

УДК 620.3+676.166.6

Влияние условий гидролиза органосольвентной целлюлозы из волокон кенафа на физико-химические свойства получаемой наноцеллюлозы

B. A. Барбаш, О. В. Ященко, В. А. Опольский

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» просп. Победы, 37, Киев 03056, Украина. E-mail: v.babash@kpi.ua

Показана возможность получения наноцеллюлозы из органосольвентной целлюлозы из волокон кенафа гидролизом серной кислотой более низкой концентрации (43 %) по сравнению с традиционными условиями (60—65 %). Методами СЭМ, фурье ИК-спектроскопии, РФА, ПЭМ, АСМ, ТГА исследованы структура и свойства наноцеллюлозы. Установлено, что она имеет степень кристалличности до 80 %, образует пористую сеть частиц диаметром от 10 до 28 нм, а наноцеллюлозные пленки имеют плотность 1,39 г/см³, прозрачность до 76 % и прочность на разрыв 40 МПа.

Ключевые слова: волокно кенафа, органосольвентная целлюлоза, наноцеллюлоза, гидролиз, ультразвуковая обработка.

Исчерпывающиеся запасы ископаемых ресурсов (нефти, газа, угля) определяют актуальность проведения поиска новых возобновляемых источников и технологий производства биоразлагаемых материалов. К таким источникам относится растительное сырье, продукты переработки которого находят широкое применение в различных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, текстильной, электронной [1—3]. Основным компонентом всех растений является целлюлоза — один из самых распространенных биополимеров на планете с годовой производительностью до $1,5 \cdot 10^{12}$ т [4]. Целлюлоза является основой для получения нового высокотехнологичного материала — наноцеллюлозы, которая состоит из наноразмерных частиц и обладает уникальными свойствами. Наноцеллюлоза имеет высокие значения модуля эластичности и удельной площади поверхности, биоразлагаемость и биосовместимость, меньшую стоимость по сравнению с синтетическими полимерами, способность образовывать стабильные водные суспензии с хиральными нематическими свойствами и в качестве холестерических жидких кристаллов сохраняет оптические свойства в пленках после испарения растворителя [5, 6].

Наноцеллюлозу получают из целлюлозы механическими, химическими и ферментативными методами. Механические методы основаны на исполь-

зовании механических воздействий на волокна целлюлозы с целью их уменьшения до наноразмеров. Как правило, эти методы включают в себя несколько проходов целлюлозных волокон через гомогенизатор высокого давления, что требует значительного потребления энергии (более 25 кВт/кг) [1, 7] и удешевляет стоимость получения наноматериалов [8]. Химические методы основаны на расщеплении 1-4-гликозидных связей между элементарными β -D-глюкопиранозными звенями целлюлозных цепей с удалением аморфной части и выделением нанокристаллов целлюлозы [9]. Ферментативные методы генерируют наноцеллюлозу посредством биосинтеза из моносахаридов или ферментации целлюлозных волокон, на что требуется много времени и дорогостоящих реагентов [10].

Для получения целлюлозы в мировой практике наибольшее распространение получили сульфатные и сульфитные способы делигнификации растительного сырья, которые являются источниками загрязнения окружающей среды экологически вредными химическими веществами — сероводородом, меркаптанами, фуранами [11]. Альтернативой им являются органосольвентные способы с использованием не содержащих серу и хлор веществ, например пероксикислоты, которые образуются при взаимодействии органических кислот с перекисью водорода [12, 13]. Поскольку мировые ресурсы дре-

весины имеют устойчивую тенденцию к уменьшению, актуальной задачей является получение целлюлозы из недревесного растительного сырья, к которому относятся стебли злаковых (пшеница, рожь, рис, кукуруза) и волокна технических (хлопок, лен, конопля) культур [14–16]. К последним относится кенаф (*Hibiscus cannabinus L.*) — ценное волокнистое лекарственное растение семейства Мальвовые (*Malvaceae*) с ежегодным мировым производством 390 тыс. т, которое используется для производства бумажной массы, вискозного корда и биоэнергии [17].

Таким образом, целью настоящего исследования является поиск оптимальных значений технологических параметров получения из волокон кенафа целлюлозы и наноцеллюлозы, определение ихnanoструктуры и физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали волокна кенафа урожая 2016 г. из Херсонской области (Украина), для чего их отделяли от стеблей, очищали от листьев и древесной части, механически измельчали до 5—7 мм и хранили в экскаторе для поддержания постоянного содержания влаги. Химический состав волокон кенафа определяли в соответствии со стандартами TAPPI [18].

Целлюлозу из волокон кенафа получали органосольвентным способом по методике [19]. Для получения наноцеллюлозы проводили гидролиз органосольвентной целлюлозы раствором серной кислоты как 64 % концентрации, которая является традиционной для такого гидролиза [20], так и более низкой концентрации (43 и 50 %) для уменьшения экологической нагрузки и экономических затрат. Гидролиз целлюлозы проводили при температуре 20, 40 и 60 °C в течение 30, 60 и 90 мин по методике [19]. Для получения однородной гелеобразной суспензии наноцеллюлозы проводили ее ультразвуковую обработку в течение 30—60 мин с использованием ультразвукового дезинтегратора UZDN-A («SELMI», Украина). Степень полимеризации целлюлозы изменили в соответствии с ISO 5351 по вязкости образцов, растворенных в растворе этилендиамина меди.

Для наблюдения изменений морфологии растительного сырья, органосольвентной целлюлозы (ОЦ), органосольвентной целлюлозы после щелочной обработки раствором NaOH концентрации 5 % (ОЦЩ5) и 20 % (ОЦЩ20), а также наноцеллюлозы (НЦ) использовали сканирующий электронный микроскоп РЭМ-106И («SELMI», Украина). Функциональные группы образцов целлюлозы анализировали по спектрам, полученным на инфракрасном спектрофотометре с фурье-преобразованием (фурье ИК-спектрометр «Тензор-37») в диапазоне

4000—500 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Аликвоты наноцеллюлозной суспензии помещали в чашки Петри для получения пленок после испарения воды при комнатной температуре. Плотность наноцеллюлозных пленок определяли в соответствии с ISO 534:1988.

Снимки наноцеллюлозы получали на электронном микроскопе ПЭМ 125K («SELMI», Украина) с использованием медных подложек Lacey Formvar/Caron, 400 меш («TED PELLA», Inc, США). Прозрачность наноцеллюлозных пленок определялась спектрами поглощения электронов, которые регистрировались в областях от 200 до 1100 нм на двухлучевом спектрофотометре 4802 («UNICO», США) с разрешением 1 нм. Топографическую характеристику наноцеллюлозы исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе «Solver Pro M» (NT-MDT, Россия) с кремниевым кантилевером в полуконтактном режиме.

Рентгенограммы образцов целлюлозы получены на дифрактометре «Ultima IV» («Rigaku», Япония). Степень кристалличности (CD) образцов определяли по формуле [21] CD = [(I₂₀₀ — I_{ам})/I₂₀₀]·100 %, где I₂₀₀ — интенсивность рефлексов (200) около 22,5°; I_{ам} — интенсивность аморфного рассеяния при 18,5°. Термическое разложение образцов ОЦ и НЦ исследовали путем их нагревания в термоанализаторе «Netzsch STA-409» со скоростью 5 °C/мин в температурном интервале от 25 до 500 °C.

Результаты и обсуждение

Проведенным анализом химического состава сырья установлено, что волокна кенафа содержат 51,8 % целлюлозы, 80,3 % холоцеллюлозы, 22,3 % пентозанов, 15,9 % лигнина, 2,2 % смол, воска и жиров и 3,3 % минеральных веществ. Таким образом, они содержат больше целлюлозы и минеральных веществ, но меньше лигнина, чем хвойные и лиственные породы древесины [13], что априори дает основание предположить меньшее потребление реагентов и более мягкие условия проведения процесса делигнификации волокна кенафа по сравнению с получением целлюлозы из древесины. В таблице показано изменение содержания основных компонентов волокон кенафа на разных стадиях их термохимической обработки. Данные таблицы показывают закономерное увеличение содержания холоцеллюлозы, уменьшение содержания лигнина и минеральных веществ, а также укорочение макромолекул целлюлозы на основании уменьшения степени полимеризации целлюлозы, численные значения которых свидетельствуют о возможности использования полученной целлюлозы для химической переработки, в частности для получения наноцел-

Характеристики целлюлозы из волокон кенафа на разных стадиях их термохимической обработки

| Метод обработки целлюлозы | Выход, % | Содержание холоцеллюлозы, % | Содержание лигнина, % | Зольность, % | Степень полимеризации | Степень кристалличности, % |
|---|----------|-----------------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|
| Органсольвентная делигнификация, ОЦ | 60,90 | 94,8 | 0,34 | 0,21 | 450 | 69,3 |
| Обработка ОЦ 5 %-ным раствором NaOH, ОЦЩ5 | 48,05 | 97,0 | 0,29 | 0,18 | 260 | 61,7 |
| Обработка ОЦ 20 %-ным раствором NaOH, ОЦЩ20 | 31,03 | 99,3 | 0,09 | 0,08 | 225 | 76,6 |
| Гидролиз ОЦЩ20 43 % H ₂ SO ₄ при 60 °C и 90 мин, НЦ | 20,17 | 93,4 | — | 0,01 | 150 | 80,0 |

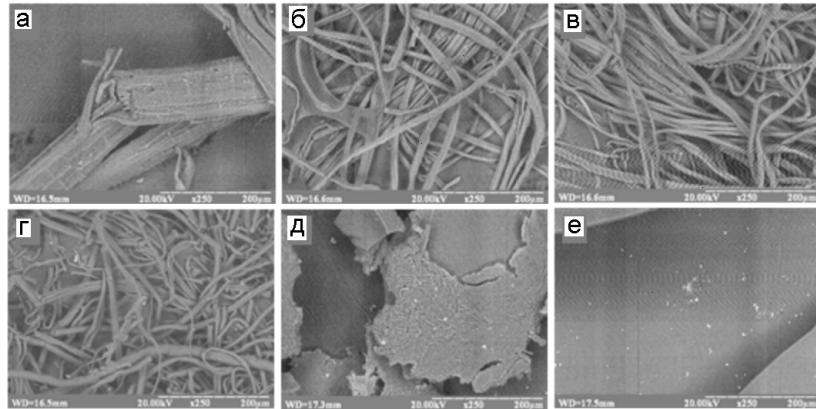


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии образцов волокна кенафа (a), ОЦ (б), ОЦЩ5 (с), ОЦЩК20 (д), НЦ-пленки после кислотного гидролиза (д) и НЦ-пленки после дополнительной обработки ультразвуком (е).

люлозы. Подтверждением этого являются снимки сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) и спектограммы инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (рис. 2, a) волокон кенафа, ОЦ, ОЦЩ и НЦ.

Как видно из рис. 1, a, волокна кенафа состоят из нескольких слоев фибрill плотной структуры. Делигнификация волокон кенафа в кислой среде приводит к разделению их на фибрillы из-за разрушения внутренних связей между молекулами лигнина и гемицеллюлозы, а перекись водорода отбеливает волокна целлюлозы (рис. 1, б). Щелочная обработка 5 %-ным NaOH практически не влияет на изменение длины волокон (рис. 1, с), а щелочная обработка 20 % NaOH (рис. 1, д) приводит к значительному уменьшению длины волокон и деструкции их на более мелкие части диаметром менее 20 мкм за счет удаления оставшихся незеллюлозных компонентов. Электронные микрофотографии наноцеллюлозы после кислотного

гидролиза ОЦ (рис. 1, д) и ультразвуковой обработки (рис. 1, е) показывают отсутствие выраженных структурных единиц, что свидетельствует о получении наноразмерных частиц.

Из фурье ИК-спектрограмм образцов целлюлозы (рис. 2, a) следует, что полоса пропускания в области 3000—3600 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп целлюлозы, которые участвуют в образовании водородных связей. Пики 2945 и 2853 см⁻¹ характеризуют соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания метиленовых групп целлюлозы. Полосы в области 1510—1750 см⁻¹ связаны с колебаниями карбонильной группы и скелетными колебаниями ароматического кольца лигнина. Исчезновение этих пиков в спектрах наноцеллюлозы подтверждает вывод о том, что остаточное содержание гемицеллюлозы и лигнина удаляется в результате органосольвентной варки и щелочной обработки. Пики в области 1370 и 1430 см⁻¹ связаны с дефор-

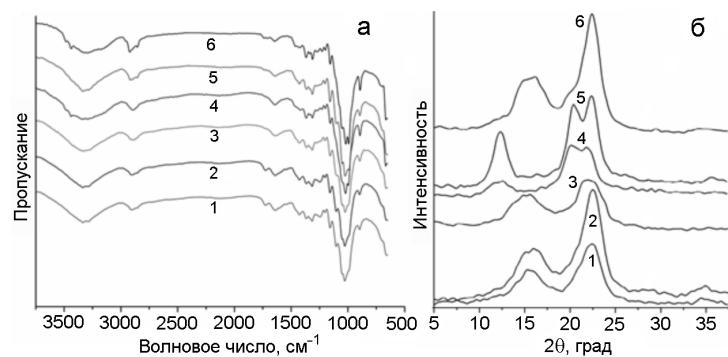


Рис. 2. Фурье ИК-спектрограммы (а) и рентгеновские дифрактограммы (б) волокон кенафа (1), ОЦ (2), ОЦЦ5 (3), ОЦЦ20 (4), НЦ (5) и НЦ после ультразвуковой обработки (6).

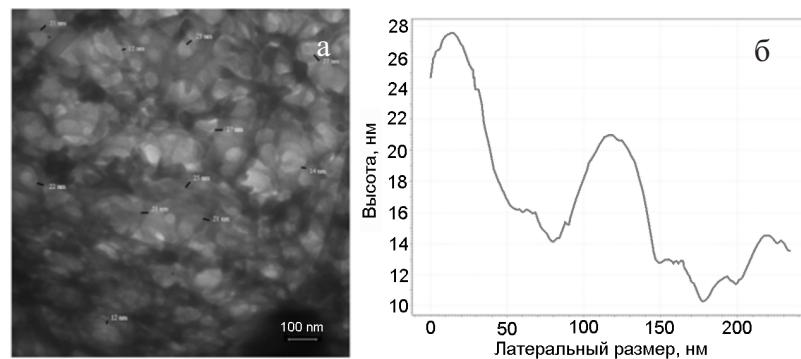


Рис. 3. Изображения ПЭМ (а) и АСМ (б) образцов наноцеллюлозы, полученной гидролизом ОЦ H_2SO_4 концентрацией 43 % при 60 °C продолжительностью 90 мин и ультразвуковой обработкой в течение 30 мин.

мационными колебаниями группы CH_2 , пик 1160 cm^{-1} обусловлен асимметричными колебаниями связей C—O, а полоса 1060 cm^{-1} характеризует колебания мостика C—O—C глюкопиранозного кольца целлюлозы [22]. Рост пиков интенсивности в области 1050, 1400 и 3400 cm^{-1} свидетельствует об эффективности удаления лигнина и нецеллюлозных компонентов из растительного сырья в исследуемой последовательности термохимических обработок.

Результаты исследований процесса гидролиза ОЦ показали, что действие раствора серной кислоты концентрации 64 % в температурном интервале 20—60 °C продолжительностью 30—90 мин приводит практически к полному растворению наноцеллюлозы, а при действии кислоты 50 % концентрации наблюдается низкий выход наноцеллюлозы (около 10 %), в то время как в случае 43 %-ного раствора H_2SO_4 выход наноцеллюлозы составлял 20—25 %. Поэтому гидролиз ОЦ рекомендуется проводить при следующих значениях технологических параметров: концентрация H_2SO_4 43 %, температура 60 °C, продолжительность гидролиза 90 мин и ультразвуковой обработки 60 мин. Проведение гидролиза при таких условиях позволяет получить

наноцеллюлозные пленки плотностью 1,39 г/см³, прозрачностью 75 % и прочностью на разрыв 40 МПа.

Увеличение степени кристалличности целлюлозы в процессе ее термохимической обработки подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 2, б). Как видно из рентгенограмм исследуемых образцов, волокна кенафа, ОЦ и ОЦЦ5 соответствуют структуре целлюлозы I (рис. 2, б, кривые 1—3) и имеют степень кристалличности 65,2; 69,3 и 61,7 % соответственно (таблица). Щелочная обработка ОЦ 20 %-ным раствором NaOH удаляет остаточное содержание лигнина и нецеллюлозных компонентов и повышает ее степень кристалличности до 76,6 %, а наблюдаемое смещение и расщепление пика кристалличности при 20°—21° и перемещение аморфного пика с 14°—16° до 12° указывает на превращение целлюлозы I в целлюлозу II (рис. 2, б, кривая 4). В результате гидролиза степень кристалличности наноцеллюлозы увеличивается до 80,0 % (рис. 2, б, кривая 5), а после дополнительной ультразвуковой обработки степень кристалличности наноцеллюлозы снижается до 75,4 % за счет частичной деструкции ее кристаллической части.

Для подтверждения наноразмеров полученных образцов наноцеллюлозы использовали просвечивающую электронную (ПЭМ) и атомно-силовую (АСМ) микроскопии (рис. 3). Как видно из рис. 3, *a*, наноцеллюлоза образует пористую сеть и многослойную структуру с диаметром частиц наноцеллюлозы от 10 до 28 нм и длиной до нескольких микронов, что соответствует результатам работы [23] и значениям, полученным методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3, *б*). Как видно из рис. 3, *б*, размер отдельных наночастиц не превышает 28 нм, так как частицы наноцеллюлозы образуют пленку на поверхности кремниевой подложки в несколько слоев.

Термостабильность образцов ОЦ, ОЦЩ20 и пленок НЦ после гидролиза 43 % сульфатной кислотой и ультразвуковой обработки в течение 60 мин исследована термогравиметрическим методом. Анализ термогравиметрических кривых показал, что потери массы исследуемых образцов начинаются при температуре 80 °C, что связано с испарением остаточной влаги из образцов целлюлозы. Основная потеря массы ОЦ наблюдается в интервале температур 215—240 °C, продолжается до 325 °C и заканчивается при 425 °C. Установлено, что ОЦЩ20 является более термически стабильной, так как температура потери ее массы на 10 °C выше, чем для ОЦ. Термическое разрушение пленок наноцеллюлозы имеет несколько иной характер. Максимальная потеря массы наноцеллюлозы происходит при температуре 250 °C и заканчивается при температуре 500 °C. В то же время почти 50 % массы пленок наноцеллюлозы теряется при 280 °C, что на 40 °C выше, чем для ОЦ. По мере повышения температуры происходит медленное последовательное разрушение НЦ, которое заканчивается при температуре около 500 °C, что выше, чем для наноцеллюлозных пленок соломенной целлюлозы [24]. Установлено, что НЦ по сравнению с ОЦ и ОЦЩ имеет более плотную структуру и меньшую потерю массы в диапазоне температур 220—350 °C за счет растворения аморфной части в процессе гидролиза и ультразвуковой гомогенизации суспензии НЦ. Полученные результаты подтверждают данные о более высокой термической стабильности наноцеллюлозы от других недревесных растений (пшеничной соломы и льняных волокон) по сравнению с термической стабильностью исходной целлюлозы [19, 24]. Таким образом, пониженная концентрация кислоты 43 % может быть рекомендована в качестве основных технологических параметров для получения наноцеллюлозы путем гидролиза органосольвентной целлюлозы из кенафа при температуре 60 °C продолжительностью 90 мин. Такие условия хорошо согласуются с данными статьи [20] и экономически более выгодны по сравнению с

традиционными условиями гидролиза целлюлозы с серной кислотой с концентрацией 60—65 % при температуре 40—50 °C продолжительностью 1—2 ч [25]. Поэтому полученная наноцеллюлоза может быть использована для получения материалов для создания эффективных оптоэлектронных устройств, а также как упрочняющая добавка при производстве картонно-бумажной и керамической продукции.

Таким образом, в настоящей работе из волокон кенафа получена целлюлоза, пригодная для получения наноцеллюлозы. Показано, что проведение гидролиза органосольвентной целлюлозы раствором серной кислоты с более низкой концентрацией (43 %) по сравнению с традиционными условиями (60—65 %) позволяет получить наноцеллюлозу со степенью кристалличности до 80 %, а ее пленки имеют плотность 1,39 г/см³, прозрачность до 76 %, прочность на разрыв 40 МПа. Методами трансмиссионной электронной и атомно-силовой микроскопии установлено, что наноцеллюлоза образует пористую сеть с размерами частиц диаметром от 10 до 28 нм. Метод термографического анализа подтвердил, что наноцеллюлоза имеет более плотную структуру и меньшую потерю массы в температурном диапазоне 220—350 °C по сравнению с органосольвентной целлюлозой. Полученная наноцеллюлоза может быть использована в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Klemm D., Kramer F., Moritz S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2011. — N 50. — P. 5438—5466.
2. Abdul Khalil H. P. S., Bhat A. H., Ireana Yusra A. F. // Carbohydr. Polym. — 2012. — **87**, N 2. — P. 963—979.
3. Jung Y. H., Chang T.-H., Zhang H. et al. // Nat. Commun. — 2015. — N 6. — P. 7170. doi:10.1038/ncomms8170
4. Nagarajan K. J., Balaji A. N. // Int. J. Polym. Anal. and Charact. — 2016. — **21**, N 5. — P. 387—395.
5. Szczęsna-Antczak M., Kazimierczak J., Antczak T. // Fibres and Textiles in Eastern Europe. — 2012. — **20**, N 2(91). — P. 8—12.
6. Majoinen J., Kontturi E., Ikkala O., Gray D. G. // Cellulose. — 2012. — N 19. — P. 1599—1605.
7. Abdul-Khalil H. P., Davoudpour Y., Nazruyl Islam M. et al. // Carbohydr. Polym. — 2014. — **99**. — P. 649—665.
8. Spence K. L., Venditti R. A., Rojas O. J. et al. // Cellulose. — 2011. — **18**, N 4. — P. 1097—1111.
9. Siro I., Plackett D. // Cellulose. — 2010. — **17**, N 3. — P. 459—494.
10. Paakkko M., Ankerfors M., Kosonen H. et al. // Biomacromolecules. — 2007. — N 8. — P. 1934—1941.
11. Sridach W. // Suranaree J. Sci. Technol. — 2010. — **17**, N 2. — P. 105—123.

12. Abad S., Santos V., Parajü J. C. // Holzforschung. — 2000. — **54**, N 6. — P. 544—552.
13. Barbash V., Poyda V., Deykun I. // Cell. Chem. and Technol. — 2011. — **45**, N 9/10. — P. 613—618.
14. Sánchez R., Espinosa E., Domínguez-Robles J. et al. // Int. J. Biol. Macromol. — 2016. — N 92. — P. 1025—1033.
15. Morais J. P. S., Rosa M. D. F., de Souza Filho M. D. S. M. et al. // Carbohydr. Polym. — 2013. — **91**, N 1. — P. 229—235.
16. Kamoga O. L. M., Byaruhanga J. K., Kirabira J. B. // Int. J. Chem. Eng. and Appl. — 2013. — **4**, N 3. — P. 144—148. doi:10.7763/IJCEA.2013.V4.281
17. Chunhong W., Suyue B., Xinmin Y. et al. // Fibers and Polymers. — 2016. — **17**, N 11. — P. 1757—1764. doi:10.1007/s12221-016-6703-5
18. TAPPI Test Methods. Atlanta, Georgia, Tappi Press, 2004.
19. Barbash V., Yashchenko O., Kedrovska A. // J. Sci. Res. and Rep. — 2017. — N 16(1). — P. 1—10.
20. Ioelovich M. // J. Chem. Edu. Res. Prac. — 2017. — N 1. — P. 1—7.
21. Costa L. A., Fonseca A. F., Pereira F. V., Druzian J. I. // Cell. Chem. and Technol. — 2015. — N 49. — P. 127—133.
22. Ilyas R. A., Sapuan S. M., Ishak M. R., Zainudin E. S. // BioResources. — 2017. — **12**, N 4. — P. 8734—8754.
23. Ping L., You-Lo H. // Carbohydr. Polym. — 2010. — N 82. — P. 329—336.
24. Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M. // Nanoscale Res. Lett. — 2017. — N 12. — P. 241. doi:10.1186/s11671-017-2001-4.
25. Lin N., Dufresne A. // Nanoscale. — 2014. — **6**. — P. 5384—5393.

Поступила в редакцию 24 мая 2018 г.

В окончательном варианте 1 июня 2018 г.

Вплив умов гідролизу органосольвентної целюлози з волокон кенафу на фізико-хімічні властивості одержуваної наноцелюлози

В. А. Барбаш, О. В. Ященко, В. О. Опольський

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна. E-mail: v.barbash@kpi.ua

Показано можливість одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з волокон кенафу гідролізом сульфатною кислотою більш низької концентрації (43 %) у порівнянні з традиційними умовами (60—65 %). Методами СЕМ, фурье ГЧ-спектроскопії, РФА, ПЕМ, АСМ, ТГА досліджено структуру і властивості наноцелюлози. Встановлено, що вона має ступінь кристалічності до 80 %, утворює пористу мережу частинок діаметром від 10 до 28 нм, а наноцелюлозні плівки мають щільність 1,39 г/см³, прозорість до 76 % і міцність на розрив 40 МПа.

Ключові слова: волокно кенафу, органосольвентна целюлоза, наноцелюлоза, гідроліз, ультразвукова обробка.

Influence of Hydrolysis Conditions of Organosolvent Cellulose from Kenaf Fibers on the Physicochemical Properties of the Nanocellulose Produced

V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, V. O. Opolsky

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
Peremohy Ave., 37, Kyiv 03056, Ukraine. E-mail: v.barbash@kpi.ua

The possibility of obtaining nanocellulose from organosolvent cellulose from the kenaf fibers by hydrolysis with sulfuric acid of a lower concentration (43%) compared with the traditional conditions (60%-65%) is shown. Using the methods of SEM, FT-IR, XRD, TEM, AFM, TGA, the structure and properties of nanocellulose were studied. It has been found that it has a degree of crystallinity of up to 80%, forms a porous network of particles with a diameter of 10 to 28 nm, and its films have a density of 1.39 g/cm³, a transparency of up to 76%, and a tensile strength of 40 MPa.

Key words: kenaf fiber, organosolvent cellulose, nanocellulose, hydrolysis, ultrasonic treatment.