

УДК 541.64:547.458.82

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА И ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© *О.А. Фридман\**, *А.В. Сорокина*

*Владимирский государственный университет, ул. Горького, 87, Владимир,  
600000 (Россия), e-mail: eklip.nauka@mail.ru*

В обзоре анализируются методы химической модификации ацетатов целлюлозы и перспективы создания композитных материалов на основе модифицированного полимера.

*Ключевые слова:* ацетат целлюлозы, химическая модификация, этерификация, привитая сополимеризация, биопластики, композиты.

### **Введение**

Термин «биопластики» ассоциируется не только с тем, что этот материал получен из биологически возобновляемых источников сырья. Чаще всего биопластики воспринимаются как материалы природного происхождения с низкими прочностными характеристиками, которые могут использоваться, например, для производства упаковок. Так, композиционные материалы на основе крахмала и хитина могут эксплуатироваться лишь в узком интервале температур и механических напряжений [1–17].

В этой связи возрастает интерес к созданию биопластиков на основе химически модифицированной целлюлозы. Параллельно активизируются исследования по разработке эффективных методов выделения целлюлозы из быстрорастущих растений – эвкалипта, бамбука, а также жома сахарного тростника и других источников дешевого целлюлозосодержащего сырья с целью химической модификации выделенной целлюлозы [18–36]. Ранее для химической модификации использовались только специальные марки высокооблагороженной целлюлозы [37]. В настоящее время созданы такие технологические процессы, когда выделение целлюлозы идет одновременно с ее химической модификацией [27, 28].

В связи с этим изготовление и применение пластиков на основе модифицированной целлюлозы, например ацетатов целлюлозы, которые, в отличие от синтетических поли- и биополимеров, называют искусственными, может стать важным направлением развития технологии полимеров.

### **Исследования в области синтеза ацетатов целлюлозы**

Поскольку целлюлоза не термопластична, то с целью получения пластиков проводится ее химическая модификация. Чаще всего путем взаимодействия гидроксильных групп с кислотами или их ангидридами целлюлозу этерифицируют. Наиболее многотоннажный сложный эфир целлюлозы – ацетат целлюлозы – в промышленности получают, используя в качестве ацетилирующего агента уксусный ангидрид, а в качестве катализатора серную кислоту [37]. Пластики получают на основе ацетатов целлюлозы со средней степенью замещения 2,2–2,5. Однако по традиционным псевдогомогенной и тем более «гетерогенной» технологиям невоз-

---

*Фридман Олег Андреевич* – доцент кафедры полимерных материалов, кандидат технических наук,  
e-mail: eklip.nauka@mail.ru

*Сорокина Аида Вениаминовна* – аспирант кафедры полимерных материалов, e-mail: eklip.nauka@mail.ru

можно получить прямым ацелированием однородный продукт со средней степенью замещения 2,2–2,5. Это обусловлено тем, что процесс ацелирования идет неравномерно. Сначала этерифицируются до триацетата целлюлозы морфологически наиболее

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

доступные участки макромолекул целлюлозы, а затем по мере растворения в уксусной кислоте проацетилированных макромолекул (при «гомогенной») или их набухания в разбавителе (при гетерогенной технологии) и снижения степени полимеризации целлюлозы ацетируются морфологически труднодоступные макромолекулы и их фрагменты, в результате чего ацетат целлюлозы со средней степенью замещения 2,5 будет представлять собой сополимер триацетата целлюлозы с целлюлозой – продукт не растворимый в ацетоне и не совмещающийся с пластификаторами. Вследствие этого собственно ацетат целлюлозы в промышленности получают путем гидролиза триацетата целлюлозы. Причем ацетаты целлюлозы для пластмасс – только гидролизом «гомогенного» триацетата целлюлозы, т.е. раствора полимера. Поэтому ацетат целлюлозы часто называют вторичным ацетатом целлюлозы. В настоящее время ацетатцеллюлозные пластики представлены на рынке торговыми марками Cellidor, Tenite, Naturacell, Auracell, Acety.

Разработка технологии получения ацетатов целлюлозы со степенью замещения 2,2–2,5 с более или менее однородным дисперсным распределением ацетатных групп методом прямого ацетилирования целлюлозы представляет собой исследовательскую и технологическую задачу, от решения которой зависят перспективы развития производства этого полимера.

В последнее время в химии целлюлозы достигнут значительный прогресс, связанный с изучением и практическим использованием реакций в твердой фазе и, главным образом, в растворе (табл. 1). Так, например, в работе [38] обоснована и экспериментально подтверждена возможность проведения твердофазной модификации полисахаридов в аппаратах с наковальнями Бриджмена, которые дают возможность реализации принципа совместного воздействия на материал высокого давления и сдвиговых деформаций. Ацетилирование целлюлозы проводили 66% уксусной кислотой, ледяной уксусной кислотой и уксусным ангидридом. Авторами работы [40] осуществлен синтез частично замещенных ацетатов целлюлозы ацетилированием целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты. Степень замещения регулировали количеством уксусного ангидрида в реакционной смеси. Получены первичные ацетаты целлюлозы со степенью замещения от 1,7 до 2,9. Однако, как и в случае твердофазного ацетилирования, полученные продукты, не растворимы в ацетоне. На основании данных о растворимости этих продуктов можно предположить, что эфирные группы в них распределены не равномерно и, следовательно, пластики на их основе получить невозможно.

Изучение водно-щелочных, водно-солевых, кислотных и других растворителей целлюлозы [52–54] дало толчок развитию методов химической модификации целлюлозы, в том числе путем ацетилирования целлюлозы в гомогенной среде [28, 30, 31, 38–58].

Ацетонорастворимые первичные ацетаты целлюлозы удалось получить авторам работы [42]. В качестве растворителя использовали ДМАА/LiCl, ацетилирующий агент – уксусный ангидрид, катализатор – серная кислота. Авторами сделан вывод о том, что в предварительно растворенной целлюлозе больше доступных для ацетилирования гидроксильных групп, что приводит к пермитоидной реакции, в противоположность гетерогенной, при которой целлюлоза I сохраняется вплоть до высоких степеней замещения.

В работе [43] проведено сравнение свойств вторичных (т.е. полученных по традиционной технологии) и первичных ацетатов целлюлозы. При одной и той же степени замещения кристалличность вторичного ацетата целлюлозы составила 40% (у исходной целлюлозы 80%), тогда как структура первичного ацетата целлюлозы той же степени замещения полностью аморфна. Температура стеклования первичного полимера на 10 градусов ниже, чем вторичного. Прозрачность растворов ацетатов целлюлозы выше в случае его синтеза путем ацетилирования предварительно растворенной целлюлозы. Однако для практической реализации гомогенного способа необходимы доступные и нетоксичные растворители целлюлозы. Этим обстоятельством обусловлен интерес к изучению механизма взаимодействия прямых органических растворителей с аморфно-кристаллическими природными полимерами [54] и ацетилирования целлюлозы в среде ионных жидкостей [28, 30, 31, 44–51, 55–58]. Например, в работе [45] проведено ацетилирование предварительно растворенной при 80 °С целлюлозы в смеси двух ионных жидкостей – N-аллил-N-метилморфолинхлорид и [Amim]Cl уксусным ангидридом при 60–80 °С в отсутствие катализатора. Были получены ацетаты целлюлозы со степенью замещения в диапазоне 2,58–3,00.

Авторы работы [47] использовали ионную жидкость [Amim]Cl для растворения целлюлозы при 60 °С в течение 2 ч в атмосфере аргона при перемешивании. Ацетилирование проводили уксусной кислотой с добавлением пиридина при комнатной температуре в течение двух дней. Были получены ацетаты целлюлозы со степенью замещения до 2,99. В работе [48] после растворения целлюлозы в ионной жидкости [AlBuIm]Cl при 80 °С в течение 1 ч провели ацетилирование целлюлозы 50%-м избытком уксусного ангидрида и его смесями с масляным ангидридом. С целью получения продуктов с минимальной полидисперсностью по степени по-

лимеризации и степени замещения, предварительно проводят обработку целлюлозы уксусной кислотой и фенилизоцианатом, а затем растворяют в ионной жидкости [C<sub>4</sub>mim]Cl при 80 °С в течение 12 ч [49]. Степень замещения полученных продуктов в зависимости от концентрации введенного на стадии ацетилирования уксусного ангидрида составила от 0,29 до 3,00. Показана [50] эффективность ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом в ионных жидкостях на основе кислот Льюиса. В случае использования хлорида холина и хлорида цинка, которые одновременно выступают в качестве растворителя и катализатора реакции, время ацетилирования – 3 ч при 90 °С.

В последние годы значительный объем работ посвящен ацетилированию целлюлозосодержащего сырья – жома сахарного тростника, рисовой шелухи, початков кукурузы, соломы сельскохозяйственных культур [28, 30, 31, 51] . В результате этих работ показана возможность получения ацетатов целлюлозы одновременно с выделением целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья. При этом существенно расширяется и удешевляется сырьевая база. Тем не менее некоторые исследователи выражают сомнения в возможности практической реализации технологий этерификации растворенной в ионной жидкости целлюлозы, использованных авторами опубликованных до настоящего времени работ. Однако они уверены в том, что решения технологических проблем будут найдены [58].

Таблица 1. Работы по ацетилированию целлюлозы в гомогенных условиях

Растворитель целлюлозы	Ацетилирующий агент	Катализатор	Степень замещения, растворимость	Литература
ДМАА/LiCl	уксусный ангидрид	пиридин	2,4–2,6	39
трифторуксусная кислота	хлоруксусная кислота уксусный ангидрид	без катализатора	растворимы в ацетоне 1,7–2,9 не растворимы в ацетоне	40
ДМАА / LiCl	уксусный ангидрид	без катализатора	0,7–2,8 не растворимы в ацетоне,	41
ДМАА / LiCl Метиленхлорид – уксусная кислота	уксусный ангидрид	серная кислота	растворимы в ДМФА 2,26–2,73 растворимы в ацетоне	42
ДМАА/LiCl	уксусный ангидрид	сведения отсутствуют	сведения отсутствуют	43
N-метил-морфолин-N-оксид [Amim]Cl	уксусный ангидрид	Не найдено работ		
[Amim]Cl	уксусный ангидрид	без катализатора	0,94–2,74 1,86–2,74 растворимы в ацетоне	44
[Amim]Cl	уксусный ангидрид	без катализатора	растворимы в смеси метиленхлорид / метанол	28
[Amim]Cl	уксусный ангидрид	без катализатора	2,8–3,0	30
[Amim]Cl	уксусный ангидрид	без катализатора	1,0–2,9	31
N-аллил-N-метилморфолин- хлорид и 1-алкил-3- метилимидазол-хлорид	уксусный ангидрид	без катализатора	2,58–3,0	45
([Amim]Cl) [C <sub>4</sub> mim]Cl [C <sub>2</sub> mim]Cl [C <sub>4</sub> dmim]Cl [Admim]Br	уксусный ангидрид хлоруксусная кислота	без катализатора	1,87–3,0	46
[Amim]Cl-пиридин	уксусная кислота	без катализатора	До 2,99	47
[AlBuIm]Cl	уксусный ангидрид смесь уксусного и масляного ангидридов	без катализатора	сведения отсутствуют	48
[C <sub>4</sub> mim] Cl	уксусный ангидрид	без катализатора	0,29–3,0	49
[ChCl][ZnCl <sub>2</sub> ] [Amim]Cl и [Bmim]Cl	уксусная кислота уксусный ангидрид	без катализатора	0,64–2,74	50
[Amim]Cl	уксусный ангидрид	без катализатора	2,16–2,65	51

### **Пластификация ацетата целлюлозы**

Прогресс в области синтеза ацетатов целлюлозы вызывает необходимость развития работ по пластификации этого полимера, так как непластифицированный ацетат целлюлозы переходит в расплав при температуре выше температуры его химического разложения. Переработка непластифицированного ацетата целлюлозы возможна лишь в лабораторных условиях, а свойства полученных изделий не позволяют надеяться на их практическое использование [59]. Различают два типа пластификации – внутреннюю и внешнюю. В промышленности в настоящее время используется только внешняя пластификация [59–62]. Вследствие этого пластики имеют узкий температурный диапазон работоспособности и используются в основном как декоративный материал в производстве оправ очков. Объем производства ацетатцеллюлозных пластиков стабилизировался, но без принципиального изменения свойств нельзя рассчитывать на расширение сфер применения этих материалов. Практически единственный способ решения этой задачи – полная или частичная замена внешней пластификации внутренней.

В настоящем обзоре мы попытаемся проанализировать исследования по внутренней пластификации ацетата целлюлозы, конечной целью которых было получение формуемых через расплав объемных изделий – пластиков с улучшенными теплофизическими и механическими характеристиками.

**Внутренняя пластификация ацетата целлюлозы.** Изменение свойств целлюлозы, обусловленное ее этерификацией, иногда называют внутренней пластификацией. Этот же термин используют в тех случаях, когда предварительно полученный ацетат целлюлозы подвергают одному из следующих методов химической модификации: соэтерификации; привитой сополимеризации.

Длительное время вопрос о применимости термина «внутренняя пластификация» был дискуссионным. Высказывались мнения о том, что химическая модификация – это получение нового полимера. Однако авторы большинства выполненных в последние годы работ по химической модификации ацетата целлюлозы [63–93], относят ее именно к внутренней пластификации.

Внутренняя пластификация производных целлюлозы, т.е. пластификация путем химической модификации вследствие устойчивости достигаемого эффекта предположительно должна иметь существенные преимущества по сравнению с пластификацией путем добавления низкомолекулярных реагентов.

**Соэтерификация.** Соэтерификация как один из методов внутренней пластификации дает возможность расширить ассортимент совместимых с полимером внешних пластификаторов, а также снизить их концентрацию в пластике. Необходимость соэтерификации обусловлена тем, что ацетаты целлюлозы и изделия из них, обладая рядом ценных свойств, имеют и существенные недостатки: низкая совместимость с пластификаторами, плохая совместимость с другими полимерами, низкая эластичность и др. Хрупкость изделий из триацетата целлюлозы объясняется высокой стереорегулярностью его молекул. Нарушение стереорегулярности приводит к повышению эластичности, что хорошо видно при сравнении свойств пленок из триацетата целлюлозы, полностью замещенного и частично гидролизованного [94]. В последнем случае часть ацетатных групп заменяется гидроксильными, и молекулы теряют способность образовывать кристаллические структуры. Как уже отмечалось, ацетаты целлюлозы со степенью замещения 2,2–2,5 совместимы с пластификаторами, и в пластифицированном состоянии перерабатываются через расплав. Еще больший эффект по сравнению с гидролизом триацетата целлюлозы достигается при введении заместителей с более длинными цепями молекул, чем в уксусной кислоте, например, остатков пропионовой, масляной, валериановой и других кислот. Кроме нарушения стереорегулярности, в этих случаях проявляется эффект внутренней пластификации материала за счет присутствия более длинных боковых цепей. Наличие в молекуле эфира целлюлозы двух различных заместителей вкупе с некоторым количеством свободных гидроксильных групп, придает ей совершенно новые свойства, которые зависят от общей степени замещения, природы заместителей и их количественного соотношения в продукте.

Совместной этерификацией получают, например, ацетофталаты, ацетопропионаты, ацетобутираты, ацетосукцинаты целлюлозы. Получение смешанных эфиров имеет некоторые особенности, которые учитываются при выборе параметров технологического процесса. Скорость реакции целлюлозы с уксусным ангидридом значительно больше, чем с другими ангидридами. По этой причине этерификацию целлюлозы ведут в несколько ступеней смесями уксусного и менее реакционноспособного ангидрида, взятыми в различных соотношениях [95].

Из смешанных эфиров целлюлозы как основы для получения пластиков наибольшее практическое применение получили ацетобутираты и ацетопропионаты целлюлозы. Они являются термопластами и обладают высокими механическими свойствами. Тем не менее без дополнительной внешней пластификации практически не используются. В качестве пластификаторов для них применяют диоктилфталат, дибутилсебацат и др. В свою очередь ацетобутират целлюлозы часто используют в качестве модификатора других полимеров [59, 96]. Ацетобутират и ацетопропионат целлюлозы обладают более высокой морозостойкостью и пониженной гигроскопичностью по сравнению с ацетатом целлюлозы, что имеет существенное значение при использовании этих производных целлюлозы в промышленности пластмасс. Применение ацетобутиратцеллюлозных пластиков в изделиях бытового назначения ограничено сопутствующим слабым, но характерным запахом масляной кислоты. Ацетопропионатцеллюлозные пластики по комплексу свойств изделий из них превосходят большинство полимерных материалов. Единственное, чем ограничивается их применение, – это относительно высокая стоимость, обусловленная объемом затрат на проведение процесса созтерификации. По этой причине актуальны исследования другого метода химической модификации ацетатов целлюлозы – привитой сополимеризации.

**Привитая сополимеризация.** Для синтеза привитых сополимеров ацетатов целлюлозы могут быть использованы все методы, применяемые для синтеза других полимеров: поликонденсация, превращение циклов в линейные полимеры и цепная полимеризация. Все эти методы имеют общие недостатки, заключающиеся в трудности регулирования длины цепи прививаемого полимера и в значительной полидисперсности привитых цепей. Получение привитых сополимеров ацетата целлюлозы с определенной, заранее заданной длиной боковых цепей может быть достигнуто при использовании реакции конденсации. В данном случае под термином «конденсация» подразумевается взаимодействие реакционноспособной группы молекулы ацетата целлюлозы с функциональной группой, находящейся на конце молекулы синтетического полимера или олигомера определенной степени полимеризации с использованием или без использования промежуточного бифункционального соединения.

Во второй половине прошлого века путем привитой сополимеризации делались попытки получения новых видов волоконных материалов, в том числе перерабатываемых через расплав [97]. В последнее время работы по привитой полимеризации ацетата целлюлозы были направлены главным образом на создание новых видов мембран. Параллельно ведутся работы по получению привитых сополимеров ацетата целлюлозы для последующей переработки через расплав, в том числе и в целях создания биodeградируемых материалов.

**Привитая радикальная сополимеризация.** Исследования в области привитой радикальной сополимеризации наиболее многочисленны [63–72]. В работах последних лет исследователи оценивали степень замещения макроинициатора, максимальную степень конверсии и индекс полидисперсности привитого полимера (табл. 2).

Перспективы практической реализации метода радикальной привитой полимеризации в настоящее время трудно оценить, так как основные недостатки этого метода – небольшие степени конверсии, широкие молекулярно-массовые распределения, образование значительных количеств гомополимеров трудно преодолеть. Синтез привитого сополимера – только побочная реакция, на которую расходуется сравнительно незначительные количества мономеров. Гомополимеры могут играть роль внешнего пластификатора ацетата целлюлозы, но существует опасность макрорасслоения и миграции олигомерных продуктов на поверхность изделий.

Таблица 2. Привитая радикальная сополимеризация ацетата целлюлозы

№	Инициатор или макроинициатор	Степень замещения макроинициатора	Температура реакции, °С	Мономер	Максимальная степень конверсии, %/ч	Индекс полидисперсности	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Дициклогексил перкарбонат	–	56	Метилметакрилат	11 / 2 2,2 / 2 9 / 2 15,1 / 2 8,1 / 2	–	63
	Перекись бензоила		80	Метилметакрилат	14,9 / 2		

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
2	Персульфат калия Перокись водорода Перокись бензоила Дициклогексил перкарбонат	–	–	Метакриловая кислота	4 / 5 7,4 / 5 7,8 / 5 10 / 5 2,3 / 5 3,3 / 5 3,8 / 5 4,4 / 5 8,2 / 5 11,5 / 5	–	64
3	Br	0,43	80 70	Метилметакрилат	5,1 / 8 4,0 / 8 5,4 / 8	1,45 1,37 1,45	65
4	Br  Cl	0,12 0,52  0,52 0,12 0,10 0,41	110  60 70 90 75	Стирол  Бутилакрилат Метилметакрилат	9 / 10 14 / 12 7 / 12 13 / 9 15 / 8,5 25 / 5 18 / 1,5 21 / 2,5 7 / 18	1,93 1,95 1,74 1,89 1,51 1,68 2,04 1,95 1,52	66
5	Капролактон – Br	0,5	110 70 60 70	Стирол Метилметакрилат Бутилакрилат	7 / 8,5 7 / 8 6 / 7 5 / 15 3 / 24 5 / 11 10 / 8 6 / 7	1,50 2,20 2,25 1,51 1,87 1,47 2,64 2,56	67
6	2-бромизобутирилбромид	0,06 0,01	40 60 40 60	Метилдиэтиленгликольметилакрилат	8% 16% 8% 19%	1,49 1,39 1,34 1,5	68
7	Перокись бензоила Растворители DMSO – CAN DMSO – BPO  DMSO – Sn(Oct) <sub>2</sub>		30–60	Метилметакрилат	8,5 / 2 9,4 / 3 12,8 / 4 12,9 / 5 13,6 / 6 7,9 / 2 10,4 / 3 11,9 / 4 14,6 / 5 17,1 / 6 12,8 / 2 16,2 / 3 23,8 / 4 29,9 / 5 31,6 / 6	2,18 2,17 2,11 2,12 2,12 1,88 1,89 1,88 1,91 1,90 1,11 1,10 1,12 1,13 1,15	69
8	Перокись бензоила	–	–	Метилметакрилат Метакрилат	–	–	70
9	Фотоинициатор Биацеталь Бензил Бензоин Бензофенон	–	–	Акриламид	1,5–2 ч	1,89 1,54 1,44 1,34	71
10	Иницирование $\gamma$ -излучением	–	–	Полиэтиленгликольаллилат 1500 Полиэтиленгликоль сульфонаталлилат	–	–	72

*Привитая сополимеризация путем поликонденсации.* Проведение реакций конденсации и поликонденсации в расплаве затруднено причинами диффузионного характера, а в случае реакции поликонденсации, также и тем, что так или иначе образование гомополимера идет с большей скоростью, чем реакция, приводящая к образованию сополимера.

Значительный объем исследований в области поликонденсации посвящен созданию термопластичных биodeградируемых продуктов, в основном путем прививки на ацетат целлюлозы  $\epsilon$ -капролактона, D- и L-лактоидов [73–85]. Синтез ведут в растворе и расплаве.

В растворе процесс идет в среде растворителя, например, ацетона или ионной жидкости. Полученный привитой полимер высаждают нерастворителем, либо растворитель и непрореагировавший мономер удаляют испарением при атмосферном или пониженном давлении [73–79];

В расплаве привитой полимер получают при температуре не ниже 180 °С в среде азота, с использованием или без использования катализаторов. Непрореагировавший мономер экстрагируют и/или вакуумируют, и/или получают эфиры мономера, например, с многоатомными спиртами [80–85].

Так, например, в работах [73–77] сополимеризацию ацетата целлюлозы и циклических лактонов проводили в растворе с целью изучения способности к биodeградации привитого сополимера. Исследованы свойства пластиков, изготовленных методом прессования и пленок, полученных из раствора.

Представляют интерес исследования по прямому гомогенному методу синтеза ацетата целлюлозы с последующим получением в этом же растворе привитых сополимеров на основе ацетата целлюлозы и L-лактида. В работе [78] целлюлозу растворяли в ионной жидкости 1-аллил-3-метилимидазолийхлориде и ацетиловали уксусным ангидридом. Затем на OH-группы ацетата целлюлозы в присутствии катализатора диметиламинопиридина проводили прививку L-лактида с раскрытием цикла. Исследование структуры и термомеханических свойств сополимеров показало, что температура стеклования снижается с увеличением содержания полилактида. Привитой сополимер имеет лучшие свойства по сравнению с полилактидом и сополимером целлюлозы и полилактида. При мольном соотношении полилактида к ацетату целлюлозы больше 1,71 (что соответствует степени замещения по ацетату целлюлозы 1,97 и степени замещения по полилактиду 0,47) привитой сополимер ацетат целлюлозы-полилактид становится термопластом, который можно перерабатывать обычными методами формования из расплава, например, литьем под давлением.

Авторы работ [80–82] модификацию ацетата целлюлозы путем прививки  $\epsilon$ -капролактона проводили в расплаве в закрытом смесителе роторного типа в присутствии оловоорганического катализатора. Исследования вели в интервале температур от 120 до 220 °С и продолжительности реакции от 5 до 45 мин. Сравнение воздействия внешней и внутренней пластификации на механические свойства ацетата целлюлозы показало, что одно и то же соединение, использованное в качестве внутреннего и внешнего пластификатора оказывает в обоих случаях одинаковый эффект, поскольку стеклование происходит при приблизительно одинаковой температуре. Но внутренняя пластификация наиболее предпочтительна, поскольку обеспечивает большую эластичность при большей прочности. Был сделан вывод о том, что оптимальными для получения привитого сополимера являются следующие условия: температура – 180 °С, продолжительность реакции – 20 мин, содержание капролактона – 45% масс.

В работе [83] изучена модификация ацетата целлюлозы олигомерным капролактоном при тех же условиях. Несмотря на то, что состав и структура сополимеров ацетата целлюлозы, полученных путем прививки мономерного и олигомерного капролактонов значительно не различаются, прививка длинных высокомолекулярных цепей олигомера капролактона существенно влияет на свойства конечного продукта. Значительно повышается вязкость расплава, улучшаются механические свойства. Однако часть олигокапролактона, химически не связанная с ацетатом целлюлозы, быстро мигрирует на поверхность полимера.

Фирмой Рон-Пуленк Родиа взят, в том числе и в России, патент на пластифицированный ацетат целлюлозы, полученный двумя способами [84]. Согласно способу А сначала проводят реакцию  $\epsilon$ -капролактона с глицерином с получением олигомерного соединения, затем ведут прививку продукта взаимодействия  $\epsilon$ -капролактона и глицерина на ацетат целлюлозы при температуре выше 190 °С. При этом в основном протекает процесс присоединения олигокапролактоновой части к цепи ацетата целлюлозы путем реакции со свободной гидроксильной группой или реакции переэтерификации по ацетильной группе. Несвязанный с полимером олигокапролактон этерифицируется глицерином и выполняет функцию внешнего пластификатора. Согласно способу Б – ацетат целлюлозы смешивают с  $\epsilon$ -капролактоном и глицерином

одновременно в смесителе (предварительно осуществляют процесс физической сорбции  $\epsilon$ -капролактона и глицерина порошком ацетата целлюлозы).

В работе [85] изучена сополимеризация ацетата целлюлозы и циклических лактонов. Композиции получали в двухшнековом экструдере при 190 °С и скорости вращения шнека 250 об/мин. Образцы для испытаний получали литьем под давлением и прессованием. На основе результатов исследования выявлено влияние условий проведения процесса, содержания различных циклических лактонов, пластификаторов и наполнителей на свойства полученного полимера. Установлено, что применение наполнителей – лигнина, крахмала, целлюлозы и хитина – улучшает совместимость компонентов композиции и механические свойства изделий. Применение гидроксифункциональных пластификаторов – метоксизтанола, диэтиленгликоля, сорбита и, в особенности глицерина, улучшает эффективность прививки и увеличивает длину прививаемой цепи.

Исследования в этой области ведутся достаточно активно, однако анализ опубликованных до настоящего времени работ показывает, что отмеченные выше недостатки привитой радикальной сополимеризации и – главный из них – образование значительных количеств гомополимеров сохраняются и при использовании различных методов прививки по реакции поликонденсации.

*Привитая сополимеризация по реакции конденсации.* Привитая сополимеризация по реакции конденсации осуществляется путем использования полифункциональных соединений. В отличие от этерификации, радикальной сополимеризации и поликонденсации при химической модификации с использованием полифункциональных соединений по ОН-группам ацетата целлюлозы присоединяются, как правило, олигомерные соединения. При необходимости роль «мостика» могут играть, например, диизоцианаты. Трудности осуществления этих реакций обусловлены возможностью реакции изоцианатов с влагой воздуха и с влагой, содержащейся в полимере [98]. Следует отметить, что физически связанную воду весьма трудно удалить из ацетата целлюлозы даже в результате длительной сушки полимера [99].

Авторы работы [86] проводили прививку на ацетат целлюлозы краун-эфиров и простого полиэфира марки Лапрол 501 с помощью 2,4-толуилендиизоцианата. Предварительно синтезировали диизоцианат олигомера. Изучалось влияние продолжительности реакции, температуры, соотношения реагирующих веществ, типа и количества катализатора на степень прививки, а также сорбционные свойства полученных привитых полимеров. Рассмотрено влияние двух катализаторов – аминного (ДАБКО – диазобисциклооктана) и металлоорганического (ДБДЛО – дибутилдилаурата олова). Было установлено, что применение ДАБКО ( $1-6 \cdot 10^3$  моль/л) практически не влияет на скорость реакции, в то время как ДБДЛО при концентрации в 10 раз меньшей ускоряет эту реакцию в 2 раза. Этот эффект объясняется тем, что при синтезе олигоэфирдиизоцианата в 2,4-толуилендиизоцианате в основном замещается изоцианатная группа в положении 4, а оставшаяся группа в положении 2 инактивируется, каталитическое явление ДАБКО незначительно, в то же время ДБДЛО как более сильный катализатор активирует оставшуюся изоцианатную группу.

В работе [87] привитой ацетат целлюлозы получали через 4,4'-дифенилметандиизоцианат, а также 2,4-толуилендиизоцианат. В качестве прививаемых олигомеров использовали полиэтиленгликоль и полибутадиенстирол. Полученные привитые сополимеры тестировались на способность к биодеградации.

Авторами работы [88] ацетаты целлюлозы были модифицированы путем прививки полиэтиленгликоля с молекулярной массой 300–500 через диизоцианат. Степень прививки достигала 30% от массы продукта. Авторы установили, что прививка влечет за собой снижение температуры стеклования, практически линейно связанное со степенью прививки.

Прививка полиэтиленгликоля к ацетату целлюлозы с помощью олигомера, содержащего концевые NCO-группы, проводилась также в работе [89]. В качестве диизоцианата использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат, а в качестве олигомеров – полиэтиленгликоли с молекулярной массой 200, 400 и 600.

Ведутся исследования процесса получения привитых сополимеров посредством введения метансульфонил (мезил) группы в ацетат целлюлозы, последующего нуклеофильного замещения мезил-группы с образованием эфирной связи. В работе [90] было проведено мезилирование ацетата целлюлозы в течение четырех дней при комнатной температуре. Предварительно получив анион карбоксилата полиамида, прививку полиамида на мезилированный ацетат целлюлозы проводили при температуре 80 °С в гомогенных условиях в смеси растворителей диметилформамид-тетрагидрофуран в течение 20 ч. Эффективность прививки – 80–84%. В работе [91] прививку полистирола на ацетат целлюлозы проводили при аналогичных условиях с предварительным получением аниона карбоксилата полистирола. В работе [92] на мезилированный ацетат целлюлозы прививали частично гидролизованный полиметилметакрилат (с предваритель-



ным получением гидролизованного полиметилметакрилат карбоксилат аниона). Температура реакции 60–75 °С, время реакции 20 ч. Гидролиз полиметилметакрилата повышает температуру стеклования продукта на 30–40 °С. В работе [93] были получены привитые сополимеры полиэтиленimina и ацетата целлюлозы. Эффективность прививки составила 73–80%.

По-видимому, метод привитой сополимеризации по реакции конденсации является наиболее перспективным методом химической модификации ацетата целлюлозы, так как в этом случае предоставляется возможность регулировать длину цепи прививаемого олигомера и проводить реакцию в расплаве без применения растворителей. При этом свойства получаемых продуктов, в том числе и способность к биодegradации, можно регулировать в широких пределах [100–115].

### **Заключение**

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод о том, что интенсивно развиваются исследования в области технологии многоуровневой химической модификации и в частности ацетилирования целлюлозы, выделенной из различного сырья, с целью создания композитов. Практически все ведущие фирмы (Eastman Chemical, Rhone Poulenc Rhodia, Daicel Corporation), а также многие исследовательские центры за последние десять-пятнадцать лет защитили патентами свои работы в области создания композитов на основе ацетатов целлюлозы. При их создании используются как рассмотренные выше методы химической модификации ацетата целлюлозы, так и физико-химические методы, такие как пластификация, наполнение, армирование, а также смешение с другими природными и синтетическими полимерами. Это принципиально новые материалы, из которых можно производить не только упаковочные материалы, но и изделия конструкционного назначения, что расширяет область применения ацетатцеллюлозных материалов. Как известно, до последнего времени применение ацетатцеллюлозных пластиков ограничивалось практически одной отраслью – производством оправ очков. При этом следует отметить, что пластик для оправ очков должен иметь комплекс уникальных свойств: гигиеничность, низкий температурный коэффициент линейного расширения, способность к склеиванию и сварке, повышенную атмосферостойкость, устойчивость при механической обработке – фрезеровании, сверлении, изгибе, галтовке, полировке, армировании и т.д. В других областях техники ацетатцеллюлозные пластики были вытеснены более дешевыми и более термостойкими синтетическими полимерами. Технологические достижения, часть из которых рассмотрена в настоящем обзоре, позволяют создать композиционные материалы с высокими механическими свойствами и температурой стеклования. Таким образом, вновь становится возможным расширение объемов производства и модификация ацетатов целлюлозы. Есть основания полагать, что получение композитных материалов, полимерную основу которых составят ацетаты целлюлозы, превратится в главное направление применения этого типа производных целлюлозы.

### **Список литературы**

1. Babu R.P., O'Connor K., Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends [Электронный ресурс] // Progress in Biomaterials. 2013. №8. Режим доступа: <http://www.progressbiomaterials.com/content/2/1/8>.
2. Рыбкина С.П. Биоразлагаемые упаковочные материалы // Пластические массы. 2012. №2. С. 61–64.
3. Кряжев В.Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 5–12.
4. Bodzek M., Gajlewicz I. Skrobia skladnikiem nowych materialow biodegradowalnych // Chemik. 2007. Vol. 60, N7-8. Pp. 400–402.
5. Zhang Q., Ning Z., Li Y. Progress in researches on biodegradable starch-based materials // J. Beijing Inst. Technol. 2010. Vol. 19, N2. Pp. 224–231.
6. Zhao R., Torley P., Halley P. J. Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43, N9. Pp. 3058–3071.
7. He Y., You W., Song W., Zhang Y. Review of studies on the use of biodegradable starch containing plastics // J. Henan Univ. Sci. and Technol. Nat. Sci. 2006. Vol. 27, N1. Pp. 61–64.
8. Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L. Thermal processing of starch-based polymers // Progr. Polym. Sci. 2009. Vol. 34, N12. Pp. 1348–1368.
9. Jovanovic S., Jeremic K., Jovanovic R., Donlagic J., Dunjic B. Preparation of thermoplastic starch // J. Serb. Chem. Soc. 1997. Vol. 62, N8. Pp. 623–679.
10. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal. 2012. №3. С. 48–53.
11. Reimer V., Künkel A., Philipp S. Sinn oder Unsinn von Bio // Kunststoffe. 2008. N8. Pp. 32–36.
12. Hamprecht J., Börger L., Philipp S. Hauptsache Bio // Kunststoffe. 2011. N8. Pp. 39–43.

13. Буряк В.П. Биополимеры – настоящее и будущее // Полимерные материалы. 2005. №11. С. 8–12.
14. Буряк В.П. Биополимеры – настоящее и будущее // Полимерные материалы. 2005. №12. С. 22–27.
15. Maiti M., Kaith B.S., Jindal R., Jana A.K. Synthesis and characterization of corn starch based green composites reinforced with *Saccharum spontaneum* L graft copolymers prepared under micro-wave and their effect on thermal, physio-chemical and mechanical properties // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. N95. Pp. 1694–1703.
16. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable Polymers Materials // *Materials*. 2009. N2. Pp. 307–344.
17. Yu L., Dean K., Li. L. Polymer blends and composites from renewable resources // *Prog. Polym. Sci.* 2006. N31. Pp. 576–602.
18. Ribas Batalha L.A., Colodette J.L., Gomide J.L., Barbosa L.C.A., Maltha C.R.A., Borges Gomes F.J. Dissolving pulp production from bamboo // *BioResources*. 2012. N7. Pp. 640–651.
19. Pereira P.H.F., Voorwald H.J.C., Cioffi M.O.H., Pinto da Da Silva M.L.C. Novel cellulose/NbOPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O hybrid material from sugarcane bagasse // *BioResources*. 2011. N6(1). Pp. 867–878.
20. He J., Cui S., Wang S. Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107, N2. Pp. 1029–1038.
21. Huang Y., Liu H., He P., Yuan L., Xiong H., Xu Y., Yu Y. Nonisothermal crystallization kinetics of modified bamboo fiber/PCL composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 116. N4. Pp. 2119–2125.
22. Peres de Paula M., Lacerda T. M., Frollini E. Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous reactions // *Express Polymer Letters*. 2008. Vol. 2, N6. Pp. 423–428.
23. Новожилов Е.В., Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2011. №3. С. 15–32.
24. Da Silva M. C., Filho G. R., De Assuncao R. M. N., Zeni M., Mello K. Blend compatibility of waste materials – cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, N2. Pp. 909–914.
25. Neubauer U. Das Comeback der Kunststoffe vom Feld // *Osterr. Kunstst. Z.* 2008. Vol. 39, N7-8. Pp. 166–167.
26. Shinji O. Tensile Properties of Bamboo Fiber Reinforced Biodegradable Plastics // *International Journal of Composite Materials*. 2012. N2(1). Pp. 1–4.
27. Yang Z., Xu S., Ma X., Wang S. Characterization and acetylation behavior of bamboo pulp // *Wood Sci Technol.* 2008. Vol. 42. Pp. 621–632.
28. Забивалова Н.М. Эфиры целлюлозы на основе льняных волокон, содержащие карбоксиметильные и амидные группы, и их физико-химические свойства : дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2009. 172 с.
29. Biswas A., Saha B.C., Lawton J.W., Shogren R.L., Willett J.L. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products // *Carbohydrate Polymers*. 2006. Vol. 64. Pp. 134–137.
30. Patent CN1958616 (CN). Method for producing cellulose ester acetate by using plant cellulose / C.Y. Wu. 09.05.2007.
31. Patent 101580549 (CN). Method for preparing cellulose acetate propionate or cellulose acetate butyrate / H. Li, Y. Cao, Y. Zhang, J. Wu, Z. Jun, J. He. 18.11.2009.
32. Patent 102558365 (CN). Method for preparing ionic liquid containing cellulose triacetate through adopting bagasse cellulose as raw material / H. Li, Y. Cao. 11.07.2012.
33. Application 20110075223 (KR). Fabricating method of thermoplastic cellulose polyester / L.S. Jun, L.S. Geun, J.S. Won, K.H. Chul, K.E. Joo. 06.07.2011.
34. Liu Z., Fan X., Wu J., Zhang L., Song L., Gao Z., Dong W., Xiong H., Peng Y., Tang S. A green route to prepare cellulose acetate particle from ramie fiber // *React. and Funct. Polym.* 2007. Vol. 67, N2. Pp. 104–112.
35. He J., Cui S., Wang S. Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107, N2. Pp. 1029–1038.
36. Application 2004241302 (US). Process for manufacturing cellulose molding, plant component extracting apparatus, and process for producing cellulose acetate / M. Shunichi, T. Takatsugu. 21.10.2008.
37. Patent 101845100 (CN). Method for manufacturing cellulose diacetate by using natural bamboo fiber as raw material / J. Cao, C. Gao, X. Li, X. Ma, Z. Yang. 29.09.2010.
38. Patent 102391378 (CN). Method for preparing cellulose acetate from wheat straws / G. Zhu, S. Huang, W. Wu, R. Zhang, L. Sun, X. Peng. G. Shangjiu. 28.03.2012.
39. Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М., 1971. 232 с.
40. Роговина С.З. Химическая модификация природных полисахаридов целлюлозы, хитина и хитозана в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 2003. 32 с.
41. McCormick C.L., Callais P.A. Derivatization of cellulose in lithium chloride and N-N-dimethylacetamide solutions // *Polymer*. 1987. N28. Pp. 2317–2323.
42. Чемерис М.М., Салин Б.Н., Зацепин А.Г., Чемерис Н.А. Синтез растворимых частичнозамещенных ацетатов целлюлозы прямым ацетилированием в среде трифторуксусной кислоты // *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных* : тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции. Черкассы, 1990. С. 112–113.
43. Васильев Б.В., Ратников Э.Н., Жегалова Н.Н., Миронов Д.П., Диомкин В.С., Наймарк Н.И. Ацетаты целлюлозы, полученные прямым ацетилированием // *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных* : тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции. Черкассы, 1990. С. 114–115.

44. Носова Л.И., Гришин Э.П., Миронов Д.П., Ратников Э.Н., Жегалова Н.Н., Васильев Б.В., Погосов Ю.Л. О некоторых аспектах синтеза ацетонорастворимых частично замещенных ацетатов целлюлозы // *Химия и технология эфиров целлюлозы* : сб. науч. тр. М., 1991. С. 103–107.
45. Men S., Wang W., Shao Z. Comparison of the properties of cellulose acetates obtained in homogeneous and heterogeneous conditions // *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.* 2008. Vol. 24, N8. Pp. 74–77.
46. Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid // *Biomacromolecules.* 2004. N5. Pp. 266–268.
47. Zhang H.Z., Zhang Y., Cheng Y., Song B., Ji J., Chang K. Study on the Homogeneous Acetylation of Cellulose in a Mixed Ionic Liquid of [AMMor]Cl/[AMIm]Cl // *Acta Chimica Sinica.* 2010. Vol. 68, N3. Pp. 283–287.
48. Barthel S., Heinze T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids // *Green Chem.* 2006. N8. Pp. 301–306.
49. Granstrom M.K., Kavakka J., King A., Majoinen J., Makela V., Helaja J., Hietala S., Virtanen T., Maunu S.L., Argyropoulos D. S., Kilpelainen I. Tosylation and acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride // *Cellulose.* 2008. Vol. 15, N3. Pp. 481–488.
50. Fidale L.C., Shirley P., El Seoud O. A. Application of 1-Allyl-3-(1-butyl)imidazolium Chloride in the Synthesis of Cellulose Esters: Properties of the Ionic Liquid, and Comparison with Other Solvents // *Macromolecular Bioscience.* 2009. Vol. 9, N8. Pp. 813–821.
51. Schlufter K.S., Schmauder H.P., Dorn S., Heinze T. Efficient homogeneous chemical modification of bacterial cellulose in the ionic liquid 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride // *Macromolecular Rapid Communications.* 2006. Vol. 27, N19. Pp. 1670–1676.
52. Abbott A.P., Bell T. J., Handa S., Stoddart B. O-acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid // *Green Chemistry.* 2005. Vol. 7, N10. Pp. 705–707.
53. Cao Y., Wu J., Meng T., Zhang J., He J.S., Li H. Q., Zhang Y. Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) // *Carbohydrate Polymers.* 2007. Vol. 69, N4. Pp. 665–672.
54. El Seoud O.A., Nawaz H., Areas E.P.G. Chemistry and Applications of Polysaccharide Solutions in Strong Electrolytes/Dipolar Aprotic Solvents: An Overview // *Molecules.* 2013. N18. Pp. 1270–1313.
55. Березин А.С., Тужиков О.И. Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор) // *Известия Волгоградского государственного технического университета. Сер. Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов.* 2010. Т. 7, №2. С. 5–23.
56. Сашина Е. С. Физико-химия растворения и смешения аморфно-кристаллических природных полимеров: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 2008. 32 с.
57. Zhang Y., Li X., Li H., Zhong X., Li H.F., Yu M. Current status of applications of ionic liquids for cellulose dissolution and modifications: review // *International Journal of Engineering Science and Technology.* 2012. Vol. 4, N7. Pp. 3556–3571.
58. Granström M. Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications: dis. ... academic dissertation. Helsinki, 2009. 119 p.
59. Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Dinga Y., Wuc G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review // *Green Chem.* 2006. N8. Pp. 325–327.
60. Gericke M., Fardim P., Heinze T. Ionic Liquids — Promising but Challenging Solvents for Homogeneous Derivatization of Cellulose // *Molecules.* 2012. N17. Pp. 7458–7502.
61. Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И., Изюмов В.М. Эфироселлюлозные пластики. Владимир, 2002. 435 с.
62. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
63. Фридман О.А. Пластификация ацетата целлюлозы // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* 2010. Т. 53, №3. С. 82–86.
64. Fridman O. A. Structural-relaxation Mechanism of Glassy-like Polymers Plasticization // *American Journal of Polymer Science.* 2013. Vol. 3, №2. Pp. 7–12.
65. Мацкевич Л.С., Малинина Н.М., Ложкин В.Е. Синтез сополимера ацетата целлюлозы и полиметилметакрилата // *Эфиры целлюлозы* : сб. науч. тр. Владимир, 1969. С. 350–355.
66. Стрижакова Т.А., Евстифеева Г.В., Михайлова В.А., Ложкин В.Е. Исследование процесса привитой сополимеризации вторичного ацетата целлюлозы и полиметакриловой кислоты // *Эфиры целлюлозы*: сб. науч. тр. Владимир, 1969. С. 356–361.
67. Shen D., Huang Y. The synthesis of CDA-g-PMMA copolymers through atom transfer radical polymerization // *Polymer.* 2004. N45. Pp. 7091–7097.
68. Vlcek P., Janata M., Latalova P., Kriz J., Cadova E., Toman L. Controlled grafting of cellulose diacetate // *Polymer.* 2006. N47. Pp. 2587–2595.
69. Vlcek P., Janata M., Latalova P., Dybal J., Spirkova M., Toman L. Bottlebrush-Shaped Copolymers with Cellulose Diacetate Backbone by a Combination of Ring Opening Polymerization and ATRP // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 2007. N46. Pp. 564–573.
70. Billy M., Ranzani Da Costa A., Lochon P., Clement R., Dresch M., Etienne S., Hiver J.M., David L., Jonquieres A. Cellulose acetate graft copolymers with nano-structured architectures: Synthesis and characterization // *European Polymer Journal.* 2010. N46. Pp. 944–957.
71. Routray C., Tosh B. Controlled grafting of MMA onto cellulose and cellulose acetate // *Cellulose.* 2012. N19. Pp. 2115–2139.

72. Guruprasad K. H., Shashidhara G. M. Grafting, blending, and biodegradability of cellulose acetate // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 91, N3. Pp. 1716–1723.
73. Abdel-Salam N. M. Photo initiated grafting of some vinyl monomers onto cellulose derivatives: thesis dis. ... dissertation of Master Degree of Science (Polymer Chemistry). Mansoura, 1986. 115 p.
74. Kwon O.H., Ryu S.A., Nho Y.C., Lee Y.M., Park K.D., Han D.K, Kim Y.H. Grafting of Poly(ethylene glycol) allyate onto Cellulose Acetate Films by  $\gamma$ -irradiation and Their Blood Compatibilities // *Applied Chemistry*. 1998. Vol. 2, N1. Pp. 44–47.
75. Teramoto Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Nishio Y. Plasticization of cellulose diacetate by graft copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and lactic acid // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. N84. Pp. 2621–2628.
76. Teramoto Y., Nishio Y. Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s: synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties // *Polymer*. 2003. N44. Pp. 2701–2709.
77. Unohara T., Teramoto Y., Nishio Y. Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of cellulose diacetate-graft-PLLA: comparative investigation with poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)-graft-PLLA // *Cellulose*. 2011. N18. Pp. 539–553.
78. Lee S.H., Teramoto Y., Wang S., Pharr G.M., Rials T.G. Nanoindentation of Biodegradable Cellulose Diacetate-graft-Poly(L-lactide) Copolymers: Effect of Molecular Composition and Thermal Aging on Mechanical Properties // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2007. N45 Pp. 1114–1121.
79. Kusumi R., Teramoto Y., Nishio Y. Structural characterization of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted cellulose acetate and butyrate by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR, dynamic mechanical, and dielectric relaxation analyses // *Polymer*. 2011. Vol. 52, N25. Pp. 5912–5921.
80. Luan Y., Wu J., Zhan M., Zhang Ji., Zhang J., He J. «One pot» homogeneous synthesis of thermoplastic cellulose acetate-graft-poly(l-lactide) copolymers from unmodified cellulose // *Cellulose*. 2013. Vol. 20, N1. Pp. 327–337.
81. Application 2003342416 (JP). Thermoplastic cellulose acetate composition / A. Shoko, O. Misa, A. Yoshitaka. 03.12.2003.
82. Videki B., Klebert S., Pukanszky B. External and internal plasticization of cellulose acetate with caprolactone: Structure and properties // *Journal of Polymer Science*. 2007. N45. Pp. 873–883.
83. Videki B., Klebert S., Pukanszky B. Grafting of caprolacton to cellulose acetate by reactive processing // *European Polymer Journal*. 2005. N41. Pp 1699–1707.
84. Szamel G., Domjan A., Klebert S., Pukanszky B. Molecular structure and properties of cellulose acetate chemically modified with caprolactone // *European Polymer Journal*. 2008. N44. Pp. 357–360.
85. Klebert S., Nagy L., Domjan A., Pukanszky B. Modification of cellulose acetate with oligomeric polycaprolactone by reactive processing: efficiency, compatibility, and properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 113, N5. Pp. 3255–3263.
86. Патент 2106359 (Россия). Пластифицированный ацетат целлюлозы и способы его получения / Р. Мюльхаупт, Й. Шетцле, Х. Варг. 10.03.1998.
87. Warth H., Muelhaupt R., Schaetzle J. Thermoplastic Cellulose Acetate and Cellulose Acetate Compounds Prepared by Reactive Processing // *J Appl Polym Sci*. 1997. N64. Pp. 231–242.
88. Синтез и исследование свойств эфиров целлюлозы, содержащих поданды и краунэфиры // *Химия и технология эфиров целлюлозы: сб. науч. тр. М., 1991. С. 85–90.*
89. Penn B.G., Stannett V.T., Gilbert R.D. Biodegradable Cellulose Graft Copolymers.1. Condensation-Type Graft Reactions // *J. Macromol. Sci-Chem*. 1981. A16. N2. Pp. 473–479.
90. Кособуцкая А.А., Ратников Э.Н., Затолока Е.В., Кия-Оглу Н.В., Наймарк Н.И. Температура стеклования ацетатов целлюлозы, модифицированных прививкой линейных полиэфиров на основе этиленгликоля // *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных : тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. Черкассы, 1990. С. 143–144.*
91. You T., Tan Y., Jang O. Preparation and properties of graft copolymers of polyethylene glycol and cellulose diacetate // *Chm. J. Appl Chem*. 2006. Vol. 23, N3. Pp. 346–348.
92. Biermann C. J., Narayan R. Grafting of preformed polyamide onto cellulose acetate // *Forest Prod. J*. 1988. Vol. 38, N1. Pp. 27–30.
93. Biermann C.J., Chung J.B., Narayan R. Grafting of Polystyrene onto Cellulose Acetate by Nucleophilic Displacement of Mesylate Groups Using the Polystyrylcarboxylate Anion // *Macromolecules*. 1987. Vol. 20, N5. Pp. 954–957.
94. Biermann C.J., Narayan R. Grafting of partially hydrolysed poly(methylmethacrylate) onto mesylated cellulose acetate // *Polymer*. 1987. Vol. 28. Pp. 2176–2178.
95. Biermann C.J., Narayan R. Grafting of Polyethylenimine onto Mesylated Cellulose Acetate, Polymethylmethacrylate and Polyvinyl chloride // *Carbohydrate Polymers*. 1990. N12. Pp. 323–327.
96. Роговин З.А., Гальбрайт Л.Г. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1979. 206 с.
97. Бытеньский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы / под ред. Н.И. Кленковой. Л., 1974, 208 с.
98. Christian S. J., Billington S. Mechanical characterization and structural assessment of biocomposites for construction. Stanford, 2009. 198 p.
99. *Химия и технология эфиров целлюлозы : сб. науч. тр. М., 1991. 141 с.*
100. Randall D., Lee S. *The Huntsman polyurethanes book*. United Kingdom:Wiley, 2002. 477 p.
101. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 232 с.

102. Фридман О.А., Сорокина А.В. Химическая модификация композита ацетат целлюлозы-древесная мука // Физико-химия растительных полимеров: тезисы докл. V Международной конференции. Архангельск, 2013. С. 249–252.
103. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. СПб., 2008. 560 с.
104. Application 2011073008 (US). Biodegradable thermoplastic resin composition comprising cellulose derivatives and surface-treated natural fiber / L.Y. Kwan, C.M. Suk, L.C. Kyu. 31.3.2011.
105. Application 102008028544 (DE). Thermoplastic molding composition, useful for preparing molded parts that are useful as plate, film and bristle, comprises a matrix phase of polysaccharide ester e.g. cellulose acetate, in nanoscale filler e.g. hectorite or saponite / H.N. Mehdi, J. Ganster. 17.12.2009.
106. Application 102009005640 (DE). Thermoplastic molding mass, useful for preparing molded parts, comprises matrix phase from polysaccharide, and inhibitor that reduces at least one of the chain degradation of polysaccharide ester during the thermoplastic processing. / J. Ganster, H.N. Mehdi. 05.08.2010.
107. Патент 2123014 (Россия). Формованные изделия, содержащие связующий материал на основе ацетата целлюлозы и армирующие волокна природной целлюлозы, способ их получения / Т. Карстенс, Й. Шэтцле, Р. Колер, М. Ведлер, М. Тубах. 10.12.1998.
108. Application 2001200084 (JP). Cellulose acetate based resin foam with biodegradability and also excellent mechanical property and heat moldability, and cellulose acetate based resin foam molded article with biodegradability and also excellent mechanical property and dimensional stability / N. Motoyasu. 24.07.2001.
109. Application 2001139726 (JP). Biodegradable resin composition containing cellulose acetate / H. Michio. 22.05.2001.
110. Патент 2174132 (Россия). Биологически разрушаемая термопластичная композиция на основе природных полимеров / А.Л. Пешехонова, Е.Г. Любешкина, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, С.А. Сизова. 27.09.2001.
111. Патент 2117016 (Россия). Биологически разрушаемая термопластичная композиция на основе сложных эфиров целлюлозы / А.Л. Пешехонова, С.В. Краус, Н.Д. Лукин, Л.Г. Самойлова, О.А. Сдобникова. 10.08.1998.
112. Patent 5507304 (US). Polymer blend composed of cellulose acetate and starch acetate used to form fibers, films and plastic materials and a process to prepare said blend / J.C. Maheras, J.J.B. Hopkins, H. Tetzlaff. 16.04.1996.
113. Patent 9501395 (WO). Cellulose acetate and starch based biodegradable injection molded plastics compositions and methods of manufacture / J.M. Mayer, G.R. Elion. 12.01.1995.
114. Kamel S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review // Express Polymer Letters. 2007. Vol. 1, N9. Pp. 546–575.
115. Kalia S., Dufresne A., Cherian B.M., Kaith B.S., Averous L., Njuguna J., Nassiopoulos E. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review [Электронный ресурс] // International Journal of Polymer Science. 2011. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/837875>.
116. Park H.M., Mohanty A.K., Drzal L.T., Lee E., Mielewski D.F., Misra M. Effect of Sequential Mixing and Compounding Conditions on Cellulose Acetate/Layered Silicate Nanocomposites // Journal of Polymers and the Environment. 2006. Vol. 14, N1. Pp. 27–35.
117. Patent 5922451 (US). Plasticized sheets, laminates made from such sheets, and process for preparing such laminates / S.T. Cox, J.R.L. Bradley, P.J. Kennedy, J.G.F. Massie, M.G. Mitchell, F.W. Williams. 13.07.1999.

*Поступило в редакцию 16 августа 2013 г.*

*После переработки 12 сентября 2013 г.*

Fridman O.A.\* , Sorokina A.V. SYNTHESIS AND FUTURE DIRECTIONS CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSE ACETATE

Vladimir State University, Gor'kogo st., 87, Vladimir, 600000 (Russia), e-mail:eklip.nauka@mail.ru

The review analyzes the methods of chemical modification of cellulose acetates and prospects of creating composite materials based on the modified polymer.

Keywords: cellulose acetate, chemical modification, esterification, grafting, bioplastics, composites.

### References

1. Babu R.P., O'Connor K., Seeram R. *Progress in Biomaterials*, 2013, no. 8.
2. Rybkina S.P. *Plasticheskie massy*, 2012, no. 2, pp. 61–64. (in Russ.).
3. Kriazhev V.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 1, pp. 5–12. (in Russ.).
4. Bodzek M., Gajlewicz I. *Chemik*, 2007, vol. 60, no. 7–8, pp. 400–402.
5. Zhang Q., Ning Z., Li Y. *J. Beijing Inst. Technol.*, 2010, vol. 19, no. 2, pp. 224–231.
6. Zhao R., Torley P., Halley P.J. *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, no. 9, pp. 3058–3071.
7. He Y., You W., Song W., Zhang Y. *J. Henan Univ. Sci. and Technol. Natur. Sci.*, 2006, vol. 27, no. 1, pp. 61–64.
8. Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L. *Progr. Polym. Sci.*, 2009, vol. 34, no. 12, pp. 1348–1368.
9. Jovanovic S., Jeremic K., Jovanovic R., Donlagic J., Dunjic B. *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, vol. 62, no. 8, pp. 623–679.
10. Balov A., Ashpina O. *The Chemical Journal*, 2012, no. 3, pp. 48–53. (in Russ.).
11. Reimer V., Künkel A., Philipp S. *Kunststoffe*, 2008, no. 8, pp. 32–36. (in German).
12. Hamprecht J., Börger L., Philipp S. *Kunststoffe*, 2011, no. 8, pp. 39–43. (in German).
13. Buriak V.P. *Polimernye materialy*, 2005, no. 11, pp. 8–12. (in Russ.).
14. Buriak V.P. *Polimernye materialy*, 2005, no. 12, pp. 22–27. (in Russ.).
15. Maiti M., Kaith B.S., Jindal R., Jana A.K. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, no. 95, pp. 1694–1703.
16. Vroman I., Tighzert L. *Materials*, 2009, no. 2, pp. 307–344.
17. Yu L., Dean K., Li L. *Prog. Polym. Sci.*, 2006, no. 31, pp. 576–602.
18. Ribas Batalha L.A., Colodette J.L., Gomide J.L., Barbosa L.C.A., Maltha C.R.A., Borges Gomes F.J. *BioResources*, 2012, no. 7, pp. 640–651.
19. Pereira P.H.F., Voorwald H.J.C., Cioffi M.O.H., Pinto da Silva M.L.C. *BioResources*, 2011, no. 6(1), pp. 867–878.
20. He J., Cui S., Wang S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 107, no. 2, pp. 1029–1038.
21. Huang Y., Liu H., He P., Yuan L., Xiong H., Xu Y., Yu Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, vol. 116, N4, pp. 2119–2125.
22. Peres de Paula M., Lacerda T. M., Frollini E. *Express Polymer Letters*, 2008, vol. 2, no. 6, pp. 423–428.
23. Novozhilov E.V., Poshina D.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011. №3. С. 15–32.
24. Da Silva M. C., Filho G. R., De Assuncao R. M. N., Zeni M., Mello K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 104, no. 2, pp. 909–914.
25. Neubauer U. *Osterr. Kunstst. Z.*, 2008, vol. 39, no. 7-8, pp. 166–167. (in German).
26. Shinji O. *International Journal of Composite Materials*, 2012, no. 2(1), pp. 1–4.
27. Yang Z., Xu S., Ma X., Wang S. *Wood Sci Technol.*, 2008, vol. 42, pp. 621–632.
28. Zabivalova N.M. *Efiry tselliulozy na osnove l'nianykh volokon, sodержashchie karboksimitil'nye i amidnye gruppy, i ikh fiziko-khimicheskie svoistva: dis. ... kand. khim. nauk.* [Cellulose ethers based on flax fibers containing carboxymethyl and amide groups and their physico-chemical properties: Ph.D. dissertation chem. Sciences.]. St. Petersburg, 2009, 172 p. (in Russ.).
29. Biswas A., Saha B.C., Lawton J.W., Shogren R.L., Willett J.L. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 64, pp. 134–137.
30. Patent CN1958616 (CN). 09.05.2007.
31. Patent 101580549 (CN). 18.11.2009.
32. Patent 102558365 (CN). 11.07.2012.
33. Application 20110075223 (KR). 06.07.2011.
34. Liu Z., Fan X., Wu J., Zhang L., Song L., Gao Z., Dong W., Xiong H., Peng Y., Tang S. *React. and Funct. Polym.*, 2007, vol. 67, no. 2, pp. 104–112.
35. He J., Cui S., Wang S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 107, no. 2, pp. 1029–1038.
36. Application 2004241302 (US). 21.10.2008.
37. Patent 101845100 (CN). 29.09.2010.
38. Patent 102391378 (CN). 28.03.2012.
39. Akim E.L., Perepechkin L.P. *Tselliuloza dlia atsetilirovaniia i atsetaty tselliulozy.* [Cellulose for acetylation and cellulose acetates.]. Moscow, 1971, 232 p. (in Russ.).
40. Rogovina S.Z. *Khimicheskaiia modifikatsiia prirodnykh polisakharidov tselliulozy, khitina i khitozana v tverdoi faze pod deistviem sdvigovykh deformatsii: avtoref. dis. ... dok. khim. nauk.* [Chemical modification of natural polysaccharides cellulose, chitin and chitosan in the solid phase under the influence of shear deformation: dissertation Doctor of Chemical Sciences]. Moscow, 2003. 32 p. (in Russ.).
41. McCormick C.L., Callais P.A. *Polymer*, 1987, no. 28, pp. 2317–2323.

\* Corresponding author.

42. Chemeris M.M., Salin B.N., Zatsepin A.G., Chemeris N.A. *Khimiia, tekhnologiia i primeneniie tselliulozy i ee proizvodnykh: Tezisy dokladov vsesoiuznoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. [Chemistry, technology and application of cellulose and its derivatives: Abstracts of All-Union Scientific and Technical Conference.]. Cherkasy, 1990, pp. 112–113. (in Russ.).
43. Vasil'ev B.V., Ratnikov E.N., Zhegalova N.N., Mironov D.P., Diomkin V.S., Naimark N.I. *Khimiia, tekhnologiia i primeneniie tselliulozy i ee proizvodnykh: Tezisy dokladov vsesoiuznoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. [Chemistry, technology and application of cellulose and its derivatives: Abstracts of All-Union Scientific and Technical Conference]. Cherkasy, 1990, pp. 114–115. (in Russ.).
44. Nosova L.I., Grishin E.P., Mironov D.P., Ratnikov E.N., Zhegalova N.N., Vasil'ev B.V., Pogosov Iu.L. *Khimiia i tekhnologiia efirov tselliulozy: sbornik nauchnykh trudov*. [Chemistry and Technology of cellulose esters: collection of scientific papers]. Moscow, 1991, pp. 103–107. (in Russ.).
45. Men S., Wang W., Shao Z. *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.*, 2008, vol. 24, no. 8, pp. 74–77.
46. Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M. *Biomacromolecules*, 2004, no. 5, pp. 266–268.
47. Zhang H.Z., Zhang Y., Cheng Y., Song B., Ji J., Chang K. *Acta Chimica Sinica.*, 2010, vol. 68, no. 3. Pp. 283–287.
48. Barthel S., Heinze T. *Green Chem.*, 2006. N8, pp. 301–306.
49. Granstrom M.K., Kavakka J., King A., Majoinen J., Makela V., Helaja J., Hietala S., Virtanen T., Maunu S.L., Argyropoulos D. S., Kilpelainen I. *Cellulose*, 2008, vol. 15, no. 3. Pp. 481–488.
50. Fidale L.C., Shirley P., El Seoud O.A. *Macromolecular Bioscience*, 2009, vol. 9, no. 8. Pp. 813–821.
51. Schluffer K.S., Schmauder H.P., Dorn S., Heinze T. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, vol. 27, no. 19. Pp. 1670–1676.
52. Abbott A.P., Bell T. J., Handa S., Stoddart B. *Green Chemistry*, 2005, vol. 7, no. 10. Pp. 705–707.
53. Cao Y., Wu J., Meng T., Zhang J., He J.S., Li H. Q., Zhang Y. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 69, no. 4. Pp. 665–672.
54. El Seoud O.A., no. awaz H., Areas E.P.G. *Molecules*, 2013. N18, pp. 1270–1313.
55. Berezin A.S., Tuzhikov O.I. *Izvestiia Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Khimiia i tekhnologiia elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*, 2010, vol. 7, №2. С. 5–23.
56. Sashina E.S. *Fiziko-khimiia rastvorenii i smesheniia amorfno-kristallicheskikh prirodnykh polimerov: avto-ref. dis. ... dok. khim. nauk*. [Physical chemistry of dissolution and mixing amorphous-crystalline natural polymers: avtorefert dissertation of the doctor of chemical sciences]. St. Petersburg, 2008, 32 p. (in Russ.).
57. Zhang Y., Li X., Li H., Zhong X., Li H.F., Yu M. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2012, vol. 4, no. 7. Pp. 3556–3571.
58. Granström M. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications: dis. ... academic dissertation*. Helsinki, 2009. 119 p.
59. Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Dinga Y., Wuc G. *Green Chem.*, 2006. N8, pp. 325–327.
60. Gericke M., Fardim P., Heinze T. *Molecules*, 2012, no. 17, pp. 7458–7502.
61. Malinin L.N., Vladimirov Iu.I., Iziunov V.M. *Efirotselliuloznye plastiki*. [Ether cellulose plastics.]. Vladimir, 2002, 435 p. (in Russ.).
62. Kozlov P.V., Papkov S.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy plastifikatsii polimerov*. [Physico-chemical basis plasticizing polymers]. Moscow, 1982, 224 p. (in Russ.).
63. Fridman O.A. *Izv. vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2010, vol. 53, no. 3, pp. 82–86. (in Russ.).
64. Fridman O.A. *American Journal of Polymer Science*, 2013, vol. 3, no. 2, pp. 7–12.
65. Matskevich L.S., Malinina N.M., Lozhkin V.E. *Efiry tselliulozy: sbornik nauchnykh trudov*. [Cellulose ethers: collection of scientific papers]. Vladimir, 1969, pp. 350–355. (in Russ.).
66. Strizhakova T.A., Evstifeeva G.V., Mikhailova V.A., Lozhkin V.E. *Efiry tselliulozy: sbornik nauchnykh trudov*. [Cellulose ethers: collection of scientific papers]. Vladimir, 1969, pp. 356–361. (in Russ.).
67. Shen D., Huang Y. *Polymer*, 2004. no. 45, pp. 7091–7097.
68. Vlcek P., Janata M., Latalova P., Kriz J., Cadova E., Toman L. *Polymer*, 2006, no. 47, pp. 2587–2595.
69. Vlcek P., Janata M., Latalova P., Dybal J., Spirikova M., Toman L. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, no. 46, pp. 564–573.
70. Billy M., Ranzani Da Costa A., Lochon P., Clement R., Dresch M., Etienne S., Hiver J.M., David L., Jonquieres A. *European Polymer Journal*, 2010, no. 46, pp. 944–957.
71. Routray C., Tosh B. *Cellulose*, 2012, no. 19, pp. 2115–2139.
72. Guruprasad K.H., Shashidhara G.M. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91, no. 3, pp. 1716–1723.
73. Abdel-Salam N.M. *Photo initiated grafting of some vinyl monomers onto cellulose derivatives: thesis dis. ... dissertation of Master Degree of Science (Polymer Chemistry)*. Mansoura, 1986. 115 p.
74. Kwon O.H., Ryu S.A., Nho Y.C., Lee Y.M., Park K.D., Han D.K., Kim Y.H. *Applied Chemistry*, 1998, vol. 2, no. 1, pp. 44–47.
75. Teramoto Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Nishio Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, no. 84, pp. 2621–2628.
76. Teramoto Y., Nishio Y. *Polymer*, 2003, no. 44, pp. 2701–2709.
77. Unohara T., Teramoto Y., Nishio Y. *Cellulose*, 2011, no. 18, pp. 539–553.
78. Lee S.H., Teramoto Y., Wang S., Pharr G.M., Rials T.G. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2007, no. 45, pp. 1114–1121.
79. Kusumi R., Teramoto Y., Nishio Y. *Polymer*, 2011, vol. 52, no. 25, pp. 5912–5921.

80. Luan Y., Wu J., Zhan M., Zhang Ji., Zhang J., He J. *Cellulose*, 2013, vol. 20, no. 1, pp. 327–337.
81. Application 2003342416 (JP). 03.12.2003.
82. Videki B., Klebert S., Pukanszky B. *Journal of Polymer Science*, 2007, no. 45, pp. 873–883.
83. Videki B., Klebert S., Pukanszky B. *European Polymer Journal*, 2005, no. 41, pp. 1699–1707.
84. Szamel G., Domjan A., Klebert S., Pukanszky B. *European Polymer Journal*, 2008, no. 44, pp. 357–360.
85. Klebert S., no. agy L., Domjan A., Pukanszky B. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 113, no. 5, pp. 3255–3263.
86. Patent 2106359 (RU). 10.03.1998.
87. Warth H., Muelhaupt R., Schaetzle J. *J Appl Polym Sci.*, 1997, no. 64, pp. 231–242.
88. *Khimiia i tekhnologiia efirov tselliulozy: sbornik nauchnykh trudov*. [Chemistry and Technology of cellulose esters: collection of scientific papers]. Moscow, 1991, pp. 85–90. (in Russ.).
89. Penn B.G., Stannett V.T., Gilbert R.D. *J. Macromol. Sci-Chem.*, 1981, A16, no. 2, pp. 473–479.
90. Kosobutskaiia A.A., Ratnikov E.N., Zanoloka E.V., Kiiia-Oglu N.V., Naimark N.I. *Khimiia, tekhnologiia i primeneniie tselliulozy i ee proizvodnykh: tezisy dokladov vsesoiuznoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. [Chemistry, technology and application of cellulose and its derivatives: Abstracts of the All-Union Scientific and Technical Conference]. Cherkasy, 1990, pp. 143–144. (in Russ.).
91. You T., Tan Y., Jang O. *Chm. J. Appi Chem.*, 2006, vol. 23, no. 3, pp. 346–348.
92. Biermann C. J., Narayan R. *Forest Prod. J.*, 1988, vol. 38, no. 1, pp. 27–30.
93. Biermann C.J., Chung J.B., Narayan R. *Macromolecules*, 1987, vol. 20, no. 5, pp. 954–957.
94. Biermann C.J., Narayan R. *Polymer*, 1987, vol. 28, pp. 2176–2178.
95. Biermann C.J., Narayan R. *Carbohydrate Polymers*, 1990, no. 12, pp. 323–327.
96. Rogovin Z.A., Gal'braikh L.G. *Khimicheskie prevrashcheniia i modifikatsiia tselliulozy*. [Chemical conversion and modification of cellulose]. Moscow, 1979, 206 p. (in Russ.).
97. Bytenskii V.Ia., Kuznetsova E.P. *Proizvodstvo efirov tselliulozy*. [The production of cellulose ethers]. Ed. N.I. Klenkova. Leningrad, 1974, 208 p. (in Russ.).
98. Christian S.J., Billington S. Mechanical characterization and structural assessment of biocomposites for construction. Stanford, 2009. 198 p.
99. *Khimiia i tekhnologiia efirov tselliulozy: sbornik nauchnykh trudov*. [Chemistry and Technology of cellulose esters: Collection of scientific papers]. Moscow, 1991, 141 p. (in Russ.).
100. Randall D., Lee S. *The Huntsman polyurethanes book*. United Kingdom:Wiley, 2002. 477 p.
101. Papkov S.P., Fainberg E.Z. *Vzaimodeistvie tselliulozy i tselliuloznykh materialov s vodoi*. [Reaction of cellulose and cellulose materials with water]. Moscow, 1976, 232 p. (in Russ.).
102. Fridman O.A., Sorokina A.V. *Fiziko-khimiia rastitel'nykh polimerov: tezisy dokladov V mezhdunarodnoi konferentsii*. [Physico-Chemical Plant Polymers: Abstracts of the V International Conference]. Arkhangelsk, 2013, pp. 249–252. (in Russ.).
103. Kerber M.L. *Polimernye kompozitsionnye materialy*. [Polymer composite materials]. St. Petersburg, 2008, 560 p. (in Russ.).
104. Application 2011073008 (US). 31.3.2011.
105. Application 102008028544 (DE). 7.12.2009.
106. Application 102009005640 (DE). 05.08.2010.
107. Patent 2123014 (RU). 10.12.1998.
108. Application 2001200084 (JP). 24.07.2001.
109. Application 2001139726 (JP). 22.05.2001.
110. Patent 2174132 (RU). 27.09.2001.
111. Patent 2117016 (RU). 10.08.1998.
112. Patent 5507304 (US). 16.04.1996.
113. Patent 9501395 (WO). 12.01.1995.
114. Kamel S. *Express Polymer Letters*, 2007, vol. 1, no. 9, pp. 546–575.
115. Kalia S., Dufresne A., Cherian B.M., Kaith B.S., Averous L., N juguna J., Nassiopoulous E. *International Journal of Polymer Science*, 2011, <http://dx.doi.org/10.1155/2011/837875>.
116. Park H.M., Mohanty A.K., Drzal L.T., Lee E., Mielewski D.F., Misra M. *Journal of Polymers and the Environment*, 2006, vol. 14, no. 1, pp. 27–35.
117. Patent 5922451 (US). 13.07.1999.

Received August 16, 2013

Revised September 12, 2013