

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 554.723.2

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ В СИСТЕМЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА–ВОДА

© 2020 г. Ю. Б. Грунин^{а,*}, М. С. Иванова^а, Д. С. Масас^а, Л. Ю. Грунин^а

^аПоволжский государственный технологический университет, Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: GruninYB@volgatech.net

Поступила в редакцию 24.05.2019 г.

После доработки 24.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Методами ¹H-ЯМР-релаксации изучены сорбционные свойства нативной целлюлозы и состояние воды, адсорбированной ее волокнами. Предложена схема надмолекулярной организации микрофибрилл целлюлозы. Разработана модель мономолекулярной адсорбции воды на гидрофильной поверхности целлюлозы, учитывающая пространственное расположение активных центров и характер формирования водородных связей. Установлена связь чистой теплоты адсорбции воды на целлюлозе с временами спин-спиновой релаксации в слоях прочносвязанной воды. Предложен способ определения константы адсорбционного равновесия, изменения энтропии и коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела “твердое тело–жидкость”.

Ключевые слова: целлюлоза, чистая теплота адсорбции, константа адсорбционного равновесия, коэффициент поверхностного натяжения

DOI: 10.31857/S0044453720040056

Целлюлоза – наиболее распространенный биополимер растительного и животного происхождения, который обладает уникальными свойствами: возобновляемостью ресурсов, способностью к биодegradации и возможностью получения материалов с заданными характеристиками [1–3]. Традиционно изучение состояния системы целлюлоза–вода осуществляется с помощью сорбционного метода, который чаще всего базируется на теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [4]. Однако получаемые этим методом результаты зачастую коррелируют лишь в качественном отношении, что связано с известными ограничениями теории БЭТ [3, 4]. Особую сложность представляет оценка энергетических и энтропийных характеристик исследуемой системы, что обусловлено проведением трудоемких сорбционных измерений в широком диапазоне температур [5]. По нашему мнению, прогрессирующие в настоящее время методы протонного магнитного резонанса могут дать ценную информацию о термодинамических параметрах увлажненной целлюлозы [6].

Цель настоящего исследования – разработка механизма адсорбции молекул воды на активной поверхности целлюлозы и способов определения термодинамических функций их взаимодействия с помощью ¹H-ЯМР-релаксации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы I_β-целлюлозы из хлопкового волокна (ГОСТ 595-79). Изотермы адсорбции паров воды на целлюлозных образцах получали с применением метода изопиестических серий [7]. 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.

Изучение состояния системы целлюлоза–вода проводили с применением методик протонного магнитного резонанса. Измерения выполняли на ЯМР-релаксometре Spin Track [8] с рабочей частотой 20 МГц. Спад свободной индукции (ССИ) регистрировали с периодом нечувствительности приемного тракта менее 8 мкс, что оказалось очень важным для анализа сигналов от полисахаридов с короткими временами спин-спиновой релаксации. ССИ измеряли как отклики спиновой системы на одиночный 90° радиочастотный импульс. Поскольку ССИ использовали для анализа формы временного спада и преобразования в спектральную линию, измерения проводили 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 на-

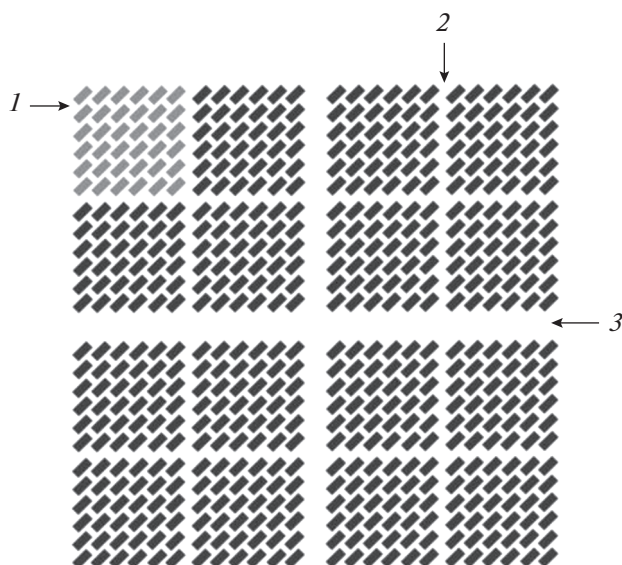


Рис. 1. Схема поперечного разреза макрофибриллы, состоящей из агрегатов микрофибрилл, каждая из которых содержит по четыре элементарных фибриллы: 1 – элементарная фибрилла, 2 – микропора, 3 – мезопора.

коплений составляло 100, время повторения сканов при накоплении сигнала – 1000 мс.

Времена спин-спиновой релаксации образцов хлопковой целлюлозы определяли методами ССИ и применением импульсной последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (CPMG) [9, 10]. Длительности 90° и 180° радиочастотных импульсов составляли 1.8 и 3.6 мкс соответственно. Сигналы ССИ от увлажненной хлопковой целлюлозы аппроксимировали функцией [11, 12]:

$$FID(t) = A_1 \exp\left(-\frac{1}{2}a^2t^2\right) \cos \frac{1}{2}bt + A_2 \exp\left(-\frac{1}{2}M_2^{am}t^2\right) + A_3 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^{*w}}\right)^2\right], \quad (1)$$

где A_1 , A_2 и A_3 – амплитуды широкой, средней и узкой компонент сигнала, соответствующие протонным населенностям внутренних областей кристаллитов, их поверхностей и молекул адсорбированной воды; M_2^{am} – второй момент гауссовой линии от аморфных участков; T_2^{*w} – характеристическое время поперечной релаксации молекул воды.

Поскольку амплитуды A_1 и A_2 пропорциональны протонным населенностям кристаллической и аморфной фаз целлюлозы, отношение A_1 к об-

щему числу ядер водорода в образце позволяет оценить степень кристалличности [7, 11–13]:

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

Нами было установлено [14], 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 адсорбции решением уравнения БЭТ [4]. Таким образом, степень кристалличности вычисляется с помощью соотношения [7, 11, 13, 14]:

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

Экспериментальные значения степени кристалличности образцов хлопковой целлюлозы, определяемые выражениями (2) и (3), коррелируют между собой и согласуются с результатами рентгеновских и ИК-измерений [7]. Приравнивая правые части уравнений (2) и (3), емкость моноадсорбционного слоя воды, рассчитывали по формуле:

$$w_m = \frac{A_2}{9(A_1 + A_2)}. \quad (4)$$

Результаты вычисления емкости монослоя хлопковой целлюлозы с помощью выражения (4) и решения уравнения БЭТ применительно к изотермам адсорбции, снимаемым на тех же образцах, находятся в хорошем согласии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе современных представлений о строении структурных элементов целлюлозы и собственных многолетних исследований [7, 11–14] нами предложена модель надмолекулярной организации микрофибриллы хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 0.7, учитывающая наличие щелевидных пор (рис. 1). В процессе биосинтеза за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей макромолекулы целлюлозы агрегируют в кристаллическую элементарную фибриллу (ЭФ). Затем происходит объединение ЭФ в микрофибриллы (МФ), которые формируют более крупные образования [1, 15].

Дадим краткую характеристику процесса адсорбции воды на активной поверхности нативной целлюлозы. По нашему мнению, молекула воды может адсорбироваться на глюкопиранозных кольцах поверхностных цепочек целлюлозы двумя способами. Если в качестве поверхностного активного центра (ПАЦ) выступает группа – CH_2OH , то молекуле воды удобнее адсорбиро-

ваться на нем через атом кислорода. В этом случае атом водорода молекулы воды может образовывать дополнительную водородную связь с O4, или с O5, или с глюкозидным кислородом в зависимости конформации группы $-\text{CH}_2\text{OH}$. В соседнем глюкопиранозном кольце целлюлозной цепочки, испытывающем конформационный переворот на 180° , центрами адсорбции являются атомы O2 и O3, с которыми молекулы воды образуют две водородные связи.

Как показывает расчет, базирующийся на современных представлениях о надмолекулярной организации нативной целлюлозы [1, 16], расстояние между ее ближайшими ПАЦ, в роли которых выступают ОН-группы, составляет в среднем 6.5 \AA . Таким образом, моноадсорбированные молекулы воды разобщены и образуют достаточно прочные водородные связи с ПАЦ целлюлозы [1, 7, 17]. Каждый предыдущий адсорбционный слой служит адсорбентом для последующего [4].

Обычно для изучения состояния системы целлюлоза–вода применяют термодинамический подход, в основе которого лежит анализ изотерм адсорбции с использованием уравнения БЭТ, позволяющего определять константу адсорбционного равновесия и емкость монослоя. Снимая изотермы адсорбции в некотором температурном интервале, можно определить энтальпии взаимодействия целлюлозы и монослоя воды, чистой теплоты адсорбции и характера вариации энтропии в слоях адсорбата. При определении указанных параметров часто возникают трудности, связанные с ограниченностью теории БЭТ [4].

Предлагаемые в данной работе методы ^1H -ЯМР-релаксации совместно с сорбционными измерениями способны решить ряд вопросов, связанных со структурной организацией целлюлозы и характере ее взаимодействия с адсорбированной водой. Известно, что для моноадсорбированных молекул воды доминирует вращательное движение относительно водородных связей [9]. Это вращение может модулироваться тепловым колебательным движением, которое с ростом температуры возрастает по амплитуде. В случае превышения активационного барьера происходит обмен между молекулами первого и второго слоев. Таким образом, скачкообразные трансляционные и вращательно-колебательные движения составляют механизм протонной магнитной релаксации адсорбированной воды на активной поверхности целлюлозы [14, 18, 19].

Рост времени спин-спиновой релаксации с увеличением влагосодержания целлюлозы (рис. 2) свидетельствует о том, что на начальной стадии адсорбции подвижность молекул воды сравнительно мала и возрастает от слоя к слою при дальнейшем увлажнении [6, 7, 11].

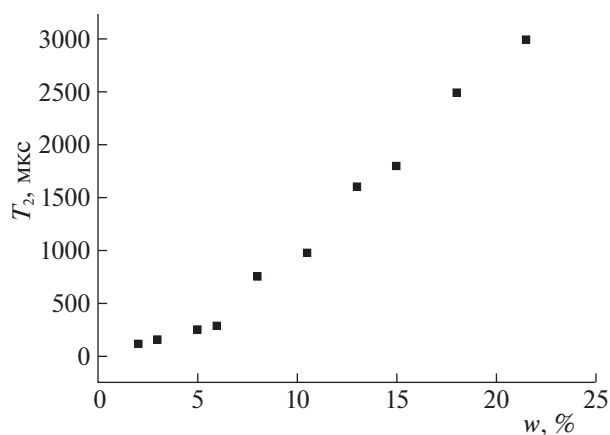


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от влагосодержания хлопковой целлюлозы w .

В рамках аррениусовских представлений [4] энергия активации адсорбированных молекул в монослое может превышать энтальпию взаимодействия молекул воды с активными центрами целлюлозы, а во втором слое – суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия. Описанный процесс хорошо иллюстрируется временами корреляции теплового движения [9].

Заменяя времена корреляции молекул первого и второго слоев водного адсорбата через соответствующие им истинные времена спин-спиновой релаксации, можно определить чистую теплоту адсорбции с помощью соотношения [6]:

$$\Delta H^0 - L = RT \ln \frac{T_2^2}{T_2^1}, \quad (5)$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия адсорбционного взаимодействия; L – теплота конденсации адсорбтива; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; T_2^1 и T_2^2 – истинные времена спин-спиновой релаксации в первом (монослое) и втором слоях адсорбированной воды соответственно.

Учитывая, что функции, описывающие релаксацию поверхностных молекул целлюлозы и воды, автономны, можно полагать, что измеренное и истинное времена спин-спиновой релаксации монослоя эквивалентны. Истинное значение T_2^2 во втором слое может быть определено с использованием условия быстрого молекулярного обмена между первым и вторым адсорбционными слоями в рамках теории Бломбергера–Парселла–Паунда [9, 10]. Если содержание воды в целлюлозе соответствует удвоенному значению монослоя

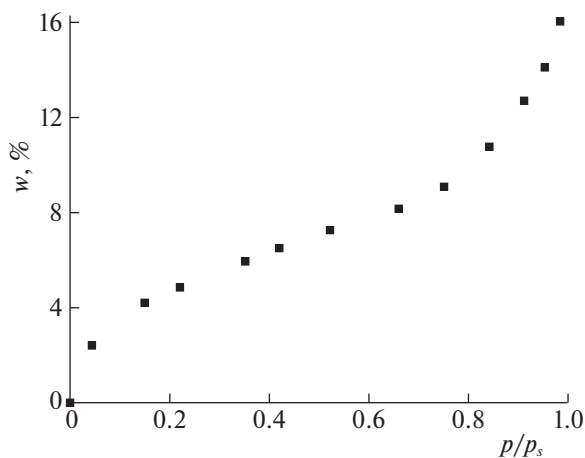


Рис. 3. Экспериментальная изотерма адсорбции воды целлюлозой.

$2w_m$, то указанное условие может быть записано следующим образом:

$$\frac{2w_m}{T_{2изм}} = \frac{w_m}{T_2^1} + \frac{w_m}{T_2^2}, \quad (6)$$

где $T_{2изм}$ – измеренное время спин-спиновой релаксации бислая воды.

Обычно емкость монослоя и константа адсорбционного равновесия рассчитываются на основе предварительно снятой изотермы адсорбции решением уравнения БЭТ (рис. 3) [4].

Для экспресс-оценки емкости монослоя хлопковой целлюлозы нами предложен метод, связанный с установленным соответствием содержания моноадсорбированных молекул воды с количеством глюкозных остатков поверхностных цепочек целлюлозы (вычисления проводятся по формуле (4)). Емкость монослоя хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 0.73 по БЭТ составляет 0.031 г/г, по формуле (4) – 0.030 г/г, а константа адсорбционного равновесия по уравнению БЭТ $C = 25$.

Преобразуя уравнение (6), получаем:

$$\frac{2T_2^1}{T_{2изм}} = 1 + \frac{T_2^1}{T_2^2}. \quad (7)$$

Применительно к трехпроцентному влагосодержанию, характерному для монослоя хлопковой целлюлозы, T_2^1 составляет примерно 160 мкс, в то время как $T_{2изм}$ для бислая воды – 280 мкс. Значение T_2^2 превышает по величине T_2^1 в 7 раз. Таким образом, чистая теплота адсорбции согласно соотношению (5) равна $\Delta H^0 - L = 4.87$ кДж/моль.

Известно, что энергия Гиббса связана с константой адсорбционного равновесия уравнением Вант-Гоффа [4]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln C, \quad (8)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса. С другой стороны, энергия Гиббса связана с чистой тепловой адсорбции и энтропийным членом выражением [4]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - L + T\Delta S^0, \quad (9)$$

где ΔS^0 – стандартная энтропия адсорбата. При адсорбции выделяется часть теплоты, поэтому энтропийный член взят со знаком плюс.

Проведем анализ бислойной адсорбции молекул воды на активной поверхности целлюлозы. Модернизированное уравнение БЭТ ($C > 1$) для первого слоя имеет вид:

$$w_m = \frac{w_m C}{\left(\frac{p_s}{p_1} - 1\right) \left[1 + C \frac{p_1}{p_s}\right]}, \quad (10)$$

где p_1/p_s – относительное давление паров водного адсорбтива при заполнении монослоя. Величина w_m предварительно определяется с помощью соотношения (4).

Процесс завершения заполнения адсорбционного бислая описывается следующим уравнением:

$$2w_m = \frac{w_m C}{\left(\frac{p_s}{p_2} - 1\right) \left[1 + C \frac{p_2}{p_s}\right]}, \quad (11)$$

где p_2/p_s – относительное давление паров водного адсорбтива при заполнении бислая. Разделим (11) на (10):

$$2 = \frac{\left(\frac{p_s}{p_1} - 1\right) \left[1 + C \frac{p_1}{p_s}\right]}{\left(\frac{p_s}{p_2} - 1\right) \left[1 + C \frac{p_2}{p_s}\right]}. \quad (12)$$

В соответствии с изотермой адсорбции (рис. 3) заполнение первого слоя завершается при $p_1/p_s = 0.10$ ($w_m = 0.03$ г/г), а второго – при $p_2/p_s = 0.42$ ($w = 0.06$ г/г). После подстановки этих численных значений в соотношение (12) получаем $C = 24$.

С помощью выражения (8) вычислим энергию Гиббса $\Delta G^0 = 7.94$ кДж/моль. После подстановки уравнений (5) и (8) в (9) выразим энтропию адсорбата:

$$R \ln \left(C \frac{T_2^1}{T_2^2} \right) = \Delta S^0. \quad (13)$$

Используя известные значения параметров, находим $\Delta S^0 = 10.24$ Дж/(К моль). Расчет термодинамических параметров был проведен примени-

тельно к бислойной адсорбции воды на хлопковой целлюлозе, а для полислойной – представлен в работе [6].

Важное свойство адсорбированной воды – ее коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело–жидкость ($\sigma_{\text{тж}}$). Он характеризует работу, необходимую для формирования единицы площади поверхности раздела [20]. Известно, что работа по образованию поверхности раздела ΔA связана с уменьшением энергии Гиббса, которая определяется константой адсорбционного равновесия соотношением (8):

$$\Delta A = -\Delta G^0. \quad (14)$$

Применительно к 1 молю воды коэффициент поверхностного натяжения равен:

$$\sigma_{\text{тж}} = \frac{RT \ln C}{\Delta S^0}. \quad (15)$$

Отсюда следует, что $\sigma_{\text{тж}}$ определяется чистой теплотой адсорбции. Расчет на основе экспериментальных данных, указанных выше, показал, что $\sigma_{\text{тж}} = 0.13$ Дж/м². Очевидно, это значение может быть использовано при анализе поверхностных и капиллярно-пористых явлений и адсорбции Гиббса на целлюлозе и материалов на ее основе.

Таким образом, предложены схема структурной организации микрофибрилл нативной целлюлозы и механизм специфической адсорбции воды на ее гидрофильной поверхности. Разработаны альтернативные традиционные способы определения константы адсорбционного равновесия (при бислойной адсорбции) и емкости моноадсорбционного слоя целлюлозы с использованием ¹H-ЯМР-релаксации. Представлены методы определения чистой теплоты адсорбции с помощью ЯМР-релаксационных измерений; изменения энтропии адсорбата в ходе равновесного увлажнения целлюлозы и коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело–жидкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown R.M.* // J. Pol. Science, Part A, Pol. Chem. 2004. V. 42. № 3. P. 487.
2. *French A.D.* // Cellulose. 2017. V. 24. № 11. P. 4605.
3. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 519 с.
4. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
5. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии: в 2 т. М.: Химия, 1964. Т. 1. 624 с.
6. *Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Masas D.S. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 11. P. 2249.
7. *Grunin L.Yu., Grunin Yu.B., Talantsev V.I. et al.* // Pol. Science, Ser. A. 2015. V. 57. № 1. P. 43.
8. www.nmr-design.com.
9. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 551 с.
10. *Чижики В.И.* Ядерная магнитная релаксация. СПб.: СПбГУ, 2004. 385 с.
11. *Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Talantsev V.I. et al.* // Biophysics. 2015. V. 60. № 1. P. 43.
12. *Grunin L.Y., Grunin Y.B., Nikolskaya E.A. et al.* // Biophysics. 2017. V. 62. № 2. P. 198.
13. *Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Гальбрайт Л.С. и др.* // Химические волокна. 2017. № 5. С. 31.
14. *Grunin Y.B., Grunin L.Y., Nikolskaya E.A. et al.* // Pol. Science, Ser. A. 2012. V. 54. № 3. P. 201.
15. *Carpita N.C.* // Plant Physiol. 2011. V. 155. № 1. P. 171.
16. *Nishiyama Y.* // J. Wood Sci. 2009. V. 55. № 4. P. 241.
17. *Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 1. P. 100.
18. *Kubo R., Tomita K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1954. V. 9. № 6. P. 888.
19. *Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. № 7. P. 1165.
20. *Савельев И.В.* Курс физики, том 2. Электричество. Колебания и волны. Волновая оптика: Учеб. пособие в 3-х томах. СПб.: Изд-во “Лань”, 2007. 467 с.