

EDN: LVURVM

УДК 661.728.7; 630*813.14; 539.216.2

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

Anna I. Chudina^a, Olga. Yu. Fetisova^a,
Anton A. Karacharov^a, Sergey A. Vorobyov^a,
Elena V. Mazurova^a and Boris N. Kuznetsov^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 08.10.2024, received in revised form 11.10.2024, accepted 13.11.2024

Abstract. The characteristics and properties of biodegradable films synthesized on the basis of nanofibrillated pine cellulose and wood hemicelluloses are studied for the first time. Nanofibrillated cellulose (NFC) was obtained by peroxide delignification of pine wood in an acetic acid-water medium, followed by grinding of cellulose in a ball mill and ultrasonic treatment. The average hydrodynamic diameter of the particles of the obtained NFC suspension is 105 nm, the average charge of the suspension particles was –11.4 mV. The films were obtained by mixing the NFC suspension with wood hemicelluloses and fillers (sorbitol, collagen, starch, glycerol). The obtained films were characterized by IR, XRD, SEM, AFM, spectrophotometry, thermal analysis and chemical methods. Such characteristics of the films as moisture absorption, opacity and light transmission were determined. The highest transparency, thermal stability and low water sorption are demonstrated by films obtained from a mixture of NFC, pine hemicelluloses and collagen and starch plasticizers together with glycerin. Composite films are characterized by good barrier properties in the UV range.

Keywords: nanofibrillated pine cellulose, wood hemicelluloses, films, synthesis, characteristics.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (project 0287–2021–0017) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Federal Research Center KSC SB RAS.

© 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: bai77@list.ru, fou1978@mail.ru, antonkaracharov@ya.ru, yekspatz@yandex.ru

Citation: Chudina A. I., Fetisova O. Yu., Karacharov A. A., Vorobyov S. A., Mazurova E. V., Kuznetsov B. N. Physicochemical characteristics and properties of films synthesized on the basis of nanofibrillated pine cellulose and hemicelluloses of pine and birch wood. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 553–564. EDN: LVURVM



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

**А. И. Чудина^а, О. Ю. Фетисова^а, А. А. Карачаров^а,
С. А. Воробьев^а, Е. В. Мазурова^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б}**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Впервые изучены характеристики и свойства биоразлагаемых пленок, синтезированных на основе нанопибриллированной целлюлозы сосны и древесных гемицеллюлоз. Нанопибриллированную целлюлозу (НФЦ) получали пероксидной делигнификацией древесины сосны в среде уксусная кислота – вода с последующим размолотом целлюлозы в шаровой мельнице и ультразвуковой обработкой. Средний гидродинамический диаметр частиц полученной суспензии НФЦ равен 105 нм, средний заряд частиц суспензии составил –11,4 мВ. Пленки получали смешением суспензии НФЦ с древесными гемицеллюлозами и наполнителями (сорбит, коллаген, крахмал, глицерин). Полученные пленки были охарактеризованы методами ИКС-, РФА-, СЭМ-, АСМ-спектрофотометрии, термического анализа и химическими. Определены такие характеристики пленок, как влагопоглощение, непрозрачность и светопропускание. Наиболее высокую прозрачность, термическую стабильность и низкую сорбцию воды имеют пленки, полученные из смеси НФЦ, гемицеллюлоз сосны и пластификаторов коллагена и крахмала совместно с глицерином. Композитные пленки отличаются хорошими барьерными свойствами в УФ-диапазоне.

Ключевые слова: нанопибриллированная целлюлоза сосны, древесные гемицеллюлозы, пленки, синтез, характеристики.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Чудина А. И., Фетисова О. Ю., Карачаров А. А., Воробьев С. А., Мазурова Е. В., Кузнецов Б. Н. Физико-химические характеристики и свойства пленок, синтезированных на основе наночеллюлированной целлюлозы сосны и гемицеллюлоз древесины сосны и березы. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 553–564. EDN: LVURVM

Введение

В последние годы применение возобновляемых, биоразлагаемых природных полимеров при синтезе композиционных материалов привлекает большое внимание. Целлюлоза, получаемая из древесины или сельскохозяйственных отходов, является перспективным материалом для производства пленок и композитов из-за ее доступности, биоразлагаемости и нетоксичности [1]. Целлюлозные наночеллюлиды стали широко применяться при синтезе нанокomпозитных материалов, благодаря таким уникальным свойствам, как высокая прочность, термическая стабильность, гидрофильность и способность к химической модификации [2].

Для производства наночеллюлоз используются различные методы механической обработки целлюлозы, например, обработка ультразвуком [3] в шаровой мельнице [4], гомогенизация под высоким давлением [5], микрофлюидизация [6]. Процессы гомогенизации и микрофлюидизации отличаются высокой энергозатратностью. Преимущество обработки в шаровой мельнице заключается в том, что обработка сырья происходит при атмосферном давлении.

Предварительная обработка целлюлозосодержащего сырья заключается в удалении нецеллюлозных компонентов путем использования опасных реагентов, например хлорита натрия или TEMPO-окислителя. Так, для получения НФЦ из листьев ананаса и плодоножек кокоса использовалась их обработка в шаровой мельнице и многостадийная делигнификация NaClO_2 [7, 8]. В настоящей работе для делигнификации древесины пероксидом водорода использовали смесь уксусная кислота – вода [9]. Преимущество данного метода заключается в отсутствии токсичных хлорсодержащих реагентов, основная часть лигнина удаляется в одну стадию, а гемицеллюлозы в виде ацетилированных производных переходят в раствор [10].

Гемицеллюлозы являются побочным продуктом при делигнификации древесного или растительного сырья, а также могут быть выделены путем щелочной экстракции сырья. Они являются перспективными для использования в качестве компонентов биоразлагаемых нанокomпозитных пленок, поскольку обладают антиоксидантной активностью и кислородобарьерными свойствами. Это открывает возможность их применения для упаковки пищевых продуктов [11–13]. Пленки или покрытия для пищевых продуктов, изготовленные из природных веществ (таких, как глюкоманнан, ксилан, пектин, наночеллюлоза и ее производные), являются биоразлагаемыми и нетоксичными [14–16]. Использование наночеллюлированной целлюлозы в качестве армирующего материала пленок приводит к повышению их плотности и прочности, улучшает газонепроницаемые свойства [17].

Добавление пластификаторов улучшает пленкообразующие и механические свойства пленок на основе полисахаридов. Часто в качестве пластификаторов используют сорбит для обеспечения межмолекулярных связей между наночеллюлозными волокнами и полисахаридами [16]. Глицерин позволяет уменьшить природную хрупкость и улучшить гибкость пленок на основе целлюлозных волокон [18]. Крахмал часто используется как компонент пленок совместно с наночеллюлидами целлюлозы, благодаря образованию водородных связей между гидроксильными группами крахмала и целлюлозы [19].

Цель настоящей работы заключалась в изучении физико-химических характеристик пленок, синтезированных на основе нанопибриллированной целлюлозы сосны и древесных гемицеллюлоз.

Нанопибриллированную целлюлозу (НФЦ) получали пероксидной делигнификацией древесины сосны в среде уксусная кислота – вода с последующим размолотом целлюлозы в шаровой мельнице и ультразвуковой обработкой. Пленки получали смешением суспензии НФЦ с древесными гемицеллюлозами и наполнителем (сорбит, коллаген, крахмал, глицерин). Полученные пленки были охарактеризованы методами ИКС-, РФА-, СЭМ-, АСМ-спектrofотометрии, термического анализа и химическими. Определены такие характеристики пленок, как влагопоглощение, непрозрачность и светопропускание.

Экспериментальная часть

Исходное сырье и материалы

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция 1,0–2,0 мм) древесины сосны (*Pinus sylvestris*), высушенные в сушильном шкафу при 60 °С в течение 16 ч. Содержание основных компонентов (мас.% на абсолютно сухую древесину): целлюлоза – 44,6; лигнин – 26,8; гемицеллюлозы – 17,5; экстрактивные вещества – 7,7; зола – 0,3. Опилки предварительно обессмоливались экстракцией петролейным эфиром. В работе использовали приобретенные в «Химреактивснаб» следующие реактивы: уксусная кислота ледяная (98 %), этанол (96 %), серная кислота (96 %), гидроксид натрия (98 %), пероксид водорода (37 %), глицерин (ч, 98,5 %), крахмал (чда), сорбит фармацевтический (98 %), коллаген гидролизанный пищевой (100 %).

Получение целлюлозного продукта и выделение гемицеллюлоз

Целлюлозный продукт получали пероксидной делигнификацией древесины сосны в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в течение 4 ч при температуре 100 °С, без катализатора по методике, описанной в работе [20]. Полученную МКЦ отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили при 60 °С. Гемицеллюлозы (ГЦ) выделяли из жидких продуктов делигнификации осаждением пятикратным объемом этанола, как описано в работе [21]. Выход гемицеллюлоз составил 8,7 мас.% от а.с. древесины сосны. Методика получения гемицеллюлоз щелочной экстракции описана в Дополнительных материалах.

Получение нанопибриллированной целлюлозы

Для получения нанопибриллированной целлюлозы 1 г целлюлозного продукта древесины сосны после обработки 4 % раствором NaOH замачивали в 20 мл дистиллированной воды на 24 ч. Суспензию измельчали в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 с использованием циркониевых шаров диаметром 10 мм при скорости вращения 600 об/мин при атмосферном давлении и комнатной температуре 25 °С. Проводили три цикла измельчения по 5 мин. Затем к суспензии добавляли 60 мл дистиллированной воды и подвергали ультразвуковому воздействию в аппарате УЗТА-1/22-ОПД ВОЛНА-М (мощность до 800 ВА, частота ультразвуковых колебаний 22 кГц) в течение 9 мин с использованием охлаждающей бани. Методы приготовления и исследования физико-химических характеристик и свойств пленок подробно описаны в Дополнительных материалах.

Результаты и обсуждение

Характеристики целлюлозного продукта и суспензии НФЦ

Выход целлюлозного продукта в процессе делигнификации обессмоленной древесины сосны в растворе уксусной кислоты с пероксидом водорода и последующей обработки раствором щелочи составил 43,9 мас.% от массы исходной древесины. Содержание основных компонентов в целлюлозном продукте после пероксидной делигнификации и щелочной обработки составило (мас.%): целлюлоза – 93,2; гемицеллюлозы – 3,4; лигнин – 0,4.

Суспензия НФЦ, полученная после обработки целлюлозного продукта древесины осины в планетарной шаровой мельнице и последующего ультразвукового воздействия высокой интенсивности, анализировалась методом динамического рассеяния света (ДРС).

Распределение частиц НФЦ по размерам методом ДРС показало, что 89,6 % частиц суспензии имеют гидродинамический диаметр от 68 до 190 нм и 49,5 % частиц имеют диаметр от 91 до 122 нм (рис. 1А). Похожий результат (83–105 нм), полученный с помощью ДРС-анализа, был описан для суспензии НФЦ, полученной из листьев ананаса при использовании планетарной шаровой мельницы [7]. Средний заряд частиц суспензии составил –11,4 мВ (рис. 1Б).

Толщина, плотность и морфологические характеристики пленок

Толщина композитных пленок находилась в диапазоне 70–140 мкм, а толщина пленки из чистого НФЦ составила 50 мкм. Данные о толщине, плотности и содержании влаги приведены в табл. 1. Пленки, содержащие сорбит в качестве связующего компонента, имели толщину 70–90 мкм, их плотность составила 0,89–0,99 г/см³. Введение в состав пленок коллагена и крахмала совместно с глицерином увеличивало их толщину: она составила 130–140 мкм (PL4 и PL5). Плотность этих пленок ниже, чем у пленок PL1 и PL3.

Морфологию композитных пленок характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии. Пленка из НФЦ демонстрирует рыхлую структуру. Композитные пленки имеют однородный внешний вид и сходную морфологию. Это согласуется со значениями плотности пленок – плотность композитных пленок значительно выше плотности пленки из чистой НФЦ (табл. 1). Добавление гемицеллюлозы и связующего компонента вызывает заполнение пустот и образование более плотной структуры (рис. 1 в Дополнительных материалах).

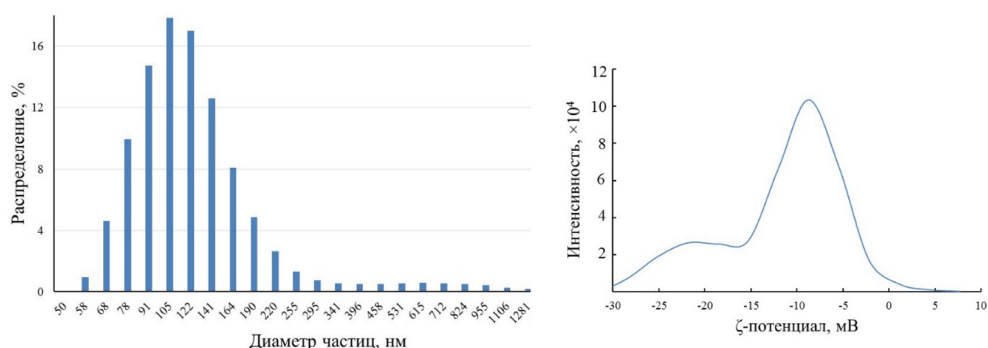


Рис. 1. Гидродинамический диаметр частиц (А) и ζ -потенциал суспензии НФЦ в воде (Б)

Fig. 1. Hydrodynamic diameter of particles (A) and ζ -potential of NFC suspension in water (B)

Таблица 1. Состав, толщина, плотность и содержание влаги композитных пленок

Table 1. Composition, thickness, density and moisture content of composite films

Образец пленки	Содержание и наименование компонентов пленок			Толщина пленки, мкм	Плотность, г/см ³	Содержание влаги, %
	250 мг	125 мг	125 мг			
PL NFC	-	-	НФЦ	50	0,31	8,8
PL1	ксилан березы	сорбит	НФЦ	80	0,99	12,6
PL2	ГЦ сосны	сорбит	НФЦ	90	0,89	7,7
PL3	ГЦЭ сосны	сорбит	НФЦ	70	0,97	9,4
PL4	ГЦ сосны	коллаген	НФЦ	130	0,85	9,3
PL5	ГЦ сосны	крахмал + глицерин (125 мг+125 мг)	НФЦ	140	0,87	8,8

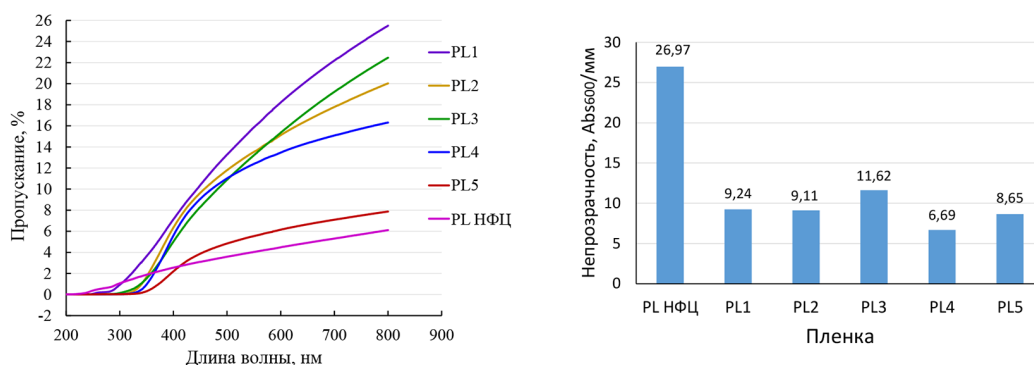


Рис. 2. Пропускание света в УФ- и видимой областях (А) и значение непрозрачности (Б) композитных пленок и пленки НФЦ

Fig. 2. Light transmittance in the UV and visible regions (A) and opacity value (B) of composite films and NFC film

Для исследования морфологии поверхности пленок использовалась атомно-силовая микроскопия, поскольку это наиболее мощный метод прямой двух- и трехмерной (2D, 3D) визуализации полимерных пленок. На рис. 2 (Дополнительные материалы) показаны топографические изображения рельефа и фазового контраста пленки чистой НФЦ и нанокомпозитных пленок PL1, PL3 и PL4. В силу большого перепада высот или высокой шероховатости поверхности образцов PL2 и PL5 не удалось осуществить процедуру подвода кантилевера к их поверхностям.

На поверхности пленки НФЦ наблюдаются заметные выступы и впадины, что говорит об агломерации фибрилл во время высыхания пленки. Введение гемицеллюлоз и пластификатора в состав пленки снизило средний перепад высот на поверхности с 1,6 мкм у PL NFC до 1 мкм у PL1 и до 400 нм для пленок PL3 и PL4. Средняя шероховатость пленки НФЦ также выше, чем у композитных пленок: 0,60 мкм для PL NFC и 0,46, 0,47 и 0,50 мкм для пленок PL1, PL3 и PL4. Очевидно, что гемицеллюлозы и пластификатор распределяются внутри сетчатой структуры НФЦ, препятствуя агломерации нановолокон. Аналогичная тенденция наблюдалась

в отношении шероховатости поверхности пленок из ацетилированного арабиноксилана ржи, армированных наночастицами целлюлозой [22]. Шероховатость пленки чистой НФЦ была значительно выше, чем у пленки, содержащей 25 мас.% НФЦ. Наиболее плотная и однородная структура среди четырех пленок, которые удалось проанализировать методом АСМ, наблюдается у пленки PL4 (ГЦ-коллаген-НФЦ).

Состав и строение пленок по данным ИКС и РФА

В ИК-спектрах пленок НФЦ и композитных пленок (рис. 3А в **Дополнительных материалах**) присутствуют полосы поглощения, типичные для целлюлозы и полисахаридов: при 3325 см^{-1} – полоса поглощения ОН-групп, при 2900 см^{-1} – полоса поглощения валентных колебаний $-\text{CH}$ и $-\text{CH}_2$, при 1165 см^{-1} – полоса поглощения валентных колебаний С-О-С связей гликозидного кольца в углеводах. Полоса поглощения при 1427 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям CH_2 и наиболее выражена в пленке НФЦ. В ИК-спектрах PL2, PL4, и PL5 присутствует полоса поглощения при 1741 см^{-1} , связанная с карбонильными группами гемицеллюлоз, выделенных из отработанного раствора уксуснокислотной делигнификации. В спектрах пленок на основе ксилана березы PL1 и ГЦЭ сосны PL3 данная полоса отсутствует, так как эти гемицеллюлозы получены в процессе щелочной обработки. Полоса 894 см^{-1} характерна для гликозидных связей между звеньями сахаров.

Дифрактограмма пленки НФЦ (рис. 3Б в **Дополнительных материалах**) характеризуется дифракционными пиками при углах 2θ $14,5^\circ$, $16,5^\circ$ и $22,5^\circ$, связанными с отражением от плоскостей $\overline{100}$, 101, 002 кристаллической решетки целлюлозы I. Индекс кристалличности пленки из чистой НФЦ составил 0,68. Дифрактограммы PL5 (ГЦ+НФЦ+крахмал+глицерин) и PL1 (ксилан березы+НФЦ+сорбит) имеют дифракционные пики при углах 2θ $17,1^\circ$, $22,5^\circ$, $30,5^\circ$ и $18,3^\circ$, $22,3^\circ$, $30,5^\circ$ соответственно, что указывает на полукристаллическую структуру этих пленок. Причем наиболее выражен минимум (перегиб) при угле $2\theta=19,7^\circ$ у пленки на основе ксилана PL1. Ранее отмечалось, что минимум при $2\theta = 18^\circ$ в рентгеноструктурном анализе ксилановых пленок указывает на то, что некоторые случайно ориентированные цепи ксилана могут реорганизоваться в кристаллы во время испарения воды, что приводит к кристаллической структуре пленок [23]. Пленки PL2, PL3, PL4 имеют широкий дифракционный пик при угле $2\theta \sim 21\text{--}22^\circ$, и у них отсутствует минимум в области $2\theta \sim 17\text{--}20^\circ$, что указывает на аморфную структуру. Таким образом, пленки PL1 и PL5, содержащие полисахариды с высокой молекулярной массой – ксилан и крахмал, продемонстрировали полукристаллическую структуру, а пленки, содержащие гемицеллюлозы с более низкой степенью полимеризации, показали аморфную структуру.

Непрозрачность и светопропускание пленок

Данные по оптической прозрачности (светопропусканию) пленок представлены на рис. 2А. Пропускание пленок постепенно увеличивалось от УФ-области (200–400 нм) к видимой области (400–700 нм). Пленка НФЦ блокирует светопропускание в УФ-области только до 230 нм, затем пропускание увеличивается, однако пленка НФЦ демонстрирует более высокие светобарьерные свойства в видимой области (коэффициент пропускания составил 2,5–6,0 %), по сравнению с композитными пленками, благодаря многослойной сетчатой структуре МФЦ.

Композитные пленки показали более сильные барьерные свойства в УФ-диапазоне: PL1 блокирует светопропускание до 250 нм, PL2 – до 310 нм, PL3 – до 310 нм, PL4 – до 320 нм, PL5 – до 330 нм. Таким образом, самой низкой светопропускаемостью в УФ-диапазоне обладает крахмалсодержащая пленка PL5. Она также показала самый низкий коэффициент светопропускания при 400 нм – всего 2 %. В видимой области светопропускание пленки PL5 увеличилось от 2 до 8 %, что значительно ниже, чем у остальных композитных пленок. Хорошие светобарьерные свойства пленок PL4 и PL5 связаны с тем, что толщина этих пленок выше, чем у других композитных пленок.

Пленка с наилучшими светобарьерными свойствами, полученная в работе [15] на основе ксилана, альгината и нановолокон целлюлозы, имела коэффициент светопропускания 6 % при 400 нм. В настоящей работе PL3, PL4 и PL2 имеют сопоставимый коэффициент светопропускания при 400 нм – 5,0, 5,6 и 6,3 % соответственно, а PL5 обладает значительно лучшими барьерными свойствами в УФ-области – коэффициент светопропускания составил 2 % при 400 нм.

Значения непрозрачности пленок, определенное как отношение поглощения пленки при 600 нм к ее толщине, показаны на рис. 2Б. Наименьшей прозрачностью обладает пленка НФЦ, среди композитных пленок – пленка PL3. Наиболее высокую прозрачность демонстрируют пленки PL4 и PL5, полученные с использованием коллагена и крахмала совместно с глицерином в качестве связующих. Полученные значения непрозрачности говорят о поглощении света пленками в видимой области за счет частичной окрашенности, однако непрозрачность не настолько высока, чтобы затруднять визуализацию упакованного продукта. Барьерные свойства пленок в УФ-диапазоне делают их перспективными материалами для упаковки пищевых продуктов, поскольку воздействие УФ-излучения приводит к потере питательных и органолептических свойств, сокращая срок годности и качество пищевых продуктов из-за образования свободных радикалов [24].

Водопоглощение пленок

Характер адсорбции воды композитными пленками и пленкой НФЦ при относительной влажности 75 % иллюстрирует рис. 4 (в Дополнительных материалах). С увеличением времени гидратации адсорбция воды всеми пленками увеличивается и в конечном итоге через 12 часов достигает состояния равновесного содержания влаги. Наименьшее водопоглощение наблюдалось для пленки НФЦ – 10,6 % в равновесном состоянии. Это может быть следствием сильного межфибриллярного взаимодействия в структуре пленки НФЦ, приводящего к уменьшению скорости адсорбции воды. Композитные пленки продемонстрировали более высокие показатели водопоглощения (от 12,0 до 30,7 %), чем пленка НФЦ. Это, вероятно, связано с тем, что добавление аморфного компонента – гемицеллюлозы, имеющего разветвленную структуру, приводит к изменению морфологии и площади поверхности. Пленка PL1, содержащая ксилан, показала наибольшую адсорбцию воды – 30,7 %, а пленка PL3, содержащая ГЦЭ, имеет более высокую адсорбцию, чем пленки PL2, PL4, PL5, содержащие гемицеллюлозы процесса делигнификации. Ранее указывалось, что гемицеллюлозы сосны, выделенные из делигнифицирующего раствора, представляют собой ацетилированный галактоглокоманнан, тогда как гемицеллюлозы, полученные методом щелочной экстракции, не содержат ацетильные группы [10]. Ксилан березы и гемицеллюлозы щелочной экстракции, которые входят в состав пленок

PL1 и PL3, содержат большее количество доступных гидроксильных групп, которые могут образовывать водородные связи с молекулами воды.

Пленка PL1 имеет более рыхлую и развитую поверхность с более высоким перепадом высот по сравнению с пленками PL3 и PL4, что также может быть причиной её высокой влагопоглощающей способности. Пленка PL4, содержащая коллаген в качестве связующего, имеет наименьшее водопоглощение (12,0 %) среди композитных пленок. Вероятно, коллаген обеспечивает более прочное взаимодействие между компонентами пленки. Это согласуется с данными анализа поверхности пленок с помощью атомно-силовой микроскопии. Пленка PL4 показала однородную и плотную поверхность с небольшим перепадом высот.

Пленки, отличающиеся по показателю водопоглощения, могут быть востребованы в различных областях. Упаковочная промышленность требует пленок с низким водопоглощением, тогда как высокая адсорбция влаги лучше подходит для создания перевязочных материалов [25].

Термохимические свойства пленок

Кривые ТГ и ДТГ пленки НФЦ и композитных пленок приведены на рис. 5А и 5Б (в Дополнительных материалах) соответственно, а некоторые термохимические характеристики образцов – в табл. 2. На начальном этапе разложения наиболее высокую термостойкость проявляет пленка наночеллюлированной целлюлозы. Она теряет 5 % своей массы при температуре 259 °С.

Среди композитных пленок наименее термически устойчивы пленки на основе ксилана PL1 и гемицеллюлоз щелочной экстракции – PL3, полученные с использованием сорбита в качестве пластификатора. Они теряют 5 % своей массы при нагреве до 132 °С и 151 °С соответственно. При этом ДТГ-профиль пленки PL3 имеет более сложный вид – наблюдается два пика максимальной скорости убыли массы при 239 и 306 °С. Это может быть связано с тем, что ксилан и ГЩЭ имеют сильно разветвленную структуру и множество аморфных областей, которые легко разлагаются до летучих веществ при невысоких температурах. Пленки, полученные с использованием гемицеллюлоз, образующихся при уксусно-кислотной делигнификации (PL2, PL4, PL5), имеют более высокую термостабильность. Пленки, в которых в качестве связующего использованы сорбит и коллаген (PL2 и PL4), теряют 5 % массы при нагреве до 181 и 182 °С соответственно. При этом ДТГ-кривая пленки PL2 имеет широкий пик с максимальной скоростью разложения при 307 °С, а для ДТГ-кривой пленки PL4 характерен узкий пик при

Таблица 2. Термохимические характеристики пленок

Table 2. Thermochemical characteristics of films

Образец	Т потери 5 % массы, °С	Т _{max} , °С	Остаточная масса, %
PL НФЦ	262	334	27,01
PL1	132	278	23,94
PL2	181	307	19,49
PL3	151	239 и 306	31,62
PL4	182	344	30,95
PL5	212	352	19,24

$T_{\max}=344$ °С, что указывает на более однородный характер термораспада. Вероятно, коллаген обеспечивает более прочное взаимодействие между компонентами пленки. Пленка PL5 имеет самую высокую термическую устойчивость на начальном этапе термического разложения. Она теряет 5 % массы при температуре 212 °С и максимальная скорость потери массы достигается при 352 °С. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа – рентгенограмма пленки PL5 имеет наиболее выраженный и узкий дифракционный пик при угле 2θ 22,5° среди композитных пленок, что, вероятно, связано с образованием упорядоченной структуры между крахмалом и наночастицами [26], которая обуславливает повышенную термическую стабильность данной пленки.

Заключение

В результате проведенного исследования установлена возможность синтеза композитных пленок на основе смеси суспензии НФЦ из древесины сосны и гемицеллюлоз древесины сосны и березы с использованием в качестве связующих сорбита, коллагена и крахмала совместно с глицерином.

Для выделения из древесины сосны НФЦ и гемицеллюлоз использован экологически безопасный метод перекисидной делигнификации в среде уксусная кислота – вода и обработки целлюлозного продукта делигнификации в шаровой мельнице и ультразвуком.

Структура полученной НФЦ изучена методами ИКС и РФА. Водная суспензия НФЦ имеет средний гидродинамический диаметр частиц 105 нм и дзета-потенциал –11,4 мВ. По данным рентгенофазового анализа композитные пленки, полученные из смесей НФЦ с ксиланом березы, сорбита (PL1), а также из смесей НФЦ, гемицеллюлоз древесины сосны, крахмала и глицерина (PL5), имеют частично кристаллическую структуру, а остальные пленки имели аморфную структуру.

Пленки на основе НФЦ и гемицеллюлоз сосны, полученные с использованием коллагена (PL4) и крахмала совместно с глицерином (PL5) в качестве пластификаторов, имеют более высокую термическую стабильность, прозрачность и пониженное водопоглощение по сравнению с пленками, в которых пластификатором являлся сорбит. Все композитные пленки имеют хорошие барьерные свойства в УФ-диапазоне.

Полученные пленки могут найти дальнейшее применение в производстве гибкой биоупаковки, блокирующей УФ-излучение, покрытий и подложек для увеличения срока годности скоропортящихся продуктов, в медицинской промышленности для создания перевязочных материалов.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Nadeem H., Athar M., Dehghani M., Garnier G., Batchelor W. Recent advancements, trends, fundamental challenges and opportunities in spray deposited cellulose nanofibril films for packaging applications. *Science of The Total Environment*. 2022. 836. 155654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155654>.
- [2] Mokhena T.C., Sadiku E.R., Mochane M.J., Ray S.S., John M.J., Mtibe A. Mechanical properties of cellulose nanofibril papers and their bionanocomposites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2021. 273. 118507. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118507>.
- [3] Ratnakumar A., Samarasekara A.M.P.B., Amarasinghe D.A.S., Karunanayake L. The influence of particle size on the extraction of cellulose nanofibers using chemical-ultrasonic process. *Materials Today: Proceedings*. 2022. 64, 274–278. doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.518.
- [4] Zhang L., Tsuzuki T., Wang X. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. *Cellulose*. 2015. 22, 1729–1741. doi.org/10.1007/s10570-015-0582-6.
- [5] Wang H., Zuo M., Ding N., Yan G., Zeng X., Tang X., Sun Y., Lei T., and Lin L. Preparation of nanocellulose with high-pressure homogenization from pretreated biomass with cooking with active oxygen and solid alkali. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. 7(10), 9378–9386. doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00582
- [6] Luo X., Wang Q., Liu W., Wu Y., Yang J., Chen P., Zhuang W., Zheng Y. Characterization and safety assessment of bamboo shoot shell cellulose nanofiber: Prepared by acidolysis combined with dynamic high-pressure microfluidization. *Carbohydrate Polymers*. 2024. 335. 122082. doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122082.
- [7] Gnanasekaran S., Nordin N.I.A.A., Jamari S.S., Shariffuddin J.H. Isolation and characterisation of nanofibrillated cellulose from N 36 Ananascomosus leaves via ball milling with green solvent. *Industrial Crops and Products*. 2022. 178. 114660. doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114660.
- [8] Nagarajan K.J., Balaji A.N., Ramanujam N.R. Extraction of cellulose nanofibers from cocos nucifera var aurantiaca peduncle by ball milling combined with chemical treatment. *Carbohydrate Polymers*. 2019. 212, 312–322. doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.063.
- [9] Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора. *Химия растительного сырья*. 2018. 4. 63–71. DOI: 10.14258/jcprm.2018044079 [Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. Regularities of the process of pine wood peroxide delignification in the presence of sulfuric acid catalyst. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, 4, 63–71. (in Rus.)]
- [10] Гарынцева Н.В., Левданский В.А., Кондрасенко А.А., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение полисахаридов гемицеллюлоз древесины сосны обыкновенной (Pinus Sylvestris). *Химия растительного сырья*. 2022. 4. 44–57. DOI: 10.14258/jcprm.20220411609 [Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, 4, 47–57. (in Rus.)]
- [11] Xu J., Xia R., Yuan T., Sun R. Use of xylooligosaccharides (XOS) in hemicelluloses/chitosan-based films reinforced by cellulose nanofiber: Effect on physicochemical properties. *Food Chemistry*. 2019. 298. 125041. doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125041.
- [12] 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. 180, 114707. doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114707.

[13] Zhao Y., Sun H., Yang B., Weng Y. Hemicellulose-Based Film: Potential Green Films for Food Packaging. *Polymers*. 2020. 12(8). 1775. doi: 10.3390/polym12081775.

[14] Ma L., Zhu Y., Huang Y., Zhang L., Wang Z. Strong water-resistant, UV-blocking cellulose/glucomannan/lignin composite films inspired by natural LCC bonds. *Carbohydrate Polymers*. 2022. 281. 119083. doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119083.

[15] 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. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.035.

[16] Mugwagwa L.R., Chimphango A. F.A. Physicochemical properties and potential application of hemicellulose/pectin/nanocellulose biocomposites as active packaging for fatty foods. *Food Packaging and Shelf Life*. 2022. 31. 100795. doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100795.

[17] Cheng L., Zhang D., Gu Z., Li Z., Hong Y., Li C. Preparation of acetylated nanofibrillated cellulose from corn stalk microcrystalline cellulose and its reinforcing effect on starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. 111, 960–966. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.056.

[18] Cazón P., Vázquez M. Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: A review. *Food Hydrocolloids*. 2021. 113. 106530. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106530.

[19] Granda L.A., Oliver-Ortega H., Fabra M.J., Tarrés Q., Pèlach M.À., Lagarón J.M., Méndez J.A. Improved Process to Obtain Nanofibrillated Cellulose (CNF) Reinforced Starch Films with Upgraded Mechanical Properties and Barrier Character. *Polymers*. 2020, 12, 1071. doi.org/10.3390/polym12051071

[20] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kondrasenko A.A., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Catalytic peroxide fractionation processes for the green biorefinery of wood. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. 126, 717–735. doi.org/10.1007/s11144–018–1518–6

[21] Chudina A.I., Malyar Y.N., Sudakova I.G., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Borovkova V.S., Kondrasenko A.A., Mazurova E.V., Fetisova O. Yu., Ivanov I.P. Physicochemical characteristics of polysaccharides from catalytic and noncatalytic acetic acid-peroxide delignification of larch wood. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. doi.org/10.1007/s13399–021–01833-y

[22] Stevanic J.S., Bergström E.M., Gatenholm P., Berglund L., Salmén L. Arabinoxylan/nanofibrillated cellulose composite films. *Journal of Materials Science*. 2012. 47, 6724–6732. doi.org/10.1007/s10853–012–6615–8

[23] Peng X., Ren J., Zhong L., Sun R. Nanocomposite films based on xylan-rich hemicelluloses and cellulose nanofibers with enhanced mechanical properties. *Biomacromolecules*. 2011. 12, 3321–3329. DOI: 10.1021/bm2008795

[24] Ahankari S.S., Subhedar A.R., Bhadauria S.S., Dufresne A. Nanocellulose in food packaging: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2021. 255. 117479. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117479

[25] Lin W-C, Lien C–C, Yeh H-J, Yu C–M, S-h Hsu. Bacterial cellulose and bacterial cellulose–chitosan membranes for wound dressing applications. *Carbohydrate Polymers*. 2013. 94. 603–611. doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01. 076.

[26] Li M., Tian X., Jin R., Li D. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. *Industrial Crops and Products*. 2018. 123. 654–660, doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.043.