

ХАРАКТЕР ВАРИАЦИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ АКВАСОРБЦИИ

© 2019 г. Ю.Б. Грунин, М.С. Иванова, Д.С. Масас, Л.Ю. Грунин

*Поволжский государственный технологический университет,
424000, Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3*

E-mail: GruninYB@volgatech.net, mariya-ivanova@list.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 29.08.2019 г.

Рассмотрены особенности сорбционного процесса воды на целлюлозе. На основании методов ЯМР-релаксации и сорбционных явлений проведен анализ механизма возникновения петли адсорбционно-десорбционного гистерезиса. Установлено, что в ходе указанных процессов уменьшается степень кристалличности целлюлозы и увеличивается площадь ее удельной поверхности за счет расклинивающего давления, возникающего при формировании новой поверхности раздела «адсорбент–адсорбат». Показано, что наиболее существенные изменения этих параметров происходят в десорбционном процессе и сопровождаются образованием дополнительной капиллярно-пористой системы целлюлозы. Установлена корреляция между коэффициентом поверхностного натяжения на границе «твердое тело–жидкость», константой адсорбционного равновесия и чистой теплотой адсорбции.

Ключевые слова: целлюлоза, надмолекулярная структура, гистерезис, чистая теплота адсорбции, коэффициент поверхностного натяжения, ядерный магнитный резонанс.

DOI: 10.1134/S0006302919060048

Целлюлоза является одним из самых распространенных и возобновляемых природных полимеров, обладающих важнейшим свойством биodeградации. В последние годы целлюлоза и ее производные получили чрезвычайно широкое распространение в качестве сырья для многих областей промышленности и сельского хозяйства, в фармацевтике и медицине, при решении экологических проблем, в создании композиционных материалов. Начиная с процесса формирования, целлюлоза, а в дальнейшем и полученные на ее основе материалы постоянно контактируют с водой и растворенными в ней реагентами. Однако, несмотря на многочисленные исследования системы «целлюлоза-вода», вопросы о структурной организации и свойствах ее компонентов, о характере взаимодействий между ними до настоящего времени являются предметом дискуссии [1–4]. Расхождение позиций специалистов при рассмотрении данной проблемы, по нашему мнению, обусловлено, в значительной степени, отсутствием общепризнанной модели фибрилляр-

ного строения целлюлозы, формирующейся еще в процессе биосинтеза и определяющей ее адсорбционные и другие физико-химические свойства [5–8].

Целью настоящей работы является изучение характера надмолекулярных перестроек целлюлозы и ее гидрофильных свойств в процессах равновесного увлажнения на основании анализа изменений в ее кристалличности и удельной поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись образцы Iβ-целлюлозы из хлопкового волокна (ГОСТ 595-79).

Изотермы адсорбции паров воды на целлюлозных образцах были получены с применением метода изопиестических серий [9]. Для этого предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 12 ч образцы выдерживали в эксикаторах с заданными значениями относительных давлений паров воды до постоянной массы при 20°C. Для снятия изотермы десорбции образцы после достижения ими максимального гигроскопического содержания при ад-

Сокращения: ССИ — спад свободной индукции, ЭФ — «элементарные фибриллы» целлюлозы.

сорбции помещали в те же эксикаторы до достижения равновесной влажности.

Изучение состояния системы «целлюлоза–вода» проводили с применением методик протонного магнитного резонанса. Измерения были выполнены на ЯМР-релаксметре Spin Track с рабочей частотой 20 МГц (ООО «Резонансные системы», Йошкар-Ола, Россия) [10]. Регистрировать спад свободной индукции (ССИ) удавалось с периодом нечувствительности приемного тракта менее 8 мкс, что оказалось очень важным для анализа сигналов от полисахаридов с короткими временами спин-спиновой релаксации.

Спады ССИ измеряли как отклики спиновой системы на одиночный 90° -радиочастотный импульс. Поскольку спады ССИ использовали для анализа формы временного спада и преобразования в спектральную линию, измерения проводи-

ли на частоте, отличной от резонансной на 100 кГц, с целью минимизации помех. Время регистрации ССИ составляло 2 мс с шагом выборки отсчетов квадратурного сигнала в 0,2 мкс, количество накоплений составляло 100, время повторения сканов при накоплении сигнала было равно 1000 мс.

В зависимости от влагосодержания образцов хлопковой целлюлозы времена спин-спиновой релаксации определялись импульсными последовательностями ССИ (до 5%) и Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (более 5%) [11]. Длительности 90° - и 180° -радиочастотных импульсов составляли 1,8 и 3,6 мкс соответственно.

Экспериментально полученные сигналы ССИ от увлажненной хлопковой целлюлозы аппроксимировали следующей функцией [12]:

$$FID(t) = A_1 \exp \left[-\left(\frac{t}{T_2^{(1)}} \right)^{b_1} \right] \cos \omega_1 t + A_2 \exp \left[-\left(\frac{t}{T_2^{(2)}} \right)^{b_2} \right] + A_3 \exp \left[-\left(\frac{t}{T_2^{(3)}} \right)^{b_3} \right], \quad (1)$$

где A_1, A_2, A_3 – амплитуды широкой, средней и узкой компонент сигнала, соответствующие протонным населенностям внутренних областей кристаллитов, их поверхностей и молекул адсорбированной воды; $T_2^{(1)}, T_2^{(2)}, T_2^{(3)}$ – их характеристические времена поперечной ^1H -ЯМР-релаксации; b_1, b_2, b_3 – коэффициенты, учитывающие распределение времен корреляции движения резонирующих ядер.

Поскольку к так называемым аморфным областям растительного полимера относятся поверхностные молекулы с протонной населенностью A_2 , принадлежащие цепочкам, непосредственно взаимодействующим с адсорбатом, а к кристаллическим – молекулы с протонной населенностью A_1 , находящиеся внутри кристаллитов, в которые адсорбат не проникает [8,12,13], степень кристалличности образцов k определяли по соотношению амплитуды широкой компоненты A_1 к сумме амплитуд средней и широкой компонент ССИ [12,13]:

$$k = \frac{A_1}{A_1 + A_2}. \quad (2)$$

Нами было установлено [7,12], что при адсорбции паров воды на целлюлозе на одну ее поверхностную молекулу приходится в среднем одна молекула моноадсорбированной воды. Это дает основание связать степень кристалличности целлюлозы k с емкостью адсорбционного монослоя воды w_m , величина которого рассчитывается на основе предварительно снятой изотермы адсорб-

ции решением уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера [7]. В результате степень кристалличности определяется из следующего соотношения:

$$k = 1 - 9w_m. \quad (3)$$

Экспериментальные значения степени кристалличности образцов хлопковой целлюлозы, определяемые по соотношениям (2) и (3), коррелируют между собой и согласуются с результатами рентгеновских и инфракрасных измерений [8].

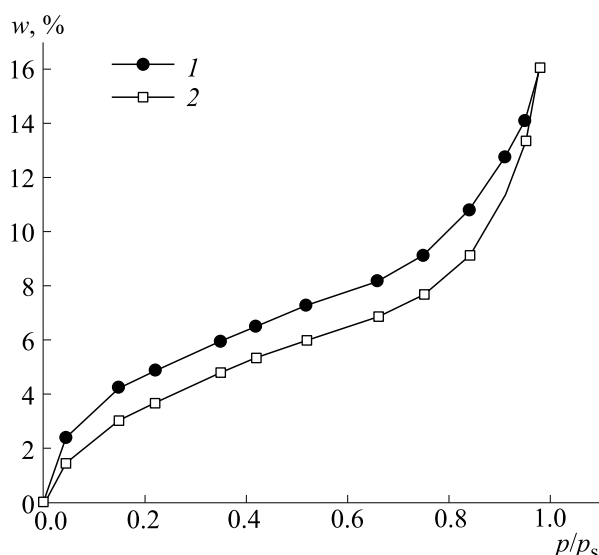
Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ с учетом эффективного сечения молекулы воды ($10,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) и в предположении, что каждый активный поверхностный центр адсорбирует одну молекулу воды, определяли по следующей формуле [12]:

$$S_{уд} = 3500w_m. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе известных схем строения микрофибриллы целлюлозы и собственных исследований нами была предложена модель, детально описанная в работах [13,14]. Модель базируется на представлениях о слоистой организации этого полимера и учитывает наличие щелевидных пор между его структурными элементами [8].

Так называемые «элементарные фибриллы» целлюлозы (ЭФ) обладают гидрофильной поверхностью и внутренней слоистой структурой. Это связано с тем, что глюкопиранозное кольцо



Петля гистерезиса для хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 0,7: 1 — изотерма десорбции, 2 — изотерма адсорбции.

целлюлозы имеет конформацию «кресла» 4C_1 , поэтому все гидроксильные группы, принимающие участие в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей, лежат в его экваториальной плоскости. В рамках двухцепочечной моноклинной элементарной кристаллической ячейки формируются чередующиеся слои из центральных и угловых цепочек [6,8,13].

Соседние ЭФ в сухой целлюлозе сокристаллизованы посредством водородных связей и могут подвергаться частичной декристаллизации в ходе увлажнения. Известно, что в места сокристаллизации ЭФ вода не проникает на начальных стадиях адсорбции. Таким образом, адсорбция осуществляется прежде всего на внешней поверхности микрофибрилл [15].

Предлагаемая схема позволяет наглядно представить процесс адсорбции паров воды на активной поверхности целлюлозы. Начиная с низких значений относительных давлений паров воды p/p_s , молекулы водного адсорбтива связываются с активными центрами поверхности микрофибрилл целлюлозы с образованием мономолекулярного слоя. При этом монослой является базой для адсорбции последующих слоев воды [16].

Процесс капиллярной конденсации начинается с момента перекрытия полимолекулярных слоев противоположных стенок пор с образованием вогнутых менисков жидкостей. Как следствие, происходит понижение Лапласовского давления ($-\Delta P$) над вогнутым мениском жидкости, ненасыщенный пар превращается в насыщенный, при температуре эксперимента возникает точка росы и поры с определенными

поперечными размерами заполняются жидким адсорбатом при соответствующем значении p/p_s [17,18].

Теория поверхностных явлений в капиллярно-пористых телах, разработанная Кельвиным [12], связывает поперечные размеры пор с относительными давлениями паров адсорбтива. В соответствии с этой теорией ширина щелевидных пор, характерных для целлюлозных материалов, определяется по следующей формуле [16]:

$$d_p = \frac{2\sigma V_m \cos \theta}{RT \ln \frac{p_s}{p}}, \quad (5)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, V_m — молярный объем жидкого адсорбата, θ — краевой угол между капиллярным конденсатом и адсорбционной пленкой, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, p_s — давление насыщенного пара адсорбтива, p — давление пара адсорбтива.

Очевидно, что в порах меньших сечений капиллярная конденсация начинается при более низких значениях относительных давлений паров адсорбтива, поэтому в первую очередь осуществляется их объемное заполнение. В дальнейшем сорбционный процесс проявляется в образовании адсорбционных слоев, что при определенных обстоятельствах сопровождается возникновением расклинивающего давления, которое раздвигает пространства между микрофибриллами и способствует формированию новой поверхности раздела «адсорбент—адсорбат».

При изучении структуры и гидрофильных свойств целлюлозы значительная роль принадлежит изотермам адсорбции, которые характеризуют процедуру трансформации парообразного адсорбтива в жидкий адсорбат и связывают особенности этого процесса с надмолекулярной организацией и пористой системой полимера (рисунок, кривая 2). Обратный процесс, связанный с удалением влаги из образцов, называется десорбцией, графически интерпретируемой соответствующей изотермой (рисунок, кривая 1).

Кривые адсорбции и десорбции в единой координатной системе образуют петлю гистерезиса (см. рисунок). Гистерезисные явления позволяют судить о тех изменениях, которые происходят в структуре адсорбента в ходе указанных процессов. Для большинства тел со стабильной капиллярно-пористой системой совпадение изотерм адсорбции и десорбции происходит в области значений относительных давлений паров адсорбтива p/p_s от 0 до 60% [16], а наиболее влагонасыщенная верхняя точка при этом замыкает эти изотермы в области максимального гигроскопического влагосодержания. Применительно к си-

стеме «целлюлоза—вода» гистерезис наблюдается во всем диапазоне относительных давлений паров адсорбтива [19,20].

С помощью соотношений (1)–(5) были рассчитаны значения параметров, характеризующих надмолекулярную структуру и гидрофильные свойства хлопковой целлюлозы, в процессах адсорбции и десорбции (таблица).

Численные значения емкостей монослоя образца хлопковой целлюлозы при адсорбции 3,19% и при десорбции 3,73% были получены путем решения уравнения Брунауэра—Эммета—Теллера применительно к соответствующим изотермам. Полная удельная поверхность образца, подвергнутого адсорбции и дальнейшей десорбции, возросла на 18,9 м²/г. В то же время степень кристалличности образца в ходе десорбции уменьшилась на 0,05. На основе изложенной в работе [16] методики расчета нами было установлено, что на долю стенок пор целлюлозы в процессах адсорбции и десорбции приходится примерно 65% от ее полной удельной поверхности. Представленные данные находятся в согласии с предположениями, выдвинутыми авторами работы [21].

Параметры надмолекулярной структуры, такие как степень кристалличности и площадь удельной поверхности, изменяются во всем диапазоне p/p_s , что связано, очевидно, с диффузией воды в пространство между структурными элементами целлюлозы с соответствующим расклиниванием кристаллитов под влиянием адсорбированной жидкости. Этот процесс приводит к диспергированию микро- и макрофибрилл целлюлозы, сопровождающемуся возникновением дополнительной капиллярно-пористой системы, что подтверждается наличием гистерезисных явлений и наблюдаемым уменьшением степени кристалличности и увеличением площади удельной поверхности.

Десорбционной ветви присуще более высокие влагосодержания по сравнению с адсорбционной, что является свидетельством образования дополнительной капиллярно-пористой системы, в которой суммарное количество пор фиксированного поперечного размера на данном этапе десорбции возрастает. В начале гистерезиса разница начинает убывать, поскольку при равновесной десорбции происходит сужение пор малых размеров, поэтому некоторые из вновь образованных пор испытывают эффект схлопывания. Описанный процесс хорошо коррелирует с поведением удельной поверхности целлюлозы при прохождении адсорбционно-десорбционного цикла (таблица). [21]

Анализируя петлю гистерезиса, можно сделать вывод о частичной декристаллизации агрегации ЭФ в структуре микрофибрилл, которая осу-

ществляется в процессе увлажнения целлюлозы после формирования полислоев.

Процесс	w_m , г/г	k	$S_{уд}$, м ² /г	$S_{уд\ пор}$, м ² /г
Адсорбция	0,0319	0,71	111,65	72,68
Десорбция	0,0373	0,66	130,55	84,98

ществляется в процессе увлажнения целлюлозы после формирования полислоев.

Проникновение молекул воды из адсорбционных слоев в область мономолекулярной адсорбции осуществляется за счет энергии, эквивалентной чистой теплоте адсорбции, и сопровождается работой по увеличению поверхности раздела «твердое тело—жидкость».

Определение чистой теплоты адсорбции реализовали изложенным в работе [17] способом, который базируется на теориях ЯМР-релаксации в мультифазных системах и сорбционных процессах. Величина чистой теплоты адсорбции составляет 6,75 кДж/моль.

Важнейшей характеристикой формирования новой поверхности раздела «адсорбент—адсорбат» является энергия Гиббса, которая связана с коэффициентом поверхностного натяжения $\sigma_{тж}$ следующим соотношением [16]:

$$\Delta G^0 = \sigma_{тж} \Delta S, \quad (6)$$

где ΔG^0 — энергия Гиббса, $\sigma_{тж}$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе «твердое тело—жидкость», ΔS — площадь образующейся поверхности.

С другой стороны, энергия Гиббса связана с константой адсорбционного равновесия C в рамках уравнения Вант-Гоффа [17]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln C. \quad (7)$$

При константе адсорбционного равновесия C , определенной по уравнению Брунауэра—Эммета—Теллера [19] и равной 28, величина энергии Гиббса составляет 8,33 кДж/моль. Для адсорбированной воды коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела «твердое тело—жидкость» согласно расчетам равен 0,13 Дж/м². Это значение может быть использовано, в частности, для расчета расклинивающих давлений, способствующих формированию новой поверхности раздела «адсорбент—адсорбат» в сорбционных процессах, и краевых углов смачивания.

ВЫВОДЫ

В рамках слоистой модели микрофибриллы целлюлозы установлено, что на долю внутренней поверхности пор нативной целлюлозы приходится 65% от ее полной удельной поверхности.

Рассмотрен процесс послойного заполнения адсорбтом гидрофильной поверхности пор целлюлозы с последующим переходом в состояние капиллярной конденсации при соответствующих значениях относительных давлений паров адсорбтива.

Несовпадение ветвей изотерм адсорбции и десорбции обусловлено возникновением расклинивающего давления в порах целлюлозы, сопровождающегося уменьшением степени кристалличности, ростом удельной поверхности и формированием дополнительной капиллярно-пористой системы.

В рамках теорий ЯМР-релаксации в мультифазных системах и сорбционных явлений экспериментально подтверждена связь между константой адсорбционного равновесия, работой по формированию новой поверхности раздела и чистой теплотой адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. С. Гальбрайт, Соросовский образоват. журн. **11**, 47 (1996).
2. З. А. Роговин, *Химия целлюлозы* (Химия, М., 1972).
3. A. D. French, *Cellulose* **24** (11), 4605 (2017).
4. М. Ya. Ioelovich, *Polymer Sci. Ser. A* **58** (6), 925 (2016).
5. B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, et al., *Cellulose* **19** (3), 581 (2012).
6. Y. Nishiyama, *J. Wood Sci.* **55**, 241 (2009).
7. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, E. A. Nikolskaya, et al., *Polymer Sci. Ser. A* **54** (3), 201 (2012).
8. L. Yu. Grunin, Yu. B. Grunin, V. I. Talantsev, et al., *Polymer Sci. Ser. A* **57** (1), 43 (2015).
9. В. П. Николаев, А. А. Агеев и Ю. Г. Фролов, в сб. *Изопиестический метод анализа: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева* (1978), вып. 101, сс. 84–101.
10. <http://www.nmr-design.com>.
11. В. И. Чижик, *Ядерная магнитная релаксация* (СПбГУ, СПб., 2004).
12. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, E. A. Nikol'skaya, et al., *Rus. J. Phys. Chem. A* **87** (1), 100 (2013).
13. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, L. S. Gal'braikh, et al., *Fibre Chem.* **49** (5), 321 (2018).
14. L. Y. Grunin, Y. B. Grunin, E. A. Nikolskaya, et al., *Biophysics* **62** (2), 198 (2017).
15. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, V.I. Talancev, et al., *Biophysics* **60** (1), 43 (2015).
16. С. Грег и К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Мир, М., 1984).
17. Я. И. Герасимов и др., *Курс физической химии*. Учеб. пособие в 2-х томах (Химия, М., 1964), т. 1.
18. И. В. Савельев, *Курс физики. Учеб. пособие в 3-х томах*. Том 2: *Электричество. Колебания и волны. Волновая оптика* (Лань, СПб., 2007).
19. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, D. S. Masas, et al., *Rus. J. Phys. Chem. A* **90** (11), 2249 (2016).
20. А. Р. Уркхарт, в сб. *Успехи химии целлюлозы и крахмала* (Изд-во иностранной лит-ры, М., 1962).
21. M. Wahba and S. Nashed, *J. Textile Institute Trans.* **48**, T1 (1957).

The Nature of the Supramolecular Structure Variation and Hydrophilic Properties of Cellulose during the Water Sorption Process

Yu.B. Grunin, M.S. Ivanova, D.S. Masas, and L.Yu. Grunin

Volga State University of Technology, pl. Lenina 3, Yoshkar-Ola, Republic of Mari El, 424000 Russia

The particularities of water sorption process on cellulose were studied. Based on the NMR relaxation methods and sorption phenomena, the mechanism of the occurrence of the adsorption–desorption hysteresis loop was analyzed. It was established that during these processes, the degree of crystallinity of cellulose decreases, and its specific surface area increases due to the wedging pressure that occurs when the new “adsorbent–adsorbate” interface is formed. It was shown that the most significant changes in these parameters occurred in the desorption process and were accompanied by the formation of the additional capillary-porous cellulose system. The correlation was established between the surface tension coefficient at the “solid–liquid” interface, the adsorption equilibrium constant, and the net heat of adsorption.

Keywords: cellulose, supramolecular structure, hysteresis, net heat of adsorption, surface tension coefficient, nuclear magnetic resonance