

## ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ УВЛАЖНЕНИЯ

### THE CHARACTER OF CHANGES IN THE CELLULOSE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE DURING HYDRATION

Ю.Б. ГРУНИН, Л.Ю. ГРУНИН, Н.Н. ШЕВЕЛЕВА, Д.С. МАСАС, С.В. ФЕДОСОВ, В.Г. КОТЛОВ  
YU.B. GRUNIN, L.YU. GRUNIN, N.N. SHEVELEVA, D.S. MASAS, S.V. FEDOSOV, V.G. KOTLOV

(Поволжский государственный технологический университет,  
Марийский государственный университет,  
Ивановский государственный политехнический университет)  
(Volga State Technology University,  
Mari State University,  
Ivanovo State Polytechnical University)  
E-mail: GruninYB@volgatech.net

*Методами <sup>1</sup>H-ЯМР релаксации и сорбционных измерений исследован характер вариаций надмолекулярной структуры и гидрофильных свойств хлопковой и древесной целлюлозы в процессе увлажнения. Полученные результаты свидетельствуют о диспергировании кристаллитов, формировании дополнительной капиллярно-пористой системы, что, в свою очередь, приводит к увеличению удельной поверхности целлюлозы в ходе адсорбционного процесса.*

*The character of variations in the supramolecular structure and hydrophilic properties of the cotton and wood celluloses during its moistening was investigated using methods <sup>1</sup>H-NMR relaxation and sorption measurements. The results indicate the dispersion of the cellulose crystallites and formation of additional capillary-porous system, which leads to increasing in the specific surface during the adsorption process.*

**Ключевые слова:** целлюлоза, микрофибрилла, ядерный магнитный резонанс, адсорбция, константа равновесия, удельная поверхность, емкость монослоя.

**Keywords:** cellulose, microfibril, nuclear magnetic resonance, adsorption, adsorption equilibrium constant, specific surface, monolayer capacity.

Целлюлоза, начиная с процесса образования, а в дальнейшем и материалы, полученные на ее основе, постоянно контактируют с водой и растворенными в ней реагентами. Однако, несмотря на многочисленные исследования системы “целлюлоза – вода”, вопросы о состоянии и свойствах ее компонентов, о характере взаимодействий между ними до настоящего времени являются предметом дискуссии [1], [2]. В течение последнего десятилетия усилия многих исследователей целлюлозы были

направлены, в частности, на разработку научно обоснованных и коммерчески надежных процессов диспергирования целлюлозных волокон до нанофибриллярного уровня, позволяющих получать материалы с уникальными свойствами.

Объектом исследования являлись образцы хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595–79), сульфитная (ГОСТ 5982–84) и сульфатная древесная (ГОСТ 9571–89) целлюлозы. Для получения изотерм адсорбции во-

ды целлюлозой использовали метод изопиестических серий. Предварительно высушенные при температуре 105°C в течение 12 часов образцы целлюлоз одинаковой массы выдерживали в эксикаторах при различных значениях относительной влажности паров воды до постоянной массы. Влагосодержа-

ние определяли весовым способом. ЯМР измерения выполняли на релаксметре Spin Track с рабочей частотой 20 МГц. Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  определяли при помощи импульсной последовательности  $90^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$ . Сигналы спада свободной индукции (ССИ) аппроксимировались следующей функцией [3]:

$$\text{FID}(t) = a_1 \exp\left(-\left[\frac{t}{T_2^1}\right]^{b_1}\right) \cos \omega_1 t + a_2 \exp\left(-\left[\frac{t}{T_2^2}\right]^{b_2}\right) + a_3 \exp\left(-\left[\frac{t}{T_2^3}\right]^{b_3}\right), \quad (1)$$

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  $^1\text{H}$ -ЯМР релаксации соответственно;  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  – коэффициенты, учитывающие распределение времен корреляции.

Поскольку к аморфным областям растительного полимера относятся поверхностные молекулы с протонной населенностью  $a_2$ , принадлежащие цепочкам, непосредственно взаимодействующим с адсорбатом, а к кристаллическим относятся молекулы с протонной населенностью  $a_1$ , находящиеся внутри кристаллитов, в которые адсорбат не проникает [3], то степень кристалличности образцов  $k$  рассчитывают по соотношению амплитуды широкой компоненты  $a_1$  к сумме амплитуд средней и широкой компонент ССИ [2]:

$$k = \frac{a_1}{a_1 + a_2}. \quad (2)$$

В работе [4] было установлено, 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 с емкостью адсорбционного монослоя воды  $w_m$ , величина которого определяется на основе предварительно снятой изотермы адсорбции с помощью решения уравнения БЭТ в линейной форме. В результате степень кристалличности определяется с помощью следующего соотношения:

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

Экспериментально полученные изотермы адсорбции паров воды на образцах хлопковой и древесных видов целлюлозы представлены на рис. 1 (1 – хлопковая, 2 – древесная сульфитная, 3 – древесная сульфатная целлюлозы).

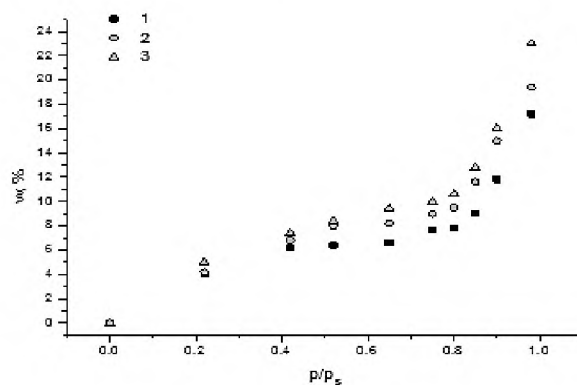


Рис. 1

Согласно современным представлениям об адсорбционных процессах применительно к биополимерам с изменяющейся поверхностью раздела следует полагать, что первый крутой подъем на графике изотермы характеризует начальный этап мономолекулярной адсорбции, который обычно связывают с гидратацией активных центров (АЦ) стенок микропор, образованных поверхностью соседних элементарных фибрилл (ЭФ), входящих в состав микрофибрилл [5]. В этих микропорах электрические поля, создаваемые АЦ противоположных стенок пор, перекрываются, что создает высокий адсорбционный потенциал (АП) [6]. В рамках теории Дубинина [7] вышесказанное объясняет причину интенсивного проникновения молекул воды в полость узких пор целлюлозы с последующим фазовым

переходом квази насыщенного пара в жидкость со специфическими свойствами [8]. Возникающее при этом расклинивающее давление приводит к диспергированию кристаллических микрофибрилл на ЭФ, а также к расширению существующих пор и возникновению дополнительной капиллярно-пористой системы в целлюлозном материале [2], [9].

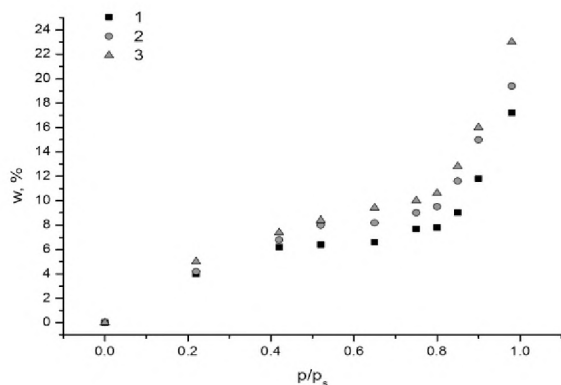


Рис. 2

Иллюстрацией к вышесказанному является поведение левой ветви зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$  от абсолютного влагосодержания образцов целлюлозы: 1 – хлопковой, 2 – древесной сульфитной, 3 – древесной сульфатной (рис. 2). Максимум зависимостей приходится на область влагосодержания 8...10%. При сравнении с соответствующими изотермами адсорбции это может свидетельствовать о завершении заполнения микропор молекулами адсорбата и начале капиллярной конденсации в более крупных порах [3]. Верхний предел указанного интервала значений  $w$  изотермы адсорбции воды на большинстве образцов целлюлозы обычно приходится на 73...75% относительной влажности паров воды ( $p/p_s$ ), что соответ-

ствует заполнению микропор размером до 15Å [10].

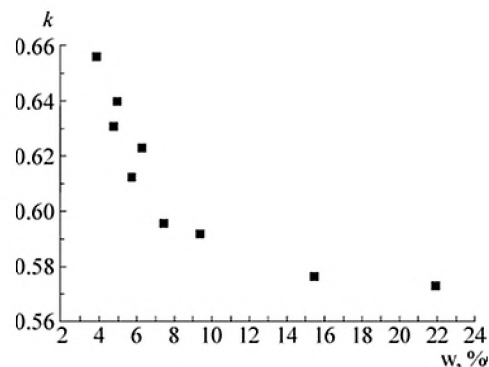


Рис. 3

Характер связи степени кристалличности, рассчитанной по соотношению (2), от влагосодержания (рис. 3) свидетельствует о дефибриллировании целлюлозы, начинающемся еще на ранней стадии увлажнения, что коррелирует с поведением левой ветви зависимости скорости спин-решеточной релаксации от влагосодержания. В данном случае выбор образца хлопковой целлюлозы обусловлен ее высокой химической чистотой по сравнению с древесными видами.

Нами были рассчитаны значения емкости мономолекулярного слоя  $w_m$ , а также константы адсорбционного равновесия  $C$  и удельные поверхности  $S_{уд}$  у исследуемых образцов целлюлозы. Величина удельной поверхности определялась по соотношению [2], [8]:

$$S_{уд} = 3500w_m. \quad (4)$$

Результаты расчетов сорбционных характеристик системы биополимер – вода приведены в табл. 1.

Таблица 1

Название образца	$w_m, 10^{-2}, \text{г/г}$	$C$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
Хлопковая целлюлоза ГОСТ 595–79	3,8	19	133
Сульфатная древесная целлюлоза ГОСТ 9571–89	4,9	23	171
Сульфитная древесная целлюлоза ГОСТ 5982–84	4,5	36	157

Согласно данным табл. 1 образцы хлопковой целлюлозы обладают большей степенью кристалличности по сравнению с древесными видами. Более развитая удельная

поверхность последних обеспечивает их высокую гидрофильность. Значения константы адсорбционного равновесия  $C$ , которая характеризует чистую теплоту ад-

сорбции воды, выше у древесных видов целлюлозы, что связано с наличием гемицеллюлоз и лигнина, не полностью удаляющихся в ходе варочного процесса. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о более прочных связях молекул адсорбированной воды с активной поверхностью древесных видов целлюлозы.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в процессе увлажнения целлюлозы происходит диспергирование ее микрофибрилл на элементарные фибриллы под действием расклинивающего давления со стороны адсорбированной воды.

2. Показано, что при относительном давлении паров воды 73...75% происходит заполнение микропор в образцах хлопковой и древесной целлюлозы.

3. Выраженные гидрофильные свойства исследуемых образцов древесных видов целлюлозы обусловлены более развитой удельной поверхностью и содержанием гемицеллюлоз.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Glasser W.G., Atalla R.H., Blackwell J., Brown Jr. R.M., Burchard W., French A.D., Klemm D.O., Nishiyama Y. About the structure of cellulose: debating the Lindman hypothesis // *Cellulose*. – №19, 2012. P.589...598.
2. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I., Gogelashvili G.Sh. Features of the sorption of water vapor and nitrogen on cellulose // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – V. 87, №1, 213. P. 100...103.
3. Grunin Y.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I., Masas D.S. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration // *Biophysics*. – V. 60, № 1, 2015. P. 43...52.
4. Grunin Y.B., Grunin L.Y., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study // *Polymer Science. Series A*. – V. 54, № 3, 2012. P. 201...208.
5. Nishiyama Y. Structure and properties of the cellulose microfibril // *Journal of Wood Science*. – V. 55, 2009. P. 241...249.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984.
7. Дубинин М.М. Новое в области физической адсорбции паров микропорами адсорбентов

// *Журнал физической химии*. – 1987, № 5. С.1301...1305.

8. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза – вода модифицированными методами протонного резонанса: Дис....докт. хим. наук. – Рига, 1988.

9. Grunin Y.B., Grunin L.Y., Masas D.S., Talantsev V.I., Sheveleva N.N. Proton magnetic relaxation study of the thermodynamic characteristics of water adsorbed by cellulose fibers // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – V. 90, № 11, 2016. С.2249...2253.

10. Grunin L.Yu., Grunin Y.B., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I., Masas D.S. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose // *Polymer Science Series A*. – V.57, Iss. 1, 2015. P.43...51.

## REFERENCES

1. Glasser W.G., Atalla R.H., Blackwell J., Brown Jr. R.M., Burchard W., French A.D., Klemm D.O., Nishiyama Y. About the structure of cellulose: debating the Lindman hypothesis // *Cellulose*. – №19, 2012. P.589...598.
2. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I., Gogelashvili G.Sh. Features of the sorption of water vapor and nitrogen on cellulose // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – V. 87, № 1, 213. P.100...103.
3. Grunin Y.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I., Masas D.S. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration // *Biophysics*. – V.60, № 1, 2015. P. 43...52.
4. Grunin Y.B., Grunin L.Y., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study // *Polymer Science. Series A*. – V. 54, № 3, 2012. P. 201...208.
5. Nishiyama Y. Structure and properties of the cellulose microfibril // *Journal of Wood Science*. – V.55, 2009. P. 241...249.
6. Greg S., Sing K. Adsorbicija, udel'naja poverhnost', poristost'. – M.: Mir, 1984.
7. Dubinin M.M. Novoe v oblasti fizicheskoj adsorbicii parov mikroporami adsorbentov // *Zhurnal fizicheskoj himii*. – 1987, № 5. S.1301...1305.
8. Grunin Ju.B. Analiz sistemy celljuloza – voda modifitsirovannymi metodami protonnogo rezonansa: Dis....dokt. him. nauk. – Riga, 1988.
9. Grunin Y.B., Grunin L.Y., Masas D.S., Talantsev V.I., Sheveleva N.N. Proton magnetic relaxation study of the thermodynamic characteristics of water adsorbed by cellulose fibers // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – V. 90, № 11, 2016. S.2249...2253.
10. Grunin L.Yu., Grunin Y.B., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I., Masas D.S. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose // *Polymer Science Series A*. – V.57, Iss. 1, 2015. P.43...51.

Рекомендована кафедрой физики ПГТУ. Поступила 15.04.17.