

УДК 541.64:543.422.4:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕНТРОБЕЖНОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1994 г. Р. М. Мухамадеева*, В. Ф. Сопин**, Р. Г. Жбанков***

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Российской академии наук
420083 Казань, ул. Арбузова, 8

**Научно-исследовательский институт химических продуктов
420032 Казань, ул. Краснококшайская, 125

***Институт физики Академии наук Беларуси
220000 Минск, пр. Скорины, 70

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

Методом ИК-спектроскопии проведен анализ структуры водородных связей целлюлозных волокон в водной среде в зависимости от степени воздействия центробежных сил на образец. Установлено, что энергетика водородных связей сухой целлюлозы не подвержена влиянию центробежных сил. Действие этих сил проявляется на водных суспензиях целлюлозы за счет изменения энергии водородных связей в гидратной оболочке микрофибрилл.

Вода является не только одним из основных компонентов природного синтеза целлюлозы, но также имеет огромное значение в процессах технологической переработки, активации и использования целлюлозных материалов [1 - 5]. Установление особенностей взаимодействия целлюлозы с водой в связи с этим является одним из важных направлений исследований в данной области. Спектральные исследования взаимодействия целлюлозы с водой довольно многочисленны [2, 6], однако в силу экспериментальных трудностей в основном исследовались сухие образцы целлюлозы после обработки водой. Особый интерес и ценность представляет спектральное изучение целлюлозных волокон в водной среде. Технологические процессы, связанные с переработкой целлюлозных волокон, происходят при воздействиях на их водные суспензии центробежного силового поля в центрифугах. Несколько остается вопрос влияния этих сил на систему водородных связей целлюлозы в водной среде.

Данное исследование посвящено спектральному ИК-анализу структуры водородных связей целлюлозы в водной среде, выявлению их специфики в зависимости от степени воздействия центробежных сил при центрифугировании. Перспективны в этом плане возможности ИК-фурье-спектроскопии с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы хлопковой целлюлозы (ХЦ). Водные суспензии получали выдержкой ХЦ в воде при комнатной температуре в течение 20 ч. Для обработки образцов использовали центрифуги типа VEB MLW 52.1 и JANETZKI K-24. Число оборотов варьировали от 500 до 8000 в минуту; время центрифугирования 2 ч. Регистрацию спектров пропускания и НПВО проводили на ИК-фурье-спектрометре IFS-113V фирмы "Bruker" в диапазоне частот 400 - 4000 см⁻¹. Спектры пропускания получали для образцов, высушенных на воздухе при комнатной температуре в течение 24 и 48 ч (воздушно-сухие образцы).

Образцы для регистрации спектров пропускания готовили в виде пленок прямым прессованием. Спектры отражения водных суспензий ХЦ получали с использованием пластинок KRS-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения поставленной задачи анализировали спектры исследуемых ХЦ в области частот валентных колебаний гидроксильных групп 3000 - 3800 см⁻¹. Исследование проводили в несколько этапов. На первом этапе рассматривалось влияние центрифугирования на воздушно-сухие образцы. В спектрах исходной и обработанной в центрифуге ХЦ характеристики полосы поглощения ν_{OH} (положение максимума, интенсивность) идентичны. Наблюдаемый сложный

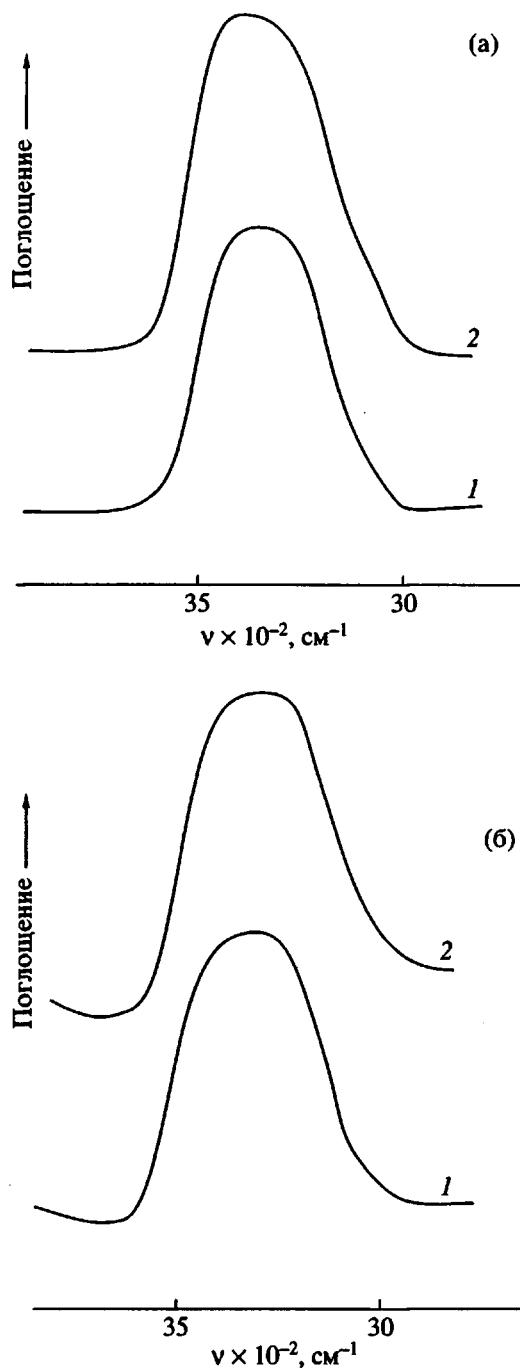


Рис. 1. ИК-спектры ХЦ после выдержки в воде и воздушной сушки в течение 24 (а) и 48 ч (б); 1 – исходная ХЦ, 2 – ХЦ после обработки при 8000 об/мин.

многокомпонентный характер контура полосы поглощения ν_{OH} объясняется энергетической неоднородностью водородных связей в аморфных и кристаллических участках целлюлозного волокна [2, 7]. Единственным спектральным отличием обработанных при 2500 об/мин ХЦ является присутствие в спектре незначительного по интенсивности поглощения вблизи 1720 cm^{-1} ,

обусловленного колебаниями С=О. Поскольку закономерности изменения характеристик данного поглощения от числа оборотов не обнаружено, то, вероятнее всего, эта полоса поглощения обусловлена примесями, содержащими фрагменты $-\text{C=O}$.

На следующем этапе работ в центрифуге обрабатывали водные суспензии целлюлозных волокон. Для приготовления пленок с целью регистрации спектров пропускания данные образцы в течение 24 ч выдерживали на воздухе, т.е. получали спектры увлажненных пленок. Эти спектры приведены на рис. 1а. Одной из возможных причин более высокого значения частоты ν_{OH} (на 22 cm^{-1}) в спектре увлажненной целлюлозы может служить преобладание в образце энергетически слабых водородных связей.

Хорошо известно [2, 5], что гидроксильные группы целлюлозы способны вступать одновременно во внутри- и межмолекулярные взаимодействия с молекулами воды. За счет взаимного влияния целлюлозы и воды происходит структурирование суспензии целлюлозных волокон. Согласно существующим представлениям [5, 8], на поверхности волокон находится слой адсорбированных молекул воды, образующих гидратную оболочку целлюлозных микрофибрилл (рис. 2). Этому способствуют не только полярные группы целлюлозы, но также параметры электронной структуры – отрицательный заряд поверхности волокон, неравномерность распределения электрических зарядов.

Предполагается, что в гидратном слое поляризованные молекулы воды ориентированы перпендикулярно к поверхности волокон. В то же время неравномерное распределение зарядов на поверхности, обуславливая антипараллельную поляризацию, делает возможным образование межволоконных контактов в целлюлозных суспензиях. Отмечается, что если все молекулы воды в гидратных оболочках имеют поляризацию одного направления, то образование контакта, перекрывание гидратных оболочек вызывает дезориентацию молекул воды в зоне перекрывания и увеличение их подвижности. В силу этих причин связывание молекул воды приобретает динамический характер.

Наряду со структурированной водой суспензии целлюлозных волокон содержат обычную воду с ее неразрушенной молекулярно-кластерной структурой. При центрифугировании образцов действие центробежных сил на суспензии целлюлозы выражено в перемещении компонентов суспензии к стенкам сосуда. В случае воздушно-сухих образцов можно предполагать параллельное перемещение микрофибрилл без разрушения структуры водородных связей. Поэтому рассмотренные на первом этапе спектры были неизменными.

Иная картина наблюдается при центрифугировании водных суспензий целлюлозных волокон. В таком случае молекулы воды и макромолекулы целлюлозы в силу различия масс под действием центробежных сил приобретают разное ускорение. Вследствие "оттягивания" молекул воды от функциональных групп целлюлозы с увеличением длины водородных связей уменьшается их энергия. Это приводит к отмеченному выше высокочастотному сдвигу полосы поглощения валентных колебаний ν_{OH} в спектрах. В процессе воздушной сушки с удалением основной доли молекул воды гидратные оболочки спектральные различия нивелируются (рис. 1в). Это свидетельствует о релаксации системы водородных связей с удалением молекул воды.

Учитывая это обстоятельство, возникает необходимость изучения структуры водородных связей целлюлозных волокон непосредственно в водной среде. Решению данной задачи посвящен третий этап исследования. Использование методики НПВО позволяет свести к минимуму релаксационные процессы при подготовке образца для съемки спектров. В данном случае регистрируются спектры "трехкомпонентной смеси", состоящей из свободной воды, воды в гидратном слое и целлюлозных волокон, находящихся во взаимодействии друг с другом. При обработке спектров нами была использована математическая процедура получения разностных спектров вычитанием спектра воды из спектров водных суспензий ХЦ. Вычитание проводилось по характерной для H_2O полосе поглощения около 2130 cm^{-1} , обусловленной составными ножничными и либрационными колебаниями [9].

Спектр "двухкомпонентной смеси" целлюлозные волокна + гидратный слой, полученный путем такого вычитания, приведен на рис. 3. Полоса поглощения ν_{OH} обусловлена связанными Н-связью гидроксильными группами целлюлозы и структурированной воды в гидратном слое. В то же время сохраняются "однокомпонентные" водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы в кристаллических образованиях и молекулами воды. Энергетическая неоднородность водородных связей определяет сложную многокомпонентную структуру полосы поглощения ν_{OH} . Тем не менее удается выявить отличие в положении максимума данной полосы поглощения в спектре обработанной водной суспензии ХЦ. Отмечается высокочастотный сдвиг максимума ν_{OH} с $\sim 3330 \text{ cm}^{-1}$ до $\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$ (500 - 2500 об/мин) и $\sim 3390 \text{ cm}^{-1}$ (8000 об/мин) (рис. 3), свидетельствующий, как отмечалось выше, о возрастании доли энергетически более слабых водородных связей. Далее с использованием математической процедуры были получены разностные спектры "двухкомпонентных смесей" обработанных и необработанных суспензий ХЦ (рис. 4). Это дает возможность спектрального наблюдения

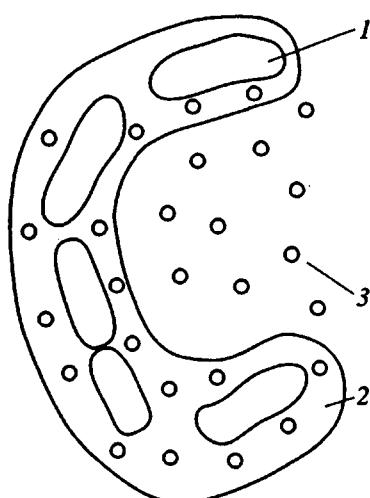


Рис. 2. Схема гидратной оболочки целлюлозных волокон [5]: 1 – целлюлоза, 2 – адсорбированная вода, 3 – "свободная" вода.

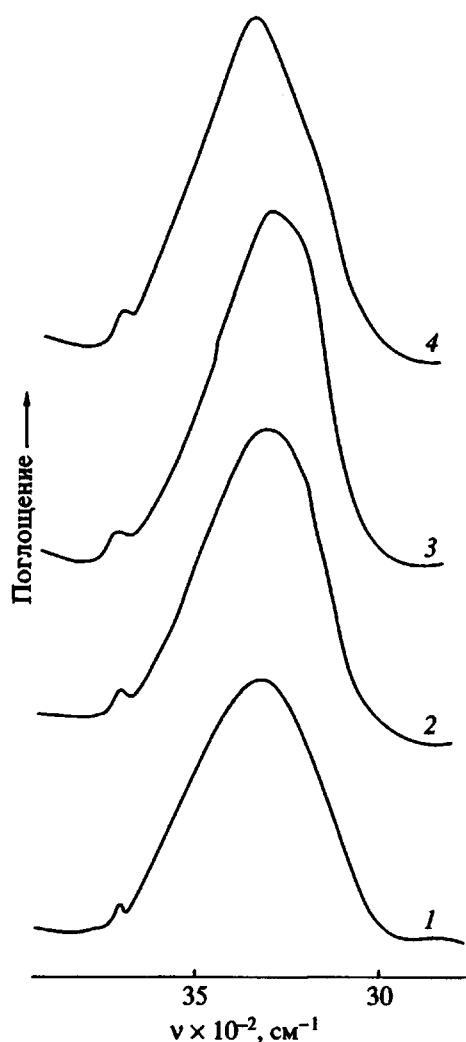


Рис. 3. Разностные ИК-спектры: водные суспензии ХЦ – "свободная" вода. Обработка при 500 (1), 1000 (2), 2500 (3) и 8000 об/мин (4).

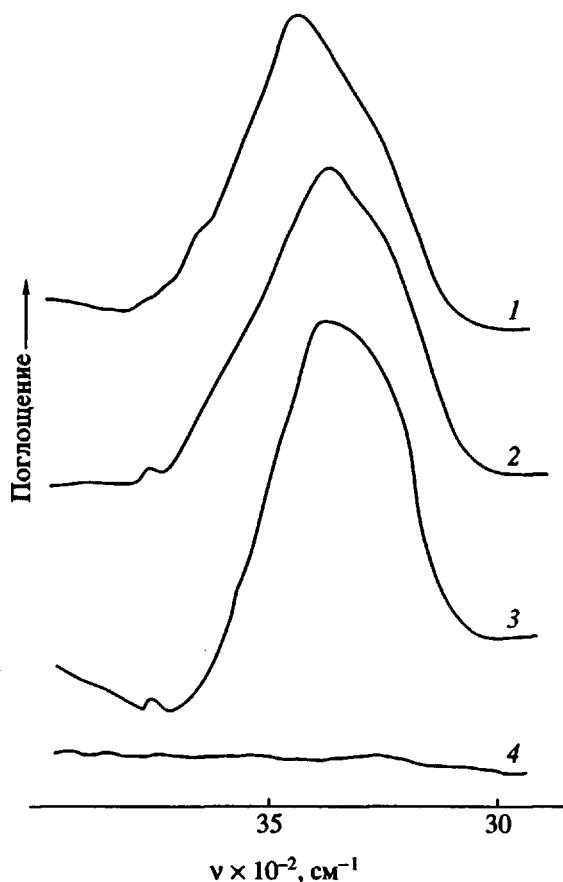


Рис. 4. Разностные ИК-спектры обработанных и необработанных водных (1 - 3) и воздушно-сухих суспензий ХЦ (4). Обработка водных суспензий при 8000 (1), 2500 (2) и 500 об/мин (3).

водородных связей непосредственно в гидратной оболочке на поверхности микрофибрилл. Как видно из спектров, оболочка обработанных суспензий волокон целлюлозы (микрофибрилл) определяется сложной по структуре полосой

поглощения ν_{OH} с максимумом около 3370 (500 об/мин), 3380 (2500 об/мин) и 3450 см^{-1} (8000 об/мин). В процессе сушки (в приборе) спектральные различия нивелируются. Разностный спектр приобретает вид практически ровной линии (рис. 4, спектр 4).

Таким образом, наблюдаемое высокочастотное смещение полосы поглощения ν_{OH} при центрифугировании образцов за счет ослабления водородных связей служит спектральным признаком воздействия центробежных сил на гидратную оболочку микрофибрил целлюлозы.

Полученные данные позволяют в дальнейшем более детально представить поведение системы водородных связей целлюлозы в жидкой среде с целью объяснения механизмов различных диффузионных процессов, связанных с технологической переработкой полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарчевский И.А., Марченко Г.Н. Биосинтез и структура целлюлозы. М.: Наука, 1985.
2. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах. Минск: Наука и техника, 1988.
3. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
4. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976.
5. Рейзиньши Р.Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. Рига: Зинатне, 1987.
6. Капуцкая Э.П., Гусев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 497.
7. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника, 1983.
8. Рейзиньши Р.Э., Долацис Я.А., Чернявская С.А., Миронова Н.А. Химия древесины. 1986. № 5. С. 106.
9. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.

A FTIR Study of the Effect of Centrifugal Force Field on the Structure of Hydrogen Bonds in Water Suspensions of Cellulose Fibers

R. M. Mukhamadeeva*, V. F. Sopin**, and R. G. Zhbanov***

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Russian academy of Sciences,
ul. Arbuzova 8, Kazan', 420083 Russia

**Research Institute of Chemical Products,
Krasnokokshaiskaya ul. 125, Kazan', 420032 Russia

***Institute of Physics, Belarussian Academy of Sciences,
pr. Skoryny 70, Minsk, 220000 Belarus'

Abstract – The structure of hydrogen bonds in cellulose fibers suspended in an aqueous medium and subjected to centrifugal forces was studied by Fourier-transform IR spectroscopy. The energy characteristics of hydrogen bonds in dry cellulose are not affected by centrifugation. In water suspensions of cellulose, the centrifugal forces change the energy of hydrogen bonds in the hydration shell of microfibrils.