

EDN: ZGKOSZ

УДК 543.635.254

Properties of Xylan-Alginate Composites Reinforced with Ultrasound-Activated Birch Cellulose

Natalya V. Garyntseva^{a, b*}, Elena V. Gnidan^{a, c},
Svetlana A. Novikova^a, Sergey A. Vorob'ev^a,
Valentina S. Borovkova^a, Boris N. Kuznetsov^{a, c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"*

^b*Krasnoyarsk State Agrarian University*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 09.08.2024, received in revised form 28.08.2024, accepted 30.08.2024

Abstract. For the first time, polysaccharides: cellulose and xylan, isolated from birch wood by peroxide delignification in "acetic acid-water" medium in the presence of catalyst $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, were proposed to be used to obtain polymer composites (films). The initial components: cellulose, xylan, sodium alginate were characterized using the methods of FTIR, GC, GPC, laser diffraction and chemical analysis. It is shown that the introduction of ultrasound-activated birch bark cellulose into the composition of xylan-alginate composites leads to an increase in the strength of the films, an increase in their barrier properties with respect to water vapor, and also reduces the solubility of the films in water.

Keywords: composite materials, xylan, cellulose, birch, sodium alginate, mechanical properties, barrier properties.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0017 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

The authors are grateful to the staff of M. F. Reshetnev SibSU: M. A. Bayandin, Ph.D., and S. N. Kazitsin, Ph.D., for their assistance in conducting tensile testing of samples.

Citation: Garyntseva N.V., Gnidan E. V., Novikova S. A., Vorob'ev S. A., Borovkova V. S., Kuznetsov B. N. Properties of xylan-alginate composites reinforced with ultrasound-activated birch cellulose. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 469–481. EDN: ZGKOSZ



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: garyntseva@icct.ru

Свойства ксилан-альгинатных композитов, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком

Н. В. Гарынцева^{а, б}, Е. В. Гнидан^{а, в}, С. А. Новикова^а,
С. А. Воробьев^а, В. С. Боровкова^а, Б. Н. Кузнецов^{а, в}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

^бКрасноярский государственный аграрный университет

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Впервые для получения полимерных композиционных материалов (пленок) предложено использовать полисахариды: целлюлозу и ксилан, выделенные из древесины березы методом пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Исходные компоненты: целлюлоза, ксилан, альгинат натрия охарактеризованы с использованием методов ИКС, ГХ, ГПХ, лазерной дифракции и химического анализа. Показано, что введение целлюлозы березы, активированной ультразвуком в состав ксилан-альгинатных композитов, приводит к увеличению прочности пленок, увеличению их барьерных свойств относительно паров воды, а также к уменьшению растворимости пленок в воде.

Ключевые слова: композиционные материалы, ксилан, целлюлоза, береза, альгинат натрия, механические свойства, барьерные свойства.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН проект FWES-2021–0017 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам СибГУ им. М. Ф. Решетнева: к.т.н. М. А. Баяндину и к.т.н. С. Н. Казичину за помощь в проведении испытаний образцов на растяжение.

Цитирование: Гарынцева Н. В., Гнидан Е. В., Новикова С. А., Воробьев С. А., Боровкова В. С., Кузнецов Б. Н. Свойства ксилан-альгинатных композитов, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 469–481. EDN: ZGKOSZ

Введение

Существующая проблема утилизации пластиковых полимерных материалов, а также истощение ископаемой сырьевой базы актуализируют необходимость разработки и производства биоразлагаемых полимерных материалов из возобновляемого природного сырья. Полисахариды, благодаря биосовместимости, доступности, экологичности, малой токсичности и наличия различных функциональных групп [1], позволяют создавать на их основе широкий спектр композиционных материалов с различными свойствами и областью применения (в качестве упаков-

вочных пленочных покрытий, загустителей, эмульсификаторов и стабилизаторов, для очистки сточных вод, в системах местной доставки лекарств, в биоадгезивных пленках для заживления ран и др. [2]).

Однако применение чистых полисахаридных матриц ограничено из-за плохих механических и барьерных свойств [3]. В частности, альгинат натрия имеет хорошие пленкообразующие свойства, но пленки на его основе обладают недостаточными механическими и барьерными свойствами, что существенно ограничивает их широкое применение в качестве активных упаковочных систем в пищевой промышленности [4].

Улучшение этих свойств возможно путем введения в альгинатную матрицу соответствующих функциональных добавок или композитных наполнителей: пластифицирующих, армирующих и сшивающих, а также путем использования смешанных систем полисахаридов, синергетических эффект взаимодействия которых заметно улучшает свойства полимерного композита [5].

В качестве сшивающих наполнителей в матрице альгинатов чаще всего используют ионы хлорида кальция. Однако, несмотря на свою высокую растворимость, хлорид кальция ограниченно применим в съедобных пленках из-за горького вкуса [6].

Известно применение в композитах в качестве армирующего наполнителя микро- и нанодифибриллизованной целлюлозы (МФЦ, НФЦ). МФЦ и НФЦ создают более плотные пленки с лучшими газонепроницаемыми свойствами, благодаря формированию в них сложных путей за счет водородных связей между полимерной матрицей и нанодифибриллизованной целлюлозой [7].

Ксилан – основной тип гемицеллюлозы, содержащейся в клеточных стенках растений, состоит из остатков ксилозы, соединенных β -1,4-гликозидными связями [8]. Пленки, сформированные из ксилана, привлекательны тем, что они прозрачны, хорошо защищают от жиров, масел и кислорода и являются биоразлагаемыми [9]. Однако чистый ксилан образует хрупкие, непрочные пленки из-за сильных межмолекулярных сил и недостаточной длины цепи его макромолекулы [10]. Комбинирование ксилана с другими биополимерами, которые легко образуют пленки, является одним из способов решения этой проблемы.

В ИХХТ СО РАН разработан метод пероксидной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии различных катализаторов [11]. Данный метод позволяет в одну стадию процесса получать при делигнификации, в частности из древесины березы, качественную целлюлозу с содержанием остаточного лигнина 1–3 % и выделять из отработанного варочного раствора ксилан [12]. Щелочная экстракция, применяемая в промышленности для получения ксилана, сопровождается процессами деацетилирования, что приводит к практически полной его нерастворимости в воде. Ксилан, выделенный в процессе пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» сохраняет ацетильные группы, что способствует его хорошей растворимости в воде.

Изучению свойств альгинатных пленок с добавлением ксилана и нанонаполнителей посвящено немного работ. В частности, исследовано влияние ксилана, экстрагированного щелочью, альгината натрия, глицерина и нанонаполнителей на механические, термические, барьерные и оптические свойства пленок. Включение наноглины приводит к снижению паропроницаемости и улучшению оптических свойств [13], а введение НФЦ в ксилан-альгинатную матрицу увеличивает прочность на разрыв и снижает паропроницаемость

пленок [14]. В другой работе [15] изучалось влияние включения наноцеллюлозы, фракции водорастворимой и водонерастворимой гемицеллюлозы на матрицу из альгината кальция. Показано, что их совместное действие обеспечивает улучшение механических свойств пленок из альгината кальция, а также хороший газобарьерный эффект. Включение НФЦ в матрицу ксилан-альгината увеличило прочность на разрыв и модуль Юнга пленок, а также уменьшило проницаемость пара через пленки, но не показало существенного влияния на термические свойства пленок [14].

Для выделения целлюлозных волокон и получения микро- и наноцеллюлозы из лигноцеллюлозного сырья обычно требуется несколько обработок, что является энергозатратным [16].

В данной работе были получены и изучены свойства полимерных композиционных материалов (пленок) на основе ксилан-альгинатной матрицы с введением в качестве армирующего наполнителя целлюлозы березы, активированной ультразвуком.

Материалы и методы

Исходное сырье

Целлюлозу и ксилан получали из древесины березы. Для этого использовали древесные опилки (фракция 2,5–5 мм) березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Красноярском крае. Содержание основных компонентов древесины березы (мас.%): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,5, зола – 0,34. Альгинат натрия был приобретен у ИП Нимченко В. В., произведен в КНР. Методика получения целлюлозы и ксилана из древесины березы, методика активации целлюлозы с использованием метода ультразвуковой кавитации и методика получения ксилан-альгинатных пленок, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком, подробно описаны в **Дополнительных материалах**.

Анализ исходных веществ и пленок

Химический состав исходной древесины березы и выделенной из нее целлюлозы определяли по общепринятым в химии древесины методикам [17].

ГХ анализ ксилана древесины березы проводили с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC (Varian Inc., США) с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный капиллярной колонкой VF-624 ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм.

Молекулярно-массовое распределение ксилана древесины березы и коммерческого альгината натрия было получено с использованием гель-проникающего хроматографа «Agilent 1260 Infinity II M-D GPC/SEC System», оборудованного колонками Agilent PL aquagel-OH Mixed-M для разделения водорастворимых полимеров. Скорость потока элюента 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 100 мкл. Температура детектора и колонки 35 °С. Время анализа 60 мин.

Регистрацию ИК-спектров выполняли на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония). Диапазон регистрации ИК-спектра: 4000–630 см⁻¹, разрешение съёмки – 4 см⁻¹, число сканов – 32. Результирующим спектром является разность спектров образца и фона. Обработка спектров проведена с использованием пакета программ OPUS 7.5 (Bruker).

Размер частиц целлюлозы березы, активированной ультразвуком, определен методом лазерной дифракции на приборе Bettersizer S 3 Plus (Bettersize Instruments LTD, Китай).

Толщину пленок определяли как среднее значение, измеренное в 5-ти произвольных местах пленки с помощью механического микрометра. Паропроницаемость пленок определяли согласно ГОСТ 21472–81 «Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости». Физико-механические показатели пленок (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) определяли по ГОСТ 14236–81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».

Результаты и обсуждение

Характеристика целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Химический состав целлюлозы, полученной из древесины березы с использованием метода пероксидной делигнификации с последующей ультразвуковой активацией, представлен в табл. 1.

Согласно полученным данным, использование метода пероксидной делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, позволяет в одну стадию процесса (за 4 часа при температуре 100 °С) получить целлюлозу, в которой содержание остаточного лигнина составляет менее 1 мас.%, а количество остаточных гемицеллюлоз, сокристаллизованных с макромолекулами целлюлозы, не более 8 мас.%.

ИК-спектр целлюлозы (рис. S 1) определяется, прежде всего, поглощением гидроксильных групп, присутствующих в каждом глюкопиранозном звене. Образование водородных связей между гидроксильными группами, атомами кислорода глюкозидных звеньев и кислородными мостиками приводит к возникновению ряда стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые чередуются с неупорядоченными областями полимера. Такое многообразие конфигураций молекулы целлюлозы приводит к значительному уширению полос поглощения (п.п.) в ИК-спектрах. Полоса с максимумом 3332 см^{-1} соответствует валентным колебаниям –ОН-групп, связанных водородными связями; п.п. при 2897 см^{-1} – валентным колебаниям –СН-групп метиленовых и метиновых групп целлюлозы. П.п. с максимумом 1731 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи С=О в карбонильных группах и свидетельствует о наличии остаточных гемицеллюлоз в образце. Полоса $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды. П.п. с максимумом 1427 см^{-1} (полоса кристалличности) относится к ножничным колебаниям метиленовой группы. В области частот $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания С–О, С–С, кольцевых структур, внешние деформационные колебания групп CH_2 , COH , CCO , CCH . П.п. 897 см^{-1}

Таблица 1. Химический состав целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Table 1. Chemical composition of birch cellulose activated by ultrasound

Образец	Содержание, мас.%			
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Зольность
Целлюлоза березы, активированная ультразвуком	90,7	< 1	8,0	0,3

(полоса аморфности) характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе и колебание атома С1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур [18]. П.п. $\sim 662\text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания пиранозного кольца.

Отсутствие полос поглощения при 1600 , 1515 и 1460 см^{-1} , характерных для функциональных групп лигнина, свидетельствует о его отсутствии в полученном образце целлюлозы. Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными химического анализа.

Активация полученной из древесины березы целлюлозы была проведена с помощью метода ультразвуковой кавитации. Ультразвуковая кавитация – возникновение в жидкости, облучаемой ультразвуком, пульсирующих и схлопывающихся пузырьков, заполненных паром, газом или их смесью [19]. В результате воздействия ультразвуковой кавитации на суспензию целлюлозы в воде осуществляются следующие процессы: дефибриляция, массо-и теплопередача, гомогенизация и деагломерация. При механическом воздействии акустической кавитации ультразвук может повысить эффективность процесса дефибриляции. При сжатии пузырьков генерируется ультразвуковая энергия ($10\text{--}100\text{ кДж/моль}$), ускоряя разрушение водородных связей в матрице целлюлозы. Гидродинамические силы также разрушают слабые границы между целлюлозными волокнами микронного размера. В результате микрофибриллы постепенно расщепляются в осевом направлении, что облегчает их распад на более мелкие волокна [20].

Согласно данным, полученным с использованием метода лазерной дифракции (рис. 2), частицы целлюлозы березы, активированные с использованием метода ультразвуковой кавитации, представляют собой волокна с диаметром частиц от 1 до 10 мкм и длиной более 100 мкм .

На рис. 3 представлены фотографии суспензии целлюлозы березы до и после ультразвуковой активации.

Полученная после ультразвуковой активации устойчивая суспензия целлюлозы способствует лучшему смешению компонентов и распределению частиц целлюлозы (армирующего наполнителя) в ксилан-альгинатной матрице композиционного материала (пленки).

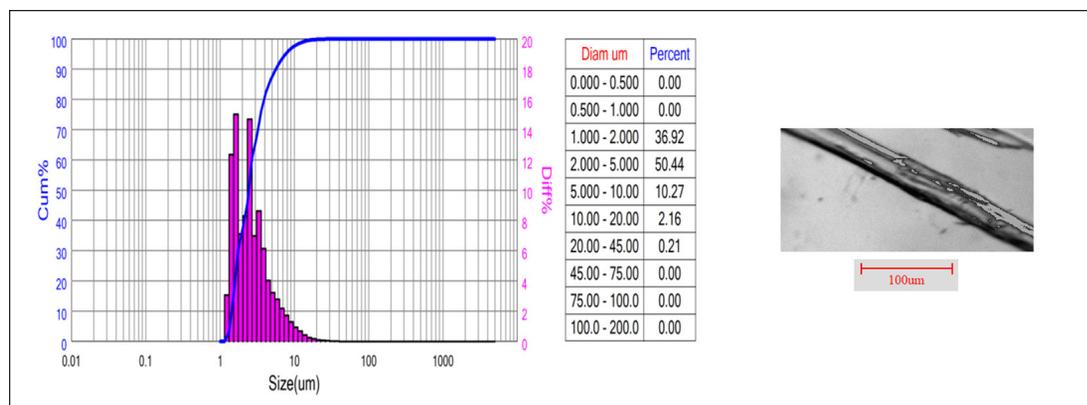


Рис. 2. Распределение по диаметру частиц целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Fig. 2. Particle diameter distribution of ultrasound-activated birch wood cellulose

Характеристика ксилана древесины березы

С использованием метода газовой хроматографии было установлено, что ксилан, выделенный из древесины березы, состоит из ксилозы – 88 отн.%, глюкозы – 7,7 отн.% и маннозы – 4,3 отн.%. Галактоза и арабиноза не обнаружены.

В ИК-спектре ксилана (рис. S 4), выделенного из древесины березы, наблюдается полоса поглощения с максимальной интенсивностью при 1042 см^{-1} , которая соответствует C – O валентным колебаниям пиранозного кольца и является характерной для (1→4)- β -ксиланов. Полоса поглощения при 1727 см^{-1} вызвана валентными колебаниями связи C=O и указывает на наличие ацетильных групп в выделенном ксилане древесины березы [21].

Таким образом, метод пероксидной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – вода» позволяет сохранять ацетильные группы, содержащиеся в нативных ксиланах, в отличие от широко применяемого способа получения ксилана с использованием растворов щелочей, при которых происходит процесс деацетилирования. Наличие ацетильных групп в выделенном ксилане древесины березы способствует его хорошему растворению в воде [22], что в последующем облегчает введение такого ксилана в состав композитов при получении пленок.

Ксиланы характеризуются невысокой молекулярной массой (10000–40000 г/моль). Согласно данным гель-проникающей хроматографии (рис. S 5), средневесовая (M_w) молекулярная масса ксилана, выделенного из древесины березы методом пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода», составляет 10951 г/моль.

Характеристика альгината натрия

ИК-спектр промышленного альгината натрия, используемого в данном исследовании, представлен на рис. S 6. Отнесение характеристических полос поглощения проведено в соответствии с литературными данными [23]. Полоса поглощения с максимумом 3252 см^{-1} соответствует валентным колебаниям в –ОН-группах, связанных водородной связью. П.п. при 2924 см^{-1} – колебаниям связей в –СН группах. Интенсивные п.п. при 1595 см^{-1} ($\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$) и 1409 см^{-1} ($\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$) свидетельствуют о присутствии карбоксилат анионов в составе альгината натрия. П.п с максимальной интенсивностью при 1025 см^{-1} соответствует валентным (растягивающим) колебаниям связи C-O в пиранозном кольце.

По данным гель-проникающей хроматографии (рис. S 7), средневесовая (M_w) молекулярная масса промышленного альгината натрия составляет 1035634 г/моль.

Характеристика ксилан-альгинатных пленок, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком

Фотографии ксилан-альгинатных пленок, содержащих различное количество целлюлозы березы, активированной ультразвуком, представлены на рис. S 8 (а, б, в). В качестве образца сравнения получена ксилан-альгинатная пленка, не содержащая армирующего наполнителя (рис. S 8 г).

Для визуальной оценки качества «видимости через материал» рекомендуется поместить за него контрастный яркий объект, например, со светлым узором на темном фоне [24]. Все полученные пленки прозрачные. Но при введении целлюлозы березы, активированной ульт-

тразвуком, в состав ксилан-альгинатных композитов (пленок) увеличивается их мутность, что может быть вызвано рассеянием света на частицах целлюлозы. Визуальная мутность пленок повышается с увеличением содержания целлюлозы березы, активированной ультразвуком в композитах (пленках).

При увеличении содержания целлюлозы березы, активированной ультразвуком, в составе пленок отмечена более высокая видимая шероховатость, плотность и толщина пленок (рис. S 9).

В отличие от ксилан-альгинатной пленки, поверхность пленок, полученных с добавлением активированной целлюлозы березы, обращенная к лотку во время сушки значительно более гладкая, по сравнению с поверхностью, обращенной к воздуху во время сушки. Все полученные пленки достаточно гибкие, хорошо складываются и скручиваются. Отмечено, однако, что ксилан-альгинатная пленка обладает большей адгезией и аутогезией. Пленки (композиты), в составе которых присутствует целлюлоза березы, активированная ультразвуком, к рукам не липнут, с ними легче и удобней работать.

ИК-спектры ксилан-альгинатных пленок, армированные различным количеством активированной целлюлозы березы, полностью идентичны между собой (рис. 10).

На ИК-спектрах плёнок присутствует широкая полоса поглощения (П.п.) с максимумом 3271 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп ν_{OH} ; полоса заметно сдвинута в сторону меньших волновых чисел, что указывает на возможность взаимодействия полимеров посредством водородной связи.

П.п. с максимумами 2925 , 2888 и 2857 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям СН-групп $\nu_{\text{C-H}}$, большая часть из которых соответствует метиленовым группам $-\text{CH}_2-$. П.п. с максимумом 1732 см^{-1} относится к валентным колебаниям карбонильных групп $\nu_{\text{C=O}}$. Две п.п. с максимумами 1602 и 1316 см^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{C-O}}$

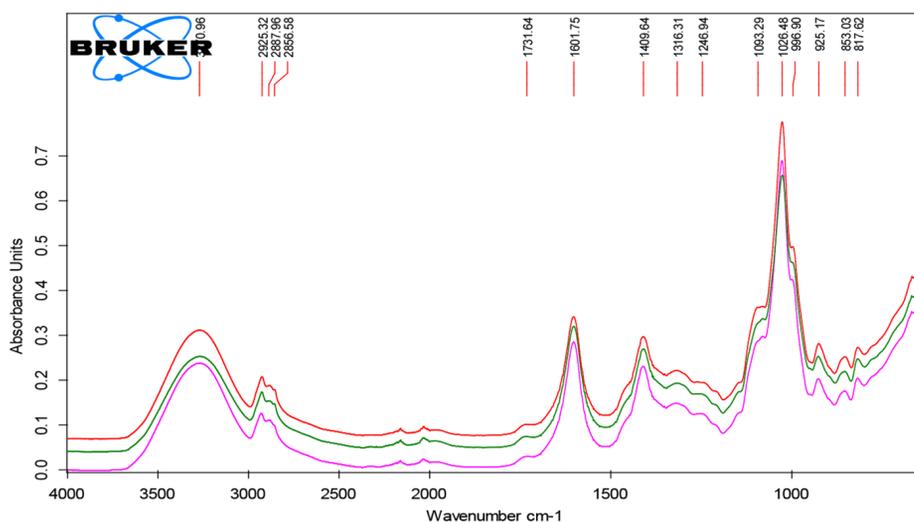


Рис. 10. ИК-спектры образцов ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Fig. 10. FTIR spectra of the samples of xylan-alginate films reinforced with different amounts of ultrasound-activated birch cellulose

в составе COO⁻. П.п. с максимумом 1247 см⁻¹ относится к валентным колебаниям сложноэфирной группировки состава COOR.

Механические свойства ксилан-альгинатных пленок, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком

Одним из перспективных направлений использования полимерных композиционных материалов (пленок) на основе природных полисахаридов является упаковка пищевых продуктов. Упаковка должна защищать содержимое от внешних воздействий и это определяется механическими свойствами материала. Упаковочные материалы (пленки, пакеты) должны сохранять структурную целостность во время транспортировки, хранения и обработки продукта [14]. Согласно ГОСТ Р 57432–2017 «Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала» нормируются следующие физико-механические показатели: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, удельное поверхностное электрическое сопротивление, паропроницаемость, проницаемость кислорода. В табл. 2 приведены значения данных показателей для исследуемых образцов пленок (полимерных композиционных материалов).

Ксилан-альгинатная пленка имеет высокое значение относительного удлинения при разрыве – 30 %, а также обладает хорошей прочностью при растяжении – 32 МПа. Введение в качестве армирующего компонента активированной целлюлозы березы приводит к значительному увеличению прочности полученных полимерных композиционных материалов (пленок). Увеличение содержания активированной целлюлозы березы в композиции с 10 до 30 % приводит к увеличению прочности пленки в 1,2–1,8 раза. Однако «жесткие» волокна целлюлозы оказывают негативное влияние на эластичность пленок. Относительное удлинение при разрыве уменьшается при увеличении количества активированной целлюлозы в составе композита. Тем не менее пленка, содержащая 30 % активированной целлюлозы березы и имеющая минимальное значение относительного удлинения (15 %), превышает нормируемое ГОСТ Р 57432–2017 значение данного показателя в 3 раза.

Одним из важных требований к упаковочным материалам для пищевых продуктов является обеспечение барьера между внешней средой и продуктом питания. В идеале упаковочный

Таблица 2. Физико-механические показатели ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Table 2. Physical and mechanical properties of xylan-alginate films reinforced with different amounts of ultrasound-activated birch cellulose

Наименование показателя	Количество целлюлозы березы, активированной ультразвуком в составе пленки				ГОСТ Р 57432–2017
	0 %	10 %	20 %	30 %	
прочность при растяжении в продольном направлении, МПа	32	38	56	48	не менее 14
относительное удлинение при разрыве, %	30	22	19	15	не менее 5
паропроницаемость, г/м ² сут	198	175	148	120	не более 300

материал должен защищать пищевые продукты от воздействия кислорода, водяного пара, жира, масел [25]. Паропроницаемость особенно важна из-за критической роли, которую адсорбированная влага оказывает на срок хранения продуктов. Значения паропроницаемости ксилан-альгинатных пленок, содержащих различное количество активированной целлюлозы березы, приведены в табл. 2. Паропроницаемость пленок уменьшается по мере увеличения содержания активированной целлюлозы березы в ксилан-альгинатной матрице. Паропроницаемость пленки, не содержащей наполнителя, составляет $198 \text{ г/см}^2\text{сут}$, в то время как у ксилан-альгинатной пленки, содержащей 30 % активированной целлюлозы березы, величина паропроницаемости составляет $120 \text{ г/см}^2\text{сут}$. Таким образом, введение в качестве наполнителя целлюлозы березы, активированной ультразвуком, в состав ксилан-альгинатной матрицы увеличивает барьерные свойства полимерных композиционных материалов (пленок) относительно паров воды.

Такой эффект описан в работе [14] и может быть связан с образованием сетчатой структуры из волокон целлюлозы (рис. S 11). Эта сетчатая структура фибрилл активированной целлюлозы березы создает более сложный путь для молекул воды, таким способом уменьшая их количество, проходящих через пленку. Кроме того, сама целлюлоза является гидрофобным веществом, а согласно исследованиям [26] кристаллические области целлюлозы являются непроницаемыми для водяного пара.

Растворимость полимерных композиционных материалов (пленок) в воде – важный показатель. С одной стороны, при использовании пленок в качестве упаковочных материалов может потребоваться их хорошая стабильность в водной среде (нерастворимость в воде), с другой – для получения съедобных пленок и растворимых пищевых пакетов высокая растворимость в воде является желательным свойством. В табл. 3 приведены данные по растворимости ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством активированной целлюлозы березы.

Таблица 3. Растворимость ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Table 3. Solubility of xylan-alginate films reinforced with different amounts of ultrasound-activated birch cellulose

Наименование показателя	Количество целлюлозы березы, активированной ультразвуком в составе пленки			
	0 %	10 %	20 %	30 %
Растворимость, %	96,6	80,5	64,9	62,8

Ксилан-альгинатная пленка, не содержащая активированной целлюлозы березы, показала очень высокую растворимость (96,6 %), что является следствием хорошей растворимости как альгината натрия, так и ксилана березы в воде. При увеличении количества активированной целлюлозы березы в составе пленок их растворимость в воде неуклонно снижается. Это может быть связано как с нерастворимостью чистой целлюлозы в воде, так и с увеличением количества водородных связей между макромолекулами активированной целлюлозы березы и ксилан-альгинатной матрицей (о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, рис. 10).

Заключение

Впервые для получения полимерных композиционных материалов (пленок) предложено использовать полисахариды: целлюлозу и ксилан, выделенные из древесины березы методом пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Для активации волокон целлюлозы проведена обработка её водной суспензии методом ультразвуковой кавитации. Получены полимерные композиционные материалы (пленки), содержащие в качестве армирующего агента 10, 20 и 30 % целлюлозы березы, активированной ультразвуком.

Показано, что введение активированной целлюлозы березы в состав ксилан-альгинатной матрицы приводит к увеличению прочности пленок (в 1,2–1,8 раза), увеличивает их барьерные свойства относительно паров воды и уменьшает растворимость в воде. Паропроницаемость полимерного композиционного материала (пленки), содержащего 20 мас.% активированной целлюлозы березы, снижается на 25 %, растворимость на 32 %, по сравнению с контрольным образцом – пленкой, не содержащей в качестве армирующего наполнителя целлюлозы березы, активированной ультразвуком.

Вклад соавторов

Н. В. Гарынцева, Е. В. Гнидан, Б. Н. Кузнецов – обзор научной литературы, постановка задачи, получение исходных веществ и композиционных материалов, обобщение и анализ полученных данных, химический анализ, физико-химический анализ пленок, написание текста статьи.

С. А. Новикова – выполнение анализа образцов методом ИК-спектроскопии, интерпретация ИК-спектров.

С. А. Воробьев – выполнение анализа образцов методом лазерной дифракции.

В. С. Боровкова – выполнение анализа образцов методом гель-проникающей хроматографии.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

[1] Nur Thohiroh Md Bukhari, Nurul Fazita Mohammad Rawi, Nur Adilah Abu Hassan et. al. Seaweed polysaccharide nanocomposite films: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, 245, 125486.

[2] Priya S., Choudhari M., Tomar Ya., Desai V.M. et. al Exploring polysaccharide-based bio-adhesive topical film as a potential platform for wound dressing application: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2024, 327, 121655.

[3] Shi J., Zhang R., Liu X., Zhang Y. et. al. Advances in multifunctional biomass-derived nanocomposite films for active and sustainable food packaging. *Carbohydrate Polymers*. 2023, 301, Part B, 120323.

- [4] Dou L., Li B., Zhang K., Chu X. et. al. Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, 118, 1377–1383.
- [5] Yapeng Fang. Mixed hydrocolloid systems. In *Handbook of Hydrocolloids (Third Edition)*. Editor(s): Glyn O. Phillips, Peter A. Williams. Wood head Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Wood head Publishing. 2020. P. 125–155.
- [6] Senturk Parreidt T., Müller K., Schmid M. Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications. *Foods*. 2018, 7(10). P. 170.
- [7] Ferrer A., Pal L., Hubbe M., Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*. 2017, 95, 574–582.
- [8] Bao Y., Zhang H., Luan Q., Zheng M. et. al. Fabrication of cellulose nanowhiskers reinforced chitosan-xylannanocomposite films with antibacterial and antioxidant activities. *Carbohydrate Polymers*. 2018, 184, 66–73.
- [9] Yang Y.-C., Mei X.-W., Hu Y.-J., Su L.-Y. et. al. Fabrication of antimicrobial composite films based on xylan from pulping process for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, 134, 122–130.
- [10] Zhang X., Liu C., Zhang A, Sun R. Synergistic effects of graft polymerization and polymer blending on the flexibility of xylan-based films. *Carbohydrate Polymers* 2018. Vol. 181, P. 1128–1135.
- [11] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E. et. al. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today*. 2020, 375, 132–144.
- [12] Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kondrasenko A.A., Skripnikov A.M. et. al. Composition of Products of Birch Wood Delignification by Hydrogen Peroxide in the Medium “Acetic Acid – Water – Catalyst TiO₂”. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015, 8(3), 450–464 (In Rus.)
- [13] Naidu D.S., John M.J. Effect of Clay Nanofillers on the Mechanical and Water Vapor Permeability Properties of Xylan-Alginate Films. *Polymers*. 2020, 12(10), 2279.
- [14] Naidu D.S., John M.J. Cellulose nanofibrils reinforced xylan-alginate composites: Mechanical, thermal and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, 179, 448–456.
- [15] Chen Z., Li P., Ji Q., Xing Ya. et al. All-polysaccharide composite films based on calcium alginate reinforced synergistically by multidimensional cellulose and hemicellulose fractionated from corn husks. *Materials Today Communications*. 2023, 34, 105090.
- [16] Ventura-Cruz S., Tecante A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. *Food hydrocolloids*. 2021, 118, 106771.
- [17] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология. 1991, 319 с. [Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose*. Moscow: Ecology. 1991, 319 p. (In Rus.)]
- [18] Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih S (ed) *International Conference on Innovative Technologies (IN-TECH 2012)*, Rejeka, Croatia, 2012, 45–68.

- [19] Ashokkumar M., Lee J., Kentish S., Grieser F. Bubbles in an acoustic field: an overview. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007, 14, 470–475.
- [20] Hoo D.Y., Low Z.L., Low D.Y.S. et al. Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2022, 90, 106176.
- [21] Buslov D.K., Kaputski F.N., Sushko N.I. Infrared spectroscopic analysis of the structure of xylans. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2009, 76 (6), 801–805.
- [22] Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N. Isolation and characterization of hemicelluloses polysaccharides of scots pine wood. (*Pinus Sylvestris*). *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya [Chemistry of plant raw materials]*. 2022, 4, 49–59 (In Rus.)
- [23] Marcin N., Thesnor, V., Duvauchelle V., Ponce-Mora A. et al. Characterization of Alginates of Sargassum from the Archipelago of Guadeloupe. *Separations*. 2024, 11(8), 226.
- [24] Контроль качества прозрачных материалов. *BYK Additives & Instruments*. <https://qualicont.ru/doc/byk-transparent.pdf>
- [25] Nestic A.R., Seslija S.I. The influence of nanofillers on physical–chemical properties of polysaccharide-based film intended for food packaging. In: A. M. Grumezescu (Ed.), *Food Packaging*, Academic Press, 2017, 637–697.
- [26] Oun A.A., Rhim J.W. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 2016, 150, 187–200.