

*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  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . 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](mailto: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  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . 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  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Их выбор обусловлен тем, что в отличие от двухвалентных они могут лишь уменьшать величину электрокинетического потенциала и не приводят к структурообразованию (рис. 1).

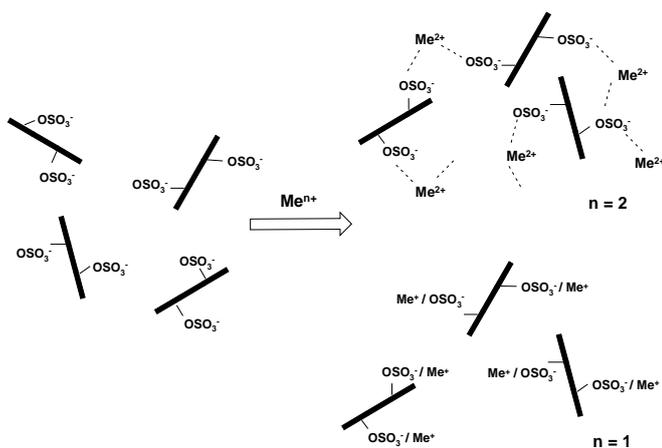


Рис. 1. Схематическое изображение взаимодействия сульфатированных монокристаллов целлюлозы с разными катионами металлов.

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

	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{CaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
Произведения растворимости	–	–	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Растворимость в воде, г/100 мл ( $30^\circ\text{C}$ )	$4,88 \cdot 10$	$4,01 \cdot 10$	$2,65 \cdot 10^{-1}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$

Из приведенных данных следует, что наибольшей растворимостью обладает  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тогда как  $\text{BaSO}_4$  практически нерастворим в воде. Исходя из таблицы можно предположить, что введение катионов  $\text{Ba}^{2+}$  в водную суспензию сульфатированных монокристаллов целлюлозы приводит к структурообразованию, которое уменьшается в случае катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и полностью исключается при введении катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

**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  $35^{\circ}\text{C}$  в течение 48 ч. Полученную гомогенную суспензию подвергли кислотному гидролизу в 65%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $35^{\circ}\text{C}$  в течение  $\sim 16$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1:3). С помощью пипетки 5 мл исследуемой суспензии влили в вискозиметр, который затем поместили в водный термостат при  $30^{\circ}\text{C}$ .

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,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  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.

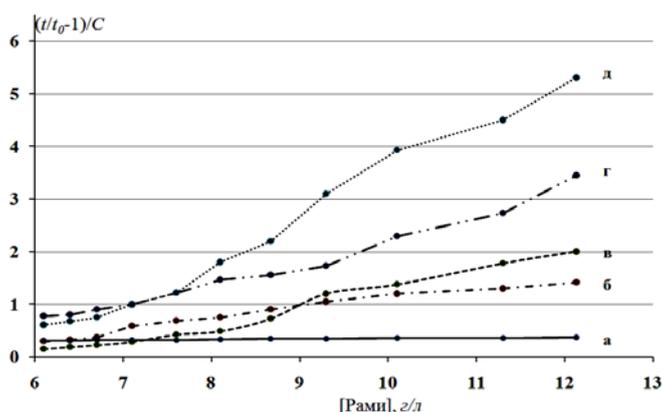


Рис. 2. Приведенная вязкость водной суспензии целлюлозы (Рами) при  $30^{\circ}\text{C}$ : без добавления электролита (а), после добавления NaCl (б) и KCl (в) с концентрациями  $4 \cdot 10^{-1}$  моль/л и добавления  $\text{CaCl}_2$  (д) и  $\text{BaCl}_2$  (е) с концентрациями  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

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 30°C (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  $\text{K}^+$  имеют большее влияние на повышение вязкости, чем  $\text{Na}^+$  (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  $\text{K}^+$  меньше таковой  $\text{Na}^+$ , 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  $\text{Ba}^{2+}$  больше, чем в случае  $\text{Ca}^{2+}$ . 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  $\text{BaSO}_4$  в воде практически равна нулю, можно утверждать, что увеличение приведенной вязкости системы есть результат структурообразования в суспензии сульфатированных монокристаллов целлюлозы. В случае  $\text{CaSO}_4$  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. **Ամբարձյան Ա.Ջ., Մարկարյան Ս.Ա.** 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](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 ( $\text{Ca}^{2+}$  և  $\text{Ba}^{2+}$ ) կատիոնների միջոցով, իրար միացնելու ճանապարհով ծակոտ 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  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  cations has been studied. It has been shown that the introduction of this cations in suspension increases the viscosity of the system.