

Химия

УДК 504.064:543

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Ж. АМБАРЦУМЯН*

Кафедра физической и коллоидной химии ЕГУ, Армения

Исследована возможность получения пористых материалов путем взаимосвязывания находящихся на поверхности монокристаллов целлюлозы сульфатных групп катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} . Показано, что при введении вышеупомянутых катионов в водную суспензию целлюлозы вязкость системы увеличивается.

Ключевые слова: монокристаллы целлюлозы, структурообразование, вязкость коллоидных систем.

В настоящее время большой интерес представляет изучение биополимеров, имеющих растительное происхождение. Как известно, биологические системы имеют строго определенные состав и структуру, в которых каждая составная часть играет специфическую роль. Таковыми являются и растительные клеточные мембраны, состав и структура которых изменяются на протяжении всей жизни клетки, чем и обусловлена сложность их изучения. Важнейшей составной частью клеточной мембраны является целлюлоза – наиболее распространенный биополимер, синтезированный природой [1]. В натуральном виде целлюлоза имеет микрофибрильную структуру, которая формируется в процессе биосинтеза, принимая определенную ориентацию и упорядоченность в клеточной мембране [2]. Как известно, в матрице клеточной мембраны микрофибра целлюлозы состоит из кристаллических и аморфных зон [3]. При гидролизе в кислой среде они расщепляются в участках аморфных зон на монокристаллы, размеры которых варьируют в зависимости как от условий гидролиза, так и от происхождения целлюлозы (Тунисие (*Halocynthia roretzi*) 1–2 мкм в длину и 7–9 нм в ширину; китайская крапива Рами (*Boehmeria nivea*) 0,25 мкм в длину и 6–7 нм в ширину) [4].

Интересно отметить, что стабильность полученной водной суспензии в большой мере зависит от природы кислоты, используемой при гидролизе [5]. В частности показано, что в результате гидролиза серной кислотой получается стабильная в воде суспензия с низкой вязкостью. В нашей предыдущей

* E-mail: hambardz@ysu.am

работе было показано, что на поверхности монокристаллов использованной нами целлюлозы типа Рами на 5–7 глюкозидных мономеров приходится одна сульфатная группа [6]. Интересно отметить, что те же сульфатные группы могут участвовать в структурообразовании монокристаллов целлюлозы с помощью различных многофункциональных молекул или поливалентных катионов, способных образовывать химические связи одновременно с двумя и более сульфатными группами. Таким образом, монокристаллы целлюлозы будут взаимосвязаны посредством молекул или катионов определенных размеров, в результате чего образуются микропористые материалы с порами желаемых размеров. Очевидно, что структурообразование приводит к изменению ряда физико-химических свойств системы. Для исследования возможного структурообразования монокристаллов целлюлозы мы следили за изменением вязкости водной суспензии целлюлозы при введении в систему катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} . Увеличение вязкости при этом может быть результатом как структурообразования, так и уменьшения электрокинетического потенциала двойного электрического слоя, образующегося вокруг монокристаллов целлюлозы [7].

Для того, чтобы можно было оценить вклад каждого из этих факторов в изменение вязкости в присутствии вышеупомянутых двухвалентных катионов, мы исследовали изменение вязкости той же суспензии в присутствии эквивалентных количеств моновалентных катионов Na^+ и K^+ . Их выбор обусловлен тем, что в отличие от двухвалентных они могут лишь уменьшать величину электрокинетического потенциала и не приводят к структурообразованию (рис. 1).

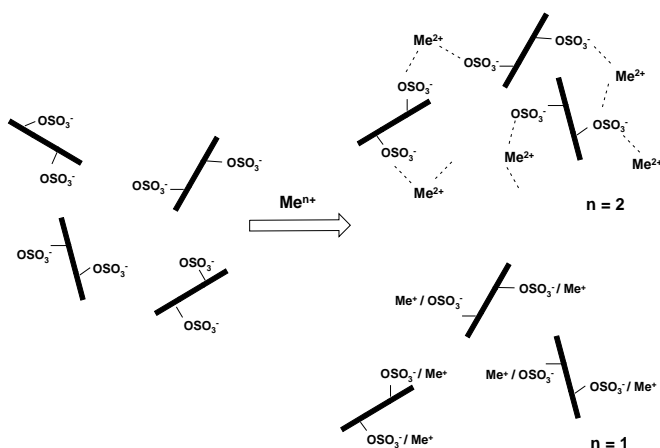


Рис. 1. Схематическое изображение взаимодействия сульфатированных монокристаллов целлюлозы с разными катионами металлов.

В таблице представлены растворимости и произведения растворимости сульфатных солей вышеупомянутых катионов [8].

	Na_2SO_4	K_2SO_4	CaSO_4	BaSO_4
Произведения растворимости	–	–	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Растворимость в воде, г/100 мл (30°C)	$4,88 \cdot 10$	$4,01 \cdot 10$	$2,65 \cdot 10^{-1}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$

Из приведенных данных следует, что наибольшей растворимостью обладает Na_2SO_4 , тогда как BaSO_4 практически нерастворим в воде. Исходя из таблицы можно предположить, что введение катионов Ba^{2+} в водную суспензию сульфатированных монокристаллов целлюлозы приводит к структурообразованию, которое уменьшается в случае катионов Ca^{2+} и полностью исключается при введении катионов Na^+ и K^+ .

Экспериментальная часть. Микрокристаллы целлюлозы получены путем обработки микрофибрильных волокон Рами. С целью их очищения от других компонентов клеточной мембраны (протеинов, гемицеллюлозы, пектинов) измельченные частицы Рами обработали 2%-м раствором NaOH при 35°C в течение 48 ч. Полученную гомогенную суспензию подвергли кислотному гидролизу в 65%-й H_2SO_4 при 35°C в течение ~ 16 ч при постоянном помешивании. Суспензию промыли дистиллированной водой до получения нейтральной среды и подвергли диализу, используя регенерированную целлюлозную мембрану. Полученную коллоидную суспензию нанокристаллов целлюлозы подвергли ультразвуковой обработке с помощью аппарата Sonics Vibra-cell (750 W, Fisher-Bioblock) [2].

Вязкость исследуемых водных суспензий определили вискозиметром Убеллода, заранее промыв его раствором “пирана” (10 M H_2O_2 и 98% H_2SO_4 , 1:3). С помощью пипетки 5 мл исследуемой суспензии влили в вискозиметр, который затем поместили в водный термостат при 30°C .

Измеряя время течения воды и исследуемых растворов (соответственно t_0 и t) по капилляру вискозиметра, вычислили относительные ($\eta_{\text{отн.}}=t/t_0$), удельные ($\eta_{\text{уд.}}=\eta_{\text{отн.}}-1$) и приведенные ($\eta_{\text{пр.}}=\eta_{\text{уд.}}/C$) вязкости растворов [9]. Прежде чем исследовать влияние используемых солей (NaCl, KCl, CaCl_2 , BaCl_2 производства “РЕАХИМ”, марки х.ч.) на вязкость водной суспензии целлюлозы, определили их влияние на вязкость воды. Выяснилось, что вязкость растворов этих солей ($[\text{NaCl}]=[\text{KCl}]=4 \cdot 10^{-1}$ моль·л $^{-1}$ и $[\text{CaCl}_2]=[\text{BaCl}_2]=2 \cdot 10^{-1}$ моль·л $^{-1}$) не отличается от вязкости воды. Для того чтобы ионные силы в водных растворах вышеупомянутых солей были одинаковы, растворы были приготовлены таким образом, чтобы концентрация хлоридов моновалентных металлов в два раза превышала концентрацию хлоридов двухвалентных металлов. Указанные концентрации были сохранены при исследовании влияния этих солей на вязкость водной суспензии целлюлозы.

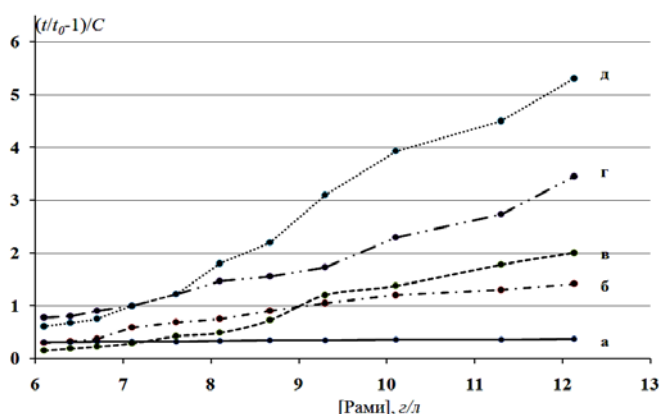


Рис. 2. Приведенная вязкость водной суспензии целлюлозы (Рами) при 30°C : без добавления электролита (а), после добавления NaCl (б) и KCl (в) с концентрациями $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л и добавления CaCl_2 (д) и BaCl_2 (е) с концентрациями $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

На основе данных, полученных при последовательном разбавлении водой раствора целлюлозы с исходной концентрацией $12,15$ г·л $^{-1}$, определили

зависимость приведенной вязкости от концентрации водной суспензии целлюлозы при 30⁰С (рис. 2, а). Таким же образом определили влияние каждого вышеупомянутого электролита на приведенную вязкость суспензии. Как видно из рис. 2, приведенная вязкость системы увеличивается согласно ряду:



Как было сказано выше, увеличение вязкости системы в присутствии моновалентных катионов может быть результатом снижения электрокинетического потенциала двойного электрического слоя. Тот факт, что катионы K^+ имеют большее влияние на повышение вязкости, чем Na^+ (рис. 2, б и с) можно объяснить разницей их радиусов ($R_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ \AA}$, $R_{\text{K}^+} = 0,133 \text{ \AA}$) [10], вследствие чего плотность поверхностного заряда катиона K^+ меньше таковой Na^+ , что приводит к большей сольватации последнего и, следовательно, к меньшей его адсорбции на сульфатных группах поверхности монокристаллов целлюлозы.

Как следует из рис. 2, д и 2, е, вязкость суспензии в присутствии Ba^{2+} больше, чем в случае Ca^{2+} . Этот факт также можно объяснить разницей радиусов этих катионов ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0,104 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ba}^{2+}} = 0,138 \text{ \AA}$) [10] и, следовательно, плотности их поверхностных зарядов. Однако надо отметить, что в процессе увеличения приведенной вязкости системы важную роль играет также растворимость сульфатов используемых катионов (см. таблицу).

Так как растворимость BaSO_4 в воде практически равна нулю, можно утверждать, что увеличение приведенной вязкости системы есть результат структурообразования в суспензии сульфатированных монокристаллов целлюлозы. В случае CaSO_4 увеличение приведенной вязкости менее выражено, что может быть следствием большей растворимости этого электролита.

Выводы. Показано, что при введении двухвалентных катионов в водную суспензию сульфатированных монокристаллов целлюлозы вязкость системы увеличивается, что является результатом как снижения электрокинетического потенциала двойного электрического слоя, так и структурообразования в системе. Этот подход может быть использован для приготовления пористых материалов, имеющих большое значение в процессах фильтрации.

Автор выражает благодарность Французскому национальному институту агроисследований (INRA) г. Реймса за предоставление некоторых химических реактивов для осуществления этой работы.

Поступила 02.02.2012

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berlioz S., Molina-Boisseau S., Nishiyama Y., Heux L.** Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils and Whiskers. // *Biomacromolecules*, 2009, v. 10, p. 2144–2151.
2. **Aguié-Béghin V., Molinari M., Hambardzumyan A. and al.** Model Cellulosic Surfaces. Development of Oriented Cellulose Surfaces from Nanocrystals. ACS Symposium, series 1019, Chicago, 2009, p. 115–136.
3. **Rowland S.P., Roberts E.J.** The Nature of Accesible Surfaces in the Microstructure of Cotton Cellulose. // *J. Polym. Sci., Part A*, 1972, v. 10, p. 2447–2461.

4. **Habibi Y., Foulon L., Aguié-Beghin V. and al.** Langmur–Blodgett Films of Cellulose Nanocrystals: Preparation and Characterization. // Journal of Colloid and Interface Science, 2007, v. 316, p. 388–397.
5. **Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T.** Influence of Surface Charge on Viscosity Behaviour of Cellulose Microcrystal Suspension. // J. Wood Sci., 1999, v. 45, p. 258–261.
6. **Амбарцумян А.Ж., Маркарян Ш.А.** Количественное определение сульфатных групп на поверхности монокристаллов целлюлозы. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2011, № 2, с. 3–7.
7. **Зимон Ф.Д.** Коллоидная химия. Учебник для вузов (3-е изд.). М.: Агар, 2003, 320 с.
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table
9. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров (3-е изд.). М.: Химия, 1978, 544 с.
10. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий хим. справочник (2-е изд.). Л.: Химия, 1978, 392 с.

Ա. Ժ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ

ԿԱՌՈՒՅՎԱԾ ԶԱՎԱԳՈՒՄՆԵՐԻ ՑԵԼՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ
ՋՐԱՅԻՆ ՍՈՒՍՊԵՆՏԻՆՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է ցելյուլոզի միաբյուրեղների մակերևույթին առկա սուլֆատ խմբերը, երկարժեք (Ca^{2+} և Ba^{2+}) կատիոնների միջոցով, իրար միացնելու ճանապարհով ծակոտկեն կառուցվածքով նյութերի ստացման հնարավորությունը: Յույց է տրվել, որ վերոհիշյալ կատիոնների ներկայությամբ ցելյուլոզի միաբյուրեղների ջրային սուսպենզիայի մածուցիկությունը աճում է:

A. J. HAMBARDZUMYAN

STRUCTURE FORMATION IN AQUEOUS SUSPENSION OF CELLULOSE

Summary

The formation of porous materials from the link of sulfates groups on the surface of cellulose whiskers by Ca^{2+} and Ba^{2+} cations has been studied. It has been shown that the introduction of this cations in suspension increases the viscosity of the system.