



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547.458.81

Ю.Б. Грунин, Д. Р. Бакиева, Л.Ю. Грунин

Грунин Юрий Борисович родился в 1941 г., окончил в 1963 г. Казанский государственный университет, доктор химических наук, профессор, академик РАЕН, заведующий кафедрой физики МарГТУ. Имеет более 190 научных работ в области ядерной магнитной релаксации в физико-химии водородосодержащих целлюлозных систем.



Бакиева Диля Рашидовна родилась в 1968 г., окончила в 1991 г. Казанский государственный университет, аспирант кафедры физики МарГТУ. Имеет около 10 научных работ в области исследования структурно-сорбционных характеристик волокнистых целлюлозных материалов.



Грунин Леонид Юрьевич родился в 1972 г., окончил в 1995 г. Марийский государственный технический университет, кандидат химических наук, докторант кафедры физики МарГТУ. Имеет более 30 научных работ в области исследования природных полимеров методом многоимпульсной спектроскопии ЯМР.



ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса измерено время спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, характеризующее состояние системы целлюлоза–вода; сделаны выводы об особенностях пористой структуры технических видов целлюлозы, их гидрофильных свойствах и зависимости времени спин-решеточной релаксации от химического состава и надмолекулярной структуры исследуемых образцов.

целлюлоза, сорбция, связанная вода, удельная поверхность, пористость, степень кристалличности, молекулярная подвижность, надмолекулярная структура, импульсный метод ЯМР, время ЯМР-релаксации, изотерма адсорбции.

Известно, что изучение надмолекулярной структуры льняной, хлопковой и древесной целлюлозы представляется весьма актуальной задачей, поскольку от ее решения зависят потребительские свойства вырабатываемых из них волокон, используемых в различных отраслях производства.

Для исследования были взяты образцы технической льняной целлюлозы в виде нитей, хлопковой целлюлозы в виде гигроскопической ваты, нативного льняного волокна из стланцевой льнотресты (стланцевое волокно), блененной древесной целлюлозы, полученной сульфатным способом (СФА). Образцы технической льняной и хлопковой целлюлозы обрабатывали 0,1 н соляной кислотой с целью их перевода в Н-форму.

Сняты изотермы адсорбции и десорбции воды целлюлозой, которые имеют характерную S-образную форму, их анализ дает возможность судить о структуре и сорбционных свойствах исследуемых веществ. Адсорбционное уравнение БЭТ преобразовано в линейную форму для получения таких характеристик, как содержание прочносвязанной воды и удельная поверхность. Вычисление этих параметров производили по способу, описанному в [1].

Используя формулу, полученную в работе [3], рассчитывали степень кристалличности исследованных образцов целлюлозы. Кроме того, вычисляли эквивалентные радиусы мезопор по уравнению Кельвина [4] в интервале относительных давлений паров от 0,7 до 1,0.

По методике, описанной в [3], строили интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по эквивалентным радиусам. С помощью релаксометра ЯМР были получены данные о зависимости времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций от влажности исследуемых образцов. Релаксационная функция спада ядерной намагниченности содержит две компоненты, различающиеся населенностями и временем спин-спиновой релаксации T_2 :

$$A(t) = A_{0K} \exp[-(t/T_{2k})^2] + A_{0D} \exp[-(t/T_{2d})],$$

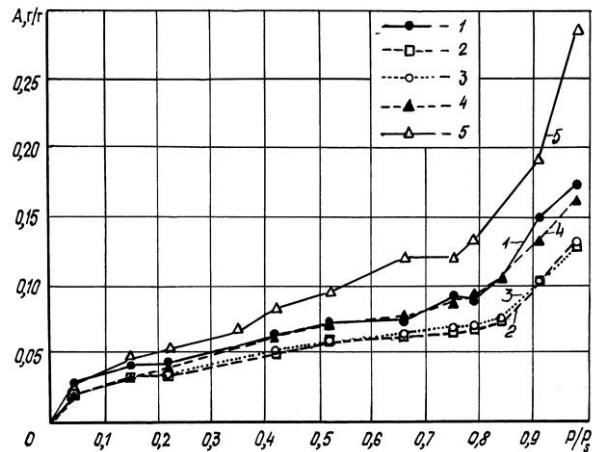
где A_{0K} , A_{0D} – амплитуды короткой и длинной релаксирующих компонент системы, соответствующих времени спин-спиновой (T_{2k} и T_{2d}) и спин-решеточной релаксации (T_{1k} и T_{1d}).

Время спин-решеточной релаксации T_{1k} было измерено нуль-методом [3], время спин-спиновой релаксации T_{2k} – по временному спаду сигнала свободной индукции (ССИ).

Влажность образцов определяли весовым способом.

Сравнение полученных изотерм адсорбции показало (рис. 1), что выше всех расположена изотерма адсорбции нативного стланцевого волокна, далее находится изотерма хлопка (исходного и в Н-форме), ниже всех – две изотермы технической льняной целлюлозы. Это вероятно связано с различной степенью кристалличности и разным содержанием низкомолекулярных фракций так называемых сопутствующих веществ. Льняная целлюлоза состоит в основном из высокоориентированной кристаллической целлюлозы, содержание сопутствующих веществ в ней колеблется от 12 до 30 %

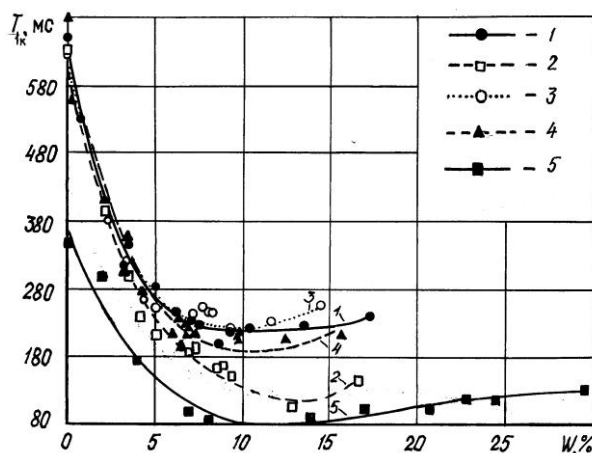
Рис. 1. Изотермы адсорбции воды целлюлозными материалами: 1, 4 – хлопок; 2, 3 – лен; 5 – стланцевое волокно; 2, 4 – исходные образцы; 1, 3 – образцы в Н-форме



(лигнин, гемицеллюлозы и др.) [6]. Известно [5, 7], что по химическому составу стланцевое льняное волокно содержит около 11 % гемицеллюлоз, 3 ... 6 % пектиновых веществ, 3 ... 7 % лигнина и других соединений, 52 ... 65 % целлюлозы. После обработки целлюлозы соляной кислотой некоторые сопутствующие вещества удаляются, при этом происходит обеззоливание образцов, что подтверждено увеличением времени спин-решеточной релаксации T_1 для образцов льняной технической целлюлозы с влажностью, превышающей 4 % (рис. 2).

В то же время хлопок содержит минимальное количество гемицеллюлоз и совсем не содержит лигнина. В связи с этим после обработки его соляной кислотой время релаксации $T_{1к}$ для образцов хлопка существенно не изменяется. При низкой влажности основной вклад в величину $T_{1к}$ вносит спиновая диффузия, которая сопровождается большим временем релаксации. При больших влагосодержаниях спин-решеточная релаксация обеспечивается, главным образом, диполь-дипольными взаимодействиями.

Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации $T_{1к}$ от влажности W целлюлозных материалов: 1 – 4 (см. обозначения рис. 1); 5 – СФА



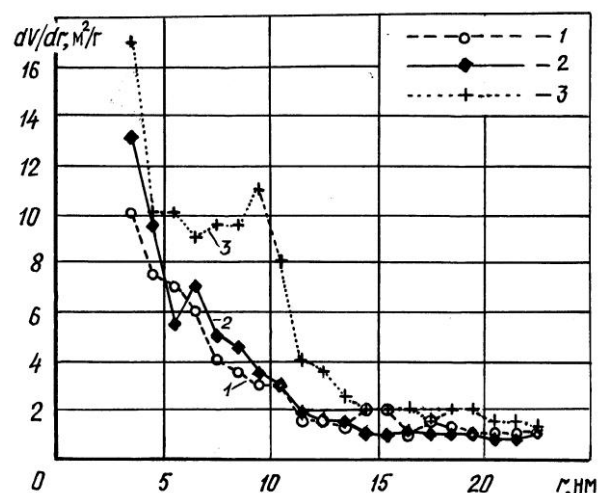
Образец	Содержание прочно-связанной воды $A \cdot 10^{-3}, \text{г/г}$	Удельная поверхность $S, \text{м}^2/\text{г}$	Степень кристалличности k
Целлюлоза:			
а) в Н-форме			
хлопковая	38	133	0,81
льняная	32	112	0,84
б) СФА	49	171	0,68
Стланцевое волокно	50	175	0,77

Проведенными измерениями установлено, что время спин-спиновой релаксации T_2 в большей мере характеризует подвижность воды и степень ее связанности с адсорбентом. Меньшая подвижность воды соответствует меньшему времени T_{2k} , поэтому на основании полученных результатов можно констатировать, что вода в микропорах более связана с целлюлозной матрицей у СФА целлюлозы, чем у хлопковой и льняной. Подтверждением является более высокое значение степени кристалличности образцов льняной технической целлюлозы по сравнению с хлопковой и древесной (см. таблицу).

Анализ полученных данных показал, что наибольшие содержание прочносвязанной воды и удельная поверхность свойственны древесной целлюлозе.

Значения вычисленных эквивалентных радиусов мезопор для всех исследованных образцов находятся в интервале от 3,5 до 23,0 нм (рис. 3). Наибольший удельный объем мезопор отмечен для стланцевого волокна. Максимум на дифференциальной кривой распределения приходится на интервал пор радиусом от 3,5 до 5,0 нм, что говорит о преобладании во всех исследованных образцах мезопор указанного радиуса [3, 4].

Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения объема мезопор по эквивалентным радиусам r : 1 – хлопок; 2 – лен; 3 – стланцевое волокно



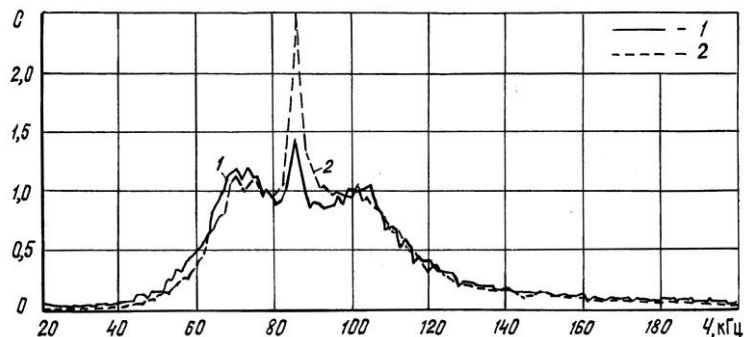


Рис. 4. ЯМР-спектры хлопковой целлюлозы (1) и стланцевого волокна (2)

Были сняты ЯМР-спектры поглощения льняного стланцевого волокна и хлопковой целлюлозы (рис. 4). Ранее подобные измерения проводили и с древесными видами целлюлозы [2]. Центральный пик спектра связан с наличием достаточно подвижных (в отношении диполь-дипольных взаимодействий) протонов в образцах [2]. К ним относятся протоны адсорбированной воды и протоны, принадлежащие некоторым группам атомов, обладающих осью симметрии 3-го порядка и связанных с остальной частью молекулы одиночной связью, поскольку они легко могут совершать вращательные переориентации [8]. Очевидно, что широкая компонента спектра поглощения ЯМР для целлюлозы соответствует сигналу от протонов самой целлюлозы. Отличие спектра льняной целлюлозы от хлопковой состоит в меньшей интенсивности амплитудного спектра для его части, описывающей неподвижную фракцию (широкая компонента). Площадь центрального пика спектра поглощения для льняной целлюлозы превосходит такую же площадь для хлопковой, что связано с наличием большего количества сопутствующих веществ в льняной целлюлозной матрице.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Наибольшее время спин-решеточной релаксации сухих образцов характерно для целлюлозы, не содержащей примесей, т. е. для хлопковой, наименьшее значение отмечено для древесной целлюлозы и стланцевого волокна, содержащего самое большое количество сопутствующих веществ целлюлозы.

Из технических образцов наиболее выраженными гидрофильными свойствами обладает древесная целлюлоза, менее они выражены у льна.

На основании данных об интегральном и дифференциальном распределении мезопор видно, что пористая структура изученных образцов технических видов целлюлозы имеет сходный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутейко Ж.Ф. Сравнительный газохроматографический метод тепловой десорбции аргона в определении удельной поверхности целлюлозных материалов // Методы исследования целлюлозы. – Рига: Зинатне, 1981. – С. 56–62.
2. Грунин Л.Ю. Протонная магнитная релаксационная спектроскопия природных полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Йошкар-Ола, 1998. – 28 с.
3. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза–вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Рига, 1989. – 45 с.
4. Панков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
5. Пивень Т.В., Ходырев В.И. Биодеструкция льна и хлопка // Химия древесины. – 1988. – № 1. – С. 100–105.
6. Пивень Т.В., Ходырев В.И. О влиянии спутников целлюлозы льна на его стойкость к микробиологическому разрушению // Химия древесины. – 1988. – № 1. – С. 106–111.
7. Справочник по прядению льна / С.Е. Лазарева, И.С. Шевелева, Б.И. Фридман и др. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 375 с.
8. Ядерный магнитный резонанс: Учеб. пособие под ред. П.М. Бородина – М.-Л., 1982. – 344 с.

Yu.B. Grunin, D.R. Bakieva, L. Yu. Grunin

Hydrophilic Properties of Cellulose Materials

The time of spin-spin and spin-lattice relaxation characterizing the state of the cellulose - water system has been measured by the method of impulse nuclear magnetic resonance. The conclusions have been drawn related to the peculiarities of porous structure of the chemical pulp types, their hydrophilic properties and dependence of time of spin-lattice relaxation on chemical and submolecular structure of the samples investigated.
