

Physicochemical Characteristics and Properties of Films Synthesized on the Basis of Nanofibrillated Pine Cellulose and Hemicelluloses of Pine and Birch Wood

**Anna I. Chudina, Olga. Yu. Fetisova,
Anton A. Karacharov, Sergey A. Vorobyov,
Elena V. Mazurova and Boris N. Kuznetsov**

Физико-химические характеристики и свойства пленок, синтезированных на основе нанофибриллированной целлюлозы сосны и гемицеллюлоз древесины сосны и березы

**А. И. Чудина, О. Ю. Фетисова, А. А. Карачаров,
С. А. Воробьев, Е. В. Мазурова, Б. Н. Кузнецов**

Получение гемицеллюлоз щелочной экстракции

Целлюлозный продукт древесины сосны обрабатывали 4 % раствором NaOH в течение 6 ч при комнатной температуре и гидромодуле 40 при постоянном перемешивании. Полученный целлюлозный продукт промывали до нейтральной реакции и сушили при 60 °С. Раствор нейтрализовали уксусной кислотой, гемицеллюлозы щелочной экстракции (ГЩЭ) осаждали двукратным объемом этанола, выдерживали раствор 16 ч при +4 °С, затем декантировали и вновь приливали двукратный объем этанола. Осажденные ГЩЭ отделяли центрифугированием, сушили сначала на воздухе, затем в вентилируемом шкафу при 30 °С. Выход ГЩЭ составил 4,5 мас.% от а.с. древесины сосны.

Приготовление пленок

Пленки готовили смешиванием водных растворов гемицеллюлоз и наполнителя с суспензией НФЦ. Общее количество сухих веществ (гемицеллюлоз, сорбита/коллагена/крахмала и НФЦ) в каждой пленке постоянно поддерживалось на уровне 0,5 г. Содержание гемицеллюлоз в пленках составляло 50 мас.%. Пленка PL1 произведена на основе ксилана березы, полученного по методике [1], пленки PL2, PL4, PL5 – на основе гемицеллюлоз (ГЦ), выделенных из отработанного раствора уксусно-кислотной делигнификации древесины сосны. Для получения PL3 использовали гемицеллюлозы щелочной экстракции (ГЩЭ) целлюлозного продукта древесины сосны. В качестве наполнителя были использованы: сорбит – в пленках PL1, PL2, PL3; коллаген – PL4; крахмал и глицерин (0,125 г+0,125 г) – PL5. Содержание НФЦ так же, как и сухого наполнителя (сорбита, коллагена или крахмала), в нанокompозитных пленках составляло 25 мас.% от общей массы сухой смеси. В табл. 1 приведен состав композитных пленок.

Гемицеллюлозы растворяли в дистиллированной воде (5 мл) при 70 °С и постоянном перемешивании в течение 30 мин, добавляли сорбит и перемешивали еще 10 мин. Суспензию НФЦ подвергали УЗИ воздействию в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Раствор гемицеллюлоз и наполнителя приливали к подготовленной суспензии НФЦ и перемешивали при 70 °С (для PL4–40 °С) 15 мин. Коллаген растворяли отдельно при комнатной температуре (PL4), крахмал растворяли отдельно при 100 °С (PL5). Растворы выливали в полистироловые чашки (d=8,5 см) и оставляли высыхать при температуре 25 °С в течение 5 дней.

Толщина, влажность и плотность нанокompозитных пленок

Толщину всех пленок определяли с помощью микрометра механического (Matrix, № 317255, Шанхай, Китай) с точностью измерений 0,010 мм. Было проведено три случайных измерения каждого образца для получения среднего значения.

Содержание влаги в пленках оценивали согласно описанному ранее методу [2], с некоторыми изменениями. Пленки разрезали на кусочки размером 3,7×1,8 см, взвешивали (M_w), сушили при 60 °С в течение 12 часов до достижения постоянного веса (M_d). Содержание влаги рассчитывали по уравнению:

$$\text{Содержание влаги (\%)} = (M_w - M_d) \times 100 \% / M_w, \quad (1)$$

где M_w – первоначальный вес пленок, кондиционированных при относительной влажности 30 %, а M_d – вес пленки, высушенной в сушильном шкафу.

Для оценки плотности фрагменты пленок размером 3,7×1,8 см сушили при 60 °С в течение 12 часов и взвешивали. Плотность измеряли как соотношение веса и объема (толщина × площадь) пленок.

Влагопоглощение пленок

Влагопоглощение пленок измеряли в соответствии с описанным ранее методом с небольшими изменениями [3]. Пленки разрезали на кусочки размером 3,7×1,8 см, сушили при 60 °С в течение 12 часов до достижения постоянного веса (M_0), а затем выдерживали в эксикаторе с насыщенным раствором NaCl (относительная влажность 75 %) при температуре 25 °С. Вес образцов регистрировали через регулярные промежутки времени до достижения устойчивого значения. Водопоглощение (W) пленок рассчитывали по следующему уравнению (3):

$$W = (M_t - M_0) \times 100 \% / M_0, \quad (2)$$

где M_t – вес пленки в момент времени t (г), а M_0 – вес высушенной пленки (г).

Непрозрачность пленок

Непрозрачность пленок оценивали по поглощению на длине волны 600 нм с помощью спектрофотометра (УФ-6900, ЭКОВЬЮ, Китай) по способу [4]. Образцы пленки разрезали на полоски по размеру стороны спектрофотометрической ячейки (3,7×1,8 см) и помещали непосредственно на одну сторону испытательной ячейки. Пустую ячейку использовали в качестве эталона. Измерения проводили три раза, рассчитывали среднее значение A_{600} . Значение непрозрачности каждой пленки рассчитывали по следующему уравнению:

$$O = A_{600} / X, \quad (3)$$

где A_{600} – поглощение при 600 нм, а X – толщина пленки (мм).

Светопропускание

Светозащитные свойства пленок по отношению к ультрафиолетовому и видимому свету определяли с использованием спектрофотометра (УФ-6900, ЭКОВЬЮ, Китай) в соответствии с методом, описанным в [4]. Измерения проводились в диапазоне длин волн 200–800 нм. Образцы пленок размером 10 × 50 мм помещались в кварцевую кювету, при этом пустая испытательная кювета служила эталоном. Светопропускание пленок выражали в процентах по сравнению со светом, прошедшим через воздух.

Другие методы

Химический состав исходной древесины и целлюлозного продукта, определяли с использованием стандартных методик [5]: содержание целлюлозы – методом Кюршнера; содержание лигнина – гравиметрическим методом с помощью гидролиза пробы серной кислотой (72 мас.%); содержание легкогидролизуемых полисахаридов – методом Макэна и Шоорля. Содержание экстрактивных веществ в древесине определяли экстракцией в аппарате Сокслета спирто-толуольной смесью (1:2 об./об.) в течение 8 часов. Содержание золы определяли гравиметрически после прокаливания образца на воздухе при 550 °С.

Изучение морфологии поверхности поперечного сечения образцов композитных пленок осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-4000 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED 3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 кV, разрешением 20 мкм. Для изучения поперечного среза пленки НФЦ использовали сканирующий электронный микроскоп SU-3500 (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением до 30 кV и разрешением до 3 нм.

Строение пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактной моде с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P 47 (НТ-МДТ, Москва), оснащенного 14 мкм сканером. Образцы закрепляли на поверхности сапфировой подложки с помощью двустороннего скотча. Скорость сканирования составляла 40–55 мкм/с, число точек на сканируемой площадке было 256 на 256. Шероховатость поверхности рассчитывали с использованием программного пакета Nova 926.

Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, число сканов – 32. Образцы пленок готовили в виде прессованных таблеток в матрице бромистого калия при массовом соотношении 3:1000 (образец: KBr).

Рентгенограммы пленок снимали с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением CuK α ($\lambda = 0,154$ нм). Съемку проводили в интервале углов 2θ от 10 до 50° с шагом 0,01° в кювете диаметром 2,5 см. Индекс кристалличности (ИК) рассчитывали по формуле Сегала [6].

Гидродинамический диаметр частиц НФЦ измеряли методом динамического рассеяния света с использованием спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Суспензию НФЦ разбавляли до 0,1 мас.%. Дзета-потенциалы взвешенных частиц НФЦ

измеряли по электрофоретической подвижности в поликарбонатных кюветах с Pd электродами при 20 °С без добавления фонового электролита или корректировки рН.

Термический анализ пленок проводили с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) при нагреве образцов в аргоне со скоростью 10 °С/мин от 30 до 800 °С. Обработку результатов измерений проводили с помощью пакета программ «NETZSCH. ProteusThermalAnalysis.5.1.0».

Сканирующая электронная микроскопия

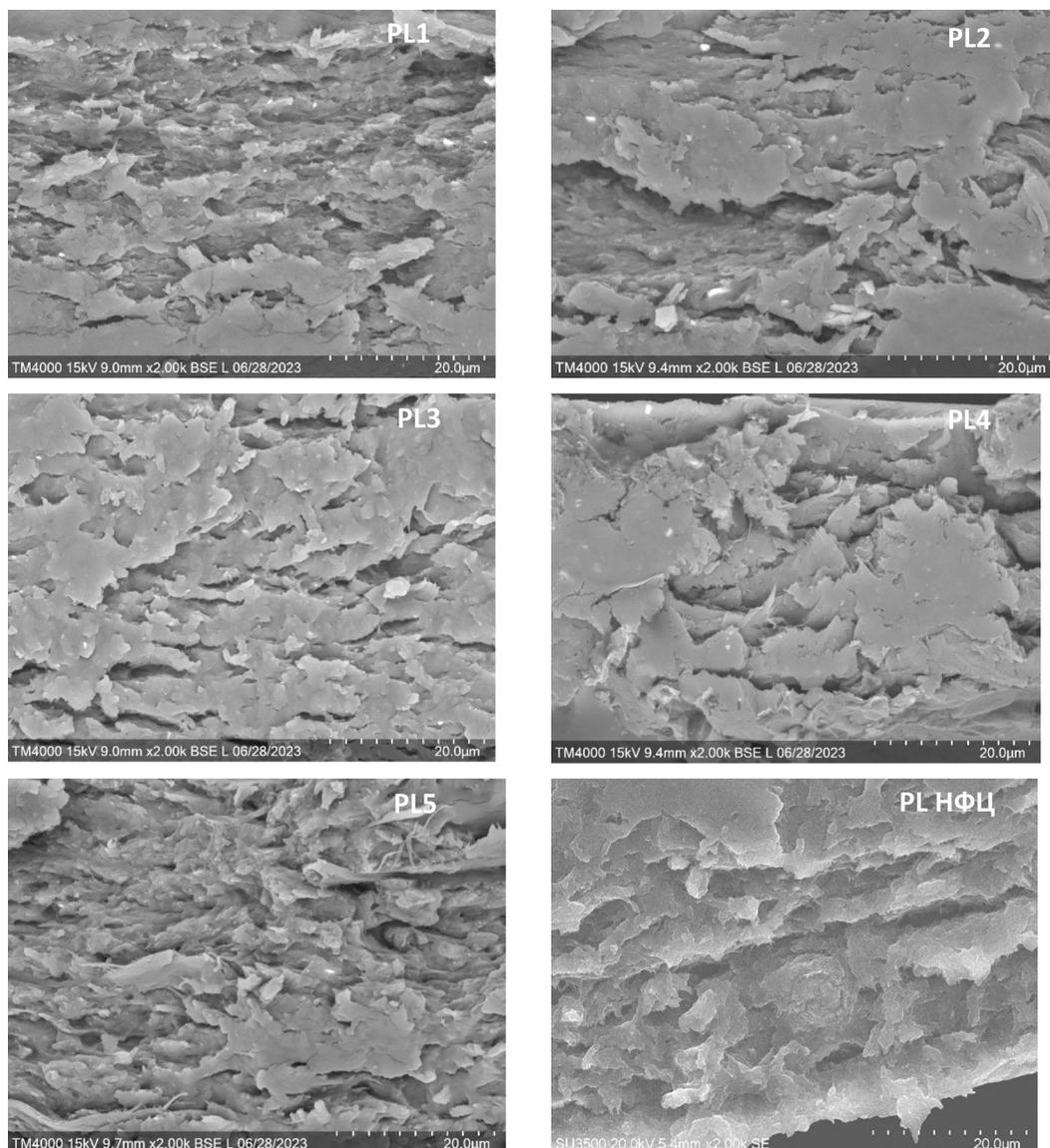


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечного среза композитных пленок PL1, PL3 – на основе ксилана и ГЦЭ, PL2, PL4, PL5 – на основе гемицеллюлоз процесса делигнификации, и пленки НФЦ (PL NFC)

Fig. 1. SEM images of the cross-section of composite films PL1, PL3 – based on xylan and alkaline extraction hemicelluloses, PL2, PL4, PL5 – based on hemicelluloses from the delignification process, and NFC film (PL NFC)

Атомно-силовая микроскопия

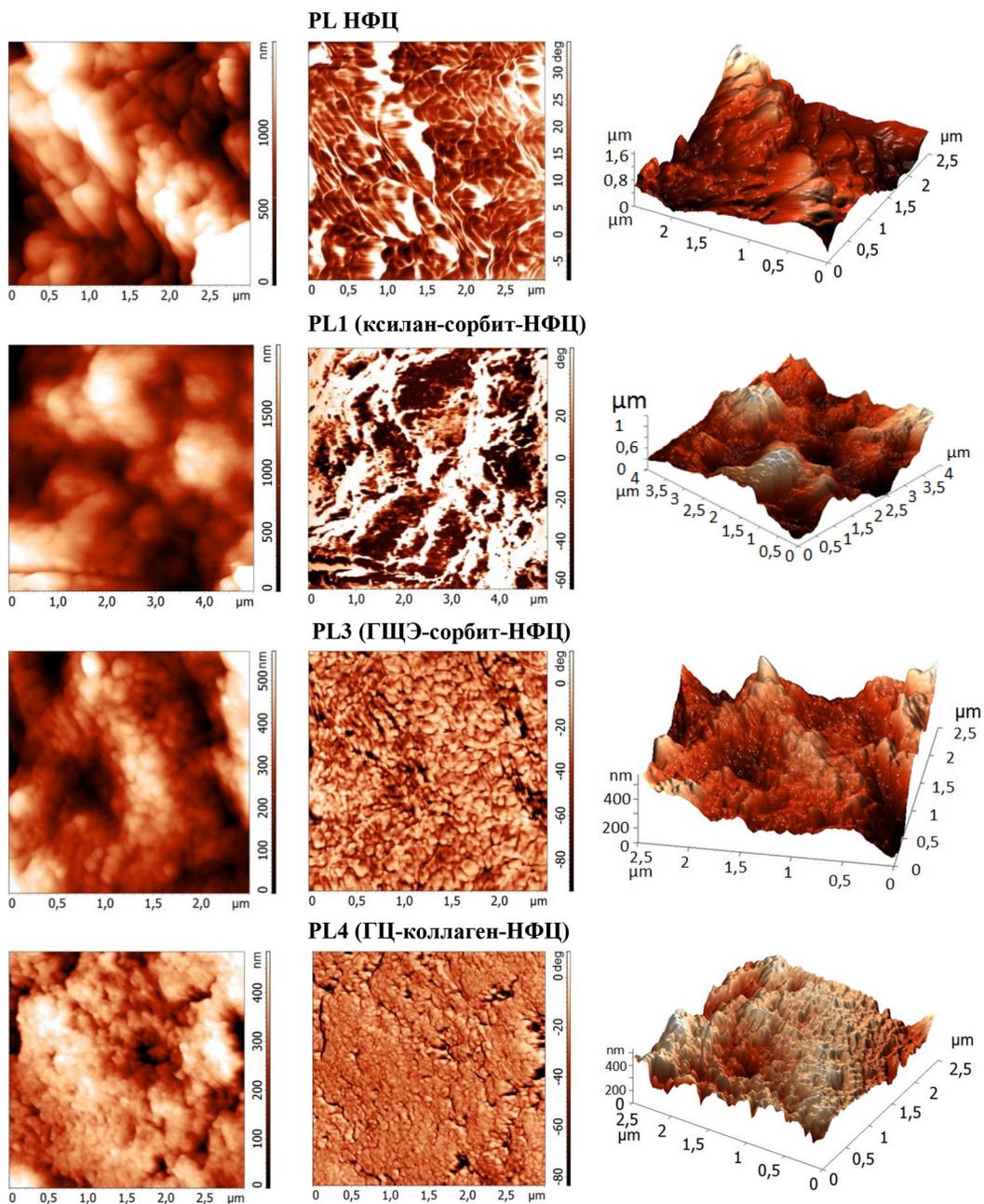


Рис. 2. АСМ – изображения пленки НФЦ и композитных пленок PL1, PL3 и PL4.

Fig. 2. AFM images of NFC film and composite films PL1, PL3 and PL4.

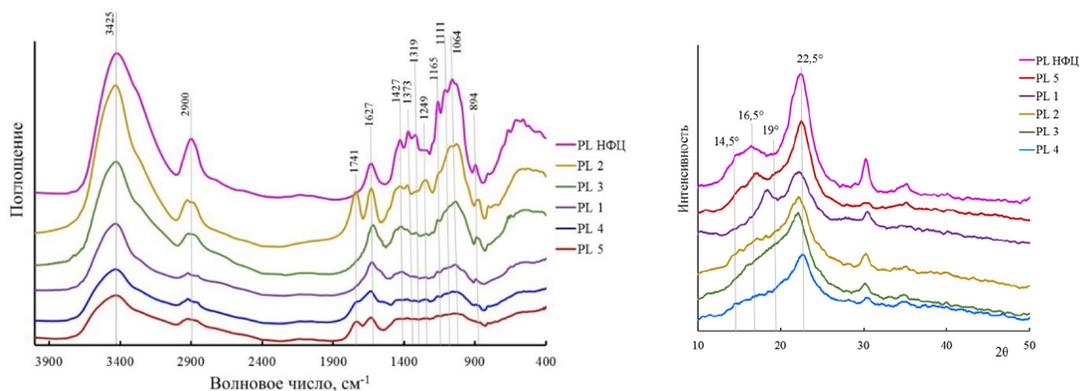


Рис. 3. ИК-спектры (А) и дифрактограммы (Б) пленок из чистой НФЦ (PL НФЦ) и композитных пленок (PL1-PL5)

Fig. 3. IR spectra (A) and diffraction patterns (Б) of films made of pure NFC (PL NFC) and composite films (PL1-PL5)

Влагопоглощение пленок

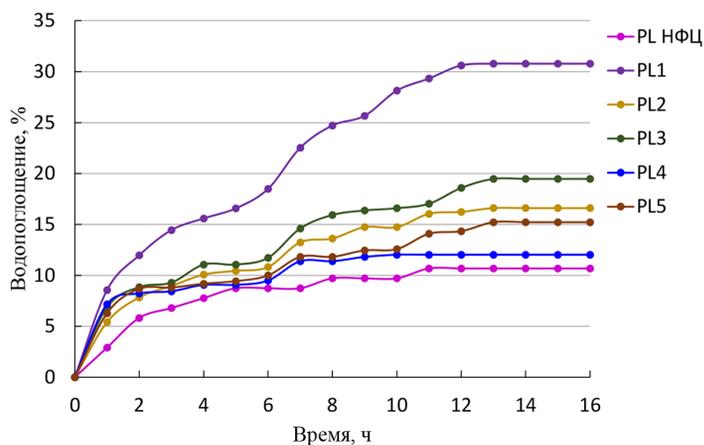


Рис. 4. Динамика водопоглощения композитными пленками PL1-PL5 и PLНФЦ

Fig. 4. Dynamics of water absorption by composite films PL1-PL5 and PLNFC

Термохимические свойства пленок

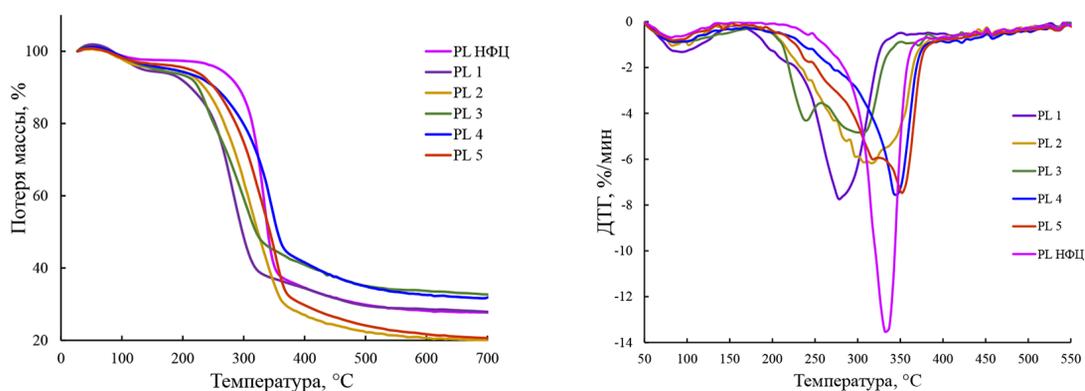


Рис. 5. Кривые ТГ (А) и ДТГ (Б) образцов пленок

Fig. 5. TG (A) and DTG (Б) curves of film samples

Список литературы / References

- [1] Торгашов В. И., Соловьева Л. В., Зубец О. В., Капуцкий Ф. Н. Получение ксилана фармацевтического качества из древесины березы. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2014. № 1. С. 21–26. <https://elib.bsu.by/handle/123456789/108980> [Torgashov V. I., Solovieva L. V., Zubets O. V., Kaputsky F. N. Obtaining xylan of pharmaceutical quality from birch wood. *BSU Bulletin*. 2014. *Series 2: Chemistry. Biology. Geography*. 1. С. 21–26 (in Russ.)]
- [2] Kim S., Kim B. S., Bai J., Chang Y. Antibacterial κ-carrageenan/konjac glucomannan-based edible hydrogel film containing Salmonella phage PBSE 191 and its application in chicken meat. *LWT*. 2023. Vol. 180, 114707. doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114707.
- [3] Tian J., Kong Y., Qian S., Zhang Z., Xia Y., Li Z. Mechanically robust multifunctional starch films reinforced by surface-tailored nanofibrillated cellulose. *Composites Part B: Engineering*. 2024. Vol. 275. 111339. doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111339.
- [4] Zhuang Y., Ruan S., Yao H., Sun Y. Physical Properties of Composite Films from Tilapia Skin Collagen with Pachyrhizus Starch and Rambutan Peel Phenolics. *Marine Drugs*. 2019. Vol. 17(12). 662. doi.org/10.3390/md17120662
- [5] Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с. [Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities. Moscow: Ecology, 1991. 320 p. (in Russ.)]
- [6] Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Jonson D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2010. Vol. 3:10. doi.org/10.1186/1754-6834-3-10