

УДК 547.458.81

Т.В. Смотрина, Л.П.Кулакова, Ю.Б. Грунин

Смотрина Татьяна Валерьевна родилась в 1971 г., окончила в 1995 г. Марийский государственный университет, кандидат химических наук, докторант кафедры физики Марийского государственного технического университета. Имеет более 30 научных работ в области изучения надмолекулярной структуры и физико-химических свойств волокнистых биополимеров, спектроскопии протонного магнитного резонанса в биополимерах.



ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Показана роль молекул гемицеллюлозной фракции в процессах ЯМР-релаксации как самой целлюлозы, так и сорбированной воды в широком диапазоне влагосодержаний.

целлюлоза, гемицеллюлозы, размол, гидрофильные свойства, ЯМР-релаксация.

Известно, что техническая древесная целлюлоза характеризуется наличием большого количества гемицеллюлозных фракций, содержание которых обуславливает отличие ее структуры и гидрофильных свойств от очищенных препаратов. Цель данной работы – установить влияние механического способа модифицирования технической целлюлозы на особенности ее взаимодействия с водой и роль гемицеллюлоз в этих процессах. Достаточно чувствительным и информативным при изучении подобных систем является импульсный метод ЯМР.

Исследовали целлюлозные препараты из древесины ели и осины, полученные органо-сольвентной варкой (содержание гемицеллюлоз соответственно 26 и 30 %), со степенью помола до 60 °ШР. Спектры снимали на спектрометре ЯМР с частотой резонанса на протонах 42 МГц, квадратурным детектированием при выборке значений сигнала через 0,5 мкс, длительностью 90-градусного импульса 2 мкс. Параметры ЯМР-релаксации измеряли на импульсном релаксометре с частотой резонанса на протонах 37 МГц. Время спин-спиновой релаксации протонов сорбированной воды T_2 определяли с помощью многоимпульсной последовательности Карра–Парселла, время спин-решеточной релаксации T_1 – путем снятия кривой восстановления продольной намагниченности.

Целлюлоза, являясь твердым полимером, в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) дает широкую линию, представляющую собой суперпозицию дублета от жестко закрепленных протонов решетки (протоны глюкопиранозного кольца) и центрального пика гауссовой формы, соответ-

ствующего сигналу от протонов относительно подвижных заместителей (ОН-, CH₂ОН-, COOH-группы и др.) [2]. По измеренным спектрам абсолютно сухих препаратов было вычислено соотношение амплитуд центрального пика и дублета жесткой фракции ($A_{\text{центр. пика}}/A_{\text{дублета}}$), которое при неизменном времени спин-спиновой релаксации будет величиной, пропорциональной количеству протонов в соответствующих группах (см. таблицу). Более

Образец	Степень размол, °ШР	Соотношение $A_{\text{центр. пика}}/A_{\text{дублета}}$
Контрольный	–	1,18
Исследуемый:		
1	20	1,34
2	25	1,35
3	35	1,35
4	60	1,37

высокие значения этого соотношения для технических целлюлоз, по сравнению с контрольным образцом, свидетельствуют о наличии в молекулах гемицеллюлозной фракции большого количества подвижных функциональных групп, не участвующих в образовании системы водородных связей и, следовательно, построении ярко выраженных надмолекулярных образований (в качестве контрольного использовали очищенный от гемицеллюлоз образец аналогичного происхождения). Размол препаратов (в указанном интервале °ШР) не ведет к повышению соотношения $A_{\text{центр. пика}}/A_{\text{дублета}}$, т. е. заметного разрушения надмолекулярной структуры целлюлозной матрицы, сопровождающегося появлением новых подвижных групп, не происходит.

Релаксация протонов целлюлозной матрицы в процессе увлажнения осуществляется, главным образом, за счет молекул воды, на которых происходит рассеивание энергии спиновой системы. Положение минимумов времени спин-решеточной релаксации протонов полимерной матрицы $T_{1к}$ (рис. 1) зависит от числа доступных на начальном этапе гидратации активных центров и соответствует их заполнению молекулами воды. Смещения минимума в сторону больших влагосодержаний с ростом степени размол (в данном диапазоне °ШР) не наблюдается. Следовательно, появления новых сорбционных центров и заметной аморфизации образцов не происходит. С ростом степени помола наблюдается увеличение протяженности минимумов $T_{1к}$ на абсолютной шкале влагосодержаний и почти полное их сглаживание для образцов, размолотых до 60 °ШР. Это обусловлено, на наш взгляд, увеличением числа межцепных контактов в процессе размол,

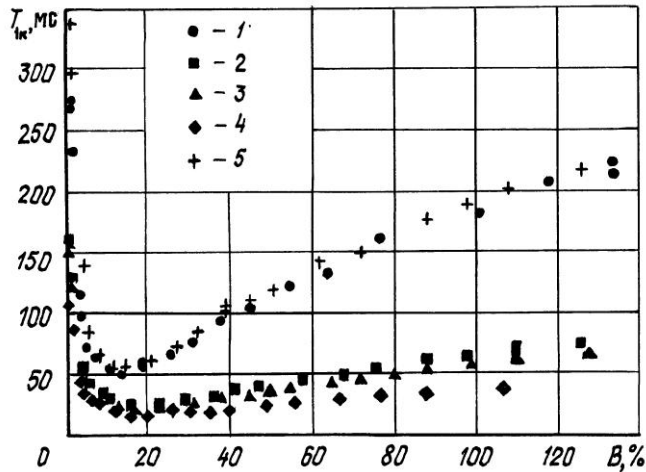
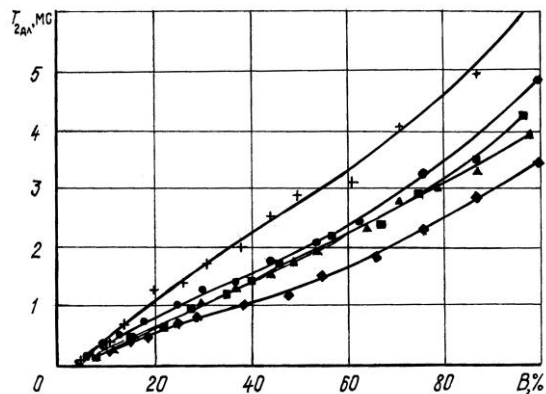


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_{1k} протонной намагниченности образцов целлюлозы из древесины осины от влагосодержания B при различной степени размола: 1 – 20 °ШР; 2 – 25; 3 – 35; 4 – 60; 5 – 25 °ШР (контрольный образец очищенной белой целлюлозы)

Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов сорбированной воды от влагосодержания образцов целлюлозы из древесины осины с различной степенью размола (см. обозначения на рис. 1)



преобладанием связей типа полимер – вода – полимер в процессе взаимодействия этих препаратов с водой и, как следствие, снижением подвижности молекул прочносвязанной воды и функциональных групп полимера в широком диапазоне влагосодержаний.

Данные экспериментальных зависимостей времени спин-спиновой релаксации протонов сорбированной воды T_{2dl} от содержания ее в образцах показывают (рис. 2), что размол препаратов ведет к снижению и трансляционной подвижности молекул сорбата, увеличению количества связанной воды во всем диапазоне исследуемых влагосодержаний. При этом, по данным изотерм сорбции, существенного изменения сорбционной емкости образцов a не происходит (рис. 3). В исходных препаратах молекулы

гемицеллюлоз заполняют свободные межфибрилярные и межволоконные пространства внутри целлюлозной матрицы, однако их распределение неравномерно по объему и носит локальный характер. Сорбция воды в этом случае может осуществляться как за счет гидратации гидроксильных групп

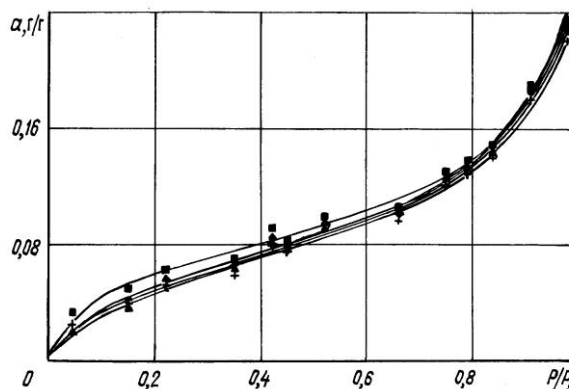


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды образцами целлюлозы из древесины осины (для построения использован метод изопиестических серий) с различной степенью размола (см. обозначения на рис. 1)

гемицеллюлоз с последующим образованием твердого раствора воды в полимере, так и на доступных для молекул воды участках самой целлюлозы. В процессе размола с водой волокна подвергаются механическому и гидродинамическому воздействию. При механическом воздействии происходит разрушение наружных оболочек волокна. Вода, проникая в межфибрилярные пространства и аморфные участки фибрилл, разрывает слабые водородные связи между целлюлозными цепями, повышая сегментальную подвижность [4]. В этом случае она играет роль дисперсной среды [3], благоприятствуя диффузии подвижных сегментов макромолекул [1], что ведет к более равномерному перераспределению молекул гемицеллюлоз в объеме целлюлозной матрицы. Следовательно, основным механизмом, определяющим взаимодействие воды с образцом, становится, на наш взгляд, растворение сорбата в объеме гемицеллюлозной фракции с образованием квазигомогенной гелеобразной системы вода – гемицеллюлозы. Это и является причиной блокирования подвижности в системе полисахарид – вода, уменьшения трансляционной подвижности связанной воды и увеличения общего ее количества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Э.Л. Реакционная способность и физическое состояние целлюлозы // Химия древесины. – 1984. – №4. – С. 3–17.

2. Грунин Л.Ю., Смотрина Т.В. Применение ЯМР широких линий для изучения молекулярной структуры целлюлозы // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей V Всерос. конф. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 1998. – С. 97–103.

3. Рейзиньш Р.Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. – Рига: Зинате, 1987. – 208 с.

4. McKenzie A.W. The structure and properties of paper. XXI. The diffusion theory of adhesion applied to interfbre bonding // Appita. – 1982. – Vol. 37, N7. – P. 580–583.

T.V. Smotrina, L.P. Kulakova, Yu.B. Grunin

Influence of Mechanical Modification on Hydrophilic Characteristics of Pulp

The role of molecules of hemicellulose fraction is shown for processes of nuclear-magnetic resonance relaxation both for the pulp itself and sorbed water within a wide range of moisture content.
