

А. Р. Хайруллин, В. Д. Паутов, Н. Е. Темникова

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРВИЧНОГО ГИДРОКСИЛА В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ *GLUCOACETOBACTER XYLINUS* (часть 2)

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза, диэлектрическая спектроскопия, первичный гидроксил, вода в структуре целлюлозы.

*Исследованы пленки бактериальной целлюлозы *Glucoacetobacter xylinus* с содержанием воды менее 1% массовых с целью выяснения особенностей связывания воды с первичным гидроксилом в бактериальной целлюлозе. Методом диэлектрической спектроскопии исследовано влияние температурной обработки пленки бактериальной целлюлозы на подвижность первичного гидроксила. Показано наличие двух областей релаксации первичного гидроксила в бактериальной целлюлозе.*

Keywords: bacterial cellulose, dielectric spectroscopy, primary hydroxyl water in cellulose structure.

*Films of bacterial cellulose *Glucoacetobacter xylinus* with water content less than 1% w. were studied in order to determine mechanism of banding primary hydroxyl with water in the supramolecular structure of the bacterial cellulose. The method of dielectric spectroscopy was used to study influence of temperature treatment on molecular mobility of primary hydroxyl. Two areas of primary hydroxyl in bacterial cellulose are shown.*

Введение

В связи с особенностями надмолекулярной организации, бактериальная целлюлоза (БЦ) обладает уникальными сорбционными свойствами. Так, в зависимости от штамма она способна сорбировать воду по отношению к сухой массе в отношении 50:1 – 400:1. Известно, что вода влияет на механические, релаксационные и реакционные свойства целлюлоз. Поэтому необходимо исследовать процессы связывания воды в надмолекулярной структуре. Известно, что диэлектрически активным в любой целлюлозе является первичный гидроксил [1-3]. В нашей предыдущей работе [4] было исследовано влияние температурного режима на релаксационные характеристики бактериальной целлюлозы в области температур выше комнатной и показано наличие 4-х областей релаксации, связанных с сорбированной водой. В данной работе мы постараемся выяснить на каких уровнях надмолекулярной структуры находится эта связанная вода.

Для идентификации наблюдаемых процессов может быть использован метод релаксации дипольной поляризации. Метод основан на сравнении экспериментально наблюдаемых молекулярно-кинетических характеристик релаксационных процессов для различных объектов, структура которых меняется направленным образом. Используя этот подход при правильном подборе модельных соединений можно с достаточной достоверностью дать молекулярную интерпретацию релаксационного поведения полимера со сложной структурой.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Синтез гель-пленок бактериальной целлюлозы осуществлялся А.А. Ткаченко и А.К. Хрипуновым по известной методике [5] с использованием штамма №1629 CALU (ВКМ В-880).

Для исследования релаксационных процессов в полимерных системах в настоящей работе был использован метод диэлектрической релаксации. Все пленки были исследованы в температурном интервале ниже 0°C. Охлаждение образца в ходе диэлектрических измерений проводили, погружением колбы с образцом в стеклянный сосуд Дьюара, в который, по мере надобности, поступал жидкий азот. Температуру понижали со средней скоростью 15-20° в час. Температуру образца измеряли непосредственно на его поверхности термомпарой хромель-капель, введённой внутрь колбы, с помощью вольтметра постоянного тока Щ1516 с точностью 0,005 градуса. Перепад температуры по радиусу и толщине образца не превышал 0,5 градусов, т.е. находился в пределах точности её измерения. Диэлектрическую проницаемость образцов вычисляли с погрешностью 2-5% по формуле

$$\epsilon' = 14.4 \frac{hC}{d^2}$$

где h – толщина образца в сантиметрах, d – диаметр измерительного электрода в сантиметрах, C – емкость образца при заданной температуре в пикофарадах.

Время релаксации (τ) релаксационных процессов в исследованных образцах определяли непосредственно из графиков зависимостей $\lg t(T_{обр})$, полученных путем нахождения температурных положений максимумов на кривой зависимости $\lg \delta = \varphi(T)$ для исследованного интервала частот.

При этом, $\lg t = \lg F + 0.8$, где F — частота в герцах

$$T_{обр} = \frac{1000}{(T + 273)},$$

где T – температура в °C.

Используя соотношение $\lg t = AT_{обр} + B$ для локального процесса дипольной релаксации, находились параметры A и B . На их основании рассчитывались время релаксации (τ), энергии активации (U), температура максимума

диэлектрических потерь при 1 Гц ($T_{1\text{Гц}}$) по формулам:

$$\tau = 10^{-A} \text{ (с)}$$

$$U = 4.6V \text{ (Ккал/моль)}$$

$$T_{1\text{Гц}} = \frac{1000V}{0.8 - A} - 273 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Абсолютная погрешность определения энергии активации составляла 0,5 Ккал/моль, что при пересчете в КДж/моль составляет 2 КДж/моль.

Результаты и обсуждение

На рис.1. представлена температурно-частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для образца БЦ, не подвергнутого термической обработке. Видно, что в области температур ниже комнатной не реализуется релаксационный процесс, связанный с подвижностью первичного гидроксила. Это можно объяснить большим количеством сорбированной воды в образце, которая приводит к повышенной электропроводности образца. В результате на диэлектрических зависимостях появляется так называемый “хвост электропроводности” в низкотемпературной области диэлектрических потерь, что и мешает идентификации релаксационного процесса. Кроме того, вследствие высокого содержания воды практически все первичные гидроксилы, находящиеся в аморфных областях и дефектах кристаллической решетки, образуют полярные группировки первичный гидроксил-вода которые имеют более низкую подвижность и их можно увидеть в области диэлектрических потерь при температурах выше 0°C [4].

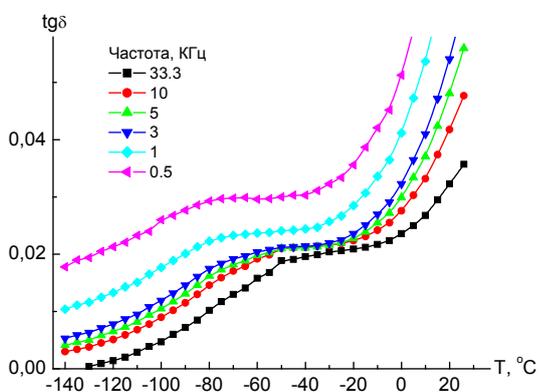


Рис. 1 - Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры ($^\circ\text{C}$) в диапазоне частот от 0,5 до 33.3 КГц для образца БЦ, прогретого во время измерений до 60°C

При постепенном прогревании образцов до 60°C , 105°C , 160°C происходит уменьшение “хвоста электропроводности”, в результате чего начинает локализовываться процесс, связанный с подвижностью первичного гидроксила. На рис.2. представлена зависимость фактора диэлектрических потерь от температуры ($^\circ\text{C}$) для образца БЦ, прогретого во время трех предшествующих измерений до 60°C , 105°C и 160°C . Из зависимости видно, что при малых частотах обнаруживаются 2

релаксационных процесса. Характерно, что при высоких частотах идентифицировать процессы не представляется возможным. Таким образом, низкие частоты позволяют наглядно показать существование двух локальных максимумов.

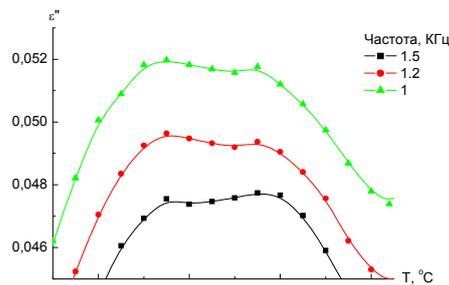


Рис. 2 - Зависимость фактора потерь от температуры ($^\circ\text{C}$) для образца БЦ, прогретого во время трех предшествующих измерений до 60°C , 105°C и 160°C

Исходя из работ [1-3] можно предположить, что эти процессы связаны с первичными гидроксильными группами, находящимися на двух разных уровнях надмолекулярной структуры. Для проверки результатов образец был дополнительно прогрет до 160°C , а затем вновь была исследована низкотемпературная область диэлектрических потерь. Было показано, что качественная картина, представленная на рис.2. не поменялась. Была построена зависимость времени релаксации от температуры (рис.3.).

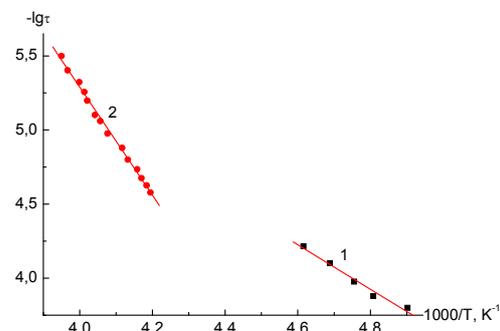


Рис. 3 - Зависимость времени релаксации от температуры (К) для образца БЦ, прогретого во время предшествующих измерений до 60°C , 105°C и 160°C и вторично прогретого в процессе измерений до 160°C

Были рассчитаны энергии активации и температура при 1 Гц для двух локальных процессов. Энергия активации процесса с меньшими временами релаксации (рис.3., кривая 1) составляет 28 КДж/моль. Для процесса с большими временами релаксации (рис.3., кривая 2) – 66 КДж/моль. Расчет температурного положения максимума фактора диэлектрических потерь при 1 Гц показывает, что для процесса с меньшими временами (рис.3., кривая 1) температура -128°C . Для процесса с большими временами релаксации (рис.3., кривая 2) температура -83°C . Такое релаксационное

поведение свидетельствует о том, что первичные гидроксилы на одном уровне надмолекулярной структуры осуществляют релаксацию в электрическом поле быстрее, чем гидроксилы на другом уровне структуры. Исходя, из схемы надмолекулярной структуры, предложенной Брауном [6-7], считаем, что процесс с меньшей температурой при 1Гц (-128°C) связан с гидроксильными находящимися между лентами, а процесс с большей температурой (-83 °C) связан с гидроксильными, находящимися в наноканалах.

Показательно, что для образца, осушенного в термошкафу при температуре 150°C так же локализуется область потерь, связанная с подвижностью первичного гидроксила. Однако, при построении зависимости времени релаксации от температуры обнаруживается только один локальный релаксационный процесс с энергией активации 42 КДж/моль. Такая величина энергии активации приблизительно равна среднему значению энергии активации для двух процессов, наблюдаемых на рис.3. (47 КДж/моль).

Вероятно, в ходе такой температурной обработки происходит “запекание поверхности”. В результате чего небольшое (по сравнению с постепенно осушенной пленкой) количество воды остаётся внутри пленки, что приводит к эффекту пластификации. Поэтому разделить времена, соответствующие релаксационным процессам для первичных гидроксильных групп в наноканалах и между лентами не представляется возможным.

Заключение

Данные диэлектрических измерений являются надежным показателем степени осушки образца БЦ. На основе полученных экспериментальных результатов в данной работе и работе [4] установлен характер взаимодействия сорбированной воды с первичным гидроксильным группом на разных уровнях надмолекулярной организации бактериальной целлюлозы при содержании воды менее 1% в исследуемых образцах. Показано, что в бактериальной целлюлозе первичный гидроксил осуществляет релаксацию в электрическом поле находясь на двух уровнях надмолекулярной структуры. Считаем, что вода, сорбированная в образце взаимодействует с первичными гидроксильными группами в местах дефектов, как между лентами, так и в наноканалах. В результате чего в области температур выше комнатных локализуется 4 нерелаксационных процесса, которые можно связать со следующими уровнями надмолекулярной структуры:

1. Вода, находящаяся в порах. Она проявляется на температурно-частотных зависимостях $\text{tg}\delta$ в виде отчетливого пика в районе 15°C. Данный вид воды удаляется из пленки при 40°C.

2. Вода, связанная с первичными гидроксильными группами, находящимися между лентами. Она проявляется на температурно-частотных зависимостях $\text{tg}\delta$ в виде отчетливого пика в районе 80°C. Данный вид воды удаляется из пленки при 105°C.

3. Кластеры воды, связанные с первичными гидроксильными группами, находящимися между лентами, так называемые “water lakes” [8]. Они проявляются на температурно-частотных зависимостях $\text{tg}\delta$ в виде отчетливого пика в районе 110°C. Данный вид воды удаляется из пленки при 160°C.

4. Вода, связанная с первичными гидроксильными группами, находящимися в наноканалах. Она проявляется на температурно-частотных зависимостях $\text{tg}\delta$ в виде отчетливого пика в районе 130°C. Данный вид воды удаляется из пленки при 160°C.

По мере удаления воды в области низких температур четко проявляются два релаксационных процесса, связанных с подвижностью первичных гидроксильных групп, не включенных в кристаллическую структуру БЦ: в наноканалах и между лентами. Таким образом, на основании полученных результатов методом диэлектрической спектроскопии подтверждена теория Брауна об иерархической структуре бактериальной целлюлозы.

Литература

1. Mikhailov G. P., Arthyukhov A. I., Shevelev V. A. // Dielectric and NMR study of the molecular mobility of cellulose and of its derivatives // Polymer Sci. USSR. 1969, V. 11, P. 628-640.
2. Sawatari A., Yamada T., Takashima T. // Japan Tappi. 1975, V. 29, P. 84-88.
3. Абрамова Е. А., Артюхов А. И., Борисова Т. И., Буфетчикова О. Я. Патент СССР 00563608. Способ определения степени замещения первичных гидроксильных групп в эфирах целлюлозы.
4. Хайруллин А.Р. и др.// Влияние воды на диэлектрические характеристики целлюлозы GLUCOACETOBACTER XYLINUS (часть 1) // Весник казанского технологического университета т.15, №22, С 111-116.
5. Хрипунов А.К. и др. // Биосинтез целлюлозы Acetobacter Xylinum // Биотехнология и генетика. Межвуз. Сб. Н. Новгород. 1991, С. 54-64.
6. Brown R.M.Jr. // The biosynthesis of cellulose. // J.Macromol.Sci.Pure Appl.Chem. 1996, A33 (10), P. 1345-1373.
7. Баклагина Ю.Г. и др.// Взаимодействие между наноразмерными кристаллическими компонентами композита на основе целлюлозы Acetobacter xylinum и фосфатов кальция // Высокомолекулярное соед., серия А. 2010, т.52, №4, С. 615-627.
8. Gelina K. et al. // Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy // Polymer. 2007, V. 48, Issue 26, P. 7623-7631.