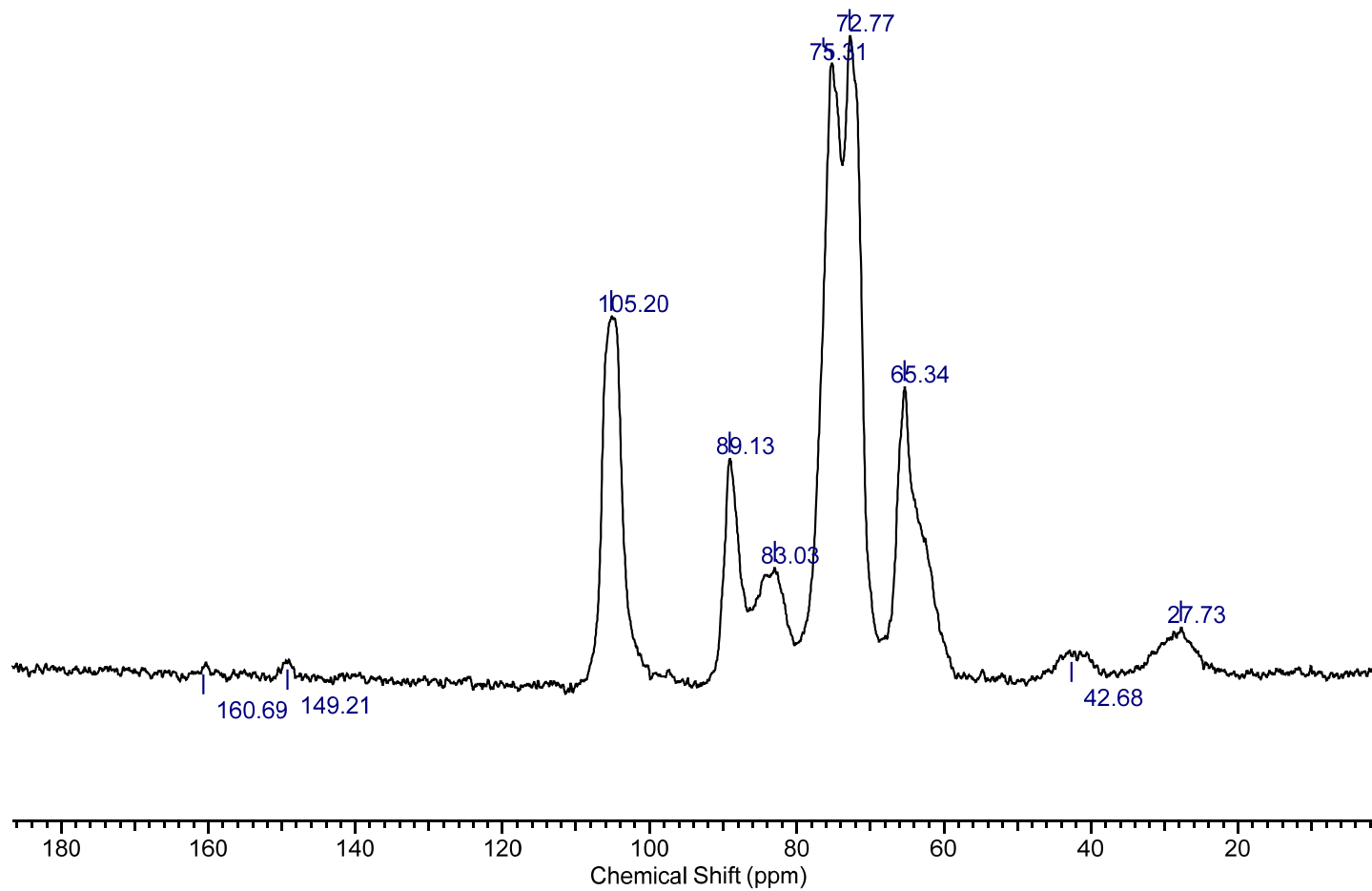


Рис. А.8 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом (соотношение 6 : 1).

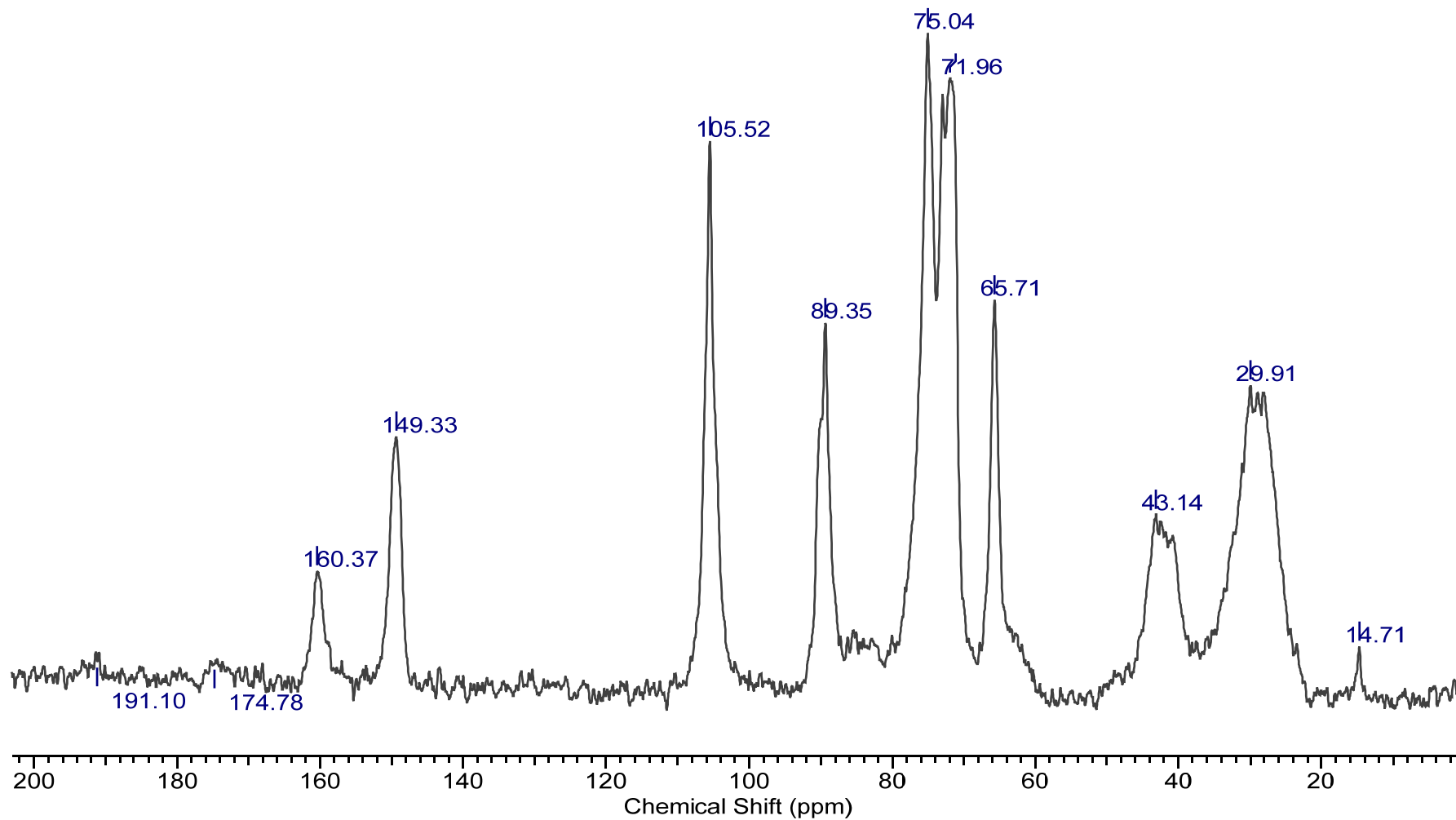


Рис. А.9 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом и касторовым маслом (соотношение 6 : 2 : 1).

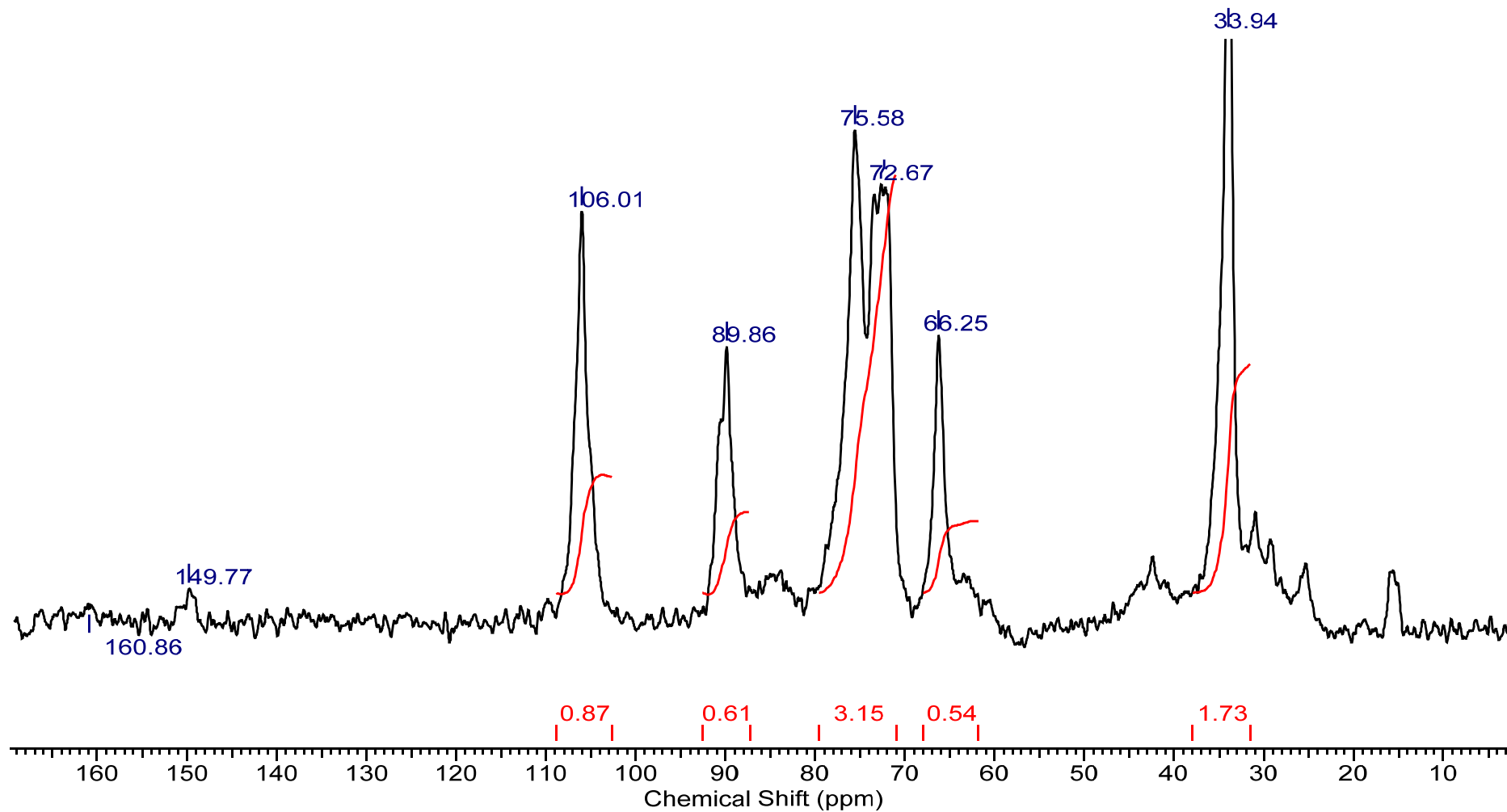


Рис. А.10 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом и октадециламином в соотношении (6 : 1 : 1).

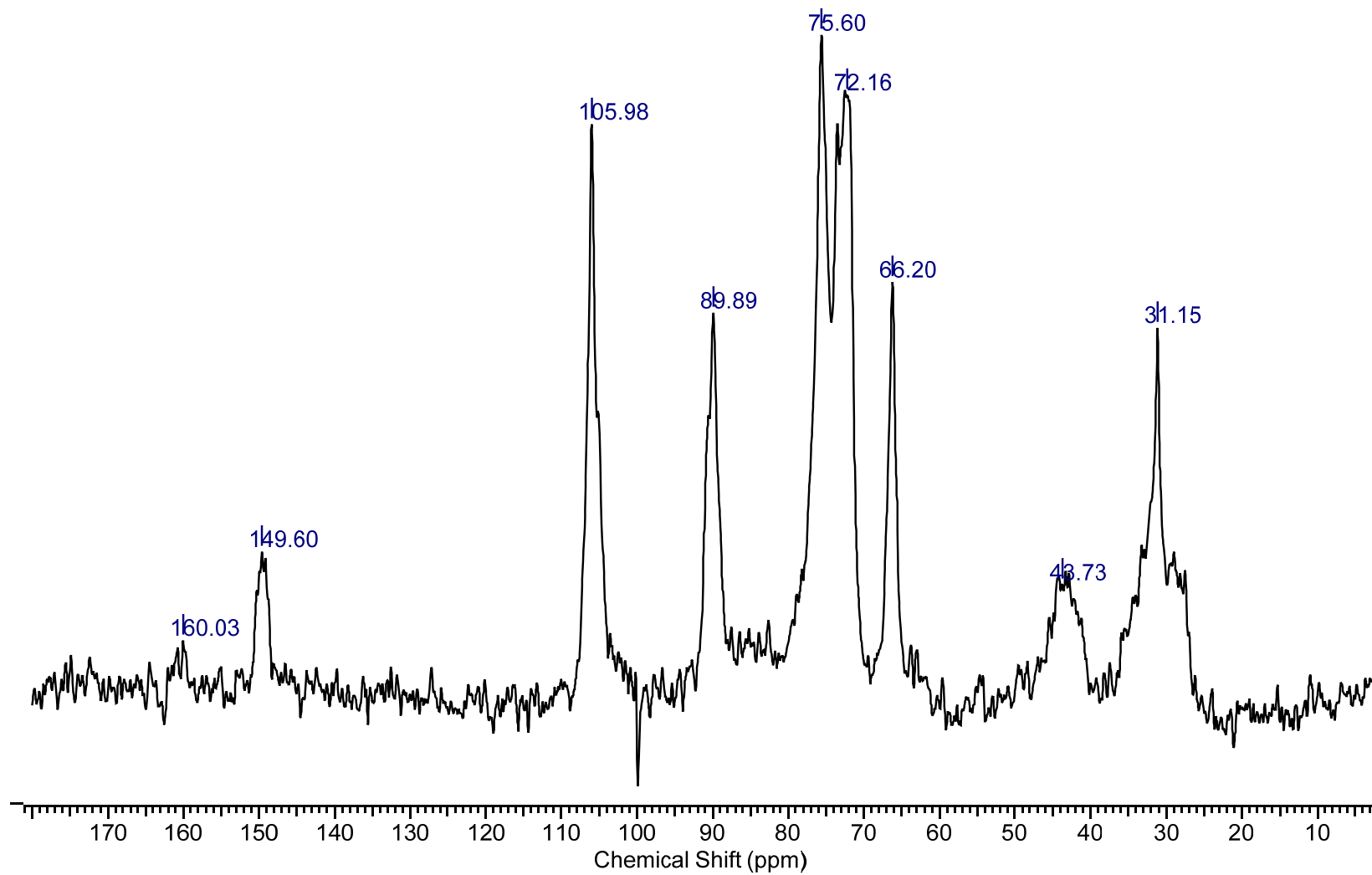


Рис. А.11 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта взаимодействия бактериальной целлюлозы с изоцианатом и синтанолом в соотношении (6 : 1 : 1).

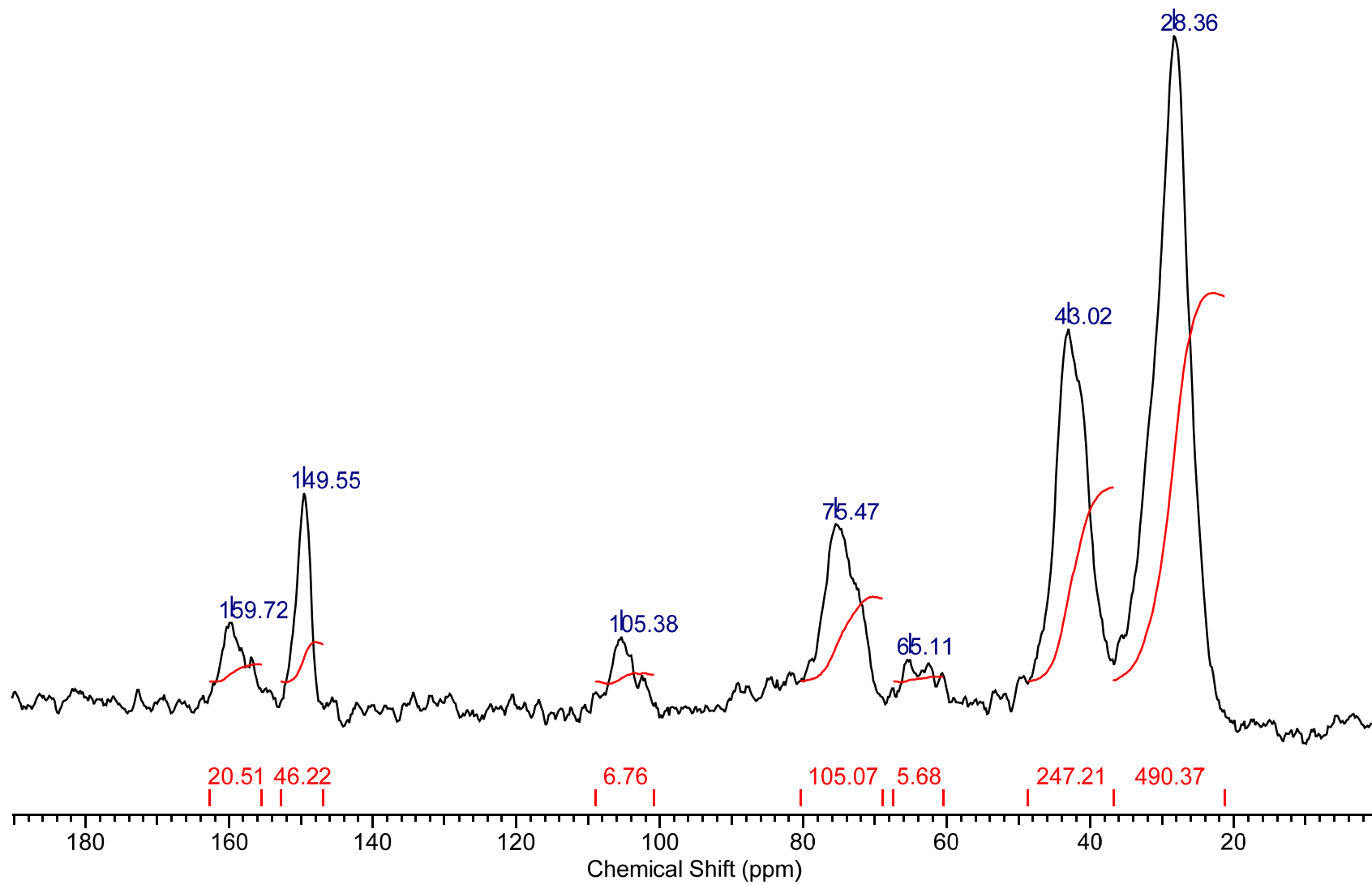


Рис. А.12 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) композиционного полимера (бумага + изоцианат, 1 : 1).

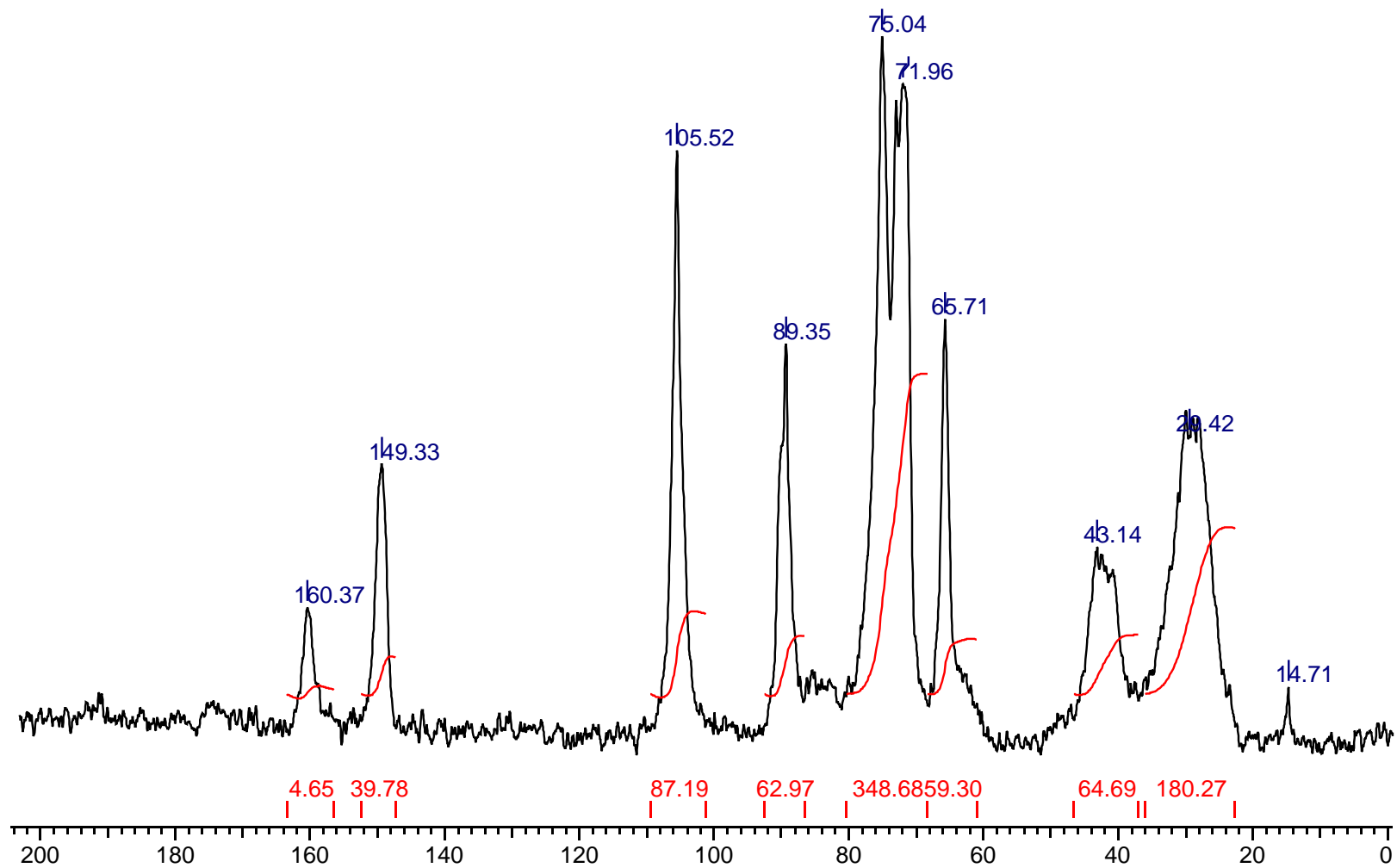


Рис. А.13 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта взаимодействия целлюлозы с изоцианатом в присутствии касторового масла.

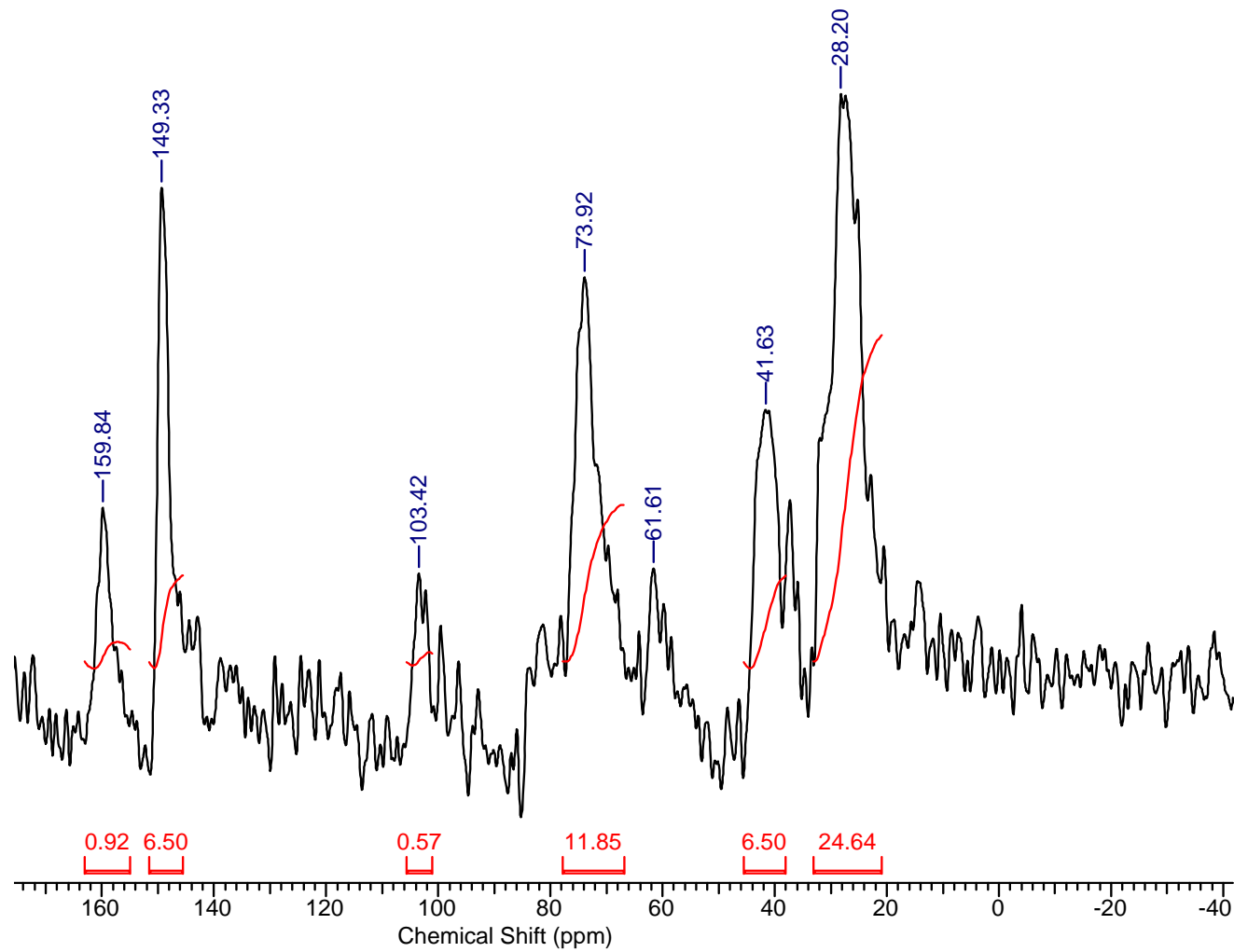


Рис. А.14 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта (3д) взаимодействия ГЭЦ с изоцианатом.



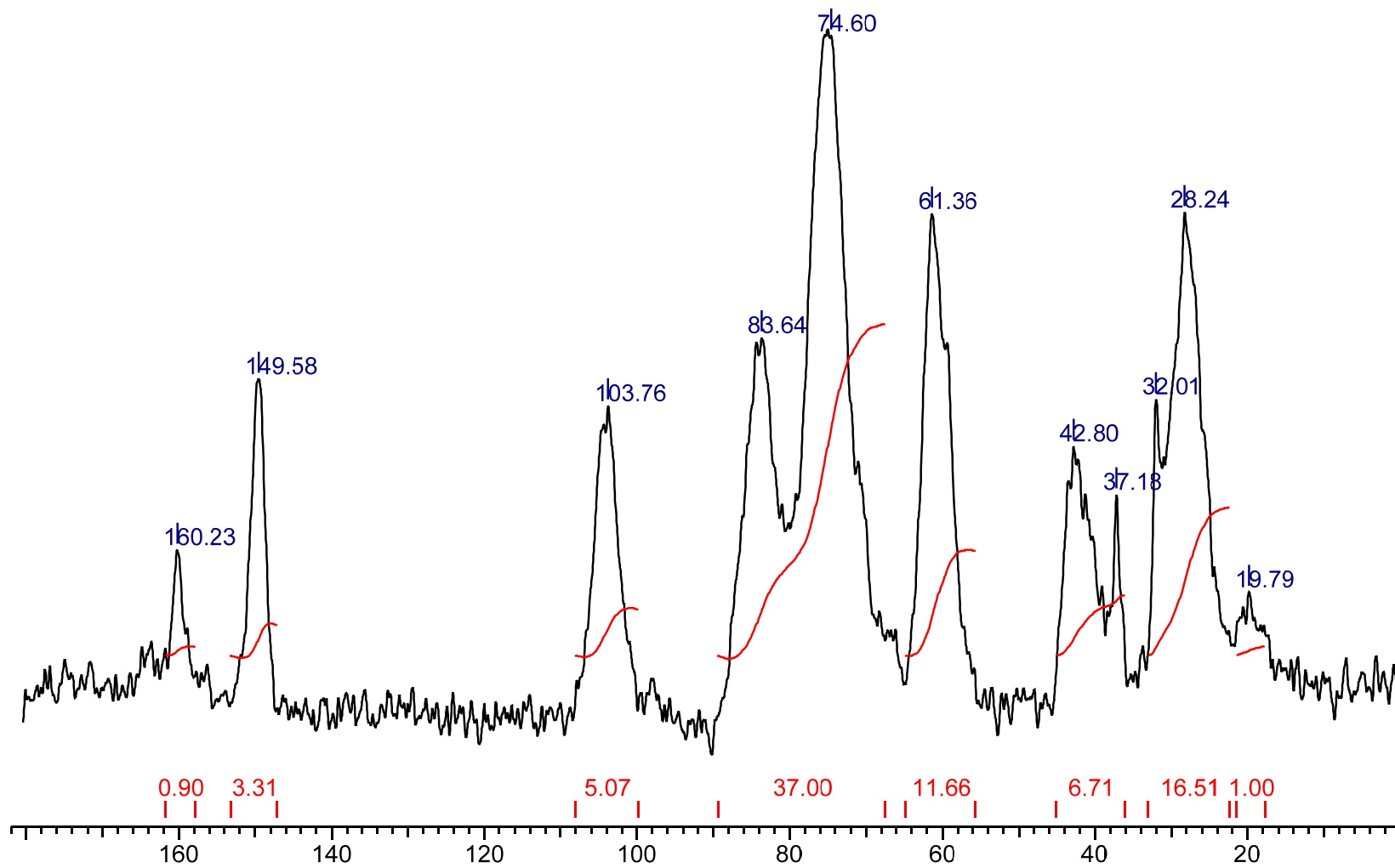


Рис. А.15 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) продукта (2д) взаимодействия ГПМЦ с изоцианатом.

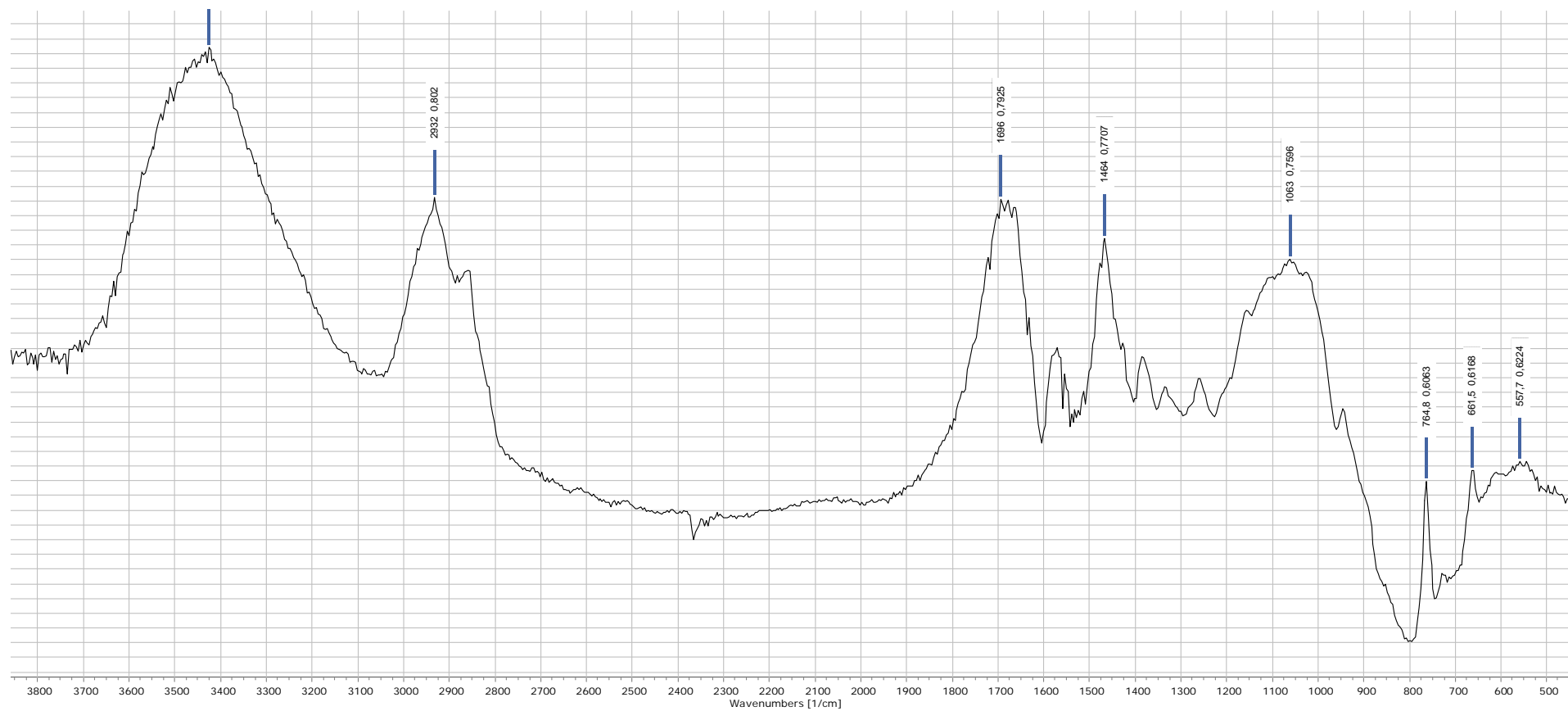


Рис. А.16 – ИК спектр продукта (Зд) взаимодействия ГЭЦ с изоцианатом

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное)  
Результаты механических испытаний

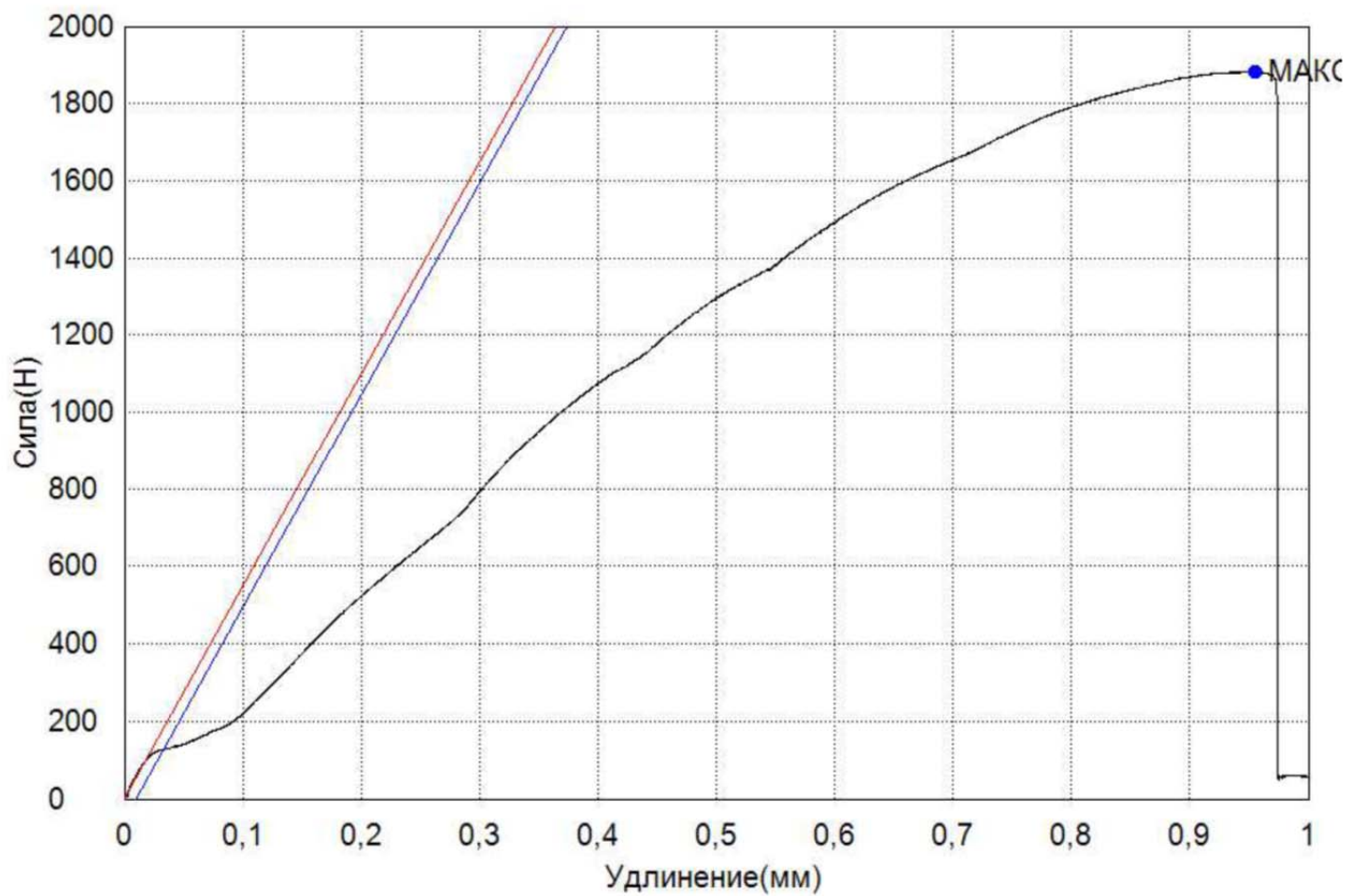


Рис. Б-1. – Зависимость напряжения разрыва и относительной деформации до разрушения полученного полимера (изоцианат – бумага).

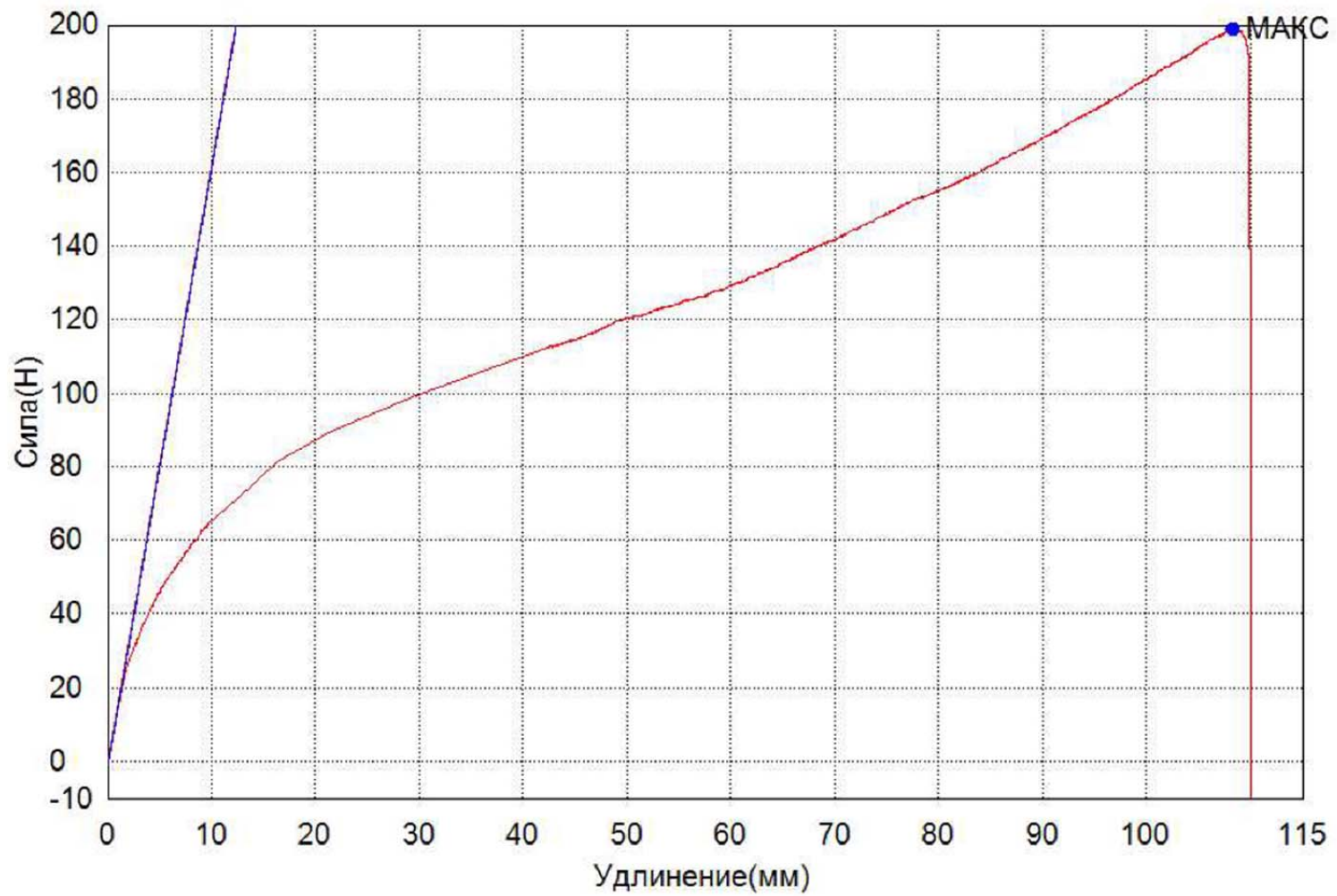
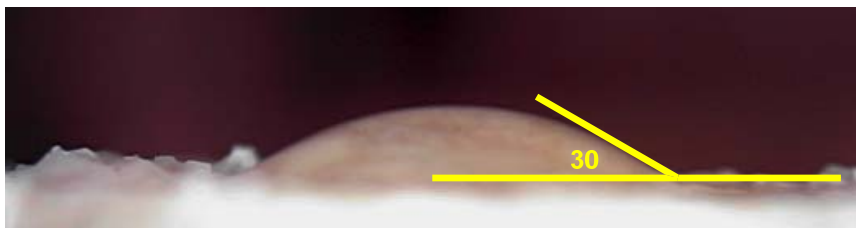


Рис. Б-2. – Зависимость напряжения разрыва и относительной деформации до разрушения полимочевины.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В (обязательное)

Изображения капли при измерении контактного угла смачиваемости



Образец № 1 (Целлюлоза/изоцианат – 6/1)



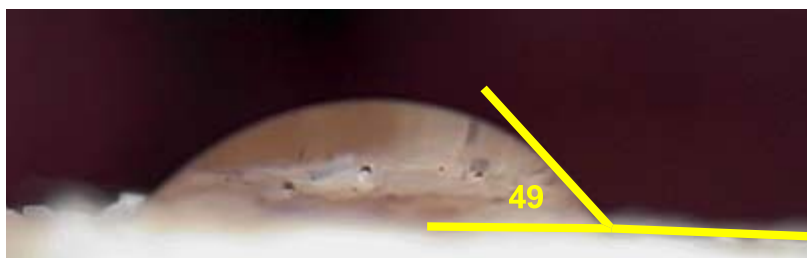
Образец № 4  
(Целлюлоза/изоцианат/касторовое масло - 4/1/0,5)



Образец № 2 (Целлюлоза/изоцианат – 4/1)



Образец № 5  
(Целлюлоза/изоцианат/октадециламин - 4/1/0,5)



Образец № 3 (Целлюлоза/изоцианат/синтанол - 4/1/0,5)

Рис. В.1. – Изображения капли при измерении контактного угла смачиваемости