

Химия

УДК 541.64

А. Ж. АМБАРЦУМЯН, Ш. А. МАРКАРЯН

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

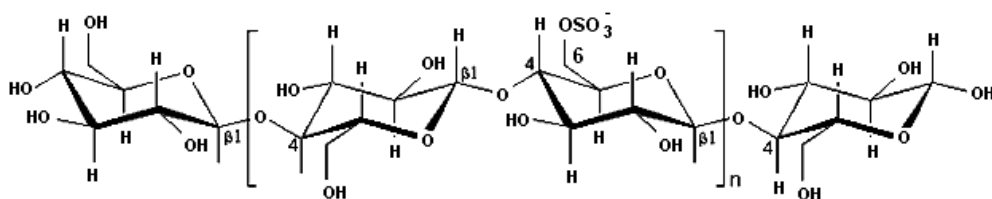
В ходе приготовления водных суспензий монокристаллов целлюлозы путем ее гидролиза серной кислотой происходит частичная сульфатация гидроксильных групп на поверхности целлюлозы. Показано, что с использованием методов кислотно-щелочного и кондуктометрического титрования возможно определить степень сульфатации поверхности, а также вычислить процентное содержание серы в сухой массе целлюлозы.

Введение. В настоящее время большой интерес представляет изучение биополимеров, имеющих растительное происхождение. Они широко используются в различных областях человеческой деятельности (машиностроение, пищевая промышленность, производство моющих средств и т.д.), заменяя искусственные полимеры, полученные путем переработки нефти. 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 меняются на протяжении всей жизни клетки, чем и обусловлена сложность их изучения. Важнейшей составной частью клеточной мембраны является целлюлоза, наиболее распространенный биополимер, синтезированный природой. В натуральном виде целлюлоза имеет микрофибрильную структуру, которая формируется в процессе биосинтеза, принимая определенную ориентацию и упорядоченность в клеточной мембране [1]. Сложная структура клеточных мембран требует создания модельных систем для их изучения. Одним из методов является нанесение на плоскую поверхность монослоя кристаллов целлюлозы со строго направленной ориентацией [2]. Исследования показали, что наиболее четкая направленность монокристаллов получается при приготовлении поверхности в водной суспензии целлюлозы методом Лангмюра–Блоджетта [3]. Такую суспензию можно получить путем гидролиза целлюлозы в кислой среде.

Как известно, в матрице клеточной мембраны микрофибра целлюлозы состоит из кристаллических и аморфных зон [4]. 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. Так, например, у Тунисие (*Halocynthia roretzi*) длина монокристаллов 1–2 мкм, а ширина – 7–9 нм, у китайской крапивы (*Ramie*) – 0,25 мкм и 6–7 нм соответственно [5, 6].

Интересно отметить, что стабильность полученной суспензии в большей мере зависит от природы кислоты, используемой при гидролизе [7–9]. Так, в результате гидролиза серной кислотой получается стабильная в воде суспензия с низкой вязкостью. Это объясняется тем, что наряду с гидролизом на поверхностях полученных монокристаллов происходит сульфатация гидроксильных групп глюкозидных мономеров в позиции 6 (см. схему), в результате чего повышается гидрофильность монокристаллов.



Кроме того, как это следует из самого принципа метода Лангмюра–Блоджетта, наличие этих групп необходимо для приготовления поверхностей с монослоем кристаллов целлюлозы. Однако, с другой стороны, для максимального приближения модельной системы к натуральной форме необходимо тем или иным способом удалить сульфатные группы с приготовленных поверхностей. В этом контексте количественное определение сульфатных групп на поверхности монокристаллов целлюлозы является важной предпосылкой для эффективного поиска путей удаления этих групп.

В этой работе проведено количественное определение сульфатных групп на поверхности монокристаллов методами кислотно-щелочного и кондуктометрического титрования водных суспензий целлюлозы. Последние представлены Национальным институтом агроисследований (INRA) Франции, г. Реймс. Электропроводность измерялась кондуктометром марки JENWAY 4330.

Результаты и обсуждения. Прежде чем произвести количественное определение сульфатных групп на поверхности монокристаллов целлюлозы, необходимо было выяснить, насколько эти суспензии соответствуют физико-химическим характеристикам водных растворов электролитов. На рис. 1 представлены зависимости электропроводности (а) и кислотности (б) водных суспензий Тунисие (0,5641%) и Рами (1,2155%) от их концентрации. Как это следует из кривых, с уменьшением концентраций электропроводность суспензий линейно понижается, а рН среды постепенно переходит от кислой к нейтральной. После этих измерений стало очевидно, что эти системы проявляют свойства, аналогичные водным растворам электролитов. Следовательно, вышеуказанные методы применимы для количественного определения сульфатных групп на монокристаллах водных суспензий целлюлозы.

В результате кислотно-щелочного титрования суспензий Тунисие и Рами (рис. 2) с раствором $2 \cdot 10^{-3}$ М КОН (“РЕАХИМ”, марки х.ч.) было определено количество сульфатных групп на поверхности монокристаллов целлюлозы.

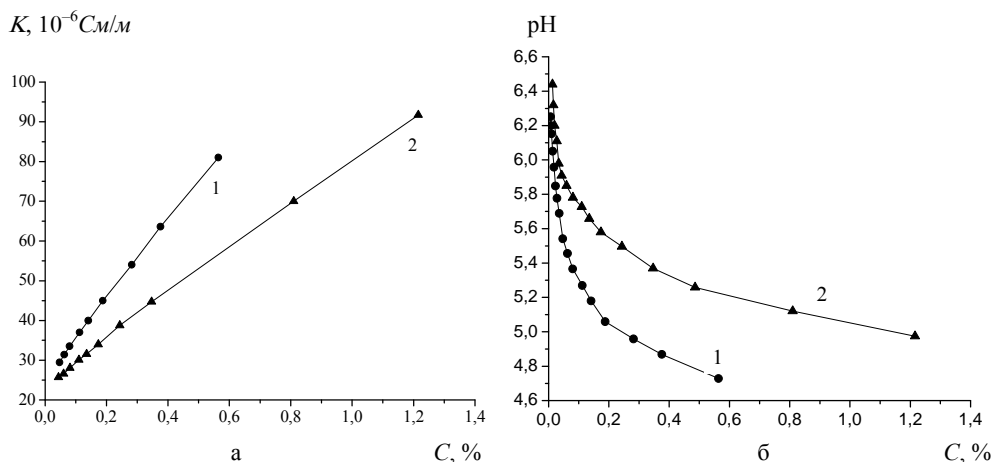


Рис. 1. Зависимости электропроводности (а) и кислотности (б) суспензий целлюлозы от их концентрации: 1 – Тунисие, 2 – Рами.

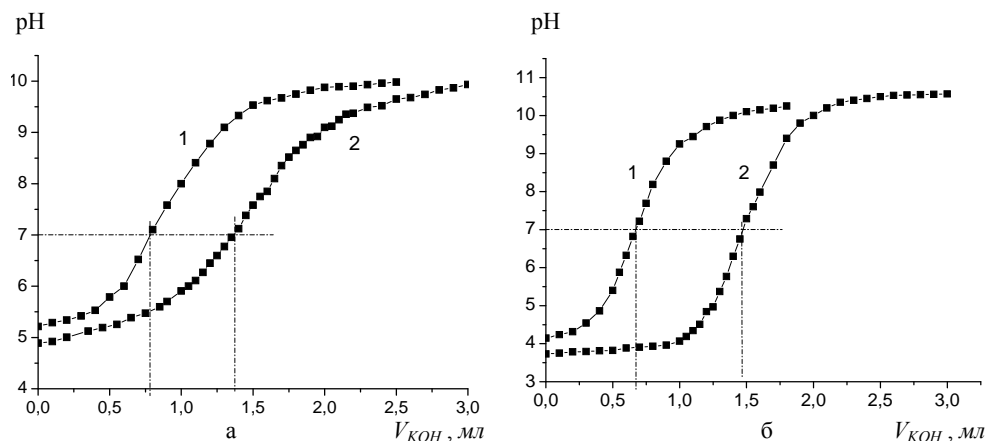


Рис. 2. Кривые кислотно-щелочного титрования суспензий целлюлозы раствором КОН ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t = 20^{\circ} \text{C}$): а) Тунисе – 0,5641% (1) и 0,7639% (2); б) Рами – 0,6964% (1) и 1,2155% (2).

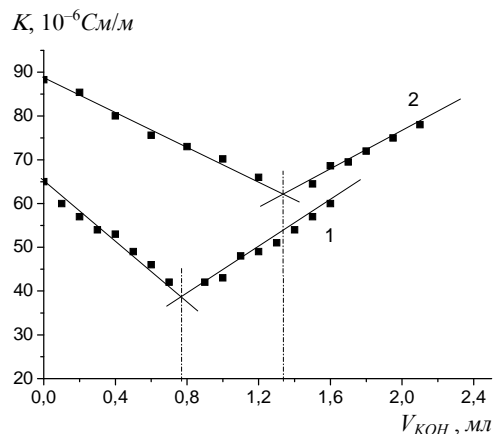


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования суспензий Рами (0,6964% (1) и 1,2155% (2)) раствором КОН ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t = 20^{\circ} \text{C}$).

Результаты кислотно-щелочного титрования были подтверждены методом кондуктометрического титрования суспензий Рами (рис. 3) и использованы для расчета степени сульфатации гидроксильных групп (d_S) на поверхности монокристаллов, а также процентного содержания серы (S) в сухой массе целлюлозы [10]. Очевидно, что в процессе титрования при эквивалентных количествах кислоты и щелочи в растворе справедливо следующее уравнение:

$$V_{\text{эв.}} \cdot C_{\text{цел.}} = n_{\text{цел.}} \cdot d_S, \quad (1)$$

где $V_{\text{экв.}}$ – эквивалентный объем щелочи, $C_{\text{цел.}}$ – концентрация щелочи, $n_{\text{цел.}}$ – число молей глюкозидных мономеров. Известно, что

$$n_{\text{цел.}} = m_{\text{цел.}} / M_{\text{ср.}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{цел.}}$ – сухая масса целлюлозы, $M_{\text{ср.}}$ – средняя молярная масса частично сульфатированных глюкозидных мономеров, которая выражается уравнением

$$M_{\text{ср.}} = 242d_S + 162(1 - d_S), \quad (3)$$

где 242 и 162 г/моль – соответственно молярные массы сульфатированных и несulfатированных глюкозидных мономеров. Из уравнений 1 и 2 получаем

$$d_S = V_{\text{экв.}} C_{\text{цел.}} M_{\text{ср.}} / m_{\text{цел.}}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что

$$M_{\text{ср.}} = \frac{162}{1 - 80V_{\text{экв.}} C_{\text{цел.}} / m_{\text{цел.}}},$$

а процентное содержание серы в сухой массе целлюлозы вычисляется по формуле

$$S = \frac{M_{\text{отн.}}(S) V_{\text{экв.}} C_{\text{цел.}}}{m_{\text{цел.}} V_{\text{цел.}}} 100\%, \quad (5)$$

где $M_{\text{отн.}}(S)$ – относительная молярная масса серы.

Результаты расчетов представлены в таблице. Из приведенных данных следует, что в результате гидролиза серной кислотой степень сульфатации монокристаллов Тунисие более высокая по сравнению с таковой для Рами.

Источник целлюлозы	$M_{\text{цел.}}$, %	$V_{\text{экв.}}$, мл	$M_{\text{ср.}}$	d_S	$V_{\text{цел.}}$, мл	S , %
Рами	0,6964	0,75	195,7	0,4215	5	1,37
	1,2155	1,37	197,8	0,4458	5	1,44
Тунисие	0,5641	0,69	201,50	0,4929	5	1,56
	0,7639	1,49	235,4	0,9185	5	2,49

Таким образом, было показано, что методами кислотно-щелочного и кондуктометрического титрования водных суспензий целлюлозы можно определить степень сульфатации поверхности монокристаллов, а также вычислить процентное содержание серы в сухой массе целлюлозы.

Выражаем благодарность INRA г. Реймса за предоставление химических реактивов.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 01.04.2010

ЛИТЕРАТУРА

1. **Young R.A., Rowell R.M.** Cellulose. Structure, modification and hydrolysis. New York: Wiley Interscience, 1986.
2. **Aguié-Béghin V., Molinari M., Hambardzumyan A.** and al. Model Cellulosic Surfaces. ACS Symposium. Series 1019. Chicago, 2009, p. 115.

3. **Habibi Y., Foulon L., Aguié-Beghin V.** and al. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, v. 316, p. 388.
4. **Rowland S.P., Roberts E. J.** J. Polym. Sci., Part A, 1972, v. 10, p. 2447.
5. **Miller A.F., Donald A.M.** Biomacromolecules, 2003, v. 4, p. 510.
6. **Sassi J.-F., Chanzy H.** Cellulose, 1995, v. 2, p. 111.
7. **Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T.** Colloids Surf. A, 1998, v. 142, p. 75.
8. **Revol J.-F., Bradford H., Glasson J., Marchessault. R.H., Gray D.G.** Int. J. Biol. Macromol., 1992, v. 14, p. 170.
9. **Dong X.M., Kimura T., Rovel J.-F., Gray D.G.** Langmuir, 1996, v. 12, p. 2076.
10. **Elazzouzi S.** Auto-organisation de whiskers en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires. Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Joseph Fourier. Grenoble, v. I, 2006.

Ա. Ժ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

ՑԵԼՅՈՒՆՈՋԻ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՍԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻՆ
ՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ծծմբական թթվով հիդրոլիզի եղանակով ցելյուլոզի միաբյուրեղների ջրային սուսպենզիայի պատրաստման ընթացքում վերջինիս մակերևույթին գտնվող որոշ հիդրօքսիլ խմբեր ենթարկվում են սուլֆատացման: Թթվահիմնային և էլեկտրահաղորդականության տիտրման եղանակներով ցույց է տրվել, որ հնարավոր է քանակապես որոշել միաբյուրեղների մակերևույթների սուլֆատացման աստիճանը, ինչպես նաև ծծմբի տոկոսային պարունակությունը ցելյուլոզի չոր զանգվածում:

A. J. HAMBARZUMYAN, Sh. A. MARKARIAN

QUANTITATIVE DETERMINATION OF SULFATE GROUPS ON THE
SURFACES OF WHISKERS OF CELLULOSE

Summary

During the preparation of aqueous suspension of whiskers of cellulose by sulfuric acid hydrolysis some hydroxyl groups on the surface were sulfated. In order to determine the degree of sulfatation we have used the acid-basic and conductometric titration methods. It has been shown that these methods allow to determine the degree of sulfatation and the percent content of sulfur in the dry cellulose.