

КОМПОЗИТЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИКАПРОЛАКТОНОМ И ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТОМ-КО-3-ГИДРОКСИВАЛЕРАТОМ), МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

О.В. Суров, М.И. Воронова

Научно-исследовательский отдел "Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокмпозитов", Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: ovs@isc-ras.ru, miv@isc-ras.ru

Биосовместимые и биоразлагаемые полимеры пользуются высоким спросом в различных областях медицины, сельском хозяйстве, производстве упаковочных материалов. Использование нанокристаллической целлюлозы в качестве наполнителя в полимерах позволяет придать материалам новые качества: улучшать их механические свойства, контролировать влажность, оптические и сорбционные свойства, биоразложение. В работе получены композиты поверхностно-модифицированной нанокристаллической целлюлозы с поликапролактоном и поли(3-гидроксибутиратом-ко-3-гидроксивалератом), подвергшимися плазмохимической обработке, и изучены их прочностные свойства: предел прочности при растяжении, максимальная прочность, относительное удлинение и модуль Юнга. Модификацию поверхности нанокристаллической целлюлозы проводили физической адсорбцией амфифильного полимера поливинилпирролидона. Для модификации поверхности полимеров поликапролактона и поли(3-гидроксибутирата-ко-3-гидроксивалерата) пленки обрабатывали в плазме тлеющего разряда в воздухе при пониженном давлении. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обработка в плазме способствуют образованию на поверхности пленок поликапролактона и поли(3-гидроксибутирата-ко-3-гидроксивалерата) полярных групп, содержащих кислород и азот. Увеличение концентрации полярных групп на поверхности пленок поликапролактона и поли(3-гидроксибутирата-ко-3-гидроксивалерата), используемых для приготовления композитов с нанокристаллической целлюлозой, способствует более равномерному распределению нанокристаллической целлюлозы в матрице полимера, что отражается на улучшении прочностных характеристик композитов.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, поливинилпирролидон, поликапролактон, поли(3-гидроксибутират-ко-3-гидроксивалерат), плазмохимическая обработка, полимерные композитные материалы

COMPOSITES OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE WITH POLYCAPROLACTONE AND POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) MODIFIED BY PLASMA-CHEMICAL TREATMENT

O.V. Surov, M.I. Voronova

Research department "Scientific and engineering bases of obtaining functional materials and nanocomposites", G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya St., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: ovs@isc-ras.ru, miv@isc-ras.ru

Biocompatible and biodegradable polymers are in high demand in various fields of medicine, agriculture, and packaging. The use of nanocrystalline cellulose as a filler allows for the impartation of new properties to materials: enhancing their mechanical performance, controlling humidity, optical and sorption properties, as well as biodegradation. In this work, composites were

synthesized using surface-modified nanocrystalline cellulose with polycaprolactone and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) subjected to plasma-chemical treatment. Their mechanical properties including tensile strength, ultimate strength, elongation at break, and Young's modulus were investigated. The surface modification of nanocrystalline cellulose was performed via the physical adsorption of the amphiphilic polymer polyvinylpyrrolidone. To modify the surfaces of polycaprolactone and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), the films were treated with glow discharge plasma in air at reduced pressure. According to X-ray photoelectron spectroscopy data, plasma treatment promotes the formation of oxygen- and nitrogen-containing polar groups on the surfaces of polycaprolactone and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films. An increase in the concentration of polar groups on the surfaces of the films used for composite preparation facilitates a more uniform distribution of nanocrystalline cellulose within the polymer matrix, which is reflected in the improved strength characteristics of the composites.

Keywords: nanocrystalline cellulose, polyvinylpyrrolidone, polycaprolactone, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), plasma-chemical treatment, polymer composites

Для цитирования:

Суров О.В., Воронова М.И. Композиты нанокристаллической целлюлозы с поликапролактоном и поли(3-гидроксibuтиратом-ко-3-гидроксивалератом), модифицированными плазмохимической обработкой. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2026. Т. LXX. № 2. С. 23–30. DOI: 10.6060/rcj.2026702.3.

For citation:

Surov O.V., Voronova M.I. Composites of nanocrystalline cellulose with polycaprolactone and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) modified by plasma-chemical treatment. *Ros. Khim. Zh.* 2026. V. 70. N 2. P. 23–30. DOI: 10.6060/rcj.2026702.3.

ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень технологического развития общества определяет растущий спрос на биоразлагаемые материалы бытового (тара, упаковка) и медицинского назначения (шовные материалы, импланты). Кроме того, возрастает необходимость решения экологических проблем, связанных с загрязнением пластиковыми отходами [1–4].

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) традиционно используется как армирующий элемент при создании биоразлагаемых композитов. В последние годы исследования свойств композитов НКЦ с полимерами внесли значительный вклад в разработку биоразлагаемых и биосовместимых материалов, а также функциональных материалов с полезными свойствами [5–7].

С точки зрения совместимости полимер-наполнитель выбор полимерной матрицы всегда имеет решающее значение, поскольку гидрофильная природа НКЦ ограничивает области ее применения гидрофильными или полярными средами. Тем не менее свойства НКЦ обеспечивают возможность значительной модификации ее поверхности. Модификация поверхности НКЦ позволяет значительно расширить выбор полимерных матриц для создания композитов, в частности, диспергировать наноцеллюлозу в органических растворителях, смешивать

с растворами полимеров или непосредственно добавлять в расплав полимера [8, 9].

Модификация поверхности НКЦ физической адсорбцией полимеров, например, поливинилпирролидоном (ПВП), часто применяется для увеличения стабильности суспензий, что является определяющим для равномерного диспергирования в полимерных матрицах [10]. ПВП – нетоксичный, неионогенный, амфифильный, аморфный полимер с высокой растворимостью в воде и полярных растворителях, широко используется в синтезе наночастиц [11]. ПВП может служить диспергатором наночастиц, модификатором роста, поверхностным стабилизатором, препятствуя агрегации частиц вследствие взаимного отталкивания его гидрофобных углеводородных цепей в растворителе [12].

Альтернативным подходом в получении нанокомпозитов НКЦ с гидрофобными полимерами является модификация поверхности полимера. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимера является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет значительно изменить свойства поверхности [13, 14]. Для низкотемпературной плазмы активными компонентами процесса модификации поверхности полимерных материалов могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также УФ-излуче-

ние. Важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов является то, что обработке подвергается очень тонкий приповерхностный слой материала толщиной до нескольких микрон (за исключением УФ-излучения, глубина поглощения которого существенно зависит от структуры полимера).

Поликапролактон (ПКЛ) – биоразлагаемый полиэфир с низкой температурой плавления (59–64 °С). ПКЛ применяется в медицине как шовный материал, как саморассасывающийся термальный имплантат пролонгированного действия, а также в качестве материала для тканеинженерных конструкций. ПКЛ растворим в диметилформамиде (ДМФА) или смеси ДМФА с тетрагидрофураном (ТГФ), в хлороформе, дихлорметане, тетрахлорметане, бензоле, толуоле и циклогексаноне. Композиты ПКЛ/НКЦ могут быть получены с использованием органических золь НКЦ при постепенной замене воды на органический растворитель для смешивания с раствором ПКЛ [15].

Поли(3-гидроксibuтират-ко-3-гидроксивалерат) (ПГБВ) — термопластичный линейный алифатический полиэфир. Это кристаллический, водонерастворимый, биоразлагаемый, нетоксичный, биосовместимый сополимер, синтезируется бактериями, является хорошей альтернативой для многих биологически неразлагаемых синтетических полимеров. Используется в медицине (имплантология, ортопедия, контролируемая дозировка лекарственных препаратов), в производстве упаковки и тары [16, 17]. Характеризуется низкой термостойкостью и хрупкостью. При ферментативном гидролизе очень медленно разлагается на углекислый газ и воду. ПГБВ растворим в ДМФА, хлороформе, диоксане, что позволяет получать композиты ПГБВ/НКЦ методом замены растворителя и формованием из раствора [18].

ПГБВ и ПКЛ характеризуются способностью к ферментативной гидролитической деструкции в живых организмах, отличными пленкообразующими свойствами, наличием общих растворителей, что позволит путем варьирования состава получить материалы с заданной структурой и эксплуатационными характеристиками. ПГБВ и ПКЛ биосовместимы, они длительно сохраняют эксплуатационные свойства, но способны деструктировать в природных условиях и в живых организмах до естественных метаболитов. Это создает возможность для разработки на их основе материалов, контактирующих с живыми тканями, тем не менее каждая конкретная область использования требует от полимерного изделия заданного комплекса

свойств [19, 20]. Однако часто уникальных свойств гомополимеров недостаточно с точки зрения их эксплуатационных характеристик. Чистый ПГБВ – очень хрупкий вследствие большой кристалличности, характеризуется низкой термостабильностью. ПКЛ – эластичный гомополимер с низкой температурой плавления. Создание композитов биodeградируемых полимеров с НКЦ значительно расширяет возможности применения полимерных систем на основе ПГБВ, ПКЛ и их смесей [21–23].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Для получения НКЦ была использована коммерческая микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) (порошок, размер частиц ~20 мкм, CAS 9004-34-6, Sigma-Aldrich), бидистиллированная вода и серная кислота (х.ч., ГОСТ 4204-77, Химмед).

Применяемый в работе хлороформ (Sigma-Aldrich) имел квалификацию химически чистый и использовался без дополнительной очистки.

Для поверхностной модификации НКЦ использовался поливинилпирролидон (ПВП) (CAS 9003-39-8, Sigma-Aldrich).

Для получения композитов применялись поликапролактон (ПКЛ) (CAS 24980-41-4, Sigma-Aldrich) и поли(3-гидроксibuтират-ко-3-гидроксивалерат) (ПГБВ) (содержание полигидроксibuтирата 8 мол. %, CAS 80181-31-3, Sigma-Aldrich).

Физико-химическая характеристика НКЦ приведена в Таблице S1 (Дополнительные материалы). Характеристики используемых полимеров приведены в Таблице S2.

Получение НКЦ

Водные суспензии НКЦ были получены сернокислотным гидролизом микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) по методике, описанной ранее [24, 25]. Гидролиз МКЦ проводили в водном растворе серной кислоты (62%) (1 г МКЦ/40 мл раствора) при 50 °С в течение двух часов при интенсивном перемешивании. Полученную в результате гидролиза суспензию отмывали от кислоты дистиллированной водой многократным повторением циклов центрифугирования до достижения постоянного значения pH надосадочной жидкости (~pH 2,4). Далее суспензию НКЦ очищали с помощью ионообменной смолы (ТОКЕМ MB-50(R) и диализа (диаметр пор 14 kDa, Roth, Германия), обрабатывали ультразвуком (Sonorex DT100, Bandelin, Германия) в течение 15–30 мин и использовали для получения композитных пленок полимер/НКЦ. Концентрация НКЦ в суспензии определялась гравиметрически и составляла около 1 вес. %.

Получение поверхностно-модифицированной НКЦ

Водную суспензию НКЦ и водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) (массовая доля НКЦ 0,7-0,9) перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре. Далее водную смесь НКЦ/ПВП обрабатывали в ультразвуковой ванне и замораживали при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 48 ч, а затем лиофилизировали при давлении 6 Па в течение 36-48 ч при температуре $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ (сушилка лиофильная ЛС-500, "Проинтех", Россия).

Плазменно-химическая обработка ПКЛ и ПГБВ

Для модификации поверхности полимеров пленки ПКЛ и ПГБВ обрабатывали в плазме тлеющего разряда в воздухе при пониженном давлении [26]. Принципиальная схема установки, использованной для плазмохимической обработки, показаны на Рис. S1 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>).

Разряд возбуждали в цилиндрической вакуумной камере, воздух из которой откачивали форвакуумным насосом до давления ~ 10 Па. После откачки с помощью натекателя устанавливали поток воздуха через камеру при давлении 100 Па и зажигали разряд. Для возбуждения разряда использовали 4 пары цилиндрических электродов, размещенных по периметру камеры параллельно ее оси, как показано на Рис. S1 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>). Электроды были соединены с высоковольтным источником питания (частота 50 Гц, максимальное выходное напряжение 5 кВ). Пленки размещали на держателе, расположенном в вакуумной камере вблизи ее оси. Обработку в плазме осуществляли при токе разряда 500 мА, время обработки составляло в разных экспериментах от 6 до 25 мин. Для плазмохимической обработки были приготовлены пленки ПКЛ и ПГБВ диаметром 6 см, толщиной 10-20 мкм. Обработка пленки осуществлялась с двух сторон. Обработанные пленки использовались в дальнейшем для получения композитов с НКЦ.

Получение композитов поверхностно-модифицированной НКЦ с ПКЛ и ПГБВ, подвергшихся плазменно-химической обработке

Лиофилизированную поверхностно-модифицированную НКЦ диспергировали в хлороформе при комнатной температуре в течение 2-х ч при интенсивном перемешивании, затем полученную суспензию 30 мин обрабатывали ультразвуком. При комнатной температуре в течение 2-х ч при перемешивании растворяли 0,5 г полимера (ПКЛ или ПГБВ) в 10 мл суспензии НКЦ в хлороформе. Полученные смеси отливали в стеклянные чашки Петри и сушили при комнатной температуре.

Методы исследования

Изменения химического состава поверхности пленок ПКЛ и ПГБВ, обработанных в плазме, оценивали на основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [27]. Образцы исследовались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы "Thermo Scientific" (USA), оснащенном полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($\text{Al K}\alpha = 1486,6\text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C_{1s} (285,0 эВ). Элементный состав образцов определялся на основе обзорных спектров, которые регистрировались при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру 0,5 эВ. Для определения функциональных групп регистрировались региональные спектры при окне пропускания 20 эВ с шагом 0,05 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Advantage.

Прочностные характеристики композитных пленок были измерены при комнатной температуре на разрывной машине И1158М (Россия), работающей в режиме растяжения с датчиком измерения нагрузки 0,25 кН; скорость перемещения подвижной траверсы: 2 мм/мин. Регистрировались и усреднялись прочностные характеристики для пяти однотипных образцов размерами 15 мм (длина) $\times$ 5 мм (ширина) $\times$ 0,1 мм (толщина). Значения напряжения и деформации рассчитывались по зарегистрированным значениям силы и смещения, исходя из начальной длины рабочей части образца (10 мм) и площади его поперечного сечения. Толщина образцов измерялась по всей поверхности с помощью толщиномера RECXON GY-910 (Китай) с комбинированным принципом измерения (электромагнитная индукция, вихревые токи Фуко) в диапазоне 0-1300 мкм и точностью измерения 3%.

Модуль Юнга для каждого образца рассчитывался по начальному линейному участку кривых напряжение-деформация с помощью линейного регрессионного анализа. Точность определения значения модуля Юнга находилась в пределах 10%, напряжения и относительного удлинения – 15%.

Эксперимент по адсорбции паров воды на исследуемых образцах проводили в термостате при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях контролируемой влажности. Содержание воды в образцах определяли гравиметрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав поверхности образцов ПКЛ и ПГБВ, обработанных в плазме, свидетель-

ствует о снижении содержания углерода и повышении содержания кислорода (увеличении отношения O/C) (Табл. 1) [28]. Кроме того, после обработки в плазме в РФЭС-спектре образцов дополнительно появляется сигнал азота N_{1s} (Рис. S2, S5 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>)).

Таблица 1

Элементный состав и соотношение O/C для необработанных и обработанных в плазме образцов ПКЛ и ПГБВ

Table 1. Elemental composition and O/C ratio for pristine and plasma-treated PCL and PHBV samples

Образец	Атом, %			O/C
	C	O	N	
ПКЛ	79,90	20,91	-	0,26
ПКЛ-плазма	71,53	26,58	1,90	0,37
ПГБВ	70,06	28,76	-	0,41
ПГБВ-плазма	67,6	30,61	1,69	0,45

В случае ПКЛ полученные рентгенофотоэлектронные спектры 1s-электронов углерода состоят из нескольких компонент с различной энергией связи в зависимости от степени окисления углерода (Табл. 2, Рис. S3 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>)). Деконволюционные пики в сигналах C_{1s} с энергиями связи около 285, 287 и 288 эВ соответствуют алифатическому или ароматическому углероду (C-C/C-H), углероду в составе гидроксильных и эфирных групп (C-O) и углероду в составе ацетальных фрагментов (O-C-O), карбонильных (C=O) и карбоксильных групп (O-C=O).

Деконволюционные пики в сигналах O_{1s} необработанного образца ПКЛ с энергиями связи 531,8 и 533,2 эВ могут быть отнесены к кислороду в составе сложноэфирного карбонила (O=C-O* и O*=C-O, соответственно). В обработанном в плазме образце ПКЛ обнаружен третий пик с энергией связи 532,0 эВ, который можно объяснить образованием дополнительной карбонильной группы (Рис. S4, Табл. 2 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>)).

Аналогичные свойства наблюдаются при плазмохимической обработке образцов ПГБВ. Обзорный РФЭС-спектр образца ПГБВ, обработанного в плазме, представлен на Рис. S5. Наряду с фотоэлектронными сигналами углерода (285,0 эВ) и кислорода (532,53 эВ), в спектре присутствует сигнал азота (399,54 эВ). Элементный состав образцов ПГБВ представлен в Табл. 1.

Для ПГБВ РФЭС-спектр 1s-электронов углерода состоит из трех частично перекрывающихся пиков с энергией 285,0, 286,6 и 289,0 эВ (Рис. S6 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>)). Первый пик соответствует связям C-C/C-H, второй – одинарной связи C-O, третий – двойной связи C=O.

Сигнал O_{1s} в РФЭС-спектре ПГБВ состоит из двух частично перекрывающихся пиков с энергией 532,17 и 533,41 эВ (Рис. S7 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>)). Первый пик соответствует двойной связи C=O, второй – одинарной связи C-O. Результаты анализа сигналов C_{1s} и O_{1s} РФЭС-спектров образцов ПГБВ приведены в Табл. 3.

Таблица 2

Результаты анализа сигналов C_{1s} и O_{1s} РФЭС-спектров образцов ПКЛ

Table 2. Analysis results of C_{1s} and O_{1s} XPS spectra for PCL samples

	Региональный спектр C _{1s}			Региональный спектр O _{1s}		
	Относительное содержание, %			Относительное содержание, %		
	C-C/C-H	C-O	O-C=O C=O O-C-O	O-C=O*	O*-C=O	C=O
ПКЛ	69,8	14,1	16,1	43,8	56,2	-
ПКЛ-плазма	62,4	18,5	19,1	18,4	43,5	37,9

Таблица 3

Результаты анализа сигналов C_{1s} и O_{1s} РФЭС-спектров образцов ПГБВ

Table 3. Analysis results of C_{1s} and O_{1s} XPS spectra for PHBV samples

Образец	Региональный спектр C _{1s}			Региональный спектр O _{1s}	
	Относительное содержание функциональных групп, %			Относительное содержание функциональных групп, %	
	C-C/C-H	C-O	C=O	C=O	C-O
ПГБВ	60,9	20,8	18,3	54,6	45,4
ПГБВ-плазма	59,9	21,3	18,7	55,3	44,8

Таким образом, как видно из представленных данных, обработка в плазме способствуют образованию на поверхности пленок ПКЛ и ПГБВ полярных групп, содержащих кислород и азот.

Обработка в плазме и наличие НКЦ в полимерном композите увеличивают его гидрофильность за счет образования водородных связей, в которых участвуют поверхностные гидроксильные группы целлюлозы (Табл. 4). В свою очередь, улучшенная смачиваемость и поверхностные функциональные группы способствуют минерализации биоактивных солей (фосфаты, карбонаты кальция) и пролиферации клеток (разрастания ткани организма) в пористых полимерных каркасах ПКЛ и ПГБВ при использовании их в биоинженерии [29].

Кроме того, увеличение концентрации полярных групп на поверхности пленок ПКЛ и ПГБВ, используемых для приготовления композитов с НКЦ, способствует более равномерному распределению НКЦ в матрице полимера, что отражается на улучшении прочностных характеристик композитов ПКЛ/НКЦ и ПГБВ/НКЦ (Табл. 5).

На Рис. S8 (<https://rcj-isuct.ru/article/view/7271>) показаны зависимости деформации растяжения от нагрузки для композитов ПКЛ/НКЦ, ПКЛ (плазма)/НКЦ и ПГБВ/НКЦ, ПГБВ(плазма)/НКЦ с содержанием НКЦ в композите 15 вес.%.

Таблица 4

Максимальная сорбция паров воды на изученных образцах*

Table 4. Maximum water vapor sorption on the studied samples*

Образец	Максимальная сорбция паров воды, %
ПКЛ	1,6
ПКЛ(плазма)	3,4
ПКЛ(плазма)/НКЦ	6,5
ПГБВ	2,7
ПГБВ(плазма)	4,6
ПГБВ(плазма)/НКЦ	12,7

*Содержание НКЦ в композитах 15 вес.%.

*CNC content in composites: 15 wt.%.

Таблица 5

Прочностные характеристики композитов ПКЛ/НКЦ и ПГБВ/НКЦ*

Table 5. Mechanical properties of PCL/CNC and PHBV/CNC composites*

Образец	Предел прочности при растяжении (σ_b), МПа	Максимальная прочность (σ_{max}), МПа	Относительное удлинение (ϵ), %	Модуль Юнга (E), МПа
ПКЛ/НКЦ	6,4±1,0	6,4±1,0	10,8±1,6	290±30
ПКЛ(плазма)/НКЦ	14,4±2,2	9,7±1,5	14,8±2,2	300±30
ПГБВ/НКЦ	9,6±1,4	9,6±1,4	1,4±0,2	690±70
ПГБВ(плазма)/НКЦ	11,6±1,7	11,6±1,7	1,1±0,2	1050±110

*Содержание НКЦ в композитах 15 вес.%.

*CNC content in composites: 15 wt.%.

ВЫВОДЫ

Для получения композитов нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с гидрофобными полимерами, поликапролактоном (ПКЛ) и поли(3-гидроксibuтиратом-ко-3-гидроксивалератом) (ПГБВ), проведена поверхностная модификация НКЦ поливинилпирролидоном (ПВП), а также плазмохимическая обработка ПКЛ и ПГБВ. Обработка в плазме способствуют образованию на поверхности пленок

ПКЛ и ПГБВ полярных групп, содержащих кислород и азот. Увеличение концентрации полярных групп на поверхности пленок ПКЛ и ПГБВ способствует более равномерному распределению НКЦ в матрице полимера, что отражается на улучшении прочностных характеристик композитов.

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

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Evode N., Qamar S.A., Bilal M., Barceló D., Iqbal H.M.N. // *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2021. V. 4. P. 100142. DOI: 10.1016/j.csee.2021.100142.

2. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Земцова Н.В. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 36–41. DOI: 10.6060/rcj.2024683.6.

1. Evode N., Qamar S.A., Bilal M., Barceló D., Iqbal H.M.N. // *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2021. V. 4. P. 100142. DOI: 10.1016/j.csee.2021.100142.

2. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Zemtsova N.V. // *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 36–41. DOI: 10.6060/rcj.2024683.6.

3. Сайфутдинова И.Ф., Чиклеев И.А., Азанова А.А. // *Рос. хим. ж.* (Ж. Рос. хим. об-ва). 2025. Т. LXIX. № 4. С. 88-91. DOI: 10.6060/rcj.2025694.14.
4. Гордина Н.Е., Бутман М.Ф., Гущин А.А., Морозов Л.Н., Прозоров Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов Н.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гусев Г.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Кунин А.В., Овчинников Н.Л., Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е. // *Рос. хим. ж.* (Ж. Рос. хим. об-ва). 2025. Т. LXIX. № 3. С. 18-38. DOI: 10.6060/rcj.2025693.2.
5. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 50. P. 5438-5466. DOI: 10.1002/anie.201001273.
6. Habibi Y., Lucia L., Rojas O. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 6. P. 3479-3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
7. Суров О.В., Воронова М.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2026. Т. 69. Вып. 6. С. 35-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20266906.6818.
8. Habibi Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1519-1542. DOI: 10.1039/c3cs60204d.
9. Воронова М.И., Суров О.В., Кузиева М.М., Атаханов А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 95-105. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6596.
10. Voronova M.I., Gurina D.L., Surov O.V., Zakharov A.G. // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 341. P. 117409. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117409.
11. Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 17883-17905. DOI: 10.1039/C5DT02964C.
12. Hatch K.M., Hlavatá J., Paulett K., Liavitskaya T., Vyazovkin S., Stanishevsky A.V. // *Int. J. Polym. Sci.* 2019. Article ID 7103936. DOI: 10.1155/2019/7103936.
13. Ko Y.-M., Choi D.-Y., Jung S.-C., Kim B.-H. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. N 1. P. 192-195. DOI: 10.1166/jnn.2015.8372.
14. Oyane A., Uchida M., Yokoyama Y., Choong C., Triffitt J., Ito A. // *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 2005. V. 75A. N 1. P. 138-145. DOI: 10.1002/jbm.a.30397.
15. Суров О.В., Лебедева Е.О., Рублева Н.В., Воронова М.И., Захаров А.Г. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 5. С. 786-793. DOI: 10.31857/S0044460X21050176.
16. Maternia-Dudzik K., Ożóg Ł., Bober Z., Oliwa R., Oleksy M., Kamizela A., Szyszkowska A., Rafińska K., Gonciarz W., Gancarczyk K., Czerniecka-Kubicka A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2025. V. 26. N 19. P. 9795. DOI: 10.3390/ijms26199795.
17. Липин К.В., Муратов И.И., Гильфанов С.А., Тептина А.И., Агафонова А.Р. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 12. С. 6-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.7240.
18. Chen J., Yang R., Ou J., Tang C., Xiang M., Wu D., Tang J., Tam K.C. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 242. P. 116399. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116399.
19. Bazan P., Rochman A., Mroczka K., Badura K., Melnychuk M., Nosal P., Węglowska A. // *Materials.* 2024. V. 17. N 24. P. 6036. DOI: 10.3390/ma17246036.
20. Pan S., Qiu Z. // *Polymers.* V. 13. N 21. P. 3667. DOI: 10.3390/polym13213667.
21. Rivera-Briso A.L., Serrano-Aroca Á. // *Polymers.* 2018. V. 10. N 7. P. 732. DOI: 10.3390/polym10070732.
22. Kosorn W., Wutticharoenmongkol P. // *Int. J. Polym. Sci.* 2021. Article ID 6689789. DOI: 10.1155/2021/6689789.
23. Voronova M.I., Gurina D.L., Surov O.V. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 340. DOI: 10.3390/polym14020340.
3. Sayfutdinova I.F., Chikleev I.A., Azanova A.A. // *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 4. P. 88-91. DOI: 10.6060/rcj.2025694.14.
4. Gordina N.E., Butman M.F., Gushchin A.A., Morozov L.N., Prozorov D.A., Rybkin V.V., Smirnov N.N., Afineevsky A.V., Borisova O.A., Gusev G.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Kunin A.V., Ovchinnikov N.L., Rumyantsev R.N., Stroganova T.E. // *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 18-38. DOI: 10.6060/rcj.2025693.2.
5. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 50. P. 5438-5466. DOI: 10.1002/anie.201001273.
6. Habibi Y., Lucia L., Rojas O. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 6. P. 3479-3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
7. Surov O.V., Voronova M.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 6. P. 35-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20266906.6818.
8. Habibi Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1519-1542. DOI: 10.1039/c3cs60204d.
9. Voronova M.I., Surov O.V., Kuziyeva M.K., Atakhanov A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 95-105. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6596.
10. Voronova M.I., Gurina D.L., Surov O.V., Zakharov A.G. // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 341. P. 117409. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117409.
11. Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 17883-17905. DOI: 10.1039/C5DT02964C.
12. Hatch K.M., Hlavatá J., Paulett K., Liavitskaya T., Vyazovkin S., Stanishevsky A.V. // *Int. J. Polym. Sci.* 2019. Article ID 7103936. DOI: 10.1155/2019/7103936.
13. Ko Y.-M., Choi D.-Y., Jung S.-C., Kim B.-H. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. N 1. P. 192-195. DOI: 10.1166/jnn.2015.8372.
14. Oyane A., Uchida M., Yokoyama Y., Choong C., Triffitt J., Ito A. // *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 2005. V. 75A. N 1. P. 138-145. DOI: 10.1002/jbm.a.30397.
15. Surov O.V., Lebedeva E.O., Rubleva N.V., Voronova M.I., Zakharov A.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. N 5. P. 786-793. DOI: 10.1134/S1070363221050170.
16. Maternia-Dudzik K., Ożóg Ł., Bober Z., Oliwa R., Oleksy M., Kamizela A., Szyszkowska A., Rafińska K., Gonciarz W., Gancarczyk K., Czerniecka-Kubicka A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2025. V. 26. N 19. P. 9795. DOI: 10.3390/ijms26199795.
17. Lipin K.V., Muratov I.I., Gilfanov S.A., Teptina A.I., Agafonova A.R. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 12. P. 6-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.7240.
18. Chen J., Yang R., Ou J., Tang C., Xiang M., Wu D., Tang J., Tam K.C. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 242. P. 116399. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116399.
19. Bazan P., Rochman A., Mroczka K., Badura K., Melnychuk M., Nosal P., Węglowska A. // *Materials.* 2024. V. 17. N 24. P. 6036. DOI: 10.3390/ma17246036.
20. Pan S., Qiu Z. // *Polymers.* V. 13. N 21. P. 3667. DOI: 10.3390/polym13213667.
21. Rivera-Briso A.L., Serrano-Aroca Á. // *Polymers.* 2018. V. 10. N 7. P. 732. DOI: 10.3390/polym10070732.
22. Kosorn W., Wutticharoenmongkol P. // *Int. J. Polym. Sci.* 2021. Article ID 6689789. DOI: 10.1155/2021/6689789.

24. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. // *Cellulose*. 2006. V. 13. N 2. P. 171-180. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
25. Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Afineevskii A.V., Zakharov A.G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 137. N 19. P. 48662. DOI: 10.1002/APP.48662.
26. Panaitescu D.M., Vizireanu S., Raduly M.F., Sătulu V., Stancu C., Marascu V., Nicolae C.-A., Gabor A.R., Oprică G.M., Uşurelu C.D., Caraş I., Frone A.N. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. V. 333. P. 148780. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.148780.
27. Panaitescu D.M., Ionita E.R., Nicolae C.-A., Gabor A.R., Ionita M.D., Trusca R., Lixandru B.-E., Codita I., Dinescu G. // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 1249. DOI: 10.3390/polym10111249.
28. Alves C., Melro L., Fernandes M., Padrão J., Moldes D., Serra S.C., Salgado A.J., Zille A. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2026. V. 338. P. 149544. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.149544.
29. Boujemaoui A., Sanchez C., Engström J., Bruce C., Fogelström L., Carlmark A., Malmström E. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. N 40. P. 35305-35318. DOI: 10.1021/acsami.7b09009.
23. Voronova M.I., Gurina D.L., Surov O.V. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 340. DOI: 10.3390/polym14020340.
24. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. // *Cellulose*. 2006. V. 13. N 2. P. 171-180. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.
25. Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Afineevskii A.V., Zakharov A.G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 137. N 19. P. 48662. DOI: 10.1002/APP.48662.
26. Panaitescu D.M., Vizireanu S., Raduly M.F., Sătulu V., Stancu C., Marascu V., Nicolae C.-A., Gabor A.R., Oprică G.M., Uşurelu C.D., Caraş I., Frone A.N. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. V. 333. P. 148780. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.148780.
27. Panaitescu D.M., Ionita E.R., Nicolae C.-A., Gabor A.R., Ionita M.D., Trusca R., Lixandru B.-E., Codita I., Dinescu G. // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 1249. DOI: 10.3390/polym10111249.
28. Alves C., Melro L., Fernandes M., Padrão J., Moldes D., Serra S.C., Salgado A.J., Zille A. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2026. V. 338. P. 149544. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.149544.
29. Boujemaoui A., Sanchez C., Engström J., Bruce C., Fogelström L., Carlmark A., Malmström E. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. N 40. P. 35305-35318. DOI: 10.1021/acsami.7b09009.

Поступила в редакцию 02.03.2026

Принята к опубликованию 13.05.2026

Received 02.03.2026

Accepted 13.05.2026