

УДК 676.16:541.183.24

Н. Г. Грунина, Р. И. Винокурова

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА–ВОДНЫЙ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Методами ЯМР-релаксации и ионометрии исследован характер адсорбционных процессов в системе целлюлоза – водный раствор электролита. Установлено, что адсорбция катионов Na^+ приводит к разрыхлению матрицы целлюлозы, в то время как адсорбция ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} сопровождается уплотнением аморфных областей различных видов целлюлозы и возрастанием их степени кристалличности. Дан анализ стабилизирующей роли двухвалентных ионов в процессах искусственного старения целлюлозных материалов.

Введение. Целлюлоза – важнейший представитель полисахаридов, образующих клеточную стенку растений. Известно, что в процессе технологической обработки целлюлозных волокон в растворах разнообразных электролитов происходит изменение надмолекулярной структуры и физико-химических свойств биополимера.

Задачей настоящего исследования являлось изучение характера изменения структуры и сорбционных свойств образцов целлюлозы, прошедших обработку водными растворами электролитов. В качестве основного метода исследования в данной работе был применён ЯМР в его импульсной модификации. Погрешность определения времён спин-спиновой релаксации не превышает 2%.

Для изучения характера сорбционных процессов катионов натрия, магния, кальция и алюминия из нейтральных аквастворов NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 использовались образцы древесных и хлопковых видов целлюлозы с различным содержанием карбоксильных групп.

Исследования проводились на релаксметре ЯМР с помощью разработанных нами методик, позволяющих оценить вклад в прочно сорбированную воду со стороны координационно-связанных катионами молекул воды и молекул, связанных с активными центрами самой целлюлозы. Для уточнения информации был использован метод ионометрии, позволяющий определить количество сорбированных целлюлозой катионов по разности концентраций электролита до и после помещения в него исследуемого образца [1,2].

Как следует из полученных с помощью ЯМР-релаксации данных, влияние вида катиона в большей степени сказывается при влагосодержании, превышающем 5–6%. Это свидетельствует, с одной стороны, об аналогичном характере сорбции влаги гидроксильными группами катионных форм целлюлозы, с другой стороны, говорит о том, что вид катиона влияет на процесс набухания. В большей степени этот процесс присущ Na^+ -форме, что, по-видимому, связано с особенностями гидратации этих катионов.

Исследования показали существование координационно связанной влаги, обуславливающей так называемую первичную сорбцию (на катионах Mg^{2+} , Na^+ и Al^{3+}), наряду со вторичной (на гидроксилах поверхности) катионных форм целлюлозы.

При этом было установлено, что наиболее развитой удельной поверхностью обладают образцы Mg^{2+} - и Ca^{2+} -форм целлюлозы. С помощью предварительно выведенных

формулы были определены степень кристалличности K и плотности аморфных участков ионообменных видов целлюлозы.

Структурные показатели катионных форм целлюлозы

Параметры структуры целлюлозы	Катионные формы белевой сульфитной целлюлозы				
	Mg	Ca	Na	Al	H
K	0,84	0,815	0,687	0,79	0,73
ρ_a , г/см ³	1,49	1,481	1,35	1,41	1,419
β	0,964	0,951	0,865	0,925	0,91

Примечание: β – средний коэффициент относительного заполнения аморфных участков целлюлозы.

Данные таблицы подтверждают связующую роль катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и Al^{3+} и разрыхляющую катионов Na^+ .

Иная картина наблюдается при изучении сорбции катионов карбоксилсодержащими целлюлозами из хлопка. С помощью метода ЯМР получена пропорциональная зависимость между содержанием в целлюлозе карбоксильных групп и сорбированных катионов. Установлено, что увеличение концентрации растворов электролитов приводит к росту содержания сорбированных катионов при фиксированном содержании групп $COOH$ в образце целлюлозы. Большую в количественном отношении сорбцию Mg^{2+} по сравнению с Na^+ можно объяснить различием гидратации, разным эффектом перезарядки ξ - потенциалов поверхностей целлюлозы и различной подвижностью этих гидратированных ионов. Очевидно, ионы магния, внедряясь в пространство между молекулами, обеспечивают сшивку их соответствующих фрагментов, содержащих группу $COOH$, сужают поры в целлюлозе и повышают её сорбционный потенциал, что подтверждается исследованием гидрофильных и структурных карбоксилсодержащих целлюлоз в катионных формах с помощью ядерной магнитной релаксации.

Введение в такую целлюлозу ионов магния, в отличие от ионов натрия, заметно увеличивает содержание связанной воды. Очевидно, это результат большого влияния ионов магния на уплотнение надмолекулярной структуры образцов целлюлозы. При этом, как и следовало ожидать, аффективная поверхность и объем микропор целлюлозы в Mg-форме имеют большое значение по сравнению с исходным образцом и образцом в Na-форме.

Вывод. Было установлено, что для молекул более прочно связанной воды характер диффузионного движения в целлюлозах Na- и Mg-форм приблизительно одинаков. Основные различия в молекулярной подвижности сорбированной воды в указанных образцах наблюдаются при их влагосодержаниях, превышающих 6%.

Таким образом, модифицированный импульсный метод ЯМР может быть успешно использован для анализа взаимодействий, происходящих в системе целлюлоза–водный раствор электролита, а также для изучения процессов старения и стабилизации целлюлозы.

Список литературы

1. Смирнова, Л.Г. Исследование методом ЯМР структурных изменений ионообменной целлюлозы / Л.Г.Смирнова, Ю.Б.Грунин // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 1998. – Вып. V. Ч.2. – С.159 – 163.
2. Малкин, М.Я. Диффузия и вязкость полимеров / М.Я. Малкин, А.Е.Чалых.– М.:Химия, 1979. – 303 с.

Поступила в редакцию 18.08.07.