

**А.Н. Прусов, С.М. Прусова, А.Г. Захаров, М.Я. Иоелович**

Александр Николаевич Прусов (✉), Светлана Михайловна Прусова, Анатолий Георгиевич Захаров  
Лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость», Институт химии  
растворов им. Г.А.Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E:mail: anp@isc-ras.ru (✉), agz@isc-ras.ru, psm@isc-ras.ru

Михаил Иоелович (✉)

Химический отдел, компания Designer Energy

HaRav Mimon, 24 -15, Bat-Yam 59626, Israel

E:mail: bd895892@zahav.net.il (✉)

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БИНАРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ: ВОДА/ДМСО И ВОДА/ЭТАНОЛ**

*Методами калориметрии и эффузии изучено взаимодействие образцов целлюлозы с диметилсульфоксидом, этанолом и водно-органическими жидкостями на их основе в зависимости от содержания органического компонента. Проведен анализ зависимости энтальпии взаимодействия целлюлозы с индивидуальными и смешанными жидкостями, сорбции жидкости от содержания аморфных областей в полимере и состава смешанной жидкости. Определена удельная теплота сорбции воды, ДМСО и этанола различными образцами целлюлозы и предложено уравнение для оценки энтальпии взаимодействия различных видов целлюлозы с жидкостью и ее максимальной сорбции.*

**Ключевые слова:** целлюлоза, структура, сорбция, энтальпия взаимодействия, вода, ДМСО, этанол

**A.N. Prusov, S.M. Prusova, A.G. Zakharov, M. Ioelovich**

Alexander N. Prusov (✉), Svetlana M. Prusova, Anatoly G. Zakharov  
Laboratory "Physical Chemistry of Heterogeneous Polymer-Liquid Systems", Institute of Solution  
Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E:mail: anp@isc-ras.ru (✉), agz@isc-ras.ru, psm@isc-ras.ru

Michael Ioilovich (✉)

Department of Chemistry, Designer Energy Company

HaRav Mimon, 24 -15, Bat-Yam 59626, Israel

E:mail: bd895892@zahav.net.il (✉)

### **INTERACTION OF HIGH-PURITY CELLULOSE WITH BINARY FLUIDS: WATER / DMSO AND WATER / ETHANOL**

*Interaction of cellulose samples with dimethylsulfoxide, ethanol and water and organic liquids on their basis was studied with the methods of calorimetry and effusion depending on the content of the organic component. The dependence of the enthalpy of the interaction of the cellulose with individual and mixed liquids was analyzed. The same dependence was analyzed for liquid sorption as a function of liquid content in the amorphous regions of the polymer and the composition of the mixed liquor. The specific heat of adsorption of water, DMSO and ethanol with various cellulose samples was determined. The equation was proposed for estimating the enthalpy of the interaction of different types of cellulose with a liquid and its maximum sorption.*

**Key words:** cellulose, structure, sorption, interaction enthalpy, water, DMSO, ethanol

Целлюлоза в волокнистой и порошковой форме широко используется при получении разнообразных инновационных материалов, в том числе в качестве матриц для наноструктурированных композитов, состоящих как из органических, так и минеральных компонентов. При этом целлюлозе необходимо придать определенные свойства в зависимости от назначения. Поэтому важно прогнозировать физико-химические свойства целлюлозы в процессе ее получения, при воздействии на полимер разного рода факторов (химических, термических, механических), вызывающих изменения аморфно-кристаллического состояния целлюлозы и ее свойств, таких как поверхностные, химические, физические.

Одним из важнейших свойств целлюлозы является сорбция жидкостей, сопровождающаяся выделением энергии. Сорбционные свойства, а также набухание, пластификация, растворение целлюлозы зависят от ее морфологической и надмолекулярной структуры, свойств жидкой среды [1-3].

В ряде работ [4-10] сорбционным методом изучена взаимосвязь между содержанием некристаллических областей целлюлозы и их доступностью для воды, спиртов, муравьиной кислоты и других веществ. Аморфные области целлюлозы практически полностью доступны воде, следовательно, степень относительной доступности можно принять за единицу. Доступность целлюлозы для других жидкостей зависит от их природы. Например, для метанола она составляет 0,77, а для муравьиной кислоты 0,80 [5, 10]. Сорбционная способность и доступность целлюлозы обеспечивают ей реакционную способность при гидролизе, алкализации и этерификации. В работе [11] установлено, что если экзотермический тепловой эффект взаимодействия хлопковой целлюлозы с полярной жидкостью превышает 30 кДж/кг сухого образца, то такое взаимодействие происходит вследствие проникновения молекул жидкости в аморфные области полимера. При затруднительном проникновении молекул жидкости в аморфные области тепловой эффект меньше указанного. Если же тепловой эффект превышает 100 кДж/кг сухого образца, то наряду с абсорбцией в аморфных областях, возможно проникновение молекул полярной жидкости в кристаллиты, что сопровождается частичной декристаллизацией целлюлозы.

Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных взаимодействию целлюлозы с индивидуальными полярными жидкостями, взаимодействия этого природного полисахарида с бинарными жидкостями изучены слабо. Целью данной работы является определение сорбции и

тепловых эффектов взаимодействия целлюлозы с водно-органическими жидкостями на основе диметилсульфоксида, этанола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы волокнистой целлюлозы получены из технической хлопковой, льняной и древесной целлюлозосодержащей массы по способу [12]. Механическая обработка древесной (ЦД) и льняной (ЦЛ) целлюлозы проведена в двухшнековом экструдере.

Хлопковая (МКХ), древесная (МКД), льняная (МКЛ) микрокристаллическая целлюлоза получена в результате гидролиза целлюлозы до предельной СП в кипящем водном 2,5 М растворе соляной кислоты.

Микрокристаллическая целлюлоза МКД<sub>м</sub>, МКЛ<sub>м</sub>, получена последовательной механической и химической обработкой древесной и соответственно льняной целлюлозы. Используемые диметилсульфоксид (ДМСО) марки «х.ч.» и абсолютный этанол содержали не более 0,05% воды.

Величина максимальной сорбции жидкости целлюлозой определена калориметрически [12] и эффузионным методом Кнудсена [13]. Калориметрические измерения проведены при 298 К. Тепловой эффект рассчитан по среднему значению результатов 4-6 опытов, выполненных с погрешностью не превышающей 1,5%. Степень кристалличности (X), содержание аморфных областей (Y) и кристаллографические параметры целлюлозы определены методом рентгенографии с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub> излучение, монохроматизированное двойным фильтром Росса). Съемка проведена по схеме «на просвет» [14]. Погрешность определения степени кристалличности целлюлозы составляет ±2%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены рентгенографические характеристики исследуемых образцов целлюлозы с содержанием кристаллической фазы от 61 до 77%, аморфной – от 23 до 39%.

Рис. 1 и 2 иллюстрируют изменение энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой, ДМСО и изменение равновесной сорбции ( $S_m$ ) жидкости от содержания аморфных областей в целлюлозе. Видно, что зависимости носят прямолинейный характер, как для воды, так и для ДМСО. Однако, при одной и той же X, энтальпия взаимодействия целлюлозы с ДМСО и его равновесная сорбция (прямая 2, рис. 1 и 2) больше, чем в случае воды (прямая 1, рис. 1 и 2).

Величина предельной сорбционной емкости полностью аморфной целлюлозы, определен-

Таблица 1

Структурные характеристики образцов целлюлозы  
Table 1. Structural characteristics of the cellulose samples

Параметр	ЦД	МКД	МКД <sub>м</sub>	ЦЛ	МКЛ	МКЛ <sub>м</sub>	ЦХ	МКХ
X (%)	61	70	68	65	75	74	67	77
Y (%)	39	30	32	35	25	26	33	23
a (nm)	0,82	0,81	0,82	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81
b (nm)	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79
γ (град)	95,4	95,1	95,2	95,4	95,2	95,1	95,2	95,2
d (г/см <sup>3</sup> )	1,61	1,63	1,62	1,61	1,63	1,63	1,62	1,63

Примечание: \* a, b, γ - параметры элементарной кристаллической ячейки; d - удельная масса кристаллитов

Note: \* a, b, γ - parameters of the unit cell of the crystal; d - the specific gravity of the crystallites

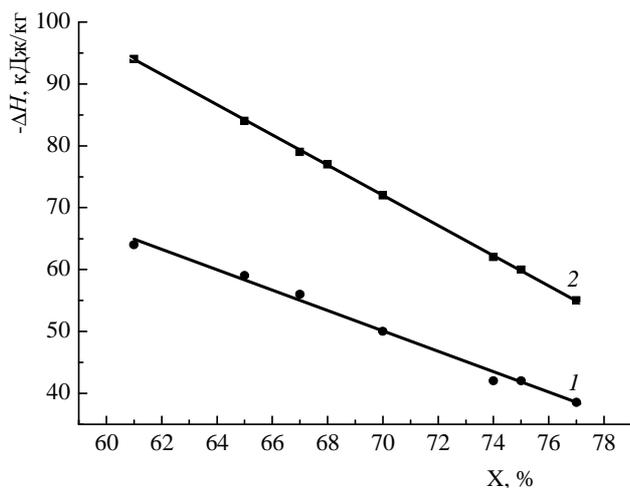


Рис. 1. Зависимость энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой (1) и ДМСО (2) от степени кристалличности полимера  
Fig. 1. The dependence of the enthalpy of interaction between cellulose and water (1) and DMSO (2) on the degree of polymer crystallinity

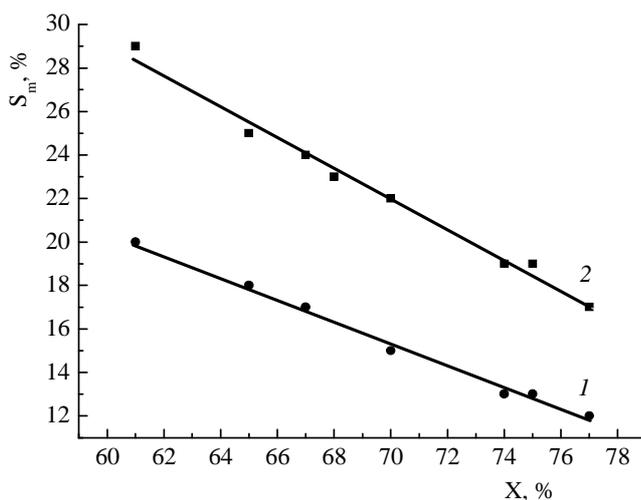


Рис. 2. Зависимость сорбции воды (1) и ДМСО (2) целлюлозой от ее степени кристалличности  
Fig. 2. The dependence of the sorption of water (1) and DMSO (2) with cellulose on its crystallinity degree

ная экстраполяцией линейных зависимостей  $S_m = f(X)$  до пересечения с ординатой, составляет  $0,50 \pm 0,01$  и  $0,72 \pm 0,01$  кг/кг сухой целлюлозы для воды и ДМСО соответственно.

Исходя из этих величин, количество молей воды и ДМСО, связанное молекулами глюкозидных звеньев целлюлозы, составляет соответственно  $4,5 \pm 0,08$  и  $1,5 \pm 0,03$ . С учетом того, что элементарное звено целлюлозы содержит пять полярных групп (три -ОН и две -О- группы) на одну - приходится втрое больше молекул воды по сравнению с ДМСО. Исходя из молярного объема воды (18 см<sup>3</sup>/г) и ДМСО (71,2 см<sup>3</sup>/г), их объемное содержание в моле глюкозидных звеньев аморфной целлюлозы составляет соответственно 81 и 107 см<sup>3</sup>. Очевидно, это одна из причин того, что величина набухания целлюлозы в ДМСО больше, чем в воде [15].

Энтальпия взаимодействия моля элементарных звеньев полностью аморфной целлюлозы с водой и ДМСО, определенная экстраполяцией прямой  $\Delta H = f(X)$  до пересечения с ординатой, составляет -26,3 и -38,9 кДж/моль соответственно. Следует отметить удовлетворительную корреляцию полученного результата с имеющимися литературными данными [12], согласно которым величина энтальпии взаимодействия аморфной целлюлозы и декстрана с водой составляет -27,1 кДж/моль и -26,8 кДж/моль соответственно. Сравнительно большее значение энтальпии взаимодействия моля элементарных звеньев аморфной [12] целлюлозы с ДМСО обусловлено образованием более сильных водородных связей, так как семиполярная связь между серой и кислородом в молекуле диметилсульфоксида придает ей сильные электронодонорные свойства. Это согласуется с тем, что параметр Флори системы декстран-ДМСО на порядок больше, чем системы декстран - вода [16].

Как показали результаты исследования, энтальпия взаимодействия целлюлозы с жидкостью вода - ДМСО и ее равновесная сорбция зависят от содержания органического компонента. При этом зависимости носят экстремальный характер. Как видно на рис. 3 и 4, добавление в воду небольших количеств ДМСО сопровождается уменьшением энтальпии взаимодействия целлюлозы с жидкостью и ее сорбции. Ниспадающая ветвь обусловлена ослаблением взаимодействия целлюлозы с жидкостью, что связано с образованием гетеромолекулярных ассоциатов вода - ДМСО. Вероятность этого подтверждается высокой парциальной энтальпией испарения [17, 18]. Судя по полученным данным, максимальная энергия взаимодействия воды и диметилсульфоксида достигается при содержании органического компонента около 0,33 м.д.,

что соответствует стехиометрическому комплексу  $H_2O - DMCO - H_2O$ . Следует отметить, что в системе вода – ДМСО – целлюлоза в этой же области изменения соотношения компонентов жидкости наблюдается уменьшение энергии ее десорбции [17, 18]. По мере увеличения содержания ДМСО происходит разрушение нестабильных гетероассоциатов, и энергия взаимодействия жидкости с полимером возрастает, главным образом, за счет влияния органической составляющей.

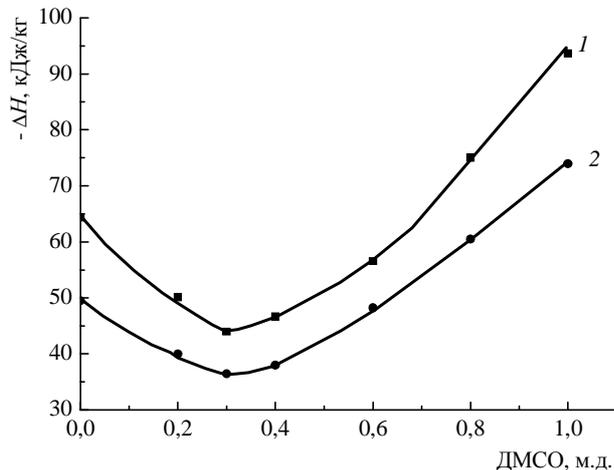


Рис. 3. Зависимость энтальпии взаимодействия образцов ЦД (1) и МКД (2) с водно-органической жидкостью от м.д. ДМСО  
Fig. 3. The dependence of the enthalpy of interaction CD samples (1) and MCCD (2) with an aqueous-organic liquid on DMSO m.d.

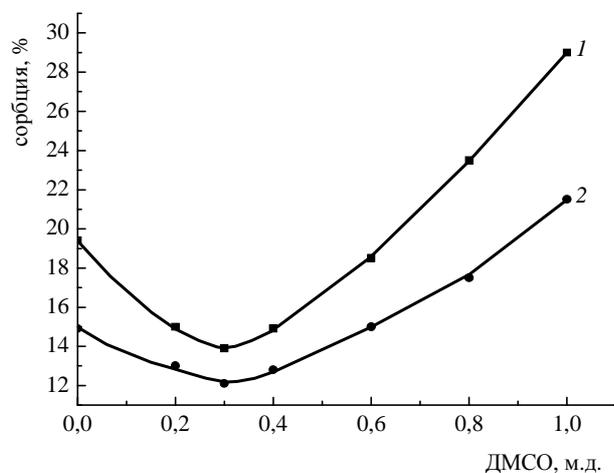


Рис. 4. Зависимость сорбции водно-органической жидкости образцами ЦД (1) и МКД (2) от м.д. ДМСО  
Fig. 4. The dependence of aqueous-organic liquid sorption with samples of CD (1) and MCCD (2) on DMSO m.d.

В случае этанола наблюдается иная картина. На рис. 5 и 6 приведены зависимости энтальпии взаимодействия целлюлозы с водно-органической жидкостью и ее равновесная сорбция в зависимости от м.д. этанола. Видно, что при небольших добавках органического компонента в воду, и по мере увеличения его содержания в воде, энтальпия взаимодействия целлюлозы с жидкостью достаточно резко снижается. Этанол обла-

дает слабым сродством к целлюлозе и образует с ней слабые межмолекулярные связи. Однако этанол образует сильные водородные связи с водой. В присутствии этанола водородные связи между водой и целлюлозой ослабевают и разрушаются по мере увеличения его содержания. При этом энтальпия взаимодействия этанола с целлюлозой ниже 30 кДж/кг. Это говорит о том, что этанол взаимодействует с целлюлозой лишь за счет капиллярного всасывания, не проникая в аморфные области образца. И тот факт, что совпадают величины сорбции спирта волокнистой и микрокристаллической древесных целлюлоз, как видно на рис. 6, подтверждает данное предположение. В случае содержания этанола в воде выше 0,8 м.д., как энтальпия взаимодействия, так и максимальная величина сорбции практически не зависят от содержания аморфных областей в целлюлозе.

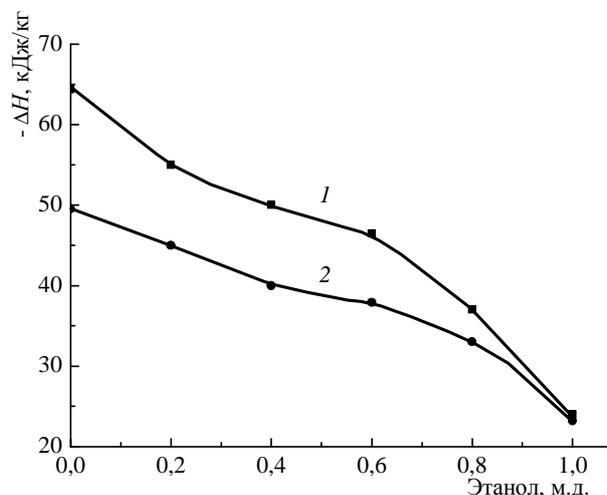


Рис. 5. Зависимость энтальпии взаимодействия ЦД (1) и МКД (2) с водно-органической жидкостью от м.д. этанола  
Fig. 5. The dependence of the enthalpy of the interaction of CD (1) and MCCD (2) with an aqueous-organic liquid on ethanol m.d.

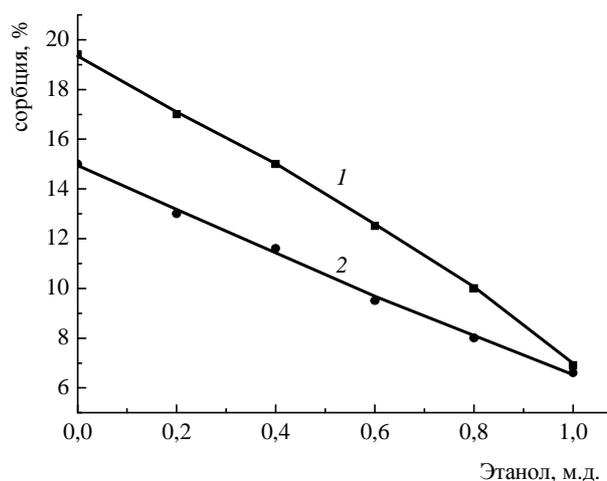


Рис. 6. Зависимость сорбции водно-органической жидкости образцами ЦД (1) и МКД (2) от м.д. этанола  
Fig. 6. The dependence of the sorption of water and organic liquid with samples of CD (1) and MCCD (2) on ethanol m.d.

Для компонентов исследуемых смешанных жидкостей – воды, ДМСО и этанола рассчитана удельная теплота сорбции. Ее величина составляет в среднем  $333 \pm 3$  кДж/кг сорбированной жидкости. Эта характеристика для высокоочищенной целлюлозы не зависит от вида целлюлозного материала, используемого для ее получения и жидкости, является величиной постоянной и характеризует отношение энтальпии взаимодействия к величине сорбции жидкости. Это позволяет оценивать энтальпию взаимодействия образцов целлюлозы с жидкостью ( $\Delta H$ ) или величину максимальной сорбции ( $S_m$ ), используя уравнение:

$$\Delta H = -q \cdot S_m \text{ или } S_m = -\Delta H/q$$

Как видно из примера, приведенного в табл. 2, расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**Таблица 2**

**Экспериментальная ( $\Delta H_e$ ) и расчетная ( $\Delta H_p$ ) энтальпия взаимодействия целлюлозы с ДМСО**  
**Table 2. Experimental ( $\Delta H_e$ ) and calculated ( $\Delta H_p$ ) enthalpy of interaction of cellulose with DMSO**

Целлюлоза	$S_m$ (кг/кг)	$-\Delta H_e$ (кДж/кг)	$-\Delta H_p$ (кДж/кг)
ЦД	0,29	94	96
МКД	0,22	72	73
МКД <sub>м</sub>	0,23	77	76
ЦЛ	0,25	84	83
МКЛ	0,18	60	60
МКЛ <sub>м</sub>	0,19	62	63
ЦХ	0,24	79	80
МКХ	0,16	55	53

#### ВЫВОДЫ

Показано, что энтальпия взаимодействия целлюлозы с водно-органическими жидкостями вода – ДМСО, вода – этанол, а также величина сорбции зависят от межмолекулярного взаимодействия между компонентами жидкой фазы, с одной стороны, и их взаимодействием с целлюлозой, с другой стороны.

Энтальпия взаимодействия целлюлозы с водно-органической жидкостью на основе ДМСО и ее сорбция имеет ярко выраженную экстремальную зависимость от м.д. органического компонента, проходя через минимум около 0,33 м.д. Ниспадающая ветвь обусловлена ослаблением взаимодействия целлюлозы с жидкостью, что связано с образованием гетеромолекулярных ассоциатов вода – ДМСО. Максимальная энергия межмолекулярного взаимодействия достигается при содержании органического компонента около 0,33 м.д., что соответствует стехиометрическому комплексу  $H_2O - DMSO - H_2O$ . По мере увеличения содержания ДМСО происходит разрушение комплексов, и энергия взаимодействия жидкости с целлюлозой возрастает.

Увеличение содержания этанола в воде характеризуется снижением энтальпии взаимодействия целлюлозы с жидкостью и ее сорбции. При содержании спирта более 0,8 м.д. эти показатели практически не зависят от содержания аморфных областей в целлюлозе, т.е. жидкость заполняет лишь капилляры и микротрещины.

Установлено, что удельная теплота сорбции высокоочищенной целлюлозы  $q = -\Delta H/S_m$  для всех исследованных компонентов жидких сред не зависит от типа целлюлозного материала, используемого для ее получения и жидкости, является величиной постоянной, составляющей, в среднем,  $q = 333 \pm 3$  кДж/кг сорбированной жидкости. Это позволяет оценивать величину сорбции или энтальпию взаимодействия образцов целлюлозы с жидкостью, имея экспериментальные данные для одного из параметров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00383).*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Ханин В.А., Козлов И.Л. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 3. С. 500-504.
- Гайворонский А.В., Нагородский Р.А., Талмуд С.Л., Цигельман М.Д., Пожиткова Е.И., Добрынин Н.А. // ЖПХ. 1975. Т. 48. N 3. С. 602-605.
- Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е., Иванова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 143-147.
- Ioelovich M., Leykin A. // BioResources. 2011. V. 6 (1). P. 178-195.
- Jeffries R., Jones D. M., Roberts J. G., Selby K., Simmens S.C., Warwicker J.O. // Cellulose Chem. Technol. 1969. V. 3. P. 255-274.
- Schleicher H., Kunze J., Lang H. // Wood Chem. 1991. V. 2. P. 38-41.

#### REFERENCES

- Novoselov N.P., Sashina E.S., Khanin V.A., Kozlov I.L. // Zhurn. Prikl. Khim. 1999. V. 72. N 3. P. 500-504 (in Russian).
- Gaiyvoronskiy A.V., Nagrodskiy R.A., Talmud S.L., Tsigelman M.D., Pozhitkova E.I., Dobrynin N.A. // Zhurn. Prikl. Khim. 1975. V. 48. N 3. P. 602-605 (in Russian).
- Prusov A.N., Prusova S.M., Golubev A.E., Ivanova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 143-147 (in Russian).
- Ioelovich M., Leykin A. // BioResources. 2011. V. 6 (1). P. 178-195.
- Jeffries R., Jones D. M., Roberts J. G., Selby K., Simmens S.C., Warwicker J.O. // Cellulose Chem. Technol. 1969. V. 3. P. 255-274.

7. **Inglesby M.K., Zeronian S.H.** // Cellulose. 1996. V. 3. P. 165-181.
8. **Bertran M.S., Dale B.E.** // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 4241-4253.
9. **Pönni R., Vuorinen T.** // BioResources. 2012. V. 7(4). P. 6077-6108.
10. **Ioelovich M., Leykin A.** // Cellulose Chem. Technol. 2009. V. 43(9-10). P. 379-385.
11. **Ioelovich M.** // SITA. 2011. V. 13(1). P. 35-44.
12. **Прусов А.Н., Прусова С.М., Радугин М.В., Захаров А.Г.** // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 5. С. 830-835.
13. **Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I., Prusov A.N., Girichev G.V.** // J. Molecular Liquid. 2003. N 103-104. P. 161-167.
14. **Изгородин А.К., Коноплев Ю.В., Захаров А.Г., Прусов А.Н., Воронова М.И., Волкова И.Ю.** // Хим. волокна. 2004. № 5. С. 30-33.
15. **Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M.** // Cellulose. 1995. V. 2. N 1. P. 1-22.
16. **Basedow A.M., Ebert K., Feigenbutz W.** // Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 5. P. 1071-1080.
17. **Захаров А.Г., Воронова М.И., Пелипец О.В., Прусов А.Н., Гиричев Г.В.** // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 7. С. 1225-1228
18. **Voronova M.I., Lebedeva T.N., Radugin M.V., Surov O.V., Prusov A.N., Zakharov A.G.** // J. Molecular Liquid. 2006. V. 126. № 1-3. P. 124-129.
6. **Schleicher H., Kunze J., Lang H.** // Wood Chem. 1991. V. 2. P. 38-41.
7. **Inglesby M.K., Zeronian S.H.** // Cellulose. 1996. V. 3. P. 165-181.
8. **Bertran M.S., Dale B.E.** // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 4241-4253.
9. **Pönni R., Vuorinen T.** // BioResources. 2012. V. 7(4). P. 6077-6108.
10. **Ioelovich M., Leykin A.** // Cellulose Chem. Technol. 2009. V. 43(9-10). P. 379-385.
11. **Ioelovich M.** // SITA. 2011. V. 13(1). P. 35-44.
12. **Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V., Zakharov A.G.** // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. N 5. P. 819-824.
13. **Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I., Prusov A.N., Girichev G.V.** // J. Molecular Liquid. 2003. N 103-104. P. 161-167.
14. **Izgorodin A.K., Konoplev Yu.V., Zakharov A.G., Prusov A.N., Voronova M.I., Volkova I.Yu.** // Fibre Chemistry. 2004. N 5. P. 343-347.
15. **Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M.** // Cellulose. 1995. V. 2. N 1. P. 1-22.
16. **Basedow A.M., Ebert K., Feigenbutz W.** // Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 5. P. 1071-1080.
17. **Zakharov A.G., Voronova M.I., Pelipets O.V., Prusov A.N., Girichev G.V.** // Zhurn. Fizich. Khim. 2005. V. 79. N 7. P. 1225-1228 (in Russian).
18. **Voronova M.I., Lebedeva T.N., Radugin M.V., Surov O.V., Prusov A.N., Zakharov A.G.** // J. Molecular Liquid. 2006. V. 126. № 1-3. P. 124-129.

*Поступила в редакцию 18.02.2016*

*Принята к печати 30.03.2016*