

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037331**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.12

(21) Номер заявки
201892692

(22) Дата подачи заявки
2017.05.23

(51) Int. Cl. **C08B 15/08** (2006.01)
C08J 3/02 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
C08J 3/05 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ДЕРИВАТИЗИРОВАННОЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(31) 16171449.8

(32) 2016.05.25

(33) EP

(43) 2019.06.28

(86) PCT/EP2017/062478

(87) WO 2017/202878 2017.11.30

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САПФИ НИДЕРЛАНДС СЕРВИСЕЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Инглиш Роберт, Уилльямс Родри,
Хитон Джон (GB)**

(74) Представитель:
**Хмара М.В., Осипов К.В., Ильмер
Е.Г., Пантелеев А.С., Новоселова С.В.,
Липатова И.И., Дощечкина В.В. (RU)**

(56) Pegah Khanjani: "CELLULOSE-BASED SUPERHYDROPHOBIC SURFACES & DYNAMICS OF COUPLED CHEMICAL SYSTEMS", 28 April 2015 (2015-04-28), XP055384023, Retrieved from the Internet:URL:https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/15881/lic_khanjani_pegah_2015.pdf?sequence=1 [retrieved on 2017-06-22] page 16-page 20

(57) Изобретение предлагает способ получения химически дериватизированной наноцеллюлозы, включающий стадию а) приведения целлюлозного материала-предшественника в контакт с химически дериватирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси, b) осуществления химической реакции в образованной реакционной смеси и с) осуществления микрофлюидизации образованной жидкой реакционной смеси, причем стадии b) и с) проводят одновременно.

B1

037331

**037331
B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения химически дериватизированной целлюлозы.

Предшествующий уровень техники

Химическое модифицирование целлюлозы, в частности наноцеллюлозы (нанокристаллы целлюлозы (англ. аббревиатура CNC от "cellulose nanocrystal") или целлюлозного нановолокна (англ. аббревиатура CNF от "cellulose nanofiber")), является все более и более важной темой в индустрии целлюлозных продуктов.

К настоящему времени в литературе опубликовано много типов реакций модифицирования нанокристаллов или нановолокон целлюлозы, однако только в лабораторных масштабах, и поэтому гораздо большая часть научной деятельности была посвящена анализу продуктов модифицирования нанокристаллов или нановолокон целлюлозы, например, в отношении степени замещения. Главными категориями реакций, проводимых на наноцеллюлозе, являются реакции окисления, этерификации, амидирования, карбамирования и образования простых эфиров, а в последнее время использовали реакции нуклеофильного замещения для придания наноцеллюлозе функциональности удельной поверхности. Широко используемые механизмы для реакций модифицирования представлены, например, в обзорной статье Euley and Thielemans *Nanoscale*, 2014, 6, 7764-7779. В лабораторных масштабах химическое модифицирование наноцеллюлозы проводят с коммерчески доступной наноцеллюлозой, которая была предварительно выделена в процессе разделения.

Коммерчески доступную наноцеллюлозу можно получить из любого целлюлозного исходного материала, и обычно используют древесную массу. Для того чтобы получить наноцеллюлозу, целлюлозные волокна древесной массы подвергают высоким сдвиговым усилиям, которые "разрывают" (расслаивают) более крупные целлюлозные волокна на наноцеллюлозу. Для этих целей древесную массу, как правило, механически измельчают в подходящем оборудовании, таком как гомогенизаторы высокого давления, ультразвуковые гомогенизаторы, дробилки или микрофлюидизеры. Гомогенизаторы используют для расслаивания клеточных стенок древесных волокон и выделения наноцеллюлозы. С другой стороны, значительно большее количество кристаллической формы наноцеллюлозы можно выделить из целлюлозных волокон древесной массы, используя серную или соляную кислоту для гидролиза аморфных областей волокон нативной целлюлозы с целью получения нанокристаллов высококристаллической целлюлозы (CNC).

Однако, если химически модифицированную наноцеллюлозу нужно получать в доступных с экономической точки зрения условиях в больших количествах, то существует необходимость в обеспечении менее сложного способа, чем вышеописанные лабораторные способы, с помощью которых можно получить только небольшие количества химически модифицированной наноцеллюлозы.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение решает вышеуказанные проблемы, предлагая способ получения химически дериватизированной наноцеллюлозы, в котором химически дериватизированную наноцеллюлозу можно получать в поточной линии (то есть непрерывным образом) традиционного процесса производства целлюлозного материала.

Задача настоящего изобретения - предложить способ получения химически дериватизированной наноцеллюлозы, включающий стадии:

- a) приведения целлюлозного материала-предшественника в контакт с химически дериватирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси,
- b) осуществления химической реакции в образованной реакционной смеси, и
- c) воздействия на образованную жидкую реакционную смесь высокими усилиями сдвига и наиболее предпочтительно микрофлюидизации, причем стадии b) и c) осуществляют одновременно.

В способе по изобретению целлюлозный материал-предшественник, такой как, например, древесная масса, можно привести в контакт с заданным реагентом, который способен химически модифицировать поверхность целлюлозы одновременно с осуществлением воздействия на целлюлозный материал-предшественник высокими усилиями сдвига, которые разбивают или расслаивают материал-предшественник на целлюлозный материал заданной степени дисперсности и, в частности, на наноцеллюлозу.

Преимущество объединения процесса механического расслаивания с химической дериватизацией (т.е. химической модификацией - получением производных) заключается в том, что получение химически дериватизированной наноцеллюлозы и, в особенности, получение химически дериватизированной наноцеллюлозы значительно упрощается. Таким образом, механическое расслаивание и химическая дериватизация происходят одновременно с целью получения в результате химически дериватизированной наноцеллюлозы.

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание химически дериватизированной наноцеллюлозы, полученной согласно способу, описанному выше.

Помимо этого еще одной задачей настоящего изобретения является создание полимерной композиции, содержащей химически дериватизированную наноцеллюлозу, полученную согласно способу, опи-

санному выше.

Дополнительные варианты осуществления изобретения изложены в зависимых пунктах.

Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Задачей настоящего изобретения является создание способа получения химически дериватизированной наноцеллюлозы, включающего стадии:

- a) приведения целлюлозного материала-предшественника в контакт с химически дериватирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси,
- b) осуществления химической реакции в образованной реакционной смеси, и
- c) воздействия на образованную жидкую реакционную смесь высоким усилием сдвига, причем стадии b) и c) осуществляют одновременно.

Специалист в данной области техники будет знать, как умело обращаться с образованной реакционной смесью в зависимости от типа химической реакции таким образом, чтобы химическая реакция целлюлозного материала-предшественника с химически дериватирующей композицией произошла в образованной реакционной смеси на момент приложения к образованной жидкой реакционной смеси высокого усилия сдвига. По некоторым причинам будет полезно воздействовать на образованную жидкую реакционную смесь высоким усилием сдвига в течение заданного времени до полного израсходования химически дериватирующего (модифицирующего) агента, тогда как другие реакции потребуются дополнительно термически или химически инициировать до приложения высокого усилия сдвига.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения образованную жидкую реакционную смесь подвергают микрофлюидизации, то есть высокому усилию сдвига в микрофлюидном устройстве.

В контексте настоящего изобретения термин "химически дериватизированная наноцеллюлоза" относится к наноцеллюлозе, в которой по меньшей мере одно нативное ангидроглюкозное звено было изменено по своему химическому составу.

В качестве примеров химически дериватизированной наноцеллюлозой по настоящему изобретению может быть наноцеллюлоза, в которой гидроксильные фрагменты гидратцеллюлозного звена были окислены до альдегидных или карбоксильных фрагментов, этерифицированы, амидированы, карбамированы, превращены в простой эфир или нуклеофильно замещены. Следует понимать, что наноцеллюлоза, в которой связь C2-C3 ангидроглюкозного звена расщепляют посредством окислительно-восстановительной реакции, также считается химически дериватизированной наноцеллюлозой.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения целлюлозный материал-предшественник представляет собой суспензию целлюлозного материала-предшественника в жидкой фазе, причем указанная жидкая фаза предпочтительно является водной фазой или неводной фазой и содержит или состоит из органического растворителя, такого как ацетон или толуол, или из их смесей, таких как, например, смесь толуола и пиридина. Это делает обращение с целлюлозным материалом-предшественником более легким, так как жидкий целлюлозный материал-предшественник можно легче прокачивать и подавать в устройство микрофлюидизации, в котором целлюлозный материал-предшественник приводят в контакт с химически дериватирующей композицией и затем прикладывают высокое усилие сдвига. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения целлюлозный материал-предшественник представляет собой химически немодифицированную целлюлозную волокнистую массу, предпочтительно в форме водной суспензии, и которая была предпочтительно измельчена по меньшей мере до 80°ШР (градусов Шопера-Риглера) или от 80 до 100°ШР и наиболее предпочтительно по меньшей мере до 90°ШР или от 90 до 100°ШР. Волокнистую массу можно получать из различных растительных материалов и, в частности из мягкой древесины или твердой древесины. В качестве альтернативы волокнистую массу можно также получать из переработанной бумаги или картонной продукции.

Химически дериватирующая композиция представляет собой композицию, содержащую по меньшей мере один химически дериватирующий агент или смесь из химически дериватирующих агентов. Она может дополнительно содержать катализаторы, способствующие более эффективной химической дериватизации целлюлозного материала благодаря использованию химически дериватирующего агента. Например, химически дериватирующий агент может представлять собой ацетилирующий агент, такой как уксусная кислота, агент переэтерификации, такой как алкенил или винилкарбоксилат, сульфонизирующий агент, такой как винилсульфон или мономерный агент, в целях обеспечения возможности одновременной или последовательной прививки полимерных цепей, например, (мет)акриловой кислоты.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция представляет собой жидкую химически дериватирующую композицию. В данном случае химически дериватирующий агент, содержащийся в ней, либо диспергирован, либо растворен (солублизирован) в жидкости, такой как, например, неводная жидкость. В соответствии с более предпочтительным вариантом осуществления изобретения химически дериватирующий агент растворен в указанной жидкости, образуя тем самым раствор химически дериватирующего агента. Жидкость может быть выбрана из жидкостей, способных растворять (солублизировать) химически де-

риватизирующую композицию, и наиболее предпочтительно выбрана из водных жидкостей, в частности воды, или из неводных жидкостей, в частности органических растворителей, таких как ацетон, толуол или их смесь. Следовательно, предпочтительной формой жидкой химически дериватирующей композиции является водный раствор химически дериватирующего агента или неводный раствор химически дериватирующего агента, такой как, например, неводный раствор ацилирующего агента. Любой катализатор в случае его содержания в химически дериватирующей композиции может быть или не быть растворенным (солублицированным) в водном или неводном растворе.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения жидкая химически дериватирующая композиция обеспечивает, по существу, всю жидкость, содержащуюся в жидкой реакционной смеси, образованной из комбинации целлюлозного материала-предшественника и химически дериватирующей композиции. Это преимущественно тот случай, где целлюлозный материал-предшественник соединяют с химически дериватирующей композицией, добавленной в сухой форме, такой как, например, порошок, или в форме суспензии, которая содержит немного жидкости и предпочтительно не содержит воды, которая не является химически связанной. Следовательно, жидкость, обеспеченная жидкой химически дериватирующей композицией, делает возможным регулирование консистенции реакционной жидкости реакционной смеси до степени, которая является оптимальной для обработки при высоком усилии сдвига, таком как, например, когда жидкую реакционную смесь подвергают микрофлюидизации. Таким образом, консистенцию реакционной жидкости реакционной смеси можно независимо регулировать без разбавления химически дериватирующего агента и катализатора, если он имеется, сохраняя не только оптимальную консистенцию, но и также оптимальные концентрации реагентов.

В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления изобретения способ получения химически дериватизированной наноцеллюлозы представляет собой способ, включающий стадии:

- a) приведения целлюлозного материала-предшественника в контакт с химически дериватирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси,
- b) осуществления химической реакции в образованной жидкой реакционной смеси и
- c) осуществления микрофлюидизации образованной жидкой реакционной смеси,

причем стадии b) и c) осуществляют одновременно, и при этом химически дериватирующая композиция содержит ацилирующий агент, а целлюлозный материал-предшественник представляет собой суспензию предпочтительно химически немодифицированной наноцеллюлозы в жидкой фазе, причем указанная жидкая фаза представляет собой неводную фазу, содержащую или состоящую из органического растворителя, такого как, например, ацетон или толуол или их смесей, и при этом предпочтительно ацилирующий агент выбран из карбоновых кислот или их ангидридов.

В соответствии с еще одним наиболее предпочтительным вариантом осуществления изобретения способ получения химически дериватизированной наноцеллюлозы представляет собой способ, включающий стадии:

- a) приведения целлюлозного материала-предшественника, который предпочтительно представляет собой химически немодифицированную наноцеллюлозу, в контакт с химически дериватирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси,
- b) осуществления химической реакции в образованной реакционной смеси, и
- c) осуществления микрофлюидизации образованной жидкой реакционной смеси,

причем стадии b) и c) осуществляют одновременно, и при этом химически дериватирующая композиция представляет собой жидкую химически дериватирующую композицию, содержащую ацилирующий агент, суспендированный или растворенный в неводной жидкой фазе органического растворителя, такого как толуол, ацетон или их смеси, а жидкая фаза предпочтительно обеспечивает более чем 95 мас.% или, по существу, всю жидкость (100 мас.%), содержащуюся в жидкой реакционной смеси.

В устройстве микрофлюидизации используется один или более гидравлических напорных насосов для перемещения реакционной смеси через один или более микрофлюидных каналов, которые механически обработаны устойчивым материалом, таким как металл, керамика или алмаз. Оно также известно как микрофлюидная камера для взаимодействия (англ. аббревиатура IXС от "interaction chamber"). В микрофлюидной камере для взаимодействия (IXС) жидкую реакционную смесь затем подвергают высокому усилию сдвига или напряжению растяжения для обеспечения возможности расслаивания. Последняя конструкция обычно именуется микрофлюидной камерой для взаимодействия (IXС). Примером такого микрофлюидайзера может быть микрофлюидайзерная установка "M110-EH Microfluidizer Processor", произведенная Microfluidics Corporation, Westwood, MA, США.

Микрофлюидное устройство основано на генерировании высокого механического напряжения в текучей среде для достижения разрыва или расслаивания целлюлозного исходного материала на желаемые нановолокна целлюлозы или наноцеллюлозу. Это достигается за счет прокачивания композиции текучей среды через четко очерченную микрофлюидную камеру для взаимодействия - в сущности, ситуация, соответствующая напорному потоку, как определено в области динамики текучих сред. Термин "микрофлюидный" в контексте настоящего изобретения относится к геометрии напорного потока, микрофлюидному каналу или камере для взаимодействия (данные термины являются синонимами в контексте настоящего изобретения), где ширина, ортогональная направлению потока, составляет менее 500 мкм,

предпочтительно между 400 и 50 мкм. Обычно встречающиеся конструкции камеры для взаимодействия включают внезапные сужения (либо осесимметричные, либо прямоугольные щели), Z-геометрии (резкие изгибы на траектории потока в комбинации с внезапным сужением) и Y-геометрии (где поток разделен и рекомбинирован в виде сталкивающихся/противоположно направленных струй). Каждая из вышеупомянутых конструкций камеры для взаимодействия рассматривается как создание комплексного потока, где кинематика такова, что как эффект сдвига, так и растягивающий эффект сосуществуют. Соответственно возможно определить отдельное значение скорости сдвига в комплексных потоках данного типа. Данная ситуация явно отличается от так называемого реометрического потока, где скорость сдвига, напряжение сдвига и непрерывная граница четко определены, благодаря чему свойства материала, такие как вязкость и первая разность нормального напряжения, соответствуют величине характеристик текучей среды. Кроме того, геометрии, включающие конвергенцию направлений течения/ускорения текучей среды (сужения, Z-геометрии) или генерирование точки застоя (Y-геометрия/противоположно направленные струи), характеризуются высокопрочным или экстензиональным компонентом в поле потока - что вносит главный вклад в эффективность механического расслаивания. Это, однако, дополнительно усложняет определение характеристики "скорость сдвига" для данного процесса.

Термин "высокий сдвиг" в контексте настоящего изобретения лучше всего пояснить на наглядном примере скорости сдвига в осесимметричной капиллярной трубке радиусом 50 мкм (R) (которую можно рассматривать как часть, например, камеры для взаимодействия Z-геометрии, использованной на микрофлюидизере M110-EN). Наблюдали, как доза заданной композиции объемом 500 мл (содержащая целлюлозный материал-предшественник и химически дериватирующую композицию) проходит через такое взаимодействие за 2 мин при рабочем давлении, составляющем 25000 фунтов на квадратный дюйм (172 МПа). Это соответствует объемной скорости потока (Q), 4,16 мл мин⁻¹, и, следовательно, скорость сдвига (допуская равномерный поток и не принимая во внимание истончение сдвига текучей среды) составляет $42,4 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$.

Скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) в капиллярном (Пуазейля) потоке можно без труда рассчитать, используя следующее выражение:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Учитывая, что поток, к примеру, в микрофлюидизере M110-EN является пульсирующим по характеру, истинное пиковое значение скорости сдвига в данной части геометрии взаимодействия может быть намного выше. Рабочий диапазон обрабатываемого устройства микрофлюидизера, соответствующего настоящему изобретению, составляет между $8,5 \times 10^6$ и $102 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ (определен как указано выше) и от 5000 фунтов на квадратный дюйм до 60000 фунтов на квадратный дюйм (от 34,5 до 414 МПа), наиболее предпочтительно выше $34 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ в данном диапазоне и предпочтительно выше 20000 фунтов на квадратный дюйм (138 МПа) в данном диапазоне.

В контексте настоящего изобретения термин "высокое усилие сдвига", таким образом, относится к скорости сдвига свыше $8,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$, предпочтительно от $8,5 \times 10^6$ до $102 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ и более предпочтительно от 34×10^6 до $102 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения наименьший размер микрофлюидного канала в устройстве микрофлюидизации составляет преимущественно от 400 до 50 мкм, наиболее предпочтительно менее чем 150 мкм или от 50 до 150 мкм.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения камера для взаимодействия устройства микрофлюидизации имеет Z-геометрию.

В способе по настоящему изобретению образованную жидкую реакционную смесь, таким образом, подвергают высоким усилиям сдвига и наиболее предпочтительно подвергают микрофлюидизации.

Когда образованную жидкую реакционную смесь подвергают высоким усилиям сдвига, содержащийся целлюлозный материал-предшественник измельчают и расслаивают таким образом, чтобы обеспечить возможность образования наночастиц меньшего диаметра и большей площади поверхности.

Было обнаружено, что микрофлюидизация дает превосходную степень замещения (DS - англ. аббревиатура от "degree of substitution") по сравнению с другими типами обработки, такими как гомогенизация и, более того, позволяет удерживать распределение по ширине однородных наночастиц полученной химически дериватизированной наноцеллюлозы.

Когда жидкую реакционную смесь подвергают обработке при высоком сдвиге, жидкая реакционная смесь поступает в микрофлюидизер через входной резервуар и подается с силой с помощью напорного гидравлического насоса высокого давления в камеру для взаимодействия с фиксированной геометрией при скоростях до 400 мс^{-1} . Затем полученную микрофлюидизированную жидкую реакционную смесь при необходимости эффективно охлаждают и собирают в выходном резервуаре. Высокий сдвиг, который можно достигнуть с помощью микрофлюидизера, составляет более 10^6 c^{-1} .

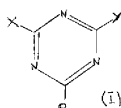
В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция содержит или состоит из ацилирующего агента и необязательно также содержит или дополнительно состоит из кислоты или основания в качестве катализатора. В сущности,

ацилирующий агент будет образовывать сложноэфирный фрагмент на гидроксильных фрагментах антропогликозных звеньев, и это, как правило, делают для придания гидрофобности поверхности наноцеллюлозных фибрилл, которую можно задавать посредством выбора ацилирующего агента и, в частности, выбора длины углеводородной группы фрагмента. Ацилирующим агентом может быть, например, карбоновая кислота или ее ангидрид, аналогично, например, ацетилирующему агенту, такому как уксусная кислота, или пропионирующему агенту, такому как пропионовая кислота, или алкенилкарбоксилат, или алкилкарбоксилат, или сукцинилирующему агенту, такому как ангидрид янтарной кислоты. В случае если ацилирующий агент представляет собой ангидрид карбоновой кислоты, такой как ангидрид янтарной кислоты, жидкая фаза является неводной фазой и содержит или состоит из органического растворителя, такого как ацетон или толуол. Катализатор в случае присутствия представляет собой нуклеофильный катализатор, такой как, например, пиридин.

В том случае, когда ацилирующий агент представляет собой карбоновую кислоту, такую как, например, уксусная кислота или пропионовая кислота, катализатор, если имеется, представляет собой кислоту, которая наиболее предпочтительно неспособна химически дериватизировать поверхность целлюлозного материала. Примерами таких кислот являются галогеноводороды, такие как хлористый водород или бромистый водород.

В том случае, когда ацилирующий агент представляет собой алкенил или алкилкарбоксилат, такой как, например, винилкарбоксилат, катализатор, если имеется, представляет собой основание, которое наиболее предпочтительно не способно химически дериватизировать поверхность целлюлозного материала. Примерами таких оснований являются ненуклеофильные основания, такие как 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU, от англ. 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene). В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления изобретения химически дериватирующая композиция, по существу, состоит из алкенил- или алкилкарбоксилата, такого как винилкарбоксилат, и ненуклеофильного основного катализатора, такого как DBU. В данном случае целлюлозный материал-предшественник состоит из суспензии целлюлозного материала-предшественника в органическом растворителе, который не способен обеспечить набухание целлюлозы, таком как ацетон. В качестве примера целлюлозного материала-предшественника можно привести наноцеллюлозу, диспергированную в ацетоне. Примером винилкарбоксилата, пригодного для применения в способе по настоящему изобретению, является виниллаурат.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция содержит галогенированный триазин, предпочтительно галогенированный 1,3,5 триазин согласно формуле (I), где X может независимо представлять собой N-морфолинил, галоген, предпочтительно хлор или бром, где Y может независимо представлять собой N-морфолинил, галоген, предпочтительно хлор или бром, а R может независимо представлять собой алкильную цепь или хромофор. В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению дериватирующая композиция содержит галогенированный 1,3,5 триазин согласно формуле (I), где X представляет собой N-морфолинил, где Y представляет собой галоген, а R представляет собой алкильную цепь или хромофор



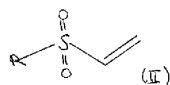
В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция содержит водный раствор ТЕМРО (англ. аббревиатура от "2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl", 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил), необязательно дополнительно включая молярный избыток бромистой соли, такой как, например, бромид натрия, в отношении молярного количества ТЕМРО.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция содержит водный раствор соли метапериодата, такой как метапериодат натрия, где количество метапериодата соответствует по меньшей мере 4-5-кратному молярному избытку в отношении антропогликозных звеньев целлюлозного материала-предшественника или наноцеллюлозы. В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления водный раствор соли метапериодата буферизируют до кислотного pH. Подходящим буфером может быть, например, ацетатный буфер.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция содержит церий-аммоний нитрат (CAN, англ. аббревиатура от "ceric ammonium nitrate") и предпочтительно представляет собой водный раствор церий-аммоний нитрата. Церий-аммоний нитрат (CAN) подвергают окислительно-восстановительной реакции с составными антропогликозными звеньями целлюлозы, расщепляя связь C2-C3 с сопутствующим образованием активного свободнорадикального центра, что способствует последующей прививке целлюлозы прививающим агентом (посредством способа аддитивной полимеризации). Такой прививающий агент может либо содержаться в химически дериватирующей композиции, либо может быть добавлен к жидкой реакционной смеси после того, как прореагировал церий-аммоний нитрат с окислением антропогликозных звеньев

целлюлозной цепи. Подходящими прививающими агентами являются (мет)акриловая кислота или ее эфиры, такие как, например, метакриловая кислота, акриловая кислота, этилметакрилат и этилакрилат.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению химически дериватирующая композиция содержит винилсульфон, предпочтительно замещенный винилсульфон согласно формуле (II), где R может независимо представлять собой хромофорный или гидрофобный фрагмент



Химически дериватизированную наноцеллюлозу можно использовать во многих областях применения, таких как, например, в качестве армирующего наполнителя в полимерных композициях. Для того чтобы получить химически дериватизированную наноцеллюлозу, важно подвергнуть целлюлозный материал-предшественник сдвигу более чем 10^6 c^{-1} , так чтобы обеспечить достаточное расслаивание целлюлозного материала-предшественника на наноцеллюлозу. В контексте настоящего изобретения наноцеллюлозу можно охарактеризовать как фибриллярный целлюлозный материал, где средняя ширина фибриллы составляет предпочтительно менее 30 нм.

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание химически дериватизированной наноцеллюлозы, полученной в соответствии с любым из способов по настоящему изобретению, как описано выше.

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание полимерной композиции, содержащей химически дериватизированную наноцеллюлозу, полученную в соответствии с любым из способов настоящего изобретения, как описано выше, где полимер может быть выбран в общем из полиолефинов или продуктов поликонденсации, таких как полиэтилен, полипропилен, полиамид, сложный полиэфир или полиуретан.

В реакциях, где доступные поверхностные гидроксильные группы функционируют в качестве нуклеофилов в процессе сопутствующего механического расслаивания и поверхностного химического модифицирования целлюлозных фибрилл, величина химической дериватизации формально измеряется в пересчете на среднюю степень замещения (СЗ, среднее количество гидроксильных групп на ангидроглюкозный остаток, которые замещены - варьирующееся по значению от 0 до максимум 3). В случае настоящего изобретения химическая дериватизация ограничена поверхностью целлюлозных фибрилл, поэтому средняя СЗ соответственно низкая, то есть значительно ниже 1. Для химически дериватизированной наноцеллюлозы, полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению, диапазон по средней СЗ составляет между 0,05 и 0,30, предпочтительно между 0,15 и 0,30.

В реакциях, включающих в себя создание свободнорадикальных центров на целлюлозной цепи посредством окислительно-восстановительного расщепления связи С2-С3 (в присутствии, например, Се (IV) аммоний нитрата) и последующей прививки акриловых мономеров с образованием фибрилл или нанофибрилл целлюлозы с привитыми полимерными цепями, степень поверхностного химического модифицирования может быть выражена через мас.% конечного продукта, содержащего привитые цепи - высчитывается через увеличение массы, полученное посредством указанной реакции прививки. Для химически дериватизированной наноцеллюлозы, полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению степень прививки варьируется между 5 и 500%, наиболее предпочтительно между 20 и 100%.

Исходя из одновременного механического расслаивания и химического модифицирования поверхности целлюлозного материала-предшественника, морфология получающихся в результате волокон желаемого продукта может быть охарактеризована с точки зрения статистического распределения ширины наноцеллюлозных фибрилл, полученных указанным способом. Таким образом, результирующее качество фибрилл химически дериватизированной целлюлозы можно определить с помощью сканирующей электронной микроскопии полевой эмиссии (англ. аббревиатура FE-SEM от "field emission scanning electron microscope"), где разбавленной водной суспензии рассматриваемого материала дают высохнуть на слюдяном субстрате, покрывают методом напыления проводящим материалом и ставят под микроскоп. Затем результирующие изображения анализируют посредством подходящего программного пакета анализа цифрового изображения (например, Image J - бесплатное программное обеспечение) и берут среднее арифметическое от статистически значимого количества измерений ширины волокон (>500). Распределение ширины фибрилл можно дополнительно определить с помощью соответствующего стандартного отклонения или наиболее предпочтительно с помощью коэффициента полидисперсности (отношение среднечисловой ширины фибрилл к среднemasсовой ширине фибрилл). Для химически дериватизированной наноцеллюлозы, полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению, полученная средняя ширина фибрилл наноцеллюлозы составляет в диапазоне от 3 до 1000 нм, предпочтительно в диапазоне от 8 до 30 нм. Соответствующая полидисперсность в фибриллах составляет предпочтительно в диапазоне от 1,03 до 5,00, наиболее предпочтительно между 1,05 и 1,3.

Примеры

Пример 1А. Поверхностное ацилирование твердого целлюлозного нановолокна (CNF) с использо-

ванием водной уксусной кислоты через периодический процесс.

Был получен наноцеллюлозный субстрат из отбеленной эвкалиптовой сульфитной растворимой целлюлозы (степень полимеризации (далее СП) примерно 800, англ. аббревиатура DP от degree of polymerization) в листовой форме, который сначала измельчили и вымочили в набухающей среде 78 мас.% водного морфолина. Затем суспензию набухшей целлюлозы обработали (5 проходов) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-EN (IDEX Corp), оснащенной керамическим вспомогательным блоком обработки в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия (H-10Z) в 100 мкм. Наноцеллюлозу выделили в виде сухого порошка путем промывки в воде через многократные стадии центрифугирования/декантации и последующей лиофилизации.

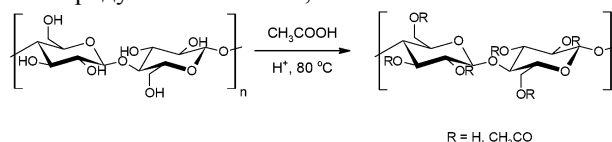
Сухую наноцеллюлозу (4,0 г) взвесили в реакционной колбе объемом 1 л вместе с 800 г ледяной уксусной кислоты, и смесь диспергировали в течение 10 мин при 10000 об/мин, используя смеситель Ultra-Turrax. Колбу оборудовали крышкой, оснащенной конденсатором, термометром, и нагрели на нагревательной плите с магнитным перемешиванием. Когда температура достигла 80°C, добавили концентрированную соляную кислоту (1,8 мл) и продолжали перемешивание при 80-85°C в течение 2 ч до остывания при перемешивании.

Дисперсию центрифугировали для удаления кислой жидкой фазы и редиспергировали пресной водой перед вторым центрифугированием для удаления большей части кислоты. Твердую фазу снова редиспергировали пресной водой при примерно 1% и сильно перемешали, при этом pH был доведен до >6 1M раствором карбоната натрия. Затем дисперсию подвергали дополнительным циклам центрифугирования/промывки до тех пор, пока проводимость не упала до < 5 мкСсм⁻¹. Затем твердую фазу редиспергировали в последний раз в пресной воде перед ее лиофилизацией (VirTis SP Scientific Sentry 2.0).

Степень поверхностного ацилирования наноцеллюлозы определили с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии ослабленного полного отражения (англ. аббревиатура ATR-FTIR от Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared), используя ИК-Фурье спектрометр Frontier компании Perkin Elmer, оснащенный кристаллом KRS-5. Спектры были зарегистрированы 16 сканированиями с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 4000-450 см⁻¹. Данные обрабатывали, используя программное обеспечение Spectrum компании PerkinElmer, задавая поглощение в качестве ординаты. Видимую степень замещения (СЗ) рассчитали из соотношения высот пика валентного колебания эфирного карбонила на 1738 см⁻¹ и пика, соответствующего деформации -C-O-C- сахаридных звеньев на 1160 см⁻¹. Измеренное соотношение пиков преобразовали в значение видимой СЗ ссылкой на известный градуировочный стандарт коммерческого триацетата целлюлозы (зарегистрированная СЗ составляет 2,48). Соотношение пиков A₁₇₃₈/A₁₁₆₀ равно 8,75 для градуировочного стандарта. Таким образом, видимую СЗ можно рассчитать из соотношения пиков для данного образца следующим образом:

$$\text{Степень замещения} = (A_{1738}/A_{1160}) \times (2,45/8,75)$$

Видимая СЗ для данного продукта составила 0,4



Пример 1В. Одновременное поверхностное ацилирование и нанофибриллирование целлюлозы с использованием водной уксусной кислоты.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (200 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), центрифугировали, а воду постепенно заменяли ледяной уксусной кислотой до тех пор, пока не получили 0,5%-ную дисперсию, содержащую композицию растворителя из 90% уксусной кислоты и 10% воды. Дисперсию перемешивали вручную перед ее введением в микрофлюидайзер (модель M110-P, IDEX Corp) и обработали трижды посредством двух камер для взаимодействия с каналами в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно, с использованием давления обработки 25000 фунтов на квадратный дюйм (172 МПа). Затем к смеси добавили концентрированную соляную кислоту (36%, 2 г) и обработали ее еще семь раз, пропустив через вторую геометрию, состоящую из вспомогательной камеры в 200 мкм и камеры взаимодействия в 100 мкм, соединенных последовательно. Видимая СЗ была измерена так же, как и для примера 1А и составила 0,5.

Пример 2А. Гетерогенная переэтерификация наноцеллюлозы, полученной очисткой в воде посредством непрерывного фазового обмена, в виниллаурат.

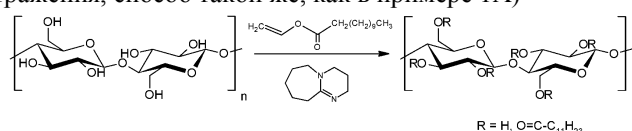
Суспензию наноцеллюлозы в воде (350 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), подвергли процессу непрерывного фазового обмена посредством диалитриции, используя ПТФЭ мембрану с размером пор 50 нм, в которой первоначальная водная непрерывная фаза была заменена эквивалентным объемом ацетона. Затем по мере надобности добавили ацетон для снижения вязкости. К данной суспензии наноцеллюлозы в ацетоне добавили виниллаурат (1070 г) и удалили ацетон при пониженном давлении. К данной результирующей суспензии наноцеллюлозы в алкилкарбоксилате в двухлитровом 5-горловом реакторе, оснащенный верхнеприводной мешалкой и конденсатором, добавили 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен (10,2 г, 67 ммоль) и систему поддерживали

при 70°C в течение 3 ч с непрерывным перемешиванием. В этот период времени цвет реакционной среды постепенно изменился с бледно-желтого на темно-коричневый. При охлаждении до температуры окружающей среды продукт собрали насосом на агломерат и удалили избыток винилбутерата перед промывкой несколькими аликвотами гексана (итого 800 г). При сушке в вакуумной печи (20°C, 100 мбар (10000 Па)) продукт (поверхностная модификация наноцеллюлозы с лаурилом) получили в виде тонкодисперсного белого сухого вещества с видимой степенью замещения 0,23 (инфракрасная Фурье-спектроскопия ослабленного полного отражения, способ такой же, как в примере 1А).

Пример 2В. Гетерогенная переэтерификация наноцеллюлозы, полученной очисткой в воде, посредством обработки в микрофлюидайзере с высоким усилием сдвига с использованием виниллаурата.

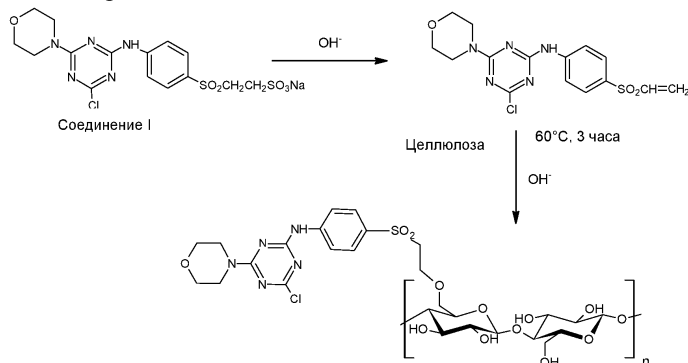
Суспензию наноцеллюлозы в воде (100 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), подвергли процессу непрерывного фазового обмена посредством диафильтрации, используя ПТФЭ мембрану с размером пор 50 нм, в котором первоначальная водная непрерывная фаза была заменена эквивалентным объемом ацетона. Затем по мере надобности добавили ацетон для снижения вязкости. К данной суспензии наноцеллюлозы в ацетоне добавили виниллаурат (600 г) и удалили ацетон при пониженном давлении. Затем полученную суспензию (примерно 0,5% твердых веществ) обработали (3 прохода) посредством микрофлюидайзерной установки М-110-ЕН (Idex Corp), оснащенной алмазными камерами для взаимодействия в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно.

К частично обработанной суспензии добавили 1,8-дизабицикло[5.4.0]-ундец-7-ен (5,64 г, 37 ммоль, 2 эк. на ангидроглюкозное звено (АГЗ)), а полученную смесь обработали (7 проходов) посредством микрофлюидайзера, используя керамический вспомогательный блок обработки в 200 мкм и алмазную камеру для взаимодействия (Н-10Z) в 100 мкм, соединенные последовательно. Продукт был выделен с использованием способа, описанного в примере 2А, и имел СЗ 0,27 (инфракрасная Фурье-спектроскопия ослабленного полного отражения, способ такой же, как в примере 1А)



Пример 3А. Поверхностное модифицирование наноцеллюлозы, полученной очисткой в воде, с использованием винилсульфона.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (200 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), разбавили водой до содержания твердых веществ примерно 1%. Соединение I (6 г, 12,3 ммоль, экв. 2 моль на моль ангидроглюкозного звена) растворили в воде, доведя pH до 5 водным раствором карбоната натрия (1 М). Раствор смешивали с суспензией наноцеллюлозы, используя смеситель Ultra-Turrax при 10000 об/мин, в течение 10 мин и переместили в реакционную колбу, установленную на магнитной нагревательной плите и оснащенную конденсатором и термометром. Реакционную смесь нагрели до 60°C и добавили раствор гидроксида натрия (12 г, 1 М, 12 ммоль). Систему поддерживали при 60°C в течение 90 мин перед ее остыванием до температуры окружающей среды. Модифицированную целлюлозу выделили путем неоднократного промывания и центрифугирования дистиллированной водой перед ее лиофилизацией. СЗ была вычислена, исходя из процентных содержаний азота и серы, определенных посредством элементного анализа, и составила 0,2



Пример 3В. Поверхностное модифицирование наноцеллюлозы, полученной путем очистки в воде, с использованием винилсульфона, полученного обработкой микрофлюидайзера с высоким усилием сдвига.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (300 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), разбавили водой (до содержания твердых веществ примерно 0,5%). Раствор соединения I (9 г, 18,5 ммоль) в воде (120 г) смешали с суспензией наноцеллюлозы и затем смесь обработали (3 прохода) посредством микрофлюидайзерной установки М-110-ЕН (Idex Corp), оснащенной алмазными камерами для взаимодействия в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно.

К частично обработанной суспензии добавили раствор гидроксида натрия (18,5 г, 1 М, 18,5 ммоль),

а полученную смесь обрабатывали (7 проходов) посредством микрофлюидайзера, используя керамический вспомогательный блок обработки в 200 мкм и алмазную камеру для взаимодействия (H-10Z) в 100 мкм, соединенные последовательно. Продукт выделили по примеру 3А. СЗ была определена посредством элементного анализа и составила 0,25.

Пример 4А. Поверхностная прививка наноцеллюлозы, очищенной в воде, акриловой кислотой с использованием катализатора аммоний-церий (IV) нитрат.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (1000 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), обрабатывали, используя микрофлюидайзер (Microfluidics M110-EN30), первые 2 прохода используя два керамических вспомогательных модуля обработки в 200 мкм (АРМ - англ. аббревиатура от "auxiliary processing module") (H302 АРМ) последовательно, в то время как 3 последних прохода были выполнены после замены одного из вспомогательных модулей обработки (АРМ) на алмазную камеру для взаимодействия в 100 мкм. Дисперсию отмыли от биоцида посредством двукратного центрифугирования и декантирования супернатанта, заменив пресной водой. Содержание твердой фазы в восстановленной пасте составило 3,4%. Порцию этого (259,3 г, что эквивалентно примерно 9 г целлюлозы) редииспергировали в HNO₃ (800 мл, 0,1 М) и гомогенизировали, используя Ultra-Turrax при 13000 об/мин в течение 20 мин. Аммоний-церий (IV) нитрат (2,1918 г, 4 ммоль) растворили в HNO₃ (200 мл, 0,1 М). Акриловую кислоту (50 мл) пропустили через колонну активированного оксида алюминия для удаления ингибитора, получая в результате 43,9 мл очищенной кислоты, помещенной в капельную воронку. Дисперсию целлюлозы продували азотом в течение 15 мин перед добавлением раствора аммоний-церий (IV) нитрата, и реакционную смесь держали в течение всего времени в атмосфере азота. Акриловую кислоту медленно добавляли в смесь через капельную воронку. Реакцию остановили спустя 3 ч промыванием дисперсии H₂O с помощью центрифугирования (10000 об/мин в течение 10 мин плюс еще 2 промывки при 10000 об/мин в течение 30 мин).

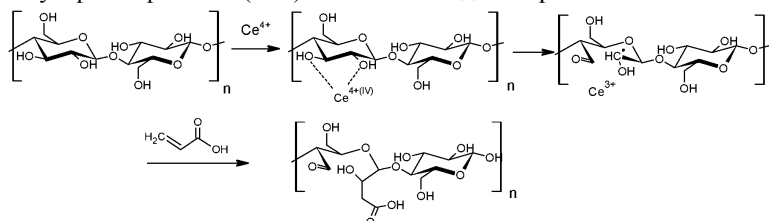
Эффективность прививки.

Эффективность прививки была рассчитана следующим образом:

$$\% \text{ Эффективность прививки (ЭП)} = 100 \times (w1-w2)/w2 = 100 \times (w3/w2)$$

где w1 представляет собой массу привитого сополимера, w2 представляет собой массу целлюлозы, а w3 представляет собой массу привитого полимера, то есть поли(акриловой кислоты).

Количество акриловой кислоты (АК), привитой к остову целлюлозы, было определено посредством кислотно-основного титрования на диализированной части продукта. Карбоксильные группы на полиакриловой кислоте (ПАА) были расщедованы избытком NaOH (0.12 М), а остающийся NaOH титровали HCl (0.12 М), используя фенолфталеин (ФФ) в качестве индикатора. ЭП составила 15%



Пример 4В. Одновременное нанофибриллирование и поверхностная прививка наноцеллюлозы с акриловой кислотой с использованием катализатора аммоний-церий (IV) нитрат.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (212,8 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%) разбавили с помощью HNO₃ (720 мл, 0,1 М), затем обрабатывали (3 прохода) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-P (Idex Corp), оснащенной алмазными камерами для взаимодействия в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно.

Аммоний-церий (IV) нитрат (1,97 г, 3,6 ммоль) растворили в HNO₃ (200 мл, 0,1 М). Акриловую кислоту (45 мл) пропустили через колонну активированного оксида алюминия для удаления ингибитора, получая в результате 39,8 мл очищенной кислоты. Дисперсию целлюлозы продували азотом в течение 15 мин перед добавлением раствора аммоний-церий (IV) нитрата, затем подвергли одному проходу через микрофлюидайзер, оснащенный керамическим вспомогательным блоком обработки в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия (H-10Z) в 100 мкм, соединенными последовательно. Порцию (5 мл) очищенной акриловой кислоты добавили к смеси, которую в течение непродолжительного времени продували азотом до прохода через микрофлюидайзер. Данную процедуру повторяли еще 7 раз до тех пор, пока не была добавлена вся акриловая кислота, а затем выполнили еще 2 прохода до момента остановки реакции промывкой дисперсии H₂O посредством центрифугирования (10000 об/мин в течение 10 мин плюс еще 2 промывки при 10000 об/мин в течение 30 мин). Эффективность прививки составила 22% (определена титрованием, как и в примере 4А).

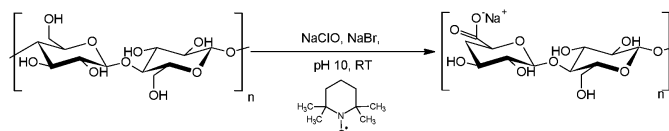
Пример 5А. TEMPO-опосредованное окисление твердой наноцеллюлозы с использованием гипохлорита натрия.

Целлюлозу в форме листов сухой волокнистой массы (эвкалиптовую, Saiccoг, Южная Африка) вымочили в 78%-ном водном морфолине при 1% м.д., и смесь ежедневно перемешивали с помощью ротор-

но-статорного смесителя (ИКА Ultra-Turrax T25) для способствования набуханию и пригодности для обработки. Спустя 7 дней смесь подвергли обработке высоким усилием сдвига и высоким давлением в микрофлюидайзере (IDEX Corp, 5 проходов). Содержание морфолина в обработанном образце снизилось до <0.5% за счет неоднократных стадий центрифугирования/промывки, после которых его лиофилизировали с получением сухой массы целлюлозного нановолокна (CNF).

ТЕМПО-опосредованное окисление.

Волокна CNF (1 г) суспендировали в воде (100 мл), содержащей ТЕМПО (0.016 г, 0.1 ммоль) и бромид натрия (0,1 г, 1 ммоль). Раствор NaClO (3,10 г, 12%, 5 ммоль) довели до pH 10 за счет добавления 0,1 М HCl. Раствор NaClO добавили к дисперсии целлюлозы, и смесь перемешивали при комнатной температуре с помощью Ultra-Turrax при 500 об/мин. pH поддерживали на 10, добавляя раствор 0,5 М NaOH до тех пор, пока pH не стабилизировался. ТЕМПО-окисленную целлюлозу тщательно промыли водой посредством фильтрации и хранили при 4°C до дальнейшей обработки или анализа. Содержание карбоксилата в ТЕМПО-окисленной целлюлозе составило 0,69 ммоль г⁻¹, определенное посредством кондуктометрического титрования



Пример 5В. Одновременные наноприлизирование и ТЕМПО-опосредованное окисление твердой наноцеллюлозы с использованием гипохлорита натрия.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (200 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), разбавили дистиллированной водой с получением содержания твердой фазы 1% (615 мл) перед добавлением ТЕМПО (0,096 г, 0,6 ммоль) и бромида натрия (0,6 г, 6 ммоль). Раствор NaClO (18,6 г, 12%, 30 ммоль) довели до pH 10 путем добавления 0,1 М HCl перед добавлением к дисперсии целлюлозы. Затем дисперсию обработали (×7 проходов) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-P (IDEX Corp), оснащенной вспомогательной камерой в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия в 100 мкм, соединенными последовательно. После каждого прохода pH измеряли и доводили обратно до 10 с помощью 0,5 М NaOH. ТЕМПО-окисленную целлюлозу тщательно промыли водой путем фильтрации и хранили при 4°C. Содержание карбоксилата в ТЕМПО-окисленной целлюлозе, определенное посредством кондуктометрического титрования, составило 1,15 ммоль г⁻¹,

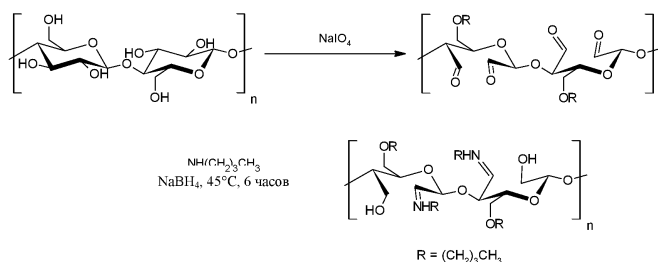
Пример 6А. Периодатное окисление твердой наноцеллюлозы с последующим восстановительным аминированием 1-бутиламином.

Получение 2,3-диальдегидцеллюлозы (ДАЦ, англ. DAC, от 2,3-dialdehyde cellulose).

Сухое целлюлозное нановолокно (CNF) было получено из волокнистой массы, как описано в примере 5А. 12 г сухого целлюлозного нановолокна (CNF) в 900 мл ацетатного буфера (pH 5,5) смешали с 79 г метапериодата натрия (около 5 молей на моль ангидроглюкозных звеньев), растворенного в 900 мл буфера с pH 5.5 и смесь диспергировали, используя смеситель Ultra-Turrax при 12000 об/мин. Реакционную смесь, содержащую периодат, осторожно завернули в алюминиевую фольгу для того, чтобы избежать световой экспозиции, и в реакционную смесь добавили 180 мл 1-пропанола в качестве поглотителя радикалов. Реакционную смесь сильно перемешивали при комнатной температуре в темноте в течение 50 ч, после чего реакцию остановили путем добавления этиленгликоля. Целлюлозу неоднократно промыли водой для получения чистой ДАЦ.

Степень окисления (С.О.) определяют как мольную долю С2, С3-спиртов в ангидроглюкозных звеньях, которые были превращены в их соответствующие диальдегиды. Определение С.О. было проведено следующим образом: в круглодонную колбу с перемешиванием объемом 100 мл добавили никогда не подвергавшуюся сушке ДАЦ (что соответствует массе в сухом состоянии, составляющей 100 мг), 40 мл ацетатного буфера (pH 4,5) и 1,65 мл раствора гидроксилана (водный, 50 мас.%). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Перед элементным анализом продукт тщательно промыли водой и высушили при пониженном давлении. С.О. по подсчетам составила 61%, что соответствует приблизительно 7,6 ммоль альдегидных групп на грамм целлюлозы.

ДАЦ (2,0 г) редиспергировали в ацетатном буфере (200 мл, pH 4,5, уксусная кислота/ацетат натрия) и перемешивали в течение 15 мин. Затем бутиламин (4,51, 61,7 ммоль, 5 экв. на глюкозное звено) медленно добавляли к дисперсии, и смесь непрерывно перемешивали при 45°C в течение 6 ч. Добавили раствор борогидрида натрия (1,20 г, 30,8 ммоль, 2,5 экв. на глюкозное звено) в воде (10 мл) и перемешивали дисперсию в течение еще 3 ч. Продукт неоднократно промывали дистиллированной водой и затем диализировали (номинальное отсечение по молекулярной массе 12-14000, англ. аббревиатура MWCO, от "molecular weight cut off") на фоне воды до тех пор, пока pH не стал нейтральным, и впоследствии лиофилизировали с получением сухого продукта с выходом 80-90%. С3 амина (теоретический максимум=2 на ангидроглюкозное звено) был рассчитан, исходя из содержания азота, как определено из элементного анализа. Содержание азота составило 2,0%, что соответствует С3 0,38



Пример 6В. Одновременная обработка высоким усилием сдвига и периодатное окисление целлюлозы, очищенной в воде, с последующим восстановительным аминированием 1-бутиламином.

Суспензию наноцеллюлозы в воде (390 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), подвергли неоднократному центрифугированию/промыванию, и воду поэтапно заменили ацетатным буфером (рН 4,5), затем разбавили до объема 900 мл. Дисперсию смешали с 79 г метапериодата натрия (около 5 молей на моль ангидроглюкозных звеньев), растворенного в 200 мл буфера с рН 4,5, и смесь диспергировали, используя смеситель Ultra-Turrax на 12000 об/мин. Затем дисперсию обработали (15 проходов) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-P (Idex Corp), оснащенной вспомогательной камерой в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия в 100 мкм, соединенными последовательно. Поглотитель радикалов (1-пропанол, 180 мл) добавили после первых двух проходов. Впускной резервуар и выпускной контейнер микрофлюидайзера были максимально накрыты для предотвращения облучения дисперсии светом. После завершения обработки ДАЦ тщательно промыли водой посредством фильтрации и хранили в темноте при 4°C. С.О. по подсчетам составила 75%, что соответствует приблизительно 9 ммоль альдегидных групп на грамм целлюлозы.

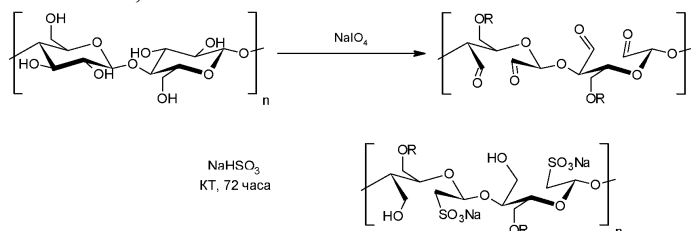
ДАЦ (6,0 г) редиспергировали в ацетатном буфере (600 мл, рН 4,5, уксусная кислота/ацетат натрия) и перемешивали в течение 15 мин. Затем бутиламин (13,53, 185 ммоль, 5 экв. на глюкозное звено) медленно добавляли к дисперсии, и смесь снова обработали в микрофлюидайзере (10 проходов с последовательностью камер 200/100). После 6 проходов добавили раствор борогидрида натрия (3,60 г, 90,2 ммоль, 2,5 экв. на глюкозное звено) в воде (30 мл). Продукт неоднократно промывали дистиллированной водой и затем диализировали (номинальное отсечение по молекулярной массе (номинальное отсечение по молекулярной массе 12-14000) на фоне воды до тех пор, пока рН не стал нейтральным, и впоследствии лиофилизировали с получением сухого продукта с С.З. 0,7.

Пример 7А. Периодатное окисление наноцеллюлозы с последующим окислением и сульфированием бисульфитом натрия.

Сухое целлюлозное нановолокно (CNF) было получено из эвкалиптовой волокнистой массы, как описано в примере 5. Сухое целлюлозное нановолокно (3 г) диспергировали в дистиллированной воде (600 мл), используя смеситель Ultra-Turrax. Добавили периодат натрия (4,04 г, 18,9 ммоль, 5 экв на АГЗ) и перемешивали дисперсию в течение трех дней при комнатной температуре в отсутствие света. Продукт отфильтровали, неоднократно промыли деионизированной водой и затем лиофилизировали.

Сульфирование 2,3-дигидроксицеллюлозы.

2,3-Дигидроксицеллюлозу (3 г) диспергировали в деионизированной воде (300 мл) и бисульфите натрия (4,75 г, 43,24 ммоль). После перемешивания в течение 72 ч при комнатной температуре продукт неоднократно промыли дистиллированной водой, затем диализировали, используя ацетатцеллюлозную мембрану (MWCO 5000) с последующей лиофилизацией. Содержание сульфоновой кислоты в высушенной целлюлозе, определенное посредством кондуктометрического титрования с помощью раствора 0,05 N гидроксида натрия, составило 1,4 ммоль г⁻¹



Пример 7В. Одновременное нанофибриллирование и периодатное окисление целлюлозы, очищенной в воде, с последующим сульфированием бисульфитом натрия.

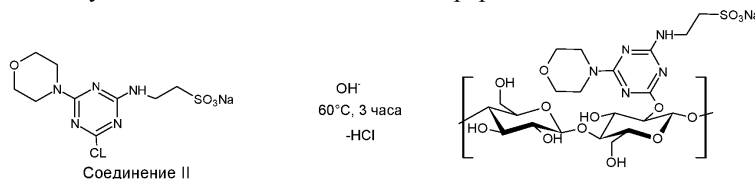
Периодатное окисление и механическая обработка были выполнены так же, как в примере 6В.

Сульфирование 2,3-дигидроксицеллюлозы.

2,3-Дигидроксицеллюлозу (3 г) диспергировали в деионизированной воде (300 мл) и добавили бисульфит натрия (4,75 г, 43,24 ммоль). Затем дисперсию обработали (15 проходов) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-P (Idex Corp), оснащенной вспомогательной камерой в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия в 100 мкм, соединенными последовательно. Продукт неоднократно промыли дистиллированной водой, затем диализировали, используя ацетатцеллюлозную мембрану

(MWCO 5000) с последующей лиофилизацией. Содержание сульфоновой кислоты в высушенной целлюлозе, определенное посредством кондуктометрического титрования с помощью раствора 0,05 N гидроксида натрия, составило 1,4 ммоль г⁻¹.

Пример 8А. Реакция сухой наноцеллюлозы с монохлортриaziном



Сухое целлюлозное нановолокно было получено, как описано в примере 1А. Целлюлозное нановолокно (2 г) и соединение II (2,65 г, 8 ммоль, 2 экв. на ангидроглюкозный остаток) добавили к дистиллированной воде (200 г) и диспергировали, используя смеситель Ultra-Tuраx, в течение 10 мин при 10000 об/мин. Смесь перенесли в реакционную колбу, установленную на нагревательной плите магнитной мешалки, и нагрели до 80°C. Добавили раствор гидроксида натрия (8 г, 1 М, 8 ммоль) и нагревание продолжали в течение 2 ч. Смесь охладили и продукт выделили посредством неоднократной промывки дистиллированной водой с последующей лиофилизацией. СЗ (теоретический максимум=3) была вычислена с использованием содержания азота и серы исходя из элементного анализа, получив 0,2.

Пример 8В. Одновременные механическая обработка целлюлозы и реакция с монохлортриaziном.

Сухое целлюлозное нановолокно (CNF) было получено, как описано в примере 1А. Целлюлозное нановолокно (6 г) и соединение II (7,95 г, 24 ммоль, 2 экв. на ангидроглюкозный остаток) добавили к дистиллированной воде (600 г) и обработали (3 прохода) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-P (Idex Corp), оснащенной алмазными камерами для взаимодействия в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно.

Смесь повторно обработали (6 проходов) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-P (Idex Corp), оснащенной вспомогательной камерой в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия в 100 мкм, соединенными последовательно. Раствор гидроксида натрия (24 г, 1 М, 24 ммоль) добавляли в 6 одинаковых аликвотах после каждого прохода и выполнили 2 дополнительных прохода после завершения добавления. Продукт выделили посредством неоднократной промывки дистиллированной водой с последующей лиофилизацией. Было обнаружено, что СЗ составила 0,24.

Пример 9А. Гетерогенная этерификация наноцеллюлозы с янтарным ангиридом посредством периодического процесса.

Наноцеллюлозу выделили в виде сухого порошка по примеру 1А. Сухую наноцеллюлозу (16,2 г) взвесили в реакционной колбе объемом 1 л вместе с пиридином (50 мл), 60 г янтарного ангирида и 350 мл толуола, и смесь диспергировали в течение 10 мин при 10000 об/мин с использованием смесителя Ultra-Tuраx. Колбу оборудовали крышкой, оснащенной конденсатором, термометром, и нагрели на нагревательном элементе с магнитным перемешиванием. Смесь оставили на ночь перемешиваться при 90°C. После охлаждения до 60°C твердую фазу отфильтровали и промыли ацетоном для удаления непрореагировавшего янтарного ангирида. Твердую фазу высушили с получением 26,9 г белого порошка.

Соль натрия получили посредством щелочной обработки сукцинизированной целлюлозы насыщенным раствором бикарбоната натрия. Суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и затем фильтровали. Твердую фазу неоднократно промывали дистиллированной водой до тех пор, пока pH не стал нейтральным, затем дважды промыли ацетоном перед сушкой.

Степень замещения продукта была определена путем добавления избытка водного раствора 0,02 М NaHCO₃ к ненейтрализованному продукту и обратного титрования с помощью 0,02 М HCl с использованием метилоранжа в качестве индикатора. Титрование повторили трижды и для вычислений использовали среднее значение объема HCl.

СЗ вычислили, используя следующее уравнение

$$СЗ = (162 \times n\text{COOH}) / (m - 100 \times n\text{COOH})$$

где 162 гмоль⁻¹ представляет собой молярную массу АГЗ, 100 гмоль⁻¹ представляет собой чистое увеличение массы АГЗ для каждой замещенной сукцинильной группы, m представляет собой массу анализируемого образца, а nCOOH представляет собой количество COOH, вычисленное исходя из полученного значения эквивалентного объема известной молярности HCl согласно следующему уравнению:

$$n\text{COOH} = V\text{NaHCO}_3 \times C\text{NaHCO}_3 - V\text{HCl} \times C\text{HCl}$$

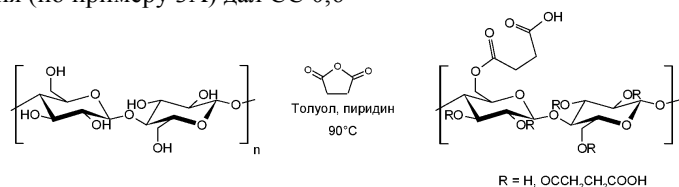
Используя данный способ, полученная СЗ дала концентрацию карбоксильных функциональных групп С(COOH) 0,81 мэкв г⁻¹, что соответствует степени сукцинилирования (СС) 0,3.

Пример 9В. Одновременные поверхностное сукцинилирование и нанофибриллирование целлюлозы очисткой в толуоле посредством обработки в микрофлюидайзере с высоким усилием сдвига с использованием янтарного ангирида.

Суспензию целлюлозы в воде (200 г), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3.1%), центрифугировали, а воду поэтапно заменили толуолом, используя ацетон в качестве промежуточного растворителя. Дисперсию разбавили большим количеством толуола с полу-

чением концентрации твердых веществ 0,5%. Дисперсию перемешали вручную перед введением в микрофлюидайзер (модель M110-P, IDEX Corp) и обработали трижды посредством двух камер для взаимодействия с каналами в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно, используя давление обработки 25000 фунтов на квадратный дюйм (172 МПа). В смесь добавили янтарный ангидрид (23 г) и пиридин (19 г) и обработали ее еще 5 раз посредством второй геометрии, состоящей из вспомогательной камеры в 200 мкм и камеры для взаимодействия в 100 мкм, соединенными последовательно. Затем продукт перед его сушкой подвергли обмену растворителя посредством серии стадий центрифугирования/промывки.

Способ титрования (по примеру 3А) дал СС 0,6

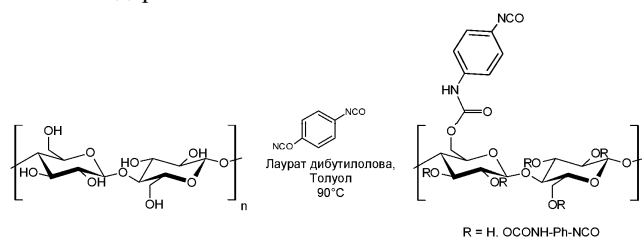


Пример 10А. Поверхностное модифицирование наноцеллюлозы с 1,4-фенилендиизоцианатом посредством периодического процесса.

Фибриллы наноцеллюлозы были выделены в виде сухого порошка по примеру 1А. В колбу объемом 500 мл добавили безводный толуол (250 г) вместе с дилаурином дибутилолова (50 мг). Прежде чем добавить раствор 1,4-фенилендиизоцианата (16 г) в безводный дихлорметан (50 г), смесь перемешали и нагрели до 70°C. Как только смесь стала однородной, добавили целлюлозное нановолокно (CNF) (10 г) и перемешивали реакционную смесь при 70°C в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры твердую фазу отфильтровали и перенесли в экстракционную вставку перед экстракцией в течение 6 ч смесью дихлорметана и толуола в соотношении 1:1 с исключением влаги. Модифицированное целлюлозное нановолокно (CNF) высушили в вакуумной печи при 50°C. Видимая СЗ, равная 0,3, была определена исходя из содержания азота из элементного анализа.

Пример 10В. Одновременное поверхностное модифицирование наноцеллюлозы с 1,4-фенилендиизоцианатом посредством обработки в микрофлюидайзере с высоким усилием сдвига.

Водную суспензию целлюлозы (400 г, 3,1% твердой фазы), предварительно полученную в рафинере (по примеру 1В) подвергли обмену растворителя в безводный толуол посредством серии стадий центрифугирования/промывки с использованием 2-пропанола в качестве промежуточного растворителя. Дисперсию разбавили большим количеством толуола до уровня твердой фазы 0,8%, ввели в микрофлюидайзер и обработали дважды посредством камер для взаимодействия с каналами в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно, используя давление обработки 25000 фунтов на квадратный дюйм (172 МПа). 1,4-Фенилендиизоцианат (25 г) и дилаурин дибутилолова (100 мг) ввели в смесь и обработали еще семь раз посредством второй геометрии, состоящей из вспомогательной камеры и камеры для взаимодействия в 200 и 100 мкм, соединенными последовательно. Затем продукт подвергли обмену растворителя в дихлорметан и ацетон посредством серии стадий центрифугирования/промывки перед сушкой. СЗ, равная 0,3, была определена по содержанию азота из элементного анализа

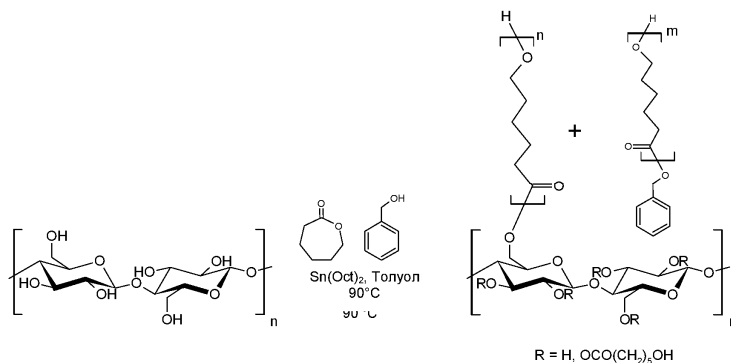


Пример 11А. Модифицирование нанофибрилл целлюлозы посредством инициированной поверхностной полимеризации с раскрытием кольца (SI-ROP) ε-капролактона.

Целлюлозное нановолокно получили по примеру 1А. В круглодонную колбу, оснащенную магнитом, добавили сухие целлюлозные нанофибриллы (5 г) и ε-капролактон (100 г) вместе с безводным толуолом (100 г), и оставили смесь на ночь при магнитном перемешивании в атмосфере азота перед началом реакции прививки. Добавили защитный инициатор, бензиловый спирт (150 мл) с последующим катализатором Sn(Oct)₂ (4 мл). Затем реакционную колбу погрузили в масляную ванну, предварительно нагретую до 90°C. Полимеризация продолжалась в течение 10 ч. После фильтрации твердый продукт всю ночь экстрагировали в аппарате Солета в тетрагидрофуране при 80°C для восстановления непривитого полимера, который затем осадил вливанием холодного метанола. Это использовали для оценки массы поверхностно-привитого полимера, в данном случае 46%. СЗ была определена посредством количественной кросс-поляризации и вращения под магическим углом (CP-MAS - от англ. "cross polarization magic angle spinning") ¹³C-ЯМР и составила 0,07.

Пример 11В. Одновременное поверхностное модифицирование и нанофибриллирование целлюлозы посредством инициированной на поверхности полимеризации с раскрытием кольца ε-капролактона с использованием реактора периодического действия, соединенного с микрофлюидайзером.

Суспензию целлюлозы в воде (100 г, 3,1% твердой фазы), предварительно полученную в рафинере, центрифугировали и поэтапно заменили воду безводным толуолом, используя 2-пропанол в качестве промежуточного растворителя. Добавили ϵ -капролактон (120 г) с помощью механического перемешивания и разбавили полученную дисперсию до примерно 1% большим количеством толуола. Затем дисперсию ввели в микрофлюидайзер и обработали дважды посредством двух камер для взаимодействия с каналами в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно, используя давление обработки 25000 фунтов на квадратный дюйм (172 МПа). Затем в смесь ввели бензиловый спирт (200 мкл) и катализатор $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (5 мл) и обработали еще семь раз посредством второй геометрии, состоящей из вспомогательной и камеры для взаимодействия в 200 и 100 мкм, соединенных последовательно. Затем продукт обработали и установили конверсию и СЗ по примеру 5А. Конверсия составила 57%, а СЗ составила 0,08



Пример 12А. Поверхностное ацилирование твердого целлюлозного нановолокна (CNF) ледяной уксусной кислотой посредством периодического процесса.

Был получен наноцеллюлозный субстрат из отбеленной эвкалиптовой сульфитной растворимой целлюлозы (СП примерно 800) в листовой форме, который сначала измельчили и вымочили в набухающей среде 78 мас.% водного морфолина. Затем суспензию набухшей целлюлозы обработали (5 проходов) посредством микрофлюидайзерной установки M-110-EN (Idex Corp), оснащенной керамическим вспомогательным блоком обработки в 200 мкм и алмазной камерой для взаимодействия (H-10Z) в 100 мкм. Наноцеллюлозу выделили в виде сухого порошка путем промывки в воде посредством многократных стадий центрифугирования/декантации и последующей лиофилизации.

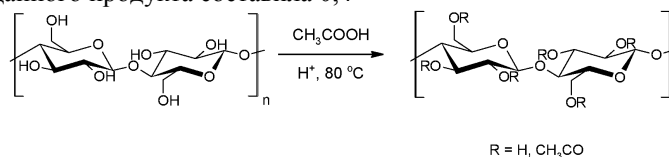
Сухую наноцеллюлозу (4,0 г) взвесили в реакционной колбе объемом 1 л вместе с 800 г ледяной уксусной кислоты, и смесь диспергировали в течение 10 мин при 10000 об/мин, используя смеситель Ultra-Tuxa. Колбу оборудовали крышкой, оснащенной конденсатором, термометром, и нагрели на нагревающем устройстве с магнитным перемешиванием. Когда температура достигла 80°C, добавили концентрированную соляную кислоту (1,8 мл) и продолжили перемешивание при 80-85°C в течение 2 ч до остывания при перемешивании.

Дисперсию центрифугировали для удаления кислой жидкой фазы и редуцировали пресной водой перед вторым центрифугированием для удаления большей части кислоты. Твердую фазу снова редуцировали пресной водой при примерно 1% и сильно перемешали, при этом pH довели до >6 1 М раствором карбоната натрия. Затем дисперсию подвергли дополнительным циклам центрифугирования/промывки до тех пор, пока проводимость не упала до <5 мкС см⁻¹. Затем твердую фазу редуцировали в последний раз в пресной воде перед ее лиофилизацией (VirTis SP Scientific Sentry 2.0).

Степень поверхностного ацилирования наноцеллюлозы определили с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии ослабленного полного отражения, используя ИК-Фурье спектрометр Frontier компании Perkin Elmer, оснащенный кристаллом KRS-5. Спектры были зарегистрированы 16 сканированиями с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 4000-450 см⁻¹. Данные обработали, используя программное обеспечение Spectrum компании Perkin Elmer, задавая поглощение в качестве ординаты. Видимую степень замещения (СЗ) рассчитали из соотношения высот пика валентного колебания эфирного карбонила на 1738 см⁻¹ и пика, соответствующего деформации -C-O-C- сахаридных звеньев на 1160 см⁻¹. Измеренное соотношение пиков преобразовали в значение видимой СЗ ссылкой на известный градуировочный стандарт коммерческого триацетата целлюлозы (зарегистрированная СЗ составляет 2,48). Соотношение пиков A_{1738}/A_{1160} равно 8,75 для градуировочного стандарта. Таким образом, видимую СЗ можно рассчитать из соотношения пиков для данного образца следующим образом:

$$СЗ = (A_{1738}/A_{1160}) \times (2,48/8,75)$$

Видимая СЗ для данного продукта составила 0,4



Пример 12В. Одновременное поверхностное ацелирование и нанофибриллирование целлюлозы с использованием ледяной уксусной кислоты.

Суспензию целлюлозы в воде (200 г.), предварительно полученную в рафинере (содержание твердых веществ примерно 3,1%), центрифугировали и поэтапно заменяли воду ледяной уксусной кислотой до тех пор, пока не получили 0,5%-ную дисперсию в растворителе, полностью состоящем из уксусной кислоты. Дисперсию перемешивали вручную перед ее введением в микрофлюидайзер (модель M110-P, Idex Corp) и обработали трижды посредством двух камер для взаимодействия с каналами в 400 и 200 мкм, соединенными последовательно, с использованием давления обработки 25000 фунтов на квадратный дюйм (172 МПа). Затем к смеси добавили концентрированную соляную кислоту (36%, 2 г) и обработали ее еще семь раз, пропустив через вторую геометрию, состоящую из вспомогательной камеры в 200 мкм и камеры взаимодействия в 100 мкм, соединенных последовательно. Видимая СЗ была измерена так же, как и для примера 1А, и составила 0,4.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения ацилированной наноцеллюлозы, включающий стадии:
 - а) приведения химически немодифицированной целлюлозной волокнистой массы в контакт с ацилирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси,
 - б) осуществления химической реакции в образованной жидкой реакционной смеси,
 - с) осуществления микрофлюидизации образованной жидкой реакционной смеси и
 - д) выделения ацилированной наноцеллюлозы,причем стадии б) и с) осуществляют одновременно, и при этом ацилирующая композиция содержит ацилирующий агент.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что химически немодифицированная целлюлозная волокнистая масса находится в форме суспензии химически немодифицированной целлюлозной волокнистой массы в жидкой фазе, причем указанная жидкая фаза предпочтительно представляет собой неводную фазу.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что ацилирующая композиция представляет собой жидкую ацилирующую композицию.
4. Способ по пп.1-3, отличающийся тем, что ацилирующая композиция дополнительно содержит кислоту или основание в качестве катализатора.
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что ацилирующий агент представляет собой ацилирующий агент, который обеспечивает ацильный фрагмент C1-C4, где ацилирующий агент предпочтительно выбран из муравьиной, уксусной, масляной и пропионовой кислоты, а катализатор представляет собой кислоту.
6. Способ по п. 1 или 4, отличающийся тем, что ацилирующая композиция состоит из винилкарбоксилата и основания, а химически немодифицированная целлюлозная волокнистая масса находится в форме суспензии химически немодифицированной целлюлозной волокнистой массы в ацетоне, и ацетон удаляют из жидкой реакционной смеси перед стадией б).
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что основание представляет собой ненуклеофильное основание.
8. Способ по п.1, отличающийся тем, что химически немодифицированная целлюлозная волокнистая масса представляет собой химически немодифицированную наноцеллюлозу в сухой форме.
9. Способ получения ацилированной наноцеллюлозы по п.1, включающий стадии:
 - а) приведения целлюлозного материала-предшественника, который представляет собой химически немодифицированную целлюлозу, в контакт с ацилирующей композицией с образованием жидкой реакционной смеси,
 - б) осуществления химической реакции в образованной жидкой реакционной смеси и
 - с) осуществления микрофлюидизации образованной жидкой реакционной смеси,причем стадии б) и с) осуществляют одновременно, и при этом ацилирующая композиция представляет собой жидкую ацилирующую композицию, содержащую ацилирующий агент, суспендированный или растворенный в неводной жидкой фазе органического растворителя.
10. Способ получения ацилированной наноцеллюлозы по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что агент ацилирования представляет собой ангидрид карбоновой кислоты.

