

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ СТЕБЛЯ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО, РАСТВОРАМИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

С.А. Баскаков¹, Ю.В. Баскакова¹, Е.Н. Кабачков^{1,2}, Г.А. Кичигина¹, П.П. Куш¹,
Д.П. Кириухин¹✉, С.С. Красникова¹, Э.Р. Бадамшина¹, Т.А. Солдатенков³,
В.Н. Василец⁴, Ф.О. Милович⁵, Ю.М. Шульга^{1,5}

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии

Российской академии наук, 142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, д. 1

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр физики твердого тела Российской академии наук, 142432, Россия,
Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2

³ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 119991, г. Москва, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1

⁴ФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук, 142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, д. 1/10

⁵ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва,
Ленинский пр-т, д. 4

kir@icp.ac.ru

Подробно описан процесс получения целлюлозы из стебля борщевика Сосновского и пленок из этой целлюлозы в связи с актуальностью хозяйственного использования этого сорного растения. Изучены элементный состав и свойства полученных образцов целлюлозы методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, что позволило определить степень ее кристалличности (65...75 %). Оценена температура стеклования (105...108 °С) образцов по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведен сравнительный анализ характеристик полученной целлюлозы с имеющимися литературными данными. Обработаны растворами радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена пленки, полученные из целлюлозы, что дало возможность получить гидрофобный материал, краевой угол смачивания которого превышает 140°. Для гидрофобизации были использованы теломеры тетрафторэтилена, синтезированные в ацетоне, бинарном растворителе фреон 113 + аммиак и карбогале, имеющие различные концевые группы. Установлено, что краевой угол смачивания поверхности целлюлозной пленки, обработанной теломерами, зависит как от состава (концевых групп) теломера, так и от исходной концентрации тетрафторэтилена, при которой проводился синтез. Определена оптимальная концентрация тетрафторэтилена для синтеза теломеров в карбогале. Наличие фторполимерного покрытия пленки, обеспечивающего ее гидрофобность, подтверждено результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: целлюлоза, борщевик, гидрофобизация, ИК-спектроскопия, теломеры тетрафторэтилена, РФЭС, ДСК

Ссылка для цитирования: Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Кабачков Е.Н., Кичигина Г.А., Куш П.П., Кириухин Д.П., Красникова С.С., Бадамшина Э.Р., Солдатенков Т.А., Василец В.Н., Милович Ф.О., Шульга Ю.М. Гидрофобизация пленок целлюлозы, полученной из стебля борщевика Сосновского, растворами теломеров тетрафторэтилена // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2023. Т. 27. № 1. С. 95–106.
DOI: 10.18698/2542-1468-2023-1-95-106

Борщевик Сосновского (далее — борщевик) — это крупное травянистое растение, вызывающее сильные и долго не заживающие ожоги на коже. В настоящее время борщевик внесен в Отраслевой классификатор сорных растений Российской Федерации под номером 5506 [1]. В северных странах Европы и Северной Америке борщевик считается инвазивным растением, с распространением которого следует бороться [2]. Из литературы известно также, что борщевик, помимо светочувствительных веществ из группы фуранокумаринов, способных вызывать серьезные

повреждения кожи, содержит полезные вещества, наличие которых позволяло ранее его классифицировать как силосное растение [3]. Многие природные материалы представляют собой композиты. Например, древесные волокна состоят из микрофибрилл целлюлозы, встроенных в аморфную матрицу из лигнина и гемицеллюлозы. В частности, в состав борщевика входят макромолекулы лигнина, которые обладают «высокой антиоксидантной активностью, сравнимой с активностью признанных антиоксидантов» [4]. Очевидно, что из борщевика можно также производить технический этанол и/или выделять целлюлозу.

Литературный поиск показал, что способы выделения целлюлозы из борщевика изучены еще недостаточно. Целлюлоза — это один из самых распространенных органических полимеров с неисчерпаемыми природными запасами, однако гидрофильная природа делает ее чувствительной к воде, что ограничивает ее долговечность [5]. Исходя из этого, гидрофобизация поверхности изделий из целлюлозы имеет большое значение. Ранее для модифицирования целлюлозосодержащих материалов нами были использованы фторсополимеры и радиационно-синтезированные теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ), имеющие общую формулу $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$ (R_1 и R_2 — фрагменты молекул растворителей, n — длина цепи) [6].

В настоящей работе рассмотрим способ получения целлюлозы из борщевика и изучим ее свойства с помощью некоторых методов, а также приведем результаты исследования поверхности гидрофобизированной пленки, полученной из этой целлюлозы, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В качестве гидрофобизатора были использованы растворы теломеров ТФЭ, имеющие разную длину цепи и концевые группы, полученные в карбогале [7], бинарном растворителе фреон 113 + аммиак [8] и ацетоне [9]. В ходе работ получены результаты измерения краевого угла смачивания для капли воды на поверхности пленки.

Цель работы

Цель работы — получение и изучение свойств целлюлозы, выделенной из высушенных стеблей борщевика.

Материалы и методы

Стебли борщевика были собраны в районе г. Пушкино Московской обл. Стебли сушили в сушильном шкафу до достижения постоянной массы при температуре 60 °С, затем измельчали на фрагменты размером 2...5 см². Измельченный борщевик (30 г) трехкратно промывали дистиллированной водой, помещали в двугорлую колбу объемом 2 дм³, заливали 1,5 дм³ 3%-го раствора нитрида азота. Колбу термостатировали при температуре 80 °С и выдерживали при перемешивании до тех пор, пока фрагменты стебля не распадутся на отдельные пучки волокон (~24 ч). Полученный волокнистый материал желто-коричневого цвета отделяли фильтрованием и промывали для удаления свободной азотной кислоты. Полученную массу загружали в колбу и добавляли 1,5 дм³ 2%-го раствора гидроксида калия, выдерживали смесь при перемешивании и температуре 60 °С еще 2 ч. После фильтрования и промывки была получена целлюлоза светло-серого оттенка. Полученную целлюлозу дополнительно

отбеливали в 1,0 дм³ 3%-го раствора пероксида водорода с добавлением 10 г гидроксида калия. Реакцию проводили при температуре 50 °С в течение ~30 мин. Далее целлюлозу промывали и сушили на аппарате лиофильной сушки II Shin-BioBaseFD 5512 при давлении $6,67 \times 10^{-5}$ Па и температуре -55 °С.

Для получения пленки (бумаги) водную суспензию целлюлозы перемешивали, заливали в стеклянную форму размером 200×100 мм, сушили ~72 ч, затем высохшую пленку отделяли от формы.

Для синтеза теломеров ТФЭ были использованы следующие реактивы: тетрафторэтилен (C₂F₄, ТФЭ) производства ОАО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», ацетон (C₃H₆O), бинарный растворитель трифтортрихлорэтан (C₂F₃Cl₃, фреон 113) + аммиак (NH₃) и карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан). Газообразный ТФЭ, содержащий 0,02 % примесей, аммиак и растворители специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике [7–9]: в стеклянную ампулу (~10 мл) помещали определенное количество растворителя или смесь растворителей, освобождали от растворенного воздуха и при температуре 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. В опытах с добавлением аммиака намораживали аммиак и ТФЭ. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ⁶⁰Со на уникальной научной установке «Гамматок-100», мощность дозы облучения 3,2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворе ацетона составляла $\sim 1,0 \pm 0,01$ моль/дм³, во фреоне $\sim 0,5 \pm 0,01$ моль/дм³, в карбогале $0,08...0,3 \pm 0,01$ моль/дм³, концентрация аммиака — $0,11 \pm 0,01$ моль/дм³. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Погрешность измерений не превышала $\pm 0,5$ %.

Нанесение растворов теломеров на образцы пленки из целлюлозы проводилось методом пропитки. Обработка образцов включала в себя следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с) и сушка при температуре 70 °С (40 мин). Пропитка образцов проводилась многократно. После каждой пропитки и сушки определялся привес образца. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов теломеров ТФЭ, полученных в ацетоне и смеси фреон 113 + аммиак составляла ~3,0...4,0 % (массовая доля), а в карбогале — 0,35; 1,1 и 1,8 % (массовая доля).

Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе Vario Micro cube (Elementar GmbH, Ханау, Германия). ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ на ИК-фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum Two (Waltham, Massachusetts, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения. Контактный угол воды измеряли на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре. Спектры РФЭС получены с использованием электронного спектрометра Specs PHOIBOS 150 MCD (SPECS GmbH, Берлин, Германия) и рентгеновской трубки с Mg-катодом ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$). Вакуум в камере спектрометра не превышал $4 \times 10^{-8} \text{ Па}$. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания. Обработку данных проводили с использованием CasaXPS версии 2.3.23. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии регистрировали с использованием прибора Mettler-Toledo DSC 822. Образцы массой $7 \dots 10 \text{ мг}$ помещали в алюминиевую ампулу, которая в процессе измерения находилась в атмосфере аргона при скорости потока $0,05 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от -10 до $+200 \text{ }^\circ\text{C}$ при минимальной скорости нагрева $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру стеклования (T_g) с погрешностью эксперимента $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ рассчитывали с помощью программы Mettler-Toledo. Дифракционные исследования проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (Германия).

Результаты и обсуждение

Химическая формула чистой целлюлозы достаточно проста: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Результаты проведенного элементного анализа (табл. 1) несколько отличаются от этой формулы. В исследуемом образце целлюлозы из борщевика отношение $\text{O} : \text{C}$ больше, чем это следует из химической формулы. Это может быть связано с тем, что содержание кислорода было не измерено, а оценено по формуле (см. табл. 1). Возможно, что в составе исследуемого образца присутствуют примеси, которые не были определены в ходе проводимого анализа. Действительно, в составе целлюлозы можно отметить присутствие серы, которая перешла в исследуемый образец из исходного порошка борщевика (см. табл. 1). Как известно, сера содержится в растениях в двух основных формах — окисленной в виде неорганического сульфата и восстановленной (аминокислоты, белки). Видимо, описанная процедура выделения недостаточно эффективна для удаления серосодержащих соединений. Возможны присутствие и других примесей, которые также увеличивают оценку содержания кислорода.

Т а б л и ц а 1

Элементный состав (%) порошка сухого борщевика, целлюлозы из борщевика и чистой целлюлозы

Elemental composition of dry hogweed powder, hogweed cellulose and pure cellulose

Образец	C	H	N	S	O
Порошок сухого борщевика	39,95	5,440	0,21	0,453	53,951
Целлюлоза из борщевика	40,80	6,185	0,05	0,254	52,711
Чистая целлюлоза	44,44	6,17	—	—	49,38

Примечание. Содержание кислорода было рассчитано по формуле: $[\text{O}] = 100 - ([\text{C}_i] + [\text{H}] + [\text{N}] + [\text{S}])$, где $[\text{C}_i]$ — содержание i -го элемента; чистая целлюлоза рассчитана в соответствии с формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

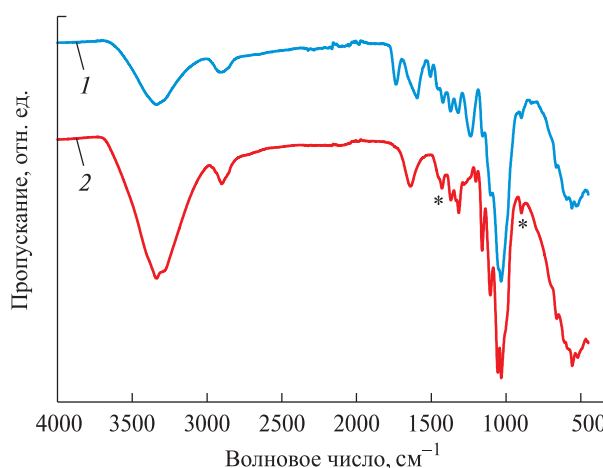


Рис. 1. ИК-спектры порошка сухого борщевика (1) и целлюлозы из борщевика (2)

Fig. 1. IR-spectra of the powder of dry hogweed stems (1) and HogC (2)

При размолу сухих стеблей борщевика получены ИК-спектры целлюлозы из борщевика и порошка (рис. 1). Видно, что в обоих спектрах присутствует широкая полоса поглощения (ПП) в диапазоне $3690 \dots 3050 \text{ см}^{-1}$, что обусловлено валентными колебаниями связей О-Н. Большая полуширина этой ПП указывает на сильные водородные связи у исследуемых образцов. В обоих спектрах присутствует ПП, обусловленная валентными колебаниями связей С-Н (диапазон $2988 \dots 2812 \text{ см}^{-1}$).

Далее можно отметить существенные различия сравниваемых спектров. Так, в спектре 1 наблюдается ПП при частоте 1736 см^{-1} (валентные колебания связей С=О), которая отсутствует в спектре целлюлозы из борщевика. Сравним спектр полученной нами целлюлозы с литературными спектрами целлюлозы в области «отпечатков пальцев». Так, в широко цитируемой работе [10], были получены ИК-спектры для трех кристаллических (Cr-I, Cr-II, Cr-III) и одного

Таблица 2

Частоты некоторых полос поглощения (cm^{-1}) в ИК-спектрах натурального хлопка (Cr-I), фортизана (Cr-II), хлопковой целлюлозы III (Cr-III), хлопка, размолотого в вибрационной мельнице (Am), и целлюлозы из борщевика

Frequencies of some absorption bands (in cm^{-1}) in the IR spectra of native cotton (Cr-I), Fortisan (Cr-II), and cotton cellulose III (Cr-III), vibratory ball-milled cotton (Am), and (HogC)

Образец	Частота			
Cr-I	1429	1163	1111	897
Cr-II	1420	1156	?	893
Cr-III	1425	1163	1102	897
Am	1420	1156	?	897
Целлюлоза из борщевика	1429	1160	1105	897

аморфного (Am) образцов целлюлозы. Проведено сравнение для четырех ПП этих образцов с ПП для образца целлюлозы из борщевика, полученного нами (табл. 2). Положение двух ПП в спектре целлюлозы из борщевика при частотах 1160 и 1105 cm^{-1} отличается от положений этих полос в охарактеризованных кристаллических и аморфном образцах.

Как правило, большинство целлюлозных материалов состоит из кристаллических и аморфных доменов в различных пропорциях. Взаимодействие твердых целлюлозных материалов с водой и другими реагентами сначала происходит в некристаллических доменах и/или на поверхности кристаллитов целлюлозы. Было установлено, что аморфизация целлюлозы приводит к значительному упрощению ИК-спектра за счет уменьшения интенсивности или даже исчезновения полос, характерных для кристаллических доменов. ИК-спектроскопия часто используется для оценки степени кристалличности целлюлозы [11]. Так, ПП при частоте 898...983 cm^{-1} обычно позиционируется как «аморфная» ПП, увеличение ее интенсивности происходит в аморфных образцах. В качестве альтернативы аморфной ПП используют ПП при частоте 1430...1420 cm^{-1} (ножничные колебания CH_2 -групп). Отношение интенсивностей этих полос (отмечены звездочками на рис. 1) является показателем кристалличности изучаемых образцов целлюлозы. В случае целлюлозы из борщевика отношение интенсивностей ПП A_{1430}/A_{893} составляет $\approx 1,85$, или 65 %.

Другим широко используемым методом оценки степени кристалличности целлюлозы является метод рентгеновской дифракции [12–18]. Важно, что рентгеновская дифракция дает более подробные данные об особенностях кристаллической фракции целлюлозы из борщевика (рис. 2).

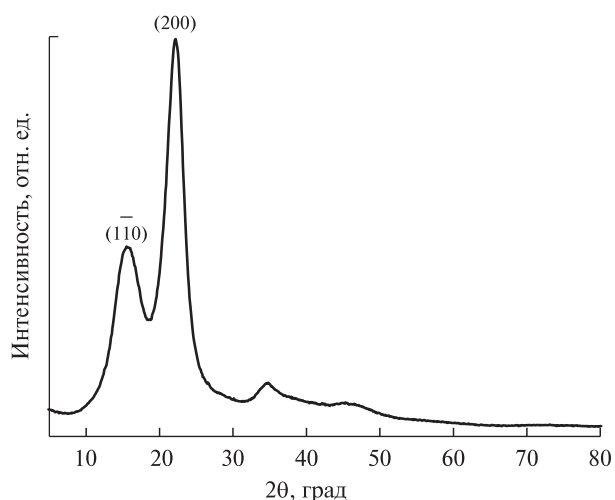


Рис. 2. Рентгенограммы целлюлозы из борщевика при температуре окружающей среды

Fig. 2. XRD patterns of HogC cellulose at ambient temperature

Отнесение пиков сделано в соответствии с работой [12]. Область когерентного рассеяния, рассчитанная по формуле Шеррера из полуширины наиболее интенсивного пика (200), равна 4 нм. Кажущуюся степень кристалличности C (%) определяли методом Сигала [18] по формуле

$$C = 100 (I_{200} - I_{\text{non-cr}}) / I_{200},$$

где I_{200} — интенсивность пика (200);

$I_{\text{non-cr}}$ — интенсивность дифракции некристаллического материала, которая определяется как интенсивность во впадине между пиками (10) и (200) ($2\theta \approx 18$ град).

Для изучаемого образца кажущаяся степень кристалличности оказалась равной 75 %, что несколько превышает показатель кристалличности, определенный из ИК-спектра (65 %).

Важной характеристикой целлюлозы является температура стеклования (переход полимера из твердого стеклообразного состояния в эластичное). Температуру стеклования (T_g) обычно определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [19–21]. Определение точного значения этой величины вызывает определенные трудности, поскольку процесс может происходить в достаточно широком (до нескольких десятков градусов) температурном интервале. Значение температуры стеклования T_g определяется как середина этой температурной области. На рис. 3 представлены ДСК-кривые для одного из исследованных образцов целлюлозы из борщевика в области предполагаемого перехода. Видно, что при первом прогоне нагрева область перехода перекрывается с интенсивным широким эндотермическим пиком, который, в соответствии с литературными данными [19–21], связан с испарением свободной воды, которая всегда присутствует в полимерах с гидрофильными группами.

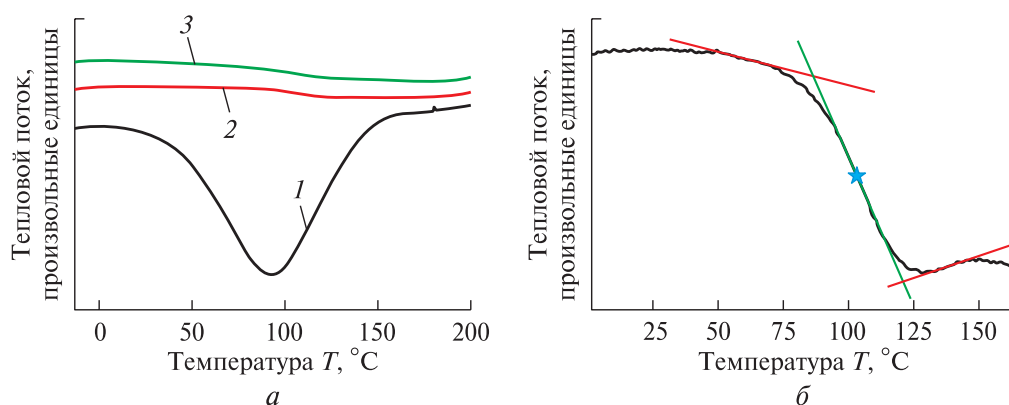


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов целлюлозы из борщевика: *a* — прогрев образца от $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 — первый прогрев; 2 — второй прогрев; 3 — третий прогрев; *б* — определение значения температуры стеклования (T_g)

Fig. 3. Curves of differential scanning calorimetry of cellulose samples from hogweed: *a* — sample heating from $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 — first heating; 2 — second heating; 3 — third heating; *б* — determination of the glass transition temperature (T_g)

Обычно полагают, что сорбция воды почти полностью определяется аморфной частью целлюлозы. Следовательно, площадь эндотермического пика можно использовать для оценки относительной степени аморфизации целлюлозы в ряду образцов, которые предварительно были выдержаны длительное время при одинаковой влажности.

Исследуемый фазовый переход открывается при последующих переходах. Значения T_g , определенные при втором и третьем прогоне нагрева, составляют 105 и $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Литературные данные для температуры стеклования T_g в случае целлюлозы находятся в пределах от $137\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22] до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]. Конкретное значение сложным образом зависит от таких параметров, как степень кристалличности и содержание воды ($C_{\text{H}_2\text{O}}$). Путем взвешивания образца до и после прогрева до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно определить содержание свободной воды, испаряющейся при первом проходе, которая составляет $1,7\%$ (массовая доля). Отметим, что помимо свободной воды, которую можно удалить путем нагрева до $100\text{...}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, в составе целлюлозы может быть связанная вода. Для изучаемого образца целлюлозы из борщевика степень кристалличности близка к значению 70% . В соответствии с зависимостью $T_g = T_g(C_{\text{H}_2\text{O}})$, представленной в работе [19], можно оценить концентрацию связанной воды. В рассматриваемом образце она составляет $3\text{...}4\%$ (массовая доля).

Как отмечено выше, из целлюлозы из борщевика были получены пленки. Такие пленки гидрофильны, капля воды практически идеально их смачивает. Обработка поверхности пленок растворами радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ, синтез которых подробно описан в работах [7–9], позволяет получить гидрофобные образцы (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Краевые углы смачивания гидрофобных пленок целлюлозы из борщевика
Contact water angles for HogC cellulose spathellas after hydrophobization

Номер образца	Растворитель	Концентрация $C_{\text{ТФЭ}}$, моль/дм ³	Краевые углы смачивания Θ , град
1	Карбогал	0,06	105,1
2	Карбогал	0,20	143,4
3	Карбогал	0,33	133,4
4	Ацетон	1,0	137,3
5	Фреон 113 + NH ₃	0,5	132,5

Из табл. 3 видно, что все образцы гидрофобны, а значения краевых углов смачивания (Θ) зависят как от растворителя, который использовали в качестве телогена при синтезе, так и от концентрации ТФЭ, при которой были получены растворы теломеров в карбогале. Это связано с тем, что от исходной концентрации ТФЭ и от химической природы растворителя зависит длина цепи получаемого теломера, от которой, в свою очередь, зависит качество получаемого гидрофобного покрытия. Ранее [24] было показано, что для получения покрытий, обладающих высокой гидрофобностью, целесообразно использовать теломеры ТФЭ с длиной цепи порядка $15\text{...}50$ звеньев ТФЭ. Теломеры с длиной цепи $n < 10$ и $n > 50$ звеньев не вполне пригодны для создания гидрофобных покрытий. В рассматриваемом случае, вероятно, малый краевой угол смачивания, полученный для образца 1, обусловлен образованием при синтезе в карбогале с исходной концентрацией ТФЭ $0,06$ моль/дм³ (образец 1) теломеров с относительно малой длиной цепи.

Т а б л и ц а 4

Состав поверхности (% ат.) пленки целлюлозы из борщевика до и после обработки теломерами

Surface composition (% at.) of the film from HogC before and after telomere treatment

Пленка целлюлозы из борщевика	Содержание химических элементов				
	C	O	N	Si	F
До обработки	62,64	34,63	0,38	2,35	–
После обработки	35,03	3,75	–	1,48	59,73

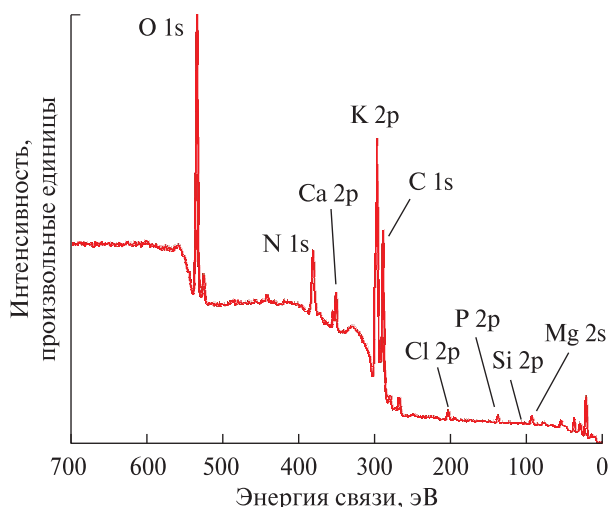


Рис 4. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр пепла, полученного при сжигании борщевика на воздухе

Fig. 4. Survey XPS spectrum of ash obtained by burning hogweed in air

Кроме того, при малой концентрации использованного раствора (0,35 %, массовая доля) на поверхность образца наносится небольшое количество теломера и увеличивается количество пропиток. Обычно для пропитки использовали растворы с концентрацией 3,0...4,0 % (массовая доля). Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что при использовании растворов теломеров ТФЭ в карбогале, целесообразно проводить их синтез при концентрации $C_{ТФЭ} \sim 0,2...0,3$ моль/дм³.

Для исследования состава поверхности пленок целлюлозы из борщевика методом РФЭС был

выбран образец с максимальным значением краевых углов смачивания (Θ), т. е. образец 2 (табл. 4). На поверхности необработанной пленки отношение O/C меньше такового для чистой целлюлозы, что само по себе удивительно. На наш взгляд, это происходит вследствие сорбции углеводородных загрязнений на поверхности пленки.

Следует также отметить присутствие кремния в достаточно высокой концентрации. Безусловно, определенное количество кремния присутствует в золе деревьев и растений, например, в золе рисовой соломы и шелухи содержание SiO₂ может достигать 85 % (массовая доля) [25]. Таких данных для борщевика в литературе не обнаружено, поэтому нами был получен обзорный спектр золы высушенных стеблей борщевика и рассчитан соответствующий элементный состав (рис. 4, табл. 5). Из представленных данных однозначно следует, что кремний входит в состав борщевика. Однако его концентрация в пепле меньше, чем на поверхности целлюлозы из борщевика.

Можно предположить, что источником загрязнения кремнием поверхности пленки из целлюлозы является стеклянная форма, в которой формировали и сушили пленку. Было замечено, что пленку из целлюлозы из борщевика труднее отделить от стекла, чем пленку из других материалов на основе целлюлозы (например, из беззольного фильтра). Съемку спектра РФЭС проводили со стороны пленки, которая контактировала со стеклянной подложкой.

Получены РФЭС-спектры высокого энергетического разрешения для линии C1s пленки из целлюлозы из борщевика до и после ее обработки теломером (рис. 5). В соответствии с литературными данными [26–29] линию C1s описывают четыре пика, обусловленные атомами углерода, не имеющими связей с кислородом (C1), имеющими одну связь с атомом кислорода (C2), имеющими две связи с атомом/атомами кислорода (C3) и имеющими три связи с атомами кислорода (C4) соответственно. Относительные положения пиков несколько различаются у разных авторов, в частности, округленные значения энергии связей для атомов C1, C2, C3 и C4, составляют: 285, 287, 288 и 289–290 эВ соответственно [29].

Т а б л и ц а 5

Состав золы борщевика (% ат.), определенный из рентгеновского фотоэлектронного спектра

Composition of the hogweed ash determined from XPS

Показатель	Содержание химических элементов									
	O	C	N	Ca	K	Cl	P	Mg	Na	Si
Концентрация, С, % ат.	29,23	40,08	0,26	2,8	21,02	1,35	1,6	2,79	0,4	0,47
Среднеквадратичное отклонение	0,266	0,294	0,132	0,105	0,168	0,075	0,144	0,259	0,2	0,142

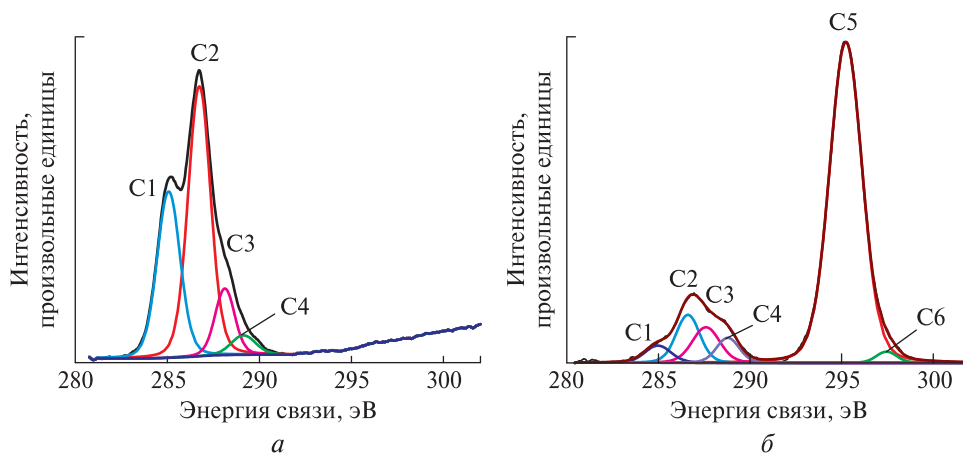


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры пленки из целлюлозы из борщевика до (а) и после (б) обработки теломером

Fig. 5. XPS spectra of HogC film before (a) and after (b) telomere treatment

Т а б л и ц а 6

Относительные площади пиков (%) из спектров деконволюции C1s

Relative peak areas from deconvoluted C1s spectra

Пленка целлюлозы из борщевика	C1 (C-C/C-H)	C2 (C-OH)	C3 (O-C-O/C=O)	C4 (O-C=O)	C5 (CF ₂)	C6 (CF ₃)
До обработки	32,81	51,89	11,16	4,08	–	–
После обработки	3,24	8,24	7,08	4,14	75,64	1,66

Отметим, что, как правило, интенсивность пика C4 мала и поэтому не приводится некоторыми авторами, а также что в идеальной целлюлозе атомов углерода типа C1 быть не должно (см. химическую структуру полисахарида). Однако на РФЭС-спектрах реальных образцов целлюлозы всегда наблюдается пик, обусловленный атомами углерода этого типа. Часто для объяснения причины происхождения этого пика недостаточно предположения о слое углеводородных загрязнений на поверхности целлюлозы. Возможны другие причины, например недостаточная степень очистки от лигнина, в котором есть такие атомы углерода.

После обработки раствором теломера наиболее интенсивным пиком в спектре целлюлозы из борщевика становится пик, обусловленный атомами углерода групп CF₂ (см. рис. 5, табл. 6). Отметим, что при разложении возникает пик C6, который можно отнести к концевым группам. Из отношения C5/C6 можно оценить среднее число молекул ТФЭ, которые участвовали в образовании теломера [26].

И, наконец, из представленных в табл. 6 данных следует, что слой, анализируемый методом РФЭС, практически на 80 % состоит из молекул теломера, что и объясняет причину высокой степени гидрофобности поверхности пленки из целлюлозы из борщевика после указанной обработки.

Выводы

Из сухого стебля борщевика Сосновского получена целлюлоза. Элементный состав, кристаллическая структура, термическая стабильность изучены с использованием стандартных методов, применяющихся для характеристики материалов. Степень кристалличности целлюлозы из борщевика, определенная по результатам ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции, составляет приблизительно 70 %, а температура стеклования по данным ДСК не превышает 105...108 °С. Проведен процесс гидрофобизации пленок из целлюлозы из борщевика, получены гидрофобные образцы с краевыми углами смачивания 140°. Для этих целей использованы теломеры ТФЭ, радиационно-синтезированные в ряде растворителей (ацетоне, карбогале, фреоне 113 + аммиак). Наличие теломеров ТФЭ на поверхности гидрофобных образцов подтверждается результатами РФЭС. Установлено, что краевые углы смачивания водой целлюлозной пленки зависят как от химической природы растворителя, так и от исходной концентрации тетрафторэтилена при синтезе теломеров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий (№№ гос. Регистрации АААА-А19-119032690060-9,

AAAA-A19-119041090087-4, AAAA-A19-119061890019-5 и AAAA-A18-118112290069-6) с использованием УНУ «Гамматок-100», оборудования Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра ПХФ и МХ РАН и Федерального исследовательского центра физики твердого тела РАН в Черногловке.

Список литературы

- [1] Лунева Н., Конечная Г., Смекалова Т., Чухина И. О статусе борщевика Сосновского на территории Российской Федерации // *Новости защиты растений*, 2018. № 3. С. 10.
- [2] Cuddington K., Sobek-Swant S., Drake J., Lee W., Brook M. Risks of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) range increase in North America // *Biol. Invasions*, 2021, pp. 1–16.
- [3] Krivosheina M.G., Ozerova N.A. Introduction of sosnowsky's hogweed as a cause of land scape transformation // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2019, v. 350, p. 012013.
- [4] Karmanov A.P., Kocheva L.S., Belyu V.A. Topological structure and antioxidant properties of macromolecules of lignin of hogweed *Heracleum sosnowskyi* Manden // *Polymer*, 2020, v. 202, p. 122756.
- [5] Samyn P., Schoukens G., Stanssens D., Vonck L., Abbeele H. Hydrophobic waterborne coating for cellulose containing hybrid organic nanoparticle pigments with vegetable oils // *Cellulose*, 2013, v. 20, pp. 2625–2646.
- [6] Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Агеев А.К., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. Модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов фторополимерами и теломерами тетрафторэтилена // *ИзВУЗ Лесной журнал*, 2018. № 2. С. 122–132.
- [7] Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Шульга Ю.М. Радиационно-химический синтез перфторированных теломеров тетрафторэтилена // *Химия высоких энергий*, 2021. Т. 55. № 5. С. 388–392.
- [8] Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Ю. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными гидроксильными и аминогруппами // *Химия высоких энергий*, 2018. Т. 52. № 1. С. 52–57.
- [9] Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2013. Т. 55. № 11. С. 1321–1332.
- [10] Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose // *J. of Applied Polymer Science*, 1964, v. 8, pp. 1311–1324.
- [11] Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. Amorphous cellulose – structure and characterization // *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, v. 45, n. 1–2, pp. 13–21.
- [12] Christopher J. Garvey, Ian H. Parker, George P. Simon On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres // *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, v. 206, pp. 1568–1575.
- [13] Terinte N., Ibbett R., Schuster K.C. Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied by X-Ray Diffraction (WAXD): Comparison Between Measurement Techniques // *Lenzinger Berichte*, 2011, v. 89, pp. 118–131.
- [14] Yao W., Weng Y., Catchmark J.M. Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling // *Cellulose*, 2020, v. 27, pp. 5563–5579.
- [15] Alfred D. French Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis // *Cellulose*, 2020, v. 27, pp. 5445–5448.
- [16] Sai Prasanna N, Mitra J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels // *Carbohydrate Polymers*, 2020, no. 1, p. 116706.
- [17] Suciayati S.W., Manurung P., Sembiring S., Situmeang R. Comparative study of *Cladophora* sp. cellulose by using FTIR and XRD // *J. of Physics: Conference Series*, 2021, v. 1751, p. 012075.
- [18] Segal L., Creely J.J., Martin A.E.Jr., Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose using X-ray Diffractometer // *Tex. Res. J.*, 1959, v. 29, pp. 786–794.
- [19] Szczesniak L., Rachocki A., Tritt-Goc J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder // *Cellulose*, 2008, v.15, pp. 445–451.
- [20] Gao Z., Li N., Chen M., Yi W. Comparative study on the pyrolysis of cellulose and its model compounds // *Fuel Process Technol.*, 2019, v. 193, p. 131.
- [21] Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // *Fuel*, 2007, v. 86, pp. 1781–1788.
- [22] Salmen N.L., Back E.L. The influence of water on the glass phase transition temperature of cellulose // *TAPPI*, 1977, v. 60, no. 12, pp. 137–140.
- [23] Каргин В.А., Козлов П.В., Wang Naichan. О температуре стеклования целлюлозы // *Доклады АН СССР*, 1960. Т. 130. № 2. С. 356–358.
- [24] Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. Использование растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена для модифицирования стеклоткани // *Химическая технология*, 2015, № 6. С. 326–333.
- [25] Nandiyanto A.B.D., Rahman T., Fadhilullo M.A., Abdullah A.G., Hamidah I., Mulyanti B. Synthesis of silica particles from rice straw waste using a simple extraction method // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2016, v. 128, p. 012040.
- [26] Andresen M., Johansson L.-S., Tanem B.S., Stenius P. Properties and characterization of hydrophobized micro fibrillated cellulose // *Cellulose*, 2006, v. 13, pp. 665–677.
- [27] Stenstad P., Andresen M., Tanem B.S., Stenius P. Chemical surface modifications of micro fibrillated cellulose // *Cellulose*, 2008, v. 15, pp. 35–45.
- [28] Johansson L.-S., Campbell J.M., Koljonen K., Stenius P. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS // *Applied Surface Science*, 1999, v. 144–145, pp. 92–95.
- [29] Andresen M., Per Stenstad, T. Møretro T., Langsrud S., Syverud K., Johansson L.-S., Stenius P. Nonleaching Antimicrobial Films Prepared from Surface-Modified Micro fibrillated Cellulose // *Biomacromolecules*, 2007, v. 8, pp. 2149–2155.

Сведения об авторах

Баскаков Сергей Алексеевич — канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, sabaskakov@gmail.com

Баскакова Юлия Владимировна — канд. хим. наук, мл. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Кабачков Евгений Николаевич — науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр физики твердого тела Российской академии наук, evgen.ken@mail.ru

Кичигина Галина Анатольевна — канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, kga@icr.ac.ru

Куш Павел Прокофьевич — канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, kpp@icr.ac.ru

Кириухин Дмитрий Павлович [✉] — д-р хим. наук, гл. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, kir@icr.ac.ru

Красникова Светлана Сергеевна — канд. хим. наук, науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, skras27@mail.ru

Бадамшина Эльмира Рашатовна — д-р хим. наук, зам. директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, badamsh@icr.ac.ru

Солдатенков Тимофей Алексеевич — студент Факультета фундаментальной физико-химической инженерии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», mr.soldatenckow201@gmail.com

Василец Виктор Николаевич — д-р хим. наук, вед. науч. сотр., ФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, vnvasilets@yandex.ru

Милович Филипп Олегович — канд. физ.-мат. наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», filippmilovich@mail.ru

Шульга Юрий Макарович — канд. хим. наук, вед. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2022.

Одобрено после рецензирования 28.06.2022.

Принята к публикации 05.12.2022.

HYDROPHOBIZATION OF CELLULOSE SPATHELLAS OBTAINED FROM SOSNOWSKY HOGWEED STEM WITH SOLUTIONS OF TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS

S.A. Baskakov¹, Y.V. Baskakova¹, E.N. Kabachkov^{1,2}, G.A. Kichigina¹, P.P. Kushch¹, D.P. Kiryukhin¹✉, S.S. Krasnikova¹, E.R. Badamshina¹, T.A. Soldatenkov³, V.N. Vasilets⁴, F.O. Milovich⁵, Y.M. Shulga^{1,5}

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1, Academician Semenov av., 142432, Chernogolovka, Moscow reg., Russia

²Federal Research Center for Solid State Physics Russian Academy of Sciences, 142432, 2, Academician Osipyan st., Chernogolovka, Moscow reg., Russia

³M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, GSP-1, 119991, Moscow, Russia

⁴Branch of N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, 1/10, Academician Semenov av., 142432, Chernogolovka, Moscow reg., Russia

⁵National University of Science and Technology MISIS, 4, Leninsky av., 119049, Moscow, Russia

kir@icp.ac.ru

The process of obtaining cellulose from the Sosnowsky hogweed stem and spathellas from this cellulose is described in detail. The task is relevant from the point of view of the use of this weed. The elemental composition and properties of the obtained cellulose samples were studied by elemental analysis, infrared (IR) spectroscopy, X-ray powder diffractometry, differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The study of IR spectra and X-ray patterns of cellulose made it possible to determine the degree of its crystallinity (65...75%). The glass transition temperature (105...108 °C) of the samples was estimated from the results of DSC. A comparative analysis of the characteristics of the obtained cellulose with the available literature data was carried out. The treatment of spathellas obtained from cellulose with solutions of radiation-synthesized tetrafluoroethylene (TFE) telomers made it possible to obtain a hydrophobic material with a contact angle exceeding 140°. For hydrophobization, we used TFE telomers synthesized in acetone, the binary solvent Freon 113 + ammonia, and Flutec PP3, which have different terminal groups. It has been established that the interfacial angle of the surface of a cellulose spathella treated with telomers depends both on the composition (end groups) of the telomer and on the initial concentration of TFE at which the synthesis was carried out. The optimal concentration of TFE for the synthesis of telomers in Flutec PP3 has been determined. The presence of a fluoropolymer coating of the spathella, which ensures its hydrophobicity, was confirmed by XPS results.

Keywords: cellulose, hogweed, hydrophobization, IR-spectroscopy, telomers of tetrafluoroethylene, XPS, DSC

Suggested citation: Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Krasnikova S.S., Badamshina E.R., Soldatenkov T.A., Vasilets V.N., Milovich F.O., Shulga Y.M. *Gidrofobizatsiya plenok tsellyulozy, poluchennykh iz steblya borshchevika Sosnovskogo, rastvorami telomerov tetrafluoretilena* [Hydrophobization of cellulose spathellas obtained from Sosnowsky hogweed stem with solutions of tetrafluoroethylene telomers]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 1, pp. 95–106. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-1-95-106

References

- [1] Luneva N., Konechnaya G., Smekalova T., Chukhina I. *O statuse borshchevika Sosnovskogo na territorii Rossiyskoy Federatsii* [On the status of Sosnowsky's hogweed on the territory of the Russian Federation]. *Novosti zashchity rasteniy* [Plant Protection News], 2018, no. 3, p. 10.
- [2] Cuddington K., Sobek-Swant S., Drake J., Lee W., Brook M. Risks of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) range increase in North America. *Biol. Invasions*, 2021, pp. 1–16.
- [3] Krivosheina M.G., Ozerova N.A. Introduction of sosnowsky's hogweed as a cause of land scape transformation. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2019, v. 350, p. 012013.
- [4] Karmanov A.P., Kocheva L.S., Belyy V.A. Topological structure and antioxidant properties of macromolecules of lignin of hogweed *Heracleum sosnowskyi* Manden. *Polymer*, 2020, v. 202, p. 122756.
- [5] Samyn P., Schoukens G., Stanssens D., Vonck L., Abbeele H. Hydrophobic waterborne coating for cellulose containing hybrid organic nanoparticle pigments with vegetable oils. *Cellulose*, 2013, v. 20, pp. 2625–2646.
- [6] Ivankin A.N., Sanaev V.G., Gorbacheva G.A., Ageev A.K., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. *Modifikatsiya svoystv prirodnikh tsellyulozosoderzhashchikh kompozitsionnykh materialov storsopolimerami i telomerami tetrafluoretilena* [Modification of the properties of natural cellulose-containing composite materials with fluorocopolymers and tetrafluoroethylene telomers]. *Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal)*, 2018, no. 2, pp. 122–132.
- [7] Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Shul'ga Yu.M. *Radiatsionno-khimicheskiy sintez perfluorirovannykh telomerov tetrafluoretilena* [Radiation-chemical synthesis of perfluorinated tetrafluoroethylene telomers]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 2021, v. 55, no. 5, pp. 388–392.
- [8] Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Barinov D.Yu. *Radiatsionnyy sintez telomerov tetrafluoretilena vo freone 113 s funktsional'nymi gidroksil'nymi i aminogruppami* [Radiation synthesis of tetrafluoroethylene telomers in Freon 113 with functional hydroxyl and amino groups]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 2018, v. 52, no. 1, pp. 52–57.

- [9] Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Buznik V.M. *Telomery tetrafluoretilena: radiatsionno-khimicheskiy sintez, svoystva i perspektivy ispol'zovaniya* [Telomers of tetrafluoroethylene: radiation-chemical synthesis, properties and prospects of use]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, seriya A* [High-molecular compounds, series A], 2013, v. 55, no. 11, pp. 1321–1332.
- [10] Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *J. of Applied Polymer Science*, 1964, v. 8, pp. 1311–1324.
- [11] Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. Amorphous cellulose – structure and characterization. *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, v. 45, n. 1–2, pp. 13–21.
- [12] Christopher J. Garvey, Ian H. Parker, George P. Simon On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres. *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, v. 206, pp. 1568–1575.
- [13] Terinte N., Ibbett R., Schuster K.C. Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied by X-Ray Diffraction (WAXD): Comparison Between Measurement Techniques. *Lenzinger Berichte*, 2011, v. 89, pp. 118–131.
- [14] Yao W., Weng Y., Catchmark J.M. Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling. *Cellulose*, 2020, v. 27, pp. 5563–5579.
- [15] Alfred D. French Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. *Cellulose*, 2020, v. 27, pp. 5445–5448.
- [16] Sai Prasanna N, Mitra J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from Cucumis sativus peels. *Carbohydrate Polymers*, 2020, no. 1, p. 116706.
- [17] Suciyati S.W., Manurung P., Sembiring S., Situmeang R. Comparative study of Cladophora sp. cellulose by using FTIR and XRD. *J. of Physics: Conference Series*, 2021, v. 1751, p. 012075.
- [18] Segal L., Creely J.J., Martin A.E.Jr., Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose using X-ray Diffractometer. *Tex. Res. J.*, 1959, v. 29, pp. 786–794.
- [19] Szczesniak L., Rachocki A., Tritt-Goc J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 2008, v.15, pp. 445–451.
- [20] Gao Z., Li N., Chen M., Yi W. Comparative study on the pyrolysis of cellulose and its model compounds. *Fuel Process Technol.*, 2019, v. 193, p. 131.
- [21] Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, v. 86, pp. 1781–1788.
- [22] Salmen N.L, Back E.L. The influence of water on the glass phase transition temperature of cellulose. *TAPPI*, 1977, v. 60, no. 12, pp. 137–140.
- [23] Kargin V.A., Kozlov P.V., Wang Naichan. *O temperature steklovaniya tsellyulozy* [On the glass transition temperature of cellulose]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1960, v. 130, no. 2, pp. 356–358.
- [24] Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Barelko V.V., Dorokhov V.G., Bykov L.A., Kuznetsov M.V. *Ispol'zovanie rastvorov radiatsionno-sintezirovannykh telomerov tetrafluoretilena dlya modifitsirovaniya steklotkani* [The use of solutions of radiation-synthesized tetrafluoroethylene telomers for modifying glass fabric]. [Chemical Technology], 2015, no. 6, pp. 326–333.
- [25] Nandiyanto A.B.D., Rahman T., Fadhlluloh M.A., Abdullah A.G., Hamidah I., Mulyanti B. Synthesis of silica particles from rice straw waste using a simple extraction method. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2016, v. 128, p. 012040.
- [26] Andresen M., Johansson L-S., Tanem B.S., Stenius P. Properties and characterization of hydrophobized micro fibrillated cellulose. *Cellulose*, 2006, v. 13, pp. 665–677.
- [27] Stenstad P., Andresen M., Tanem B.S., Stenius P. Chemical surface modifications of micro fibrillated cellulose. *Cellulose*, 2008, v. 15, pp. 35–45.
- [28] Johansson L.-S., Campbell J.M., Koljonen K., Stenius P. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Applied Surface Science*, 1999, v. 144–145, pp. 92–95
- [29] Andresen M., Per Stenstad, T. Møretro T., Langsrud S., Syverud K., Johansson L.-S., Stenius P. Nonleaching Antimicrobial Films Prepared from Surface-Modified Micro fibrillated Cellulose. *Biomacromolecules*, 2007, v. 8, pp. 2149–2155.

Acknowledgments

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of state assignments (state registration nos. 6) using UNU «Gammatok-100», equipment of the Analytical Center for Collective Use of the Federal Research Center for PCP and the Moscow Chemistry of the Russian Academy of Sciences and the Federal Research Center for Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences in Chernogolovka.

Authors' information

Baskakov Sergey Alekseevich — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, sabaskakov@gmail.com

Baskakova Yuliya Vladimirovna — Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

Kabachkov Evgeny Nikolaevich — Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Federal Research Center for Solid State Physics, evgen.ken@mail.ru

Kichigina Galina Anatolyevna — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, kga@icp.ac.ru

Kushch Pavel Prokofievich — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, kpp@icp.ac.ru

Kiryukhin Dmitry Pavlovich [✉] — Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, kir@icp.ac.ru

Krasnikova Svetlana Sergeevna — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, skras27@mail.ru

Badamshina Elmira Rashatovna — Dr. Sci. (Chem.), Deputy Director of IPCP RAS, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, badamsh@icp.ac.ru

Soldatenkov Timofei Alekseevich — Student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Lomonosov Moscow State University. M.V. Lomonosov, mr.soldatenckow201@gmail.com

Vasilets Viktor Nikolaevich — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Branch of the Federal Research Center for Chemical Physics named after A.I. N.N. Semenov RAS, vnvasilets@yandex.ru

Milovich Filipp Olegovich — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, National University of Science and Technology MISIS, filippmilovich@mail.ru

Shulga Yury Makarovich — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, National University of Science and Technology MISIS, yshulga@gmail.com

Received 16.06.2022.

Approved after review 28.06.2022.

Accepted for publication 05.12.2022.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article
The authors declare that there is no conflict of interest