

УДК 547.458.81:54-145.16

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НАНОКРИСТАЛЛИТОВ СІ В СІІ

© *М.Я. Иоелович*

*Designer Energy Ltd, 2 Bergman St, Rehovot 76100 (Israel),
e-mail: bd895892@zahav.net.il*

В данной работе методом рентгенографии были определены размеры нанокристаллитов целлюлозы и изучен фазовый переход наноразмерных кристаллитов СІ в модификацию СІІ после обработки образцов целлюлозы растворами гидроксида натрия различной концентрации от 5 до 20% (от 1,3 до 6,1 М). Было показано, что этот фазовый переход осуществляется в определенном интервале концентраций гидроксида, причем средняя концентрация этого интервала (С) коррелирует со средними поперечными размерами (D) кристаллитов целлюлозы. Использование методов химической термодинамики нанофаз позволило получить уравнение для зависимости концентрации гидроксида, необходимой для осуществления фазового перехода СІ в СІІ, от поперечных размеров нанокристаллитов СІ (D): $\ln C = \ln C_0 - KD^{-1}$, где C_0 – концентрация гидроксида, необходимая для фазового перехода крупных кристаллитов СІ. Таким образом, снижение концентрации гидроксида для осуществления фазового перехода СІ в СІІ объясняется уменьшением поперечных размеров нанокристаллитов СІ. На основе полученного уравнения были определены минимальные, средние и максимальные поперечные размеры нанокристаллитов СІ и изучена их полидисперсность по поперечным размерам для разных образцов целлюлозы. Показано, что наиболее однородными по размерам являются кристаллиты органосольвентных целлюлоз, а наиболее неоднородными – агрегированные кристаллиты целлюлоз, изолированных методом Крафт делигификации.

Ключевые слова: целлюлоза, наноразмерные кристаллиты, щелочная обработка, фазовый переход СІ в СІІ, полидисперсность.

Введение

Как известно, обработка растворами гидроксида натрия широко используется для мерсеризации, активации и облагораживания целлюлозы [1–3]. При увеличении концентрации гидроксида выше определенного граничного значения происходит проникновение ионов в кристаллическую решетку СІ и образование кристаллической структуры щелочной целлюлозы, которая после отмывки и сушки необратимо преобразуется в кристаллическую модификацию СІІ [3, 4]. Это позволяет находить степень превращения кристаллитов СІ при щелочной обработке по содержанию СІІ.

Изучение фазового перехода СІ в СІІ для целлюлоз различного происхождения и способа получения показало [5–7], что способность к мерсеризации возрастает в следующем ряду целлюлоз: хлопковая целлюлоза ≤ целлюлоза рами < древесная крафт целлюлоза < древесная сульфитная целлюлоза. Высказывалось предположение, что способность к мерсеризации обусловлена различиями в поперечных размерах кристаллитов СІ [8]. Наличие концентрационного интервала фазового перехода объяснялось неоднородностью кристаллитов по размерам [9]. Как известно, кристаллиты СІ различных целлюлоз растительного происхождения имеют длину 50–100 нм и поперечные размеры 3–10 нм и таким образом являются типичными наноразмерными образованиями [10, 11].

В связи с этим целью данной работы являлось теоретическое обоснование зависимости концентрации гидроксида, необходимой для фазового перехода СІ в СІІ, от поперечных размеров нанокристаллитов, а также использование этой зависимости для изучения полидисперсности кристаллитов для разных образцов целлюлозы.

Иоелович Михаил Яковлевич – доктор химических наук, профессор, e-mail: bd895892@zahav.net.il

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись различные целлюлозные препараты, имеющие модификацию СІβ (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики образцов целлюлозы

Образец	Аббревиатура	Альфа-целлюлоза, %	X	D _a , нм
Целлюлоза Кюршнера пшеницы	ЦКП	84	0,52	3,4
Целлюлоза Кюршнера ели	ЦКЕ	88	0,60	4,1
Сульфитная еловая целлюлоза	ЦСЕ	92	0,63	6,0
Сульфитная березовая целлюлоза	ЦСБ	89	0,62	5,6
Крафт целлюлоза сосны	ЦКС	97	0,65	6,8
Крафт целлюлоза лиственницы	ЦКЛ	93	0,64	6,4
Целлюлоза средневолокнистого хлопка	ЦХС	99	0,70	8,0
Целлюлоза тонковолокнистого хлопка	ЦХТ	99	0,72	9,8

Щелочную обработку различных целлюлоз проводили растворами гидроксида натрия с концентрацией от 5 до 20% (от 1,3 до 6,1 М) при комнатной температуре и жидкостном модуле 1 : 50 в течение 5 ч. Затем образцы промывали водой, нейтрализовали 1% HCl, снова промывали водой до pH 7, а затем безводным этанолом и высушивали при 80 °С до постоянной массы.

Содержание α-целлюлозы (Альфа-цел.) определяли стандартным методом TAPPI T-203. Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре “Rigaku Ultima Plus” (CuKα – излучение, λ = 0,15418 нм) в диапазоне углов φ = 2θ от 5 до 50°. Степень кристалличности (X) образцов целлюлозы рассчитывали по уравнению [10]:

$$X = \int J_c \, d\varphi / \int J_o \, d\varphi, \quad (1)$$

где J_c – нормированная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллической составляющей, а J_o – нормированная суммарная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллической и аморфной составляющими.

Для расчета поперечных размеров кристаллитов использовали следующую методику [11]. Разделяли и выделяли кристаллические пики с индексами (10), (110) и (200), измеряли ширину пика (**B**_i), вводили поправки на инструментальный фактор (**b**) и искажения кристаллической решетки (**δ**_i), после чего рассчитывали поперечный размер кристаллитов в соответствующем направлении:

$$D_i = \lambda [(\cos \Theta_i [B_i^2 - b^2]^{0,5})^2 - (2\delta_i \sin \Theta_i)^2]^{-0,5}, \quad (2)$$

где Θ_i – брэгговский угол, соответствующий максимуму пика.

Средний поперечный размер кристаллитов рассчитывали как

$$D_a = (1/3) (D_1 + D_2 + D_3), \quad (3)$$

где D₁, D₂, D₃ – поперечный размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскостям [10], [110] и [100] кристаллической решетки C1β, соответственно.

Степень превращения C1 в CII (α) определяли по содержанию соответствующих кристаллических модификаций в образце после щелочной обработки [12]:

$$\alpha = CII (CI + CII)^{-1}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Типичные рентгенограммы исходной и обработанной целлюлозы представлены на рисунке 1. Как видно, после превращения C1 в CII рефлекс в области 2θ 14,5–14,7° смещается в сторону меньших углов, а рефлекс в области 2θ 16–16,3° смещается в сторону больших углов 2θ; кроме того, наблюдается снижение интенсивности рефлекса в области 2θ 22–22,5°. Этот фазовый переход осуществляется в некотором интервале концентраций гидроксида; причем чем больше поперечные размеры кристаллитов, тем более высокая концентрация гидроксида требуется для осуществления фазового перехода (рис. 2).

Начальная (C_n), средняя (C_a) и конечная (C_к) концентрации гидроксида фазового перехода C1 в CII для различных образцов целлюлозы представлены в таблице 2.

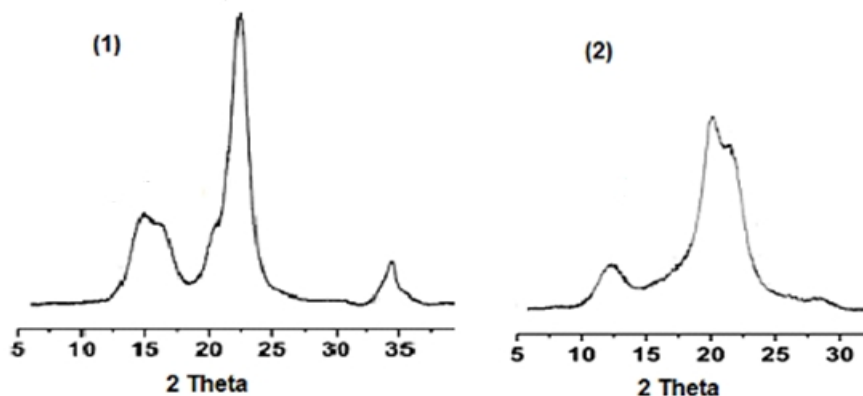


Рис. 1. Рентгенограммы ЦХС: исходной (1) и обработанной 5 М NaOH (2)

Таблица 2. Концентрационные интервалы фазового перехода СІ в СІІ

Образец	D_a , нм	$C_{п,о}$, М	C_a , М	C_k , М
ЦКП	3,4	1,69	2,03	2,61
ЦКЕ	4,1	1,70	2,34	2,73
ЦСЕ	6,0	2,29	2,96	3,58
ЦСБ	5,6	2,10	2,90	3,35
ЦКС	6,8	2,59	3,28	4,30
ЦКЛ	6,4	2,56	3,14	4,26
ЦХС	8,0	2,88	3,50	4,38
ЦХТ	9,8	3,10	3,78	4,40

Известно [13], что условием фазового перехода в системе раствор реагента (гидроксид) – сорбент (макрокристалл) является равенство термодинамических потенциалов в обеих фазах:

$$\mu_p^o + RT \ln(\gamma_p C_{p,o}) = \mu_c^o + RT \ln(\gamma_c C_c), \quad (5)$$

где μ_p^o и μ_c^o – стандартные химические потенциалы гидроксида в растворе и кристалле, $C_{p,o}$ и C_c – концентрации гидроксида в растворе и кристалле, γ_p и γ_c – коэффициенты активности.

С другой стороны, согласно химической термодинамике нанофаз, в случае фазового перехода нанокристаллитов необходимо учитывать вклад свободной поверхностной энергии (Δg_s) в термодинамический потенциал кристаллической фазы [14, 15]. Тогда условие фазового равновесия в системе раствор гидроксида – нанокристаллит можно записать как:

$$\mu_p^o + RT \ln(\gamma_p C_p) = \mu_c^o + RT \ln(\gamma_c C_c) + \Delta g_s \quad (6)$$

$$\Delta g_s = V_m \sigma \Delta S_{sp} = -2 V_m \sigma D^{-1}, \quad (7)$$

где C_p – концентрация гидроксида в растворе, находящимся в равновесии с нанокристаллитом, V_m – мольный объем кристаллитов, σ – межфазная поверхностная энергия, ΔS_{sp} – изменение удельной поверхности при переходе от макрокристалла к нанокристаллиту с поперечным размером D .

Объединяя уравнения (5), (6) и (7), получим:

$$\ln C_p = \ln C_{p,o} - K D^{-1}, \quad (8)$$

где $K = 2 V_m \sigma / RT$.

Таким образом, для монодисперсных нанокристаллитов СІ фазовый переход должен осуществляться при определенной концентрации C_p , зависящей от поперечного размера кристаллитов. Если нанокристаллиты целлюлозы полидисперсны, то их фазовый переход будет осуществляться в некотором интервале концентраций гидроксида (рис. 2, табл. 2). При этом средняя концентрация (C_a) соответствует полному превращению СІ в СІІ для нанокристаллитов со средними поперечными размерами (D_a).

Линейная экспериментальная зависимость $\ln C_a = f(D_a)$ (рис. 3) с высоким коэффициентом корреляции ($R = 0,98$) эквивалентна теоретической зависимости (8).

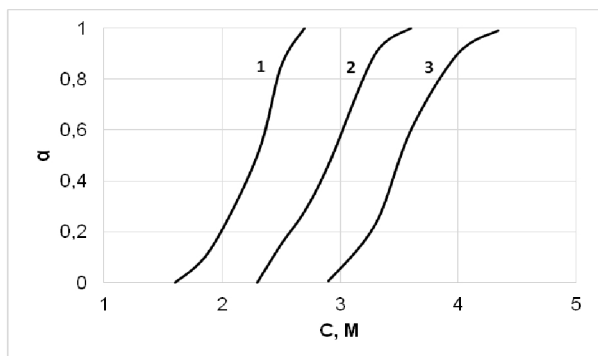


Рис. 2. Зависимость степени превращения СИ в СИ от концентрации гидроксида при щелочной обработке ЦКЕ, $D_a = 4,1$ нм (1), ЦСЕ, $D_a = 6,0$ нм (2) и ЦХС, $D_a = 8,0$ нм (3)

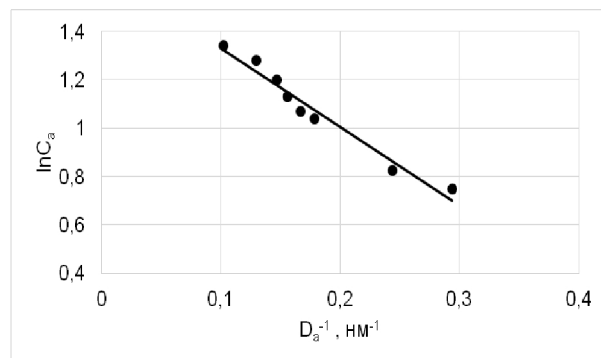


Рис. 3. Зависимость $\ln C_a = f(D_a)$ при полном превращении СИ в СИ для нанокристаллитов различных образцов целлюлозы

Из этой зависимости можно найти максимальную концентрацию гидроксида, $C_0 = 5,25$ М, которая требуется для полного превращения в СИ гипотетических макрокристаллов СИ. После определения численных значений зависимость (8) можно представить в виде:

$$\ln C [M] = \ln 5,25 [M] - 3.26 D^{-1} [\text{нм}^{-1}]. \quad (9)$$

Это позволяет решать и обратную задачу – использовать начальную и конечную концентрации гидроксида фазового перехода для расчета минимальных (D_{\min}) и максимальных (D_{\max}) размеров нанокристаллитов, а также дисперсии (Δ) и степени полидисперсности кристаллитов ($\text{СПД} = \Delta D_a^{-1}$) для исследованных образцов целлюлозы (табл. 3).

Таблица 3. Поперечные размеры и степень полидисперсности нанокристаллитов для различных образцов целлюлозы

Образец	D_{\min} , нм	D_a , нм	D_{\max} , нм	Δ , нм	СПД
ЦКП	2,9	3,4	4,7	1,0	0,29
ЦКЕ	2,9	4,1	5,0	1,1	0,27
ЦСЕ	3,9	6,0	8,4	2,2	0,37
ЦСБ	3,6	5,6	7,2	1,8	0,32
ЦКС	4,6	6,8	16,3	6,9	1,01
ЦКЛ	4,5	6,4	15,4	6,5	1,01
ЦХС	5,4	8,0	18,0	7,3	0,91
ЦХТ	6,2	9,8	18,5	6,7	0,68

Как следует из полученных результатов, наиболее однородными по размерам являются кристаллиты органосольвентных целлюлоз, а наиболее неоднородными – кристаллиты Крафт целлюлоз. Это связано с тем, что Крафт-делигнификацию проводят при высокой температуре (170–180 °С) в пластифицирующей щелочной среде, что способствует агрегации нанокристаллитов путем их латеральной сокристаллизации [11, 16]. В результате полидисперсность кристаллитов по их поперечным размерам значительно возрастает. В отличие от Крафт-делигнификации при выделении целлюлозы в непластифицирующей среде малополярных органических растворителей при умеренной температуре агрегация нанокристаллитов происходит в незначительной степени, что способствует сохранению однородности поперечных размеров кристаллитов.

Выводы

1. На основе методов химической термодинамики нанофаз было получено уравнение для зависимости концентрации гидроксида (C), необходимой для осуществления фазового перехода СИ в СИ, от поперечных размеров нанокристаллитов (D): $\ln C = \ln C_0 - KD^{-1}$, что позволило объяснить возможность снижения концентрации гидроксида, необходимой для осуществления фазового перехода СИ в СИ, при уменьшении поперечных размеров кристаллитов целлюлозы.

2. Определены минимальные, средние и максимальные поперечные размеры нанокристаллитов, и изучена степень их полидисперсности для различных образцов целлюлозы. Показано, что наиболее однородными по размерам являются кристаллиты целлюлозы, изолированных органосольвентным методом Кюршнера, а наиболее неоднородными – агрегированные кристаллиты целлюлозы, изолированных методом Крафт-делигификации.

Список литературы

1. Серков А.Т. Вискозные волокна. М., 1981. 296 с.
2. Иоелович М.Я., Карливан В.П. Влияние структурных характеристик целлюлозы на ее реакционную способность // Химия древесины. 1986. №1. С. 18–25.
3. Иоелович М.Я. Кристаллическая структура щелочных-целлюлоз и ее влияние на процесс вискозообразования // Химия древесины. 1990. №2. С. 8–15.
4. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев, 1982. 192 с.
5. Трайбер Е. Мерсеризация // Химия и технология полимеров. 1967. №6. С. 81–95.
6. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Структурные изменения целлюлозы под действием водных растворов щелочей // Химия древесины. 1984. №6. С. 36–41.
7. Rudholm S.A. Pulping processes. New York, London: Interscience, 1985. 1270 p.
8. Nishimura H., Sarko A. Mercerization of cellulose. IV. Mechanism of mercerization and crystallite sizes // J. Appl. Polym. Sci. 1987. Vol. 33. N3. Pp. 867–874.
9. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Влияние растворов гидроксидов на кристаллическую структуру модифицированных целлюлоз // Химия древесины. 1986. №3. С. 7–11.
10. Ioelovich M., Leykin A., Figovsky O. Study of cellulose paracrystallinity // Bioresources. 2010. Vol. 5. N3. Pp. 1393–1407.
11. Ioelovich M. Cellulose nanostructured natural polymer. Saarbrücken: LAP, 2014. 90 p.
12. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение содержания целлюлозы II рентгенографическим методом внутреннего стандарта // Химия древесины. 1983. №2. С. 10–14.
13. Полгорак О.М. Термодинамика в физической химии. М., 1991. 320 с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1982. 400 с.
15. Perez M. Gibbs–Thomson effects in phase transformations // Scripta Materialia. 2005. Vol. 52. Pp. 709–712.
16. Иоелович М.Я. Исследование процесса сокристаллизации целлюлозы при ее изоляции из растительных материалов // Химия древесины. 1991. №4. С. 27–33.

Поступило в редакцию 23 марта 2016 г.

После переработки 12 апреля 2016 г.

*Ioelovich M. PECULIARITY OF PHASE TRANSITION CI INTO CII FOR NANOCRYSTALLITES OF CELLULOSE**Designer Energy Ltd, 2 Bergman St, Rehovot 76100 (Israel), e-mail: bd895892@zahav.net.il*

In this paper using a method of wide angle X-ray diffraction, sizes of cellulose nanoscale crystallites were determined and phase transition of nano-sized crystallites CI into CII was studied after treatment of cellulose samples with solutions of sodium hydroxide with various concentrations, 5 to 20% (1,3 to 6,1 M). It was found, the phase transition proceeds in a certain interval of hydroxide concentrations; besides, a correlation between average concentration (C) of hydroxide and average lateral sizes (D) of nanocrystallites was observed. Methods of chemical thermodynamics of nano-phases allowed to derive an equation, which describes the relationship between C and D: $\ln C = \ln C_0 - KD^{-1}$, where C_0 is maximum concentration of hydroxide, which is required for the phase transition of large crystals of CI. Thus, the decrease in hydroxide concentration at the phase transition CI into CII, is explained by decreasing of lateral size of CI nanocrystallites. By means of the derived equation, minimum, average and maximum lateral sizes of CI nanocrystallites were determined, as well as polydispersity in lateral sizes of crystallites was studied. It has been shown that crystallites of organo-solvent celluloses were the most uniform, whereas aggregated crystallites of Kraft celluloses were the most heterogeneous

Keywords: cellulose, nanoscale crystallites, alkaline treatment, phase transition CI into CII, polydispersity.

References

1. Serkov A.T. Viskoznye volokna. [Viscose fibers]. Moscow, 1981, 296 p. (in Russ.).
2. Ioelovich M.Ia., Karlivan V.P. *Khimiia drevesiny*, 1986, no. 1, pp. 18–25. (in Russ.).
3. Ioelovich M.Ia. *Khimiia drevesiny*, 1990, no. 2, pp. 8–15. (in Russ.).
4. Goikhman A.Sh., Solomko V.P. *Vysokomolekuliarnye soedineniia vklucheniia*. [Macromolecular compounds inclusion]. Kiev, 1982, 192 p. (in Russ.).
5. Traiber E. *Khimiia i tekhnologiia polimerov*, 1967, no. 6, pp. 81–95. (in Russ.).
6. Ioelovich M.Ia., Veveris G.P. *Khimiia drevesiny*, 1984, no. 6, pp. 36–41. (in Russ.).
7. Rudholm S.A. *Pulping processes*, New York, London: Interscience, 1985, 1270 p.
8. Nishimura H., Sarko A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, vol. 33, no. 3, pp. 867–874.
9. Ioelovich M.Ia., Veveris G.P. *Khimiia drevesiny*, 1986, no. 3, pp. 7–11. (in Russ.).
10. Ioelovich M., Leykin A., Figovsky O. *Bioresources*, 2010, vol. 5, no. 3, pp. 1393–1407.
11. Ioelovich M. *Cellulose nanostructured natural polymer*, Saarbrücken: LAP, 2014, 90 p.
12. Ioelovich M.Ia., Veveris G.P. *Khimiia drevesiny*, 1983, no. 2, pp. 10–14. (in Russ.).
13. Poltorak O.M. *Termodinamika v fizicheskoi khimii*. [Thermodynamics in Physical Chemistry]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
14. Frolov Iu.G. *Kurs kolloidnoi khimii: poverkhnostnye iavleniia i dispersnye sistemy*. [Course of Colloid Chemistry: surface phenomena and disperse systems]. Moscow, 1982, 400 p. (in Russ.).
15. Perez M. *Scripta Materialia*, 2005, vol. 52, pp. 709–712.
16. Ioelovich M.Ia. *Khimiia drevesiny*, 1991, no. 4, pp. 27–33. (in Russ.).

Received March 23, 2016

Revised April 12, 2016