

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

О.В. Суров, М.И. Воронова, Н.В. Рублева, А.В. Афинеевский, А.Г. Захаров

Олег Валентинович Суров*, Марина Игоревна Воронова, Наталия Викторовна Рублева, Анатолий Георгиевич Захаров

Лаборатория Физической химии гетерогенных систем полимер-жидкость, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mails: ovs@isc-ras.ru*, miv@isc-ras.ru, rublevanw@yandex.ru, agz@isc-ras.ru

Андрей Владимирович Афинеевский

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: afineevskiy@mail.ru

Разработаны методики синтеза конъюгатов нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с хлортриазиновыми активными красителями (АК): активным фиолетовым 4К (АФ-4К), активным ярко-красным 6С (АЯК-6С) и активным ярко-оранжевым КХ (АЯО-КХ). Полученные конъюгаты НКЦ-АК охарактеризованы с помощью комплекса современных методов: UV-Vis, ИК и твердотельной ¹³С ЯМР спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализа, анализа размера и дзета-потенциала частиц, сканирующей электронной и поляризационной оптической микроскопии. ИК спектры пленок НКЦ-АК демонстрируют полосы поглощения, типичные для целлюлозы. Образование ковалентной связи целлюлоза-краситель подтверждено наличием характеристических полос поглощения образующейся сложноэфирной связи в области 1000-1300 см⁻¹. На основании анализа твердотельных ¹³С ЯМР спектров сделан вывод, что степень кристаллическости конъюгатов НКЦ-АК по сравнению с НКЦ не меняется, т.е. АК ковалентно связываются с поверхностью частиц НКЦ и не влияют на кристаллическую структуру НКЦ. На основании данных элементного анализа с использованием модели нанокристалла целлюлозы квадратного сечения оценено количество ковалентно связанного красителя на поверхности частиц НКЦ. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что ковалентная фиксация АК происходит селективно на одном из торцов нанокристалла целлюлозы (так называемом восстанавливающем конце целлюлозной полимерной цепи). Успешная модификация поверхности НКЦ подтверждена с помощью UV-Vis спектроскопии. Обнаружено, что водные суспензии конъюгатов НКЦ-АК обладают индикаторными свойствами. Определены размеры и заряды частиц конъюгатов НКЦ-АК в разбавленных водных суспензиях; подтверждена высокая коллоидная стабильность водных суспензий НКЦ-АК. Показано, что коллоидные суспензии НКЦ-АК обладают жидкокристаллическими свойствами, что наглядно демонстрируется их радужной окраской в поляризованном свете при перемешивании. Пленки модифицированной красителем НКЦ также обладают свойствами двойного лучепреломления и проявляют радужную окраску в поляризованном свете. Морфология частиц НКЦ-АК изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Изучена термическая устойчивость конъюгатов НКЦ-АК.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, хлортриазиновые активные красители, поверхностная модификация

Для цитирования:

Суров О.В., Воронова М.И., Рублева Н.В., Афинеевский А.В., Захаров А.Г. Синтез и свойства конъюгатов нанокристаллической целлюлозы с активными красителями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 10–18

For citation:

Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Afineevskii A.V., Zakharov A.G. Synthesis and properties of nanocellulose-dye conjugates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 2. P. 10–18

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOCELLULOSE-DYE CONJUGATES

O.V. Surov, M.I. Voronova, N.V. Rubleva, A.V. Afineevskii, A.G. Zakharov

Oleg V. Surov*, Marina I. Voronova, Natalia V. Rubleva, Anatoly G. Zakharov

Laboratory of Physical Chemistry of Polymer-Liquid Heterogeneous Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo 153045, Russia

E-mails: ovs@isc-ras.ru*, miv@isc-ras.ru, rublevanw@yandex.ru, agz@isc-ras.ru

Andrei V. Afineevskii

Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevskiy ave., 7, Ivanovo 153000, Russia

E-mail: afineevskiy@mail.ru

Synthesis of conjugates of cellulose nanocrystals (CNC) with chlortriazine reactive dyes (RD) has been developed. The obtained CNC-RD conjugates were characterized using a complex of modern methods: UV-Vis, IR and ^{13}C solid state NMR spectroscopy, thermogravimetric and elemental analysis, particle size and zeta potential analysis, scanning electron and polarization optical microscopy. IR spectra of CNC-RD films show absorption bands typical of cellulose. The formation of a covalent cellulose-dye bond is confirmed by the presence of characteristic absorption bands of the resulting ether bond in the region of 1000-1300 cm^{-1} . Based on the analysis of solid-state ^{13}C NMR spectra, it was concluded that the degree of crystallinity of the CNC-RD conjugates does not change compared to the CNC, i.e. the RD covalently bind to the surface of the CNC particles and do not affect the crystal structure of the CNC. Using a simple model of CNC with square cross-section, and based on the elemental analysis data, the amount of covalently bound dye on the surface of CNC particles was estimated. The results obtained allow us to conclude that covalent bound of RD occurs selectively at one of the ends of the cellulose nanocrystal (the so-called reducing end of the cellulose polymer chain). Successful CNC surface modification is confirmed by UV-Vis spectroscopy. It was found that aqueous suspensions of CNC-RD conjugates have indicator properties. The sizes and charges of the particles of CNC-RD conjugates in dilute aqueous suspensions were determined. High colloidal stability of the CNC-RD aqueous suspensions was confirmed. It has been shown that CNC-RD colloidal suspensions possess liquid crystalline properties, which is clearly demonstrated by their iridescent color in polarized light with stirring. CNC films modified with RD also possess birefringence properties and exhibit an iridescent color in polarized light. The morphology of CNC-RD particles was studied using scanning electron microscopy. The thermal stability of the CNC-RD conjugates was studied.

Key words: nanocrystalline cellulose, chlorotriazine reactive dyes, surface modification

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) привлекает повышенное внимание исследователей своими физическими и химическими свойствами, такими как нетоксичность и биосовместимость, биоразложение, большая удельная поверхность, высокий модуль упругости, оптические характеристики. Использование НКЦ в качестве наполнителя в полимерах позволяет придать материалам новые качества: улучшать их механические, оптические, сорбционные свойства, биоразложение [1-3].

Химическая модификация НКЦ остается популярной темой в научной литературе благодаря повышенному вниманию химиков-синтетиков и материаловедов [4, 5]. Поверхностная химическая модификация НКЦ включает процессы этерифика-

ции, окисления, амидирования, прививку полимеров и т.д. [6, 7]. Для введения более сложных функциональных групп используются также реакции нуклеофильного замещения [8].

Из литературы известны лишь единичные работы по синтезу конъюгатов НКЦ с красителями. В этих работах изучаются возможности получения и использования оптических индикаторов pH (винилсульфоновый краситель) [9], люминесцентных меток на основе флуоресцеина, метилкумарина или родамина [10-12], а также возможность ковалентной фиксации дихлортриазинового красителя на поверхности частиц НКЦ [13-15]. К сожалению, в указанных работах, как правило, отсутствуют сведения об основных физико-химических свойствах подобных конъюгатов – растворимости, границ агрегативной устойчивости коллоидных

суспензий, термической стабильности, а также влияния условий синтеза на эти свойства.

Однако синтез конъюгатов НКЦ с активными красителями (АК) содержит неоспоримые преимущества по сравнению с ранее описанными в литературе методами модификации поверхности НКЦ [6]:

- существует широкая линейка АК, специально разработанных для крашения целлюлозы;
- технология крашения АК волокон целлюлозы хорошо известна;
- молекула АК содержит, как правило, от 2 до 4 сульфогрупп, поэтому водные суспензии конъюгатов НКЦ-АК должны обладать повышенной агрегативной устойчивостью;
- АК используются в форме их натриевых солей, что поможет решить проблему выделения сухих конъюгатов НКЦ-АК с возможностью их повторного диспергирования в воде;
- химическая модификация поверхности целлюлозы АК, молекулы которых содержат объемные гидрофобные фрагменты, способствует диспергированию НКЦ в органических растворителях и смешению с растворами полимеров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для получения конъюгатов НКЦ-АК в работе были использованы: бинт марлевый медицинский нестерильный (ГОСТ 1172-93, ЗАО «Гигровата-Санкт-Петербург»), серная кислота («х.ч.», ГОСТ 4204-77, Химмед), натрий хлористый («х.ч.», ГОСТ 4233-77, Химмед), натрия гидроокись («х.ч.», ГОСТ 4328-77, Химмед), краситель активный фиолетовый 4К (АФ-4К, $C_{19}H_9N_7Na_3S_3O_{11}Cl \cdot Cu \cdot H_2O$, ТУ 6-00-04691277-182-96), краситель активный ярко-красный 6С (АЯК-6С, $C_{27}H_{19}N_7Na_3S_3O_{10}Cl$, ТУ 6-14-992-85) и краситель активный ярко-оранжевый КХ (АЯО-КХ, $C_{20}H_{11}N_6Na_3S_3O_{10}Cl_2$, ТУ 6-14-132-79).

Для получения конъюгатов НКЦ-АК сначала проводили крашение целлюлозного материала (бинт марлевый) хлортриазиновым активным красителем. Процесс крашения проводили следующим образом. В концентрированный водный раствор красителя помещался марлевый бинт (модуль ванны 1:5) и выдерживался при комнатной температуре при периодическом перемешивании 5 сут. Затем при перемешивании добавляли NaCl (~10 г/л) и выдерживали еще 1 сут. Далее при постоянном перемешивании добавляли двумя порциями NaOH (~10 г/л), поднимали температуру до ~80 °С и про-

водили крашение в течение 2 ч. После этого химически несвязанный и гидролизированный краситель удалялся кипячением и многократной промывкой окрашенного бинта в дистиллированной воде.

Затем проводили гидролиз окрашенного марлевого бинта в растворе серной кислоты (64%) при 50 °С в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры полученную суспензию НКЦ-АК разбавляли дистиллированной водой и затем многократно (5-6 раз) промывали последовательным центрифугированием. Далее суспензия НКЦ-АК обрабатывалась ультразвуком (Sonogex DT100 Bandelin) в течение 15-30 мин. Очистку водной суспензии НКЦ-АК проводили с использованием ионообменной смолы ТОКЕМ МВ-50(R) в течение 3 сут.

Аналогичным образом (гидролизом марлевого бинта) получали НКЦ, характеристики которой использовали для сравнения.

Пленки образцов НКЦ-АК для снятия ИК спектров, для проведения термогравиметрического анализа (ТГ), получения изображений с поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) и со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены естественным испарением воды при комнатной температуре из водных суспензий с концентрацией 10 г/л.

ИК спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v (Bruker, Германия) в области частот 4000-400 cm^{-1} . Образцы запрессовывали в таблетки, содержащие 1 мг анализируемого вещества и 100 мг бромида калия.

Спектры твердотельного ЯМР регистрировали на спектрометре AvanceII-500 (Bruker, Германия, рабочая частота 500 МГц) при комнатной температуре при вращении под магическим углом. Образцы были упакованы в 4 мм циркониевый ротор и вращались с частотой 10 кГц. Для регистрации ^{13}C спектров был применен метод кросс-поляризации. В качестве эталонного образца использовался алмадантан. Количество накоплений – 256.

UV-Vis спектры получены на спектрофотометре СФ-100 (Россия).

Термогравиметрический анализ проведен на термоанализаторе TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) с использованием платиновых тиглей в атмосфере сухого аргона при скорости пропускания 30 мл/мин и скорости нагрева 10 К/мин.

Пленки образцов были изучены с использованием поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) Soptop CX40P (Sunny Instruments, Китай).

Для исследования морфологии образцов НКЦ-АК использовали СЭМ VEGA 3 SBH TESCAN (Чехия). Исследование морфологии образцов проводилось с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума. Элементный состав определялся методом рентгеновского энерго-дисперсионного анализа с помощью спектрометра фирмы Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания) с использованием детектора «х-АСТ». Диапазон анализируемых элементов: ${}^4\text{Be}$ - ${}_{94}\text{Pu}$. Угол возвышения: 35° , WD = 15 мм, ускоряющее напряжение: 20 кВ, остаточное давление в камере: $9 \cdot 10^{-3}$ Па. Данное оборудование имеет достаточное энергетическое разрешение, обеспечивающее высокую точность анализа (разрешающая способность соответствует стандарту ISO156 32:2012), кроме того оно синхронизировано с электронной пушкой сканирующего электронного микроскопа, что позволяет проводить детальное элементное картирование поверхности.

Размеры частиц НКЦ в водных суспензиях определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) (длина волны излучения 633 нм) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK), работающего в интервале значений 0,3 нм – 6 мкм. Измерения проводили при концентрации суспензий 0,1 мг/мл в одноразовых полистирольных кюветках. В процессе измерений кювету с исследуемым образцом термостатировали при температуре 20°C . Полученное в каждом цикле значение является, в свою очередь, результатом автоматической обработки 10-15 измерений.

Поверхностный заряд частиц НКЦ в водной суспензии оценивали по значению ζ -потенциала (Zetasizer Nano ZS). Полученные значения ζ -потенциала являются результатами усреднения по пяти последовательным циклам измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры образцов НКЦ-АК демонстрируют полосы поглощения, типичные для целлюлозы (рис. 1). Широкая интенсивная полоса поглощения в области $3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания гидроксильных групп целлюлозы, включенных в водородную связь. В области $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ лежит полоса валентных колебаний связи С-Н в группах CH_2 и CH . Достаточно интенсивные полосы поглощения 900 и 1160 , 1060 и 1100 см^{-1} отвечают за деформационные С-О-С колебания гликозидной связи и пиранозного цикла, соответственно. АК, используемые в работе, содер-

жат триазиновое кольцо с одним или двумя атомами хлора, способными взаимодействовать с гидроксильными группами целлюлозы в щелочной среде по механизму нуклеофильного замещения с образованием ковалентной связи целлюлоза-краситель. Однако характерные полосы поглощения образующейся сложноэфирной связи в области $1000\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ перекрываются деформационными С-О-С колебаниями гликозидной связи и пиранозного цикла целлюлозы (рис. 1).

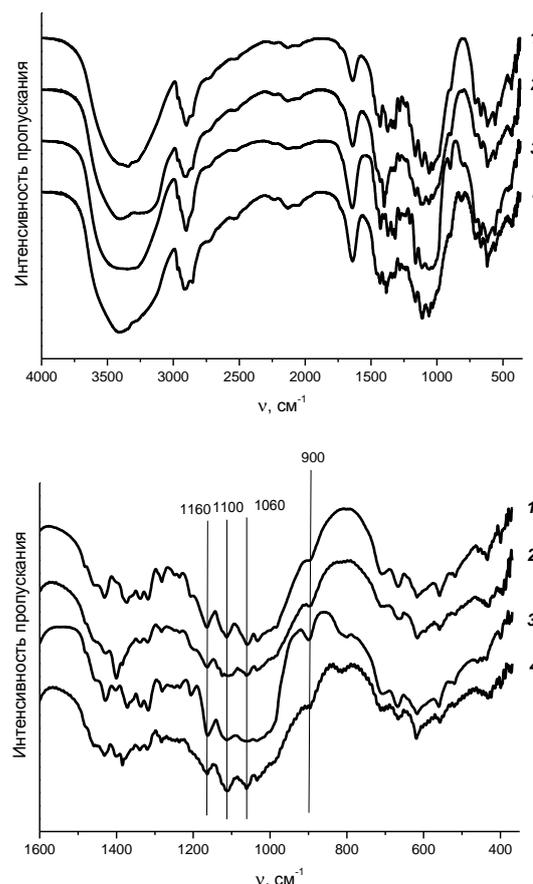


Рис. 1. ИК спектры НКЦ (1) и конъюгатов НКЦ с красителями: НКЦ- АФ-4К (2); НКЦ- АЯК-6С (3); НКЦ- АЯО-КХ (4)
Fig. 1. IR spectra of CNC (1) and CNC-dye conjugates: CNC-reactive violet (2); CNC-reactive bright red (3); CNC-reactive bright orange (4)

Дополнительную информацию о структуре конъюгатов НКЦ-АК дают их твердотельные ${}^{13}\text{C}$ ЯМР спектры.

Макромолекула целлюлозы состоит из элементарных звеньев D-глюкозы, соединенных между собой гликозидной связью. Элементарное звено имеет структуру шестичленного кислородсодержащего гетероцикла, а в образовании гликозидной связи между элементарными звеньями наряду с альдегидной группой, расположенной у первого

углеродного атома одного элементарного звена, принимает участие гидроксильная группа у четвертого углеродного атома соседнего звена (рис. 2).

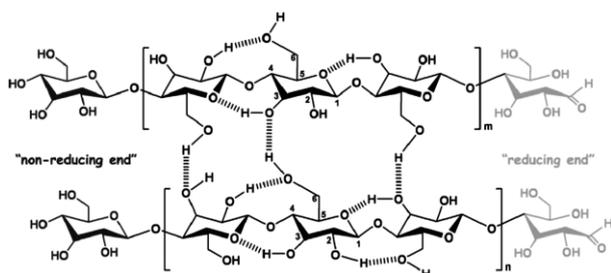


Рис. 2. Химическое строение макромолекулы целлюлозы (адаптированная иллюстрация из работы [17])
 Fig. 2. The chemical structure of a cellulose macromolecule (adapted illustration from [17])

Кроме того, каждая целлюлозная цепь обладает направленной асимметрией относительно концов своей молекулярной оси: один конец имеет боковую гидроксильную группу (номинальный невосстанавливающий конец), а другой несет гемиацетальную группу, обладающую восстанавливающей функциональностью [6, 8, 16, 17].

В элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы содержатся три гидроксильные группы: первичная – у шестого атома углерода и две вторичные – у второго и третьего атомов углерода. Наряду с возможностью участия в химических реакциях роль гидроксильных групп проявляется также в образовании системы внутри- и межмолекулярных водородных связей. Согласно модели аморфно-кристаллического строения целлюлозы упаковка ее макромолекул может различаться степенью упорядоченности, образуя кристаллические и аморфные области. В случае НКЦ аморфные области относятся в основном к поверхности частиц (вследствие их большой площади и большого отношения площади к объему).

На рис. 3 приведены твердотельные ¹³C ЯМР спектры НКЦ и конъюгатов НКЦ-АК с отнесением спектральных полос к определенным атомам углерода в макромолекуле целлюлозы. Сигналы, соответствующие C-6 и C-4, помимо основных интенсивных линий 65 и 89 ppm, которые относят к кристаллическим областям, имеют плечи, 63 и 84 ppm, соответственно, которые относят к аморфным областям в целлюлозе. По площади пиков, относящихся к кристаллической и аморфной областям целлюлозы, можно оценить степень ее кристалличности [13, 18]. По всей видимости, степень кристалличности конъюгатов НКЦ-АК по сравнению с НКЦ не меняется, т.е. АК ковалентно связывается

с поверхностью частиц НКЦ и не влияет на кристаллическую структуру НКЦ.

Элементный состав поверхности образцов, определенный методом рентгеновского энерго-дисперсионного анализа, приведен в таблице.

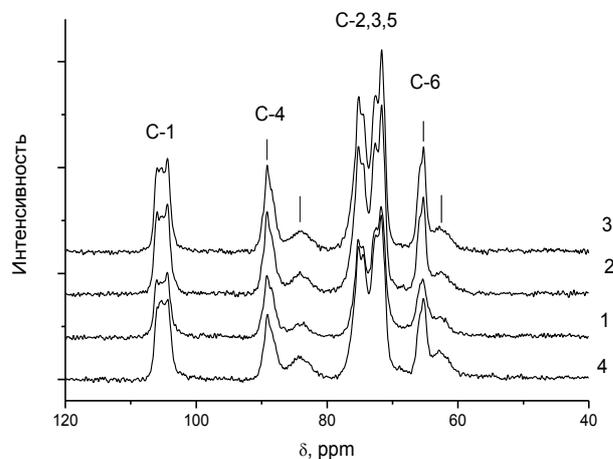


Рис. 3. Твердотельные ¹³C ЯМР спектры НКЦ (4) и конъюгатов НКЦ с красителями: НКЦ-АФ-4К (1), НКЦ-АЯК-6С (2), НКЦ-АЯО-КХ (3)

Fig. 3. ¹³C solid state NMR spectra of CNC (4) and CNC-dye conjugates: CNC-reactive violet (1); CNC-reactive bright red (2); CNC-reactive bright orange (3)

Таблица

Элементный состав поверхности образцов, определенный методом рентгеновского энерго-дисперсионного анализа

Table. The elemental composition of the sample surfaces determined by X-ray energy dispersive analysis

Образец	Элементный состав, %			
	C	O	N	S
НКЦ	52,9	44,6	0	0,65
НКЦ-АФ-4К	49,6	49,6	0,5	0,77
НКЦ-АЯК-6С	48,3	49,5	0,2	0,87
НКЦ-АЯО-КХ	47,6	51,2	0,4	0,78

Отношение содержания кислорода и углерода для НКЦ близко к теоретическому значению 0,83 для поверхности чистой целлюлозы [19]. Содержание серы в НКЦ составляет 0,65%, а содержания азота не обнаружено. У конъюгатов НКЦ-АК соотношение О/С выше и приблизительно равно единице, содержание серы также значительно выше (примерно 0,8-0,9%), кроме того обнаружено значительное содержание азота.

Известно, что направленная параллельная ориентация целлюлозных цепей внутри элементарных фибрилл, возникающая во время биосинтеза, вызывает образование кристаллов, имеющих одну торцевую поверхность с гидроксильными боковыми группами, известную как невосстанавливаю-

ший конец, и другую поверхность с восстанавливающими полуацетальными концевыми группами (рис. 2). Последняя обладает повышенной реакционной способностью и может быть использована для селективной химической модификации НКЦ [6, 8].

Нами была предпринята попытка оценить количество ковалентно связанного красителя на поверхности частиц НКЦ. Очевидно, что максимальная степень замещения гидроксильных групп в гликозидном звене целлюлозы равна 3.

Степень замещения при ковалентной фиксации АК может быть оценена по содержанию азота в конъюгате НКЦ-АК [11]:

$$N = DS_{total} \cdot 14n / (162 + DS_{total} \cdot M), \quad (1)$$

где N – содержание азота в конъюгате НКЦ-АК согласно данным элементного анализа, доли; DS_{total} – общая степень замещения гидроксильных групп в гликозидных звеньях нанокристаллов целлюлозы; n – количество атомов азота в ковалентно связанном АК; M – молекулярная масса ковалентно связанного АК.

Однако для замещения доступны только гидроксильные группы, находящиеся на поверхности нанокристаллов целлюлозы. Для оценки доступности поверхностных гидроксильных групп для замещения авторы работы [11] предложили очень простую модель нанокристалла целлюлозы квадратного сечения длиной 200 нм и шириной 20 нм. Согласно этой модели, поперечное сечение нанокристалла шириной 20 нм состоит приблизительно из 1200 гликозидных фрагментов:

$200/0,57 \approx 35$ – количество гликозидных фрагментов, укладываемых в квадрат со сторонами 20 нм (ширина гликозидной цепи принимается равной 0,57 нм);

$35 \times 35 = 1225$ – количество гликозидных фрагментов в поперечном сечении нанокристалла (при условии квадратного поперечного сечения).

Учитывая длину нанокристалла 200 нм ($200/0,57 \approx 350$ гликозидных фрагментов, длина гликозидного фрагмента принимается равной его ширине 0,57 нм) и его квадратное сечение со сторонами 20 нм (~1200 гликозидных фрагментов), получаем общее количество гликозидных звеньев, содержащихся в нанокристалле целлюлозы приведенных размеров $350 \times 1200 = 420000$. Количество поверхностных гликозидных звеньев на восстанавливаемом торце и на четырех гранях нанокристалла целлюлозы составляет соответственно 1200 и $4 \times 350 \times 35 = 49000$. Таким образом, общая и поверхностная степени замещения связаны следующими выражениями:

$$DS_{end} = DS_{total} \cdot (420000/1200) = DS_{total} \cdot 350 \quad (2)$$

$$DS_{surface} = DS_{total} \cdot (420000/49000) = DS_{total} \cdot 8,6, \quad (3)$$

где DS_{total} – общая степень замещения гидроксильных групп в гликозидных звеньях нанокристалла целлюлозы; DS_{end} – степень замещения в гликозидных звеньях, расположенных на восстанавливаемом конце нанокристалла целлюлозы; $DS_{surface}$ – степень замещения в гликозидных звеньях, расположенных на четырех гранях нанокристалла целлюлозы.

Подставляя необходимые величины в уравнения (1), (2) и (3), получаем следующие значения: для НКЦ-АФ-4К $DS_{total} = 0,0086$; $DS_{surface} = 0,0740$; $DS_{end} = 3,0$;

для НКЦ-АЯК-6С $DS_{total} = 0,0034$; $DS_{surface} = 0,0292$; $DS_{end} = 1,2$;

для НКЦ-АЯО-КХ $DS_{total} = 0,0080$; $DS_{surface} = 0,0688$; $DS_{end} = 2,8$.

Полученные результаты говорят об очень маленьких значениях DS_{total} и $DS_{surface}$, в то время как DS_{end} для НКЦ-АЯК-6С превышает единицу, а для НКЦ-АЯО-КХ и НКЦ-АФ-4К приближается к максимально возможной степени замещения 3. Все это свидетельствует о том, что ковалентная фиксация АК происходит селективно на восстанавливаемом конце НКЦ. Косвенным доказательством может служить также образование ковалентной связи между красителем 7-гидразоно-4-метилкумарином и D-глюкозой в качестве модельного соединения, которое было изучено методами 1H и ^{13}C ЯМР [11]. Авторы этой работы показали преимущественное образование ковалентной связи на восстанавливающих концах гликозидных звеньев, которые содержат свободные альдегидные или кетонные группы, обладающие повышенной реакционной способностью.

Малые значения DS_{total} и $DS_{surface}$ являются ожидаемым результатом. Дело в том, что процесс крашения является гетерогенной реакцией, включающей несколько стадий: диффузию красителя из красильной ванны к поверхности волокна, адсорбцию красителя на поверхности волокна, диффузию красителя из поверхностного слоя внутрь волокна, ковалентную фиксацию красителя на волокне. Диффузия красителя внутри волокна является определяющей стадией процесса крашения. При этом предполагается, что диффузия происходит в аморфных областях целлюлозы, а кристаллические области для красителя недоступны.

В случае крашения НКЦ (или, что то же самое, получения конъюгатов с активными красителями) дело усложняется тем, что НКЦ имеет очень большую степень кристалличности (порядка 0,9).

По этой причине у частиц НКЦ для взаимодействия с АК доступны только места с повышенной реакционной способностью – восстанавливающие концы нанокристаллов.

Успешная модификация НКЦ была подтверждена с помощью UV-Vis спектроскопии. Как показано на рис. 4, спектр конъюгата НКЦ-АФ-4К четко проявляет пики поглощения, соответствующие красителю, тогда как у НКЦ пики поглощения отсутствуют.

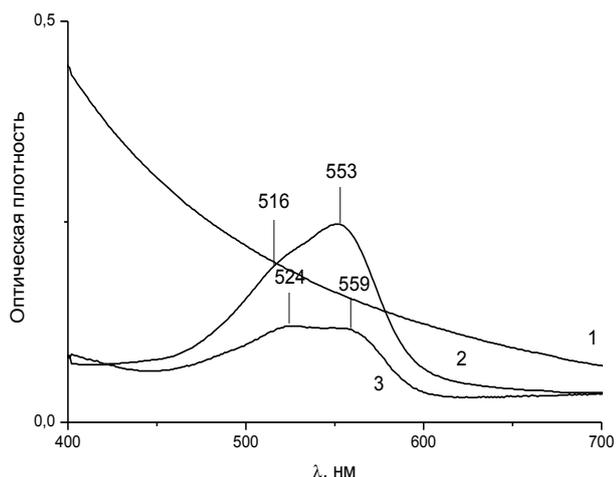


Рис. 4. Спектры поглощения в видимой области водной суспензии НКЦ (концентрация 1%, раствор сравнения - вода) (1), водного раствора АФ-4К ($c=2,036 \cdot 10^{-5}$ моль/л, раствор сравнения - вода) (2) и водной суспензии конъюгата НКЦ-АФ-4К (концентрация 1%, раствор сравнения - водная суспензия НКЦ той же концентрации) (3)

Fig. 4. Absorption spectra in the visible region of a CNC aqueous suspension (concentration of 1%, the comparison solution is water) (1), an aqueous solution of the reactive violet dye ($c = 2.036 \cdot 10^{-5}$ mol/l, the comparison solution is water) (2), and an aqueous suspension of the CNC-reactive violet conjugate (concentration of 1%, the comparison solution is an aqueous suspension of the CNC of the same concentration) (3)

Отношение интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос поглощения у красителя и конъюгата различные, что связано с индикаторными свойствами красителя АФ-4К. В кислой среде, определяемой поверхностными сульфогруппами НКЦ, растет интенсивность коротковолновой фиолетовой полосы и уменьшается интенсивность длинноволновой красной [9, 10]. Максимумы поглощения НКЦ-АФ-4К смещены в сторону более длинных волн относительно спектра красителя, что согласуется с данными других работ [11, 20].

Поверхностные заряды частиц НКЦ-АК определяются сульфогруппами (OSO_3H). К сожалению, характеристические полосы сульфогрупп

имеют очень маленькую интенсивность, поэтому их обнаружение с помощью ИК- спектроскопии значительно затруднено [21]. Тем не менее, поверхностные заряды НКЦ-АК в водных суспензиях достаточно велики (значения ξ -потенциалов составили около -50 мВ), что характеризует высокую коллоидную устойчивость полученных конъюгатов. Значение ξ -потенциала частиц НКЦ несколько ниже и составляет около -40 мВ.

Согласно экспериментальным данным по ДРС, частицы НКЦ в разбавленных водных суспензиях имеют размер около 60 нм, а частицы НКЦ-АК – в диапазоне от 50 до 150 нм.

Водные суспензии НКЦ-АК демонстрируют высокую коллоидную стабильность в течение длительного времени (не наблюдается расслаивания при хранении более месяца), что обусловлено значительным поверхностным зарядом ковалентно связанного красителя.

Коллоидные суспензии НКЦ-АК обладают жидкокристаллическими свойствами, что наглядно демонстрируется их радужной окраской в поляризованном свете при перемешивании.

При исследовании пленок конъюгатов НКЦ-АК с помощью поляризационного микроскопа наблюдаются интерференционные цвета, возникающие вследствие двойного лучепреломления. В этом случае причина интерференции света – сдвиг фаз, обусловленный различием в показателях преломления для поляризации вдоль и поперек стержнеобразных частиц НКЦ. Все пленки модифицированной красителем НКЦ обладают свойствами двойного лучепреломления и показывают радужную окраску.

Морфология наночастиц модифицированной красителем НКЦ подтверждается данными СЭМ. На рис. 5 и 6 приведены СЭМ изображения поперечного сечения пленки конъюгатов НКЦ-АФ-4К и НКЦ-АЯО-КХ с различным увеличением.

При большом увеличении на СЭМ микрофотографиях (рис. 5б, 6б) видны отдельные стержнеобразные частицы НКЦ.

На рис. 7 показаны термогравиметрические кривые для НКЦ и конъюгатов НКЦ-АК. Видно, что АФ-4К заметно снижает термическую устойчивость НКЦ, в то время как другие красители практически на нее не влияют. Возможно, это связано с тем, что в составе АФ-4К присутствует медь, которая может катализировать процесс термической деструкции целлюлозы.

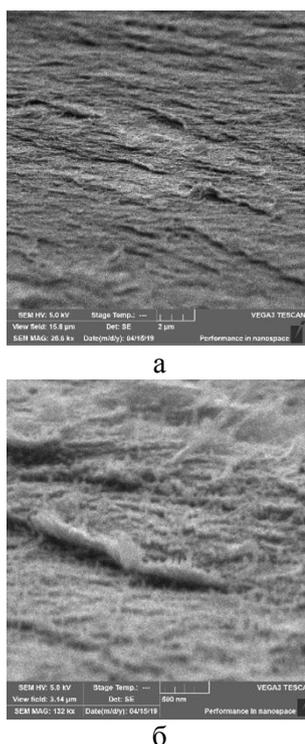


Рис. 5. СЭМ изображения поперечного сечения пленки конъюгата НКЦ-АФ-4К. Масштаб: 2 мкм (а); 500 нм (б)
 Fig. 5. A cross sectional SEM image of a film of the CNC-reactive violet conjugate. Scales: 2 μm (a); 500 nm (б)

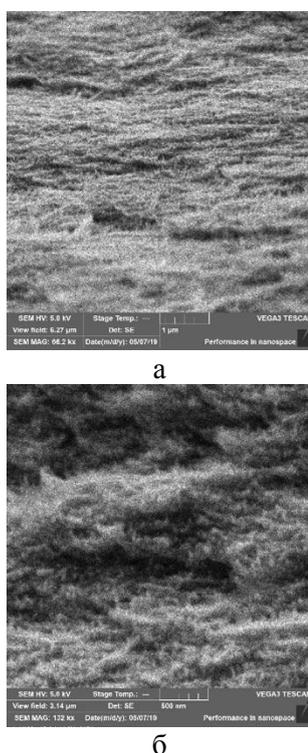


Рис. 6. СЭМ изображения поперечного сечения пленки конъюгата НКЦ-АЯО-КХ. Масштаб: 1 мкм (а); 500 нм (б)
 Fig. 6. A cross sectional SEM image of a film of the CNC-reactive bright orange conjugate. Scales: 1 μm (a); 500 nm (б)

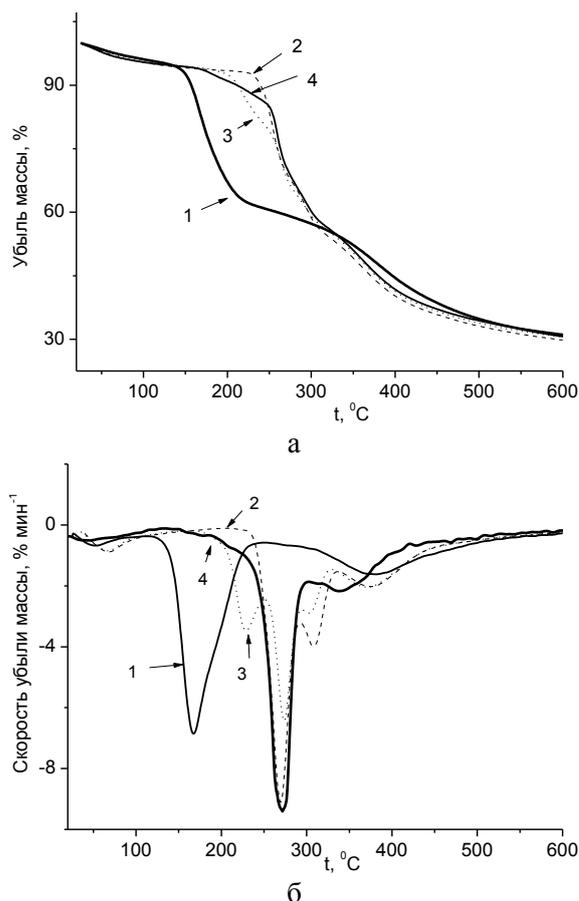


Рис. 7. ТГ (а) и ДТГ (б) кривые для НКЦ (4) и конъюгатов НКЦ-АК: НКЦ-АФ-4К (1); НКЦ-АЯК-6С (2); НКЦ-АЯО-КХ (3)
 Fig. 7. TG (a) and DTG (б) curves for CNC (4) and CNC-RD conjugates: CNC-reactive violet (1); CNC-reactive bright red (2); CNC-reactive bright orange (3)

ВЫВОДЫ

Разработаны методики синтеза конъюгатов НКЦ с хлортриазинowymi активными красителями (АК): активным фиолетовым 4К (АФ-4К), активным ярко-красным 6С (АЯК-6С) и активным ярко-оранжевым КХ (АЯО-КХ). Полученные конъюгаты НКЦ-АК охарактеризованы с помощью комплекса современных методов: UV-Vis, ИК и твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии, сканирующей электронной и поляризационной оптической микроскопии, проведен элементный и термогравиметрический анализ, определены размеры частиц и их дзета-потенциал. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что ковалентная фиксация АК происходит селективно на одном из торцов нанокристалла целлюлозы (так называемый восстанавливающий конец целлюлозной цепи). Частицы НКЦ-АК имеют стержнеобразную форму с размером 50-150 нм и зарядом около -50 мВ. Коллоидные суспензии НКЦ-АК устойчивы в воде и обладают жидкокристаллическими свойствами.

Пленки модифицированной красителем НКЦ проявляют свойства двойного лучепреломления, и в поляризованном свете демонстрируют радужную окраску.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-43-370004 p_a.

Данные получены с использованием оборудования Ивановского государственного химико-технологического университета и центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований"

This work was supported by the RFBR grant 18-43-370004 r_a. The data were obtained using the equipment of the Ivanovo State University of Chemical Technology and the Center for Collective Use "Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research".

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. N 7. P. 3941-3994. DOI: 10.1039/C0CS00108B.
2. Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., MacLachlan M.J. Functional Materials from Cellulose Derived Liquid Crystal Templates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. N 10. P. 2888-2910. DOI: 10.1002/anie.201407141.
3. Zhu H., Wei Luo W., Ciesielski P.N., Fang Z., Zhu J.Y., Henriksson G., Himmel M.E., Hu L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 16. P. 9305-9374. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00225.
4. Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г., Иванов В.К., Базанов А.В. Синтез и свойства композитов SnO₂@МКЦ, SnO₂@С и SnO₂/Sn@С. *Журн. неорганической химии.* 2019. Т. 64. № 4. С. 350-356. DOI: 10.1134/S0044457X19040172.
5. Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G., Ivanov V.K., Bazanov A.V. SnO₂@MCC and SnO₂@C Composites: Synthesis and Properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 4. P. 431-437. DOI: 10.1134/S003602361904017x.
6. Суров О.В., Воронова М.И., Захаров А.Г. Функциональные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы. *Усп. химии.* 2017. Т. 86. № 10. С. 907-933. DOI: 10.1070/RCR4745.
7. Surov O.V., Voronova M.I., Zakharov A.G. Functional materials based on nanocrystalline cellulose. *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. N 10. P. 907-933. DOI: 10.1070/RCR4745.
8. Habibi Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1519-1542. DOI: 10.1039/c3cs60204d.
9. Рублева Н.В., Лебедева Е.О., Афинеевский А.В., Воронова М.И., Суров О.В., Захаров А.Г. Получение нанокристаллической целлюлозы гидролизом в смеси соляной и азотной кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5984.
10. Rubleva N.V., Lebedeva E.O., Afineevskii A.V., Voronova M.I., Surov O.V., Zakharov A.G. Production of cellulose nanocrystals by hydrolysis in mixture of hydrochloric and nitric acids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5984.
11. Eyley S., Thielemans W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 7764-7779. DOI: 10.1039/c4nr01756k.
12. Chauhan P., Hadad C., Herreros López A., Silvestrini S., La Parola V., Frison E., Maggini M., Prato M., Carofiglio T. A nanocellulose-dye conjugate for multi-format optical pH-sensing. *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 9493-9496. DOI: 10.1039/c4cc02983f.
13. Dong S., Roman M. Fluorescently Labeled Cellulose Nanocrystals for Bioimaging Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 13810-13811. DOI: 10.1021/ja076196l.
14. Huang J.-L., Li C.-J., Gray D.G. Cellulose Nanocrystals Incorporating Fluorescent Methylcoumarin Groups. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2013. V. 1. P. 1160-1164. DOI: 10.1021/sc400074e.
15. Junker Nielsen L., Eyley S., Thielemans W., Aylott J.W. Dual fluorescent labelling of cellulose nanocrystals for pH sensing. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 8929-8931. DOI: 10.1039/c0cc03470c.
16. Gorgieva S., Vogrinčič R., Kokol V. Polydispersity and assembling phenomena of native and reactive dye-labelled nanocellulose. *Cellulose.* 2015. V. 22. N 6. P. 3541-3558. DOI: 10.1007/s10570-015-0755-3.
17. Wang W., Fu S., Leu S.-Y., Dong C. A Nano-Ink for gel pens based on scalable CNC preparation. *Cellulose.* 2018. V. 25. N 11. P. 6465-6478. DOI: 10.1007/s10570-018-2036-4.
18. Wang W., Fu S. Strategy for Manufacturing a Deep-Red Ink Based on Nanocellulose and Reactive Red 120. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 7. P. 7233-7240. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00256.
19. Trache D., Hazwan Hussin M., Mohamad Haafiz M.K., Kumar Thakur V. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 1763-1786. DOI: 10.1039/c6nr09494e.
20. Lin N., Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *Eur. Polym. J.* 2014. V. 59. P. 302-325. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
21. Park S., Johnson D.K., Ishizawa C.I., Parilla P.A., Davis M.F. Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ¹³C nuclear magnetic resonance. *Cellulose.* 2009. V. 16. N 4. P. 641-647. DOI: 10.1007/s10570-009-9321-1.
22. Gaiolas C., Belgacem M.N., Silva L., Thielemans W., Costa A.P., Nunes M., Silva M.J.S. Green chemicals and process to graft cellulose fibers. *J. Colloid Interf. Sci.* 2009. V. 330. N 2. P. 298-302. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.10.059.
23. Tang J., Song Y., Berry R.M., Tam K.C. Polyrhodanine coated cellulose nanocrystals as optical pH indicators. *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 60249-60252. DOI: 10.1039/c4ra09043h.
24. Lin N., Dufresne A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 5384-5393. DOI: 10.1039/c3nr06761k.

Поступила в редакцию 31.01.2020
Принята к опубликованию 24.12.2020

Received 31.01.2020
Accepted 24.12.2020