

Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, В. И. Таланцев,
Р. Г. Сафин, Д. Б. Просвириков

ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОЙ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Ключевые слова: целлюлоза, ядерная магнитная релаксация, гемицеллюлозы, адсорбция.

Изучены гидрофильные свойства компонентов химически обработанной лиственной древесины с использованием метода ядерной магнитной релаксации.

Keywords: cellulose, the nuclear magnetic relaxation, hemicellulose, adsorption.

The hydrophilic properties of a chemically treated hardwood components using the method of nuclear magnetic relaxation are studied.

В настоящей работе представлены результаты исследований, проведённых методом ядерной магнитной релаксации, по взаимодействию воды с волокнами технической целлюлозы, подвергнутой химической обработке, в результате которой в целлюлозе изменяется содержание гемицеллюлоз и происходят соответствующие изменения её структуры.

Образцы сульфатной целлюлозы были получены на кафедре переработки древесных материалов из древесины березы, предварительно активированной паровзрывным методом [1, 2, 3, 4]. Образцы берёзовой сульфатной целлюлозы последовательно обрабатывались при комнатной температуре диметилсульфоксидом (ДМСО), 10%-м раствором гидроксида калия и 18%-м раствором гидроксида натрия для удаления из них определённого количества гемицеллюлоз. После каждой обработки образцы тщательно промывались разбавленной уксусной кислотой. На установке ЯМР [5] методом «спиновой эха» снималась зависимость времени спин-спиновой релаксации (T_2) от влагосодержания (w) целлюлозы. С этой целью предварительно увлажнённые образцы выдерживались в эксикаторах с определённым значением давления паров воды до установления равновесия при комнатной температуре.

В таблице 1 представлены данные о содержании гемицеллюлоз в образцах берёзовой целлюлозы, определённом методом газожидкостной хроматографии.

Таблица 1 - Содержание гемицеллюлоз в образцах берёзовой целлюлозы

Вид обработки целлюлозы	Содержание гемицеллюлоз, %			
	арабана	ксилана	маннана	общее
Целлюлоза до обработки	0,7	28,0	5,0	33,7
ДМСО	–	22,6	4,0	26,6
ДМСО и 10%-м раствором КОН	–	5,1	3,8	8,9
ДМСО и 18%-м раствором NaOH	–	3,6	3,7	7,3
ДМСО, 10%-м раствором КОН и 18%-м раствором NaOH	–	2,0	1,3	3,3

Зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 от содержания связанной влаги в берёзовой целлюлозе при различной степени её химической обработки приведены на рис.1.

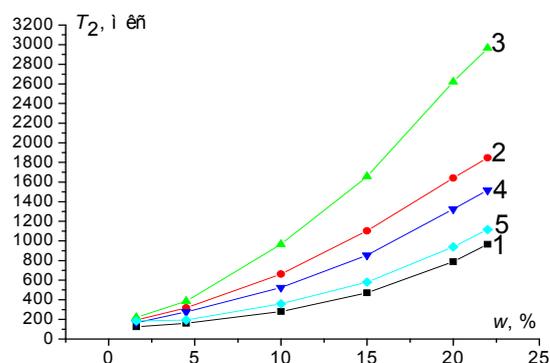


Рис. 1 - Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 , мкс, от влагосодержания w , %, небелёной берёзовой целлюлозы, подвергнутой последовательной обработке реагентами: 1 – исходный образец; 2 – образец, обработанный ДМСО; 3 – образец, обработанный ДМСО и 10%-м раствором КОН; 4 – образец, обработанный ДМСО и 18%-м раствором NaOH; 5 – образец, обработанный ДМСО, 10%-м раствором КОН и 18%-м раствором NaOH

Малая подвижность воды, адсорбированной на исходной целлюлозе, характеризуется небольшими значениями времени спин-спиновой релаксации T_2 (кривая 1). Это объясняется наличием в образцах большого количества гемицеллюлоз, которые, обладая повышенной способностью вступать во взаимодействие с водой, уменьшают подвижность адсорбированных молекул воды [6]. Кривая 2 представляет зависимость T_2 от содержания связанной воды в той же целлюлозе, но обработанной ДМСО. В этом случае подвижность адсорбированных молекул воды возросла, на что указывает увеличение значения времени спин-спиновой релаксации. Такое изменение T_2 естественно связать с уменьшением содержания гемицеллюлоз после химической обработки образца (табл.1, рис.1, кривая 3). Обработка целлюлозы

ДМСО и 10%-м раствором КОН ведёт к резкому уменьшению содержания гемицеллюлоз, особенно ксилана. Можно предположить, что не удалёнными остались те гемицеллюлозы, которые связывают соседние макромолекулы целлюлозы, и эти связи обусловлены водородными и Ван-дер-Ваальсовыми силами между активными группами гемицеллюлоз и глюкозных остатков целлюлозы. Это подтверждено характером зависимости T_2 от влагосодержания образца, обработанного ДМСО и 18%-м раствором NaOH (кривая 4). Уменьшение времени релаксации T_2 может быть вызвано не только разрывом связей между макромолекулами в аморфных областях, но и частичным ослаблением связей в упорядоченных областях [7]. При этом возрастает число доступных гидроксильных групп, вызывающих увеличение адсорбции молекул воды и уменьшающих их подвижность.

Для образца целлюлозы, подвергнутого последовательной обработке ДМСО, 10%-м раствором КОН и 18%-м раствором NaOH, наблюдается дальнейшее уменьшение подвижности адсорбированных молекул воды. Зависимость от влагосодержания для этого случая представлена кривой 5. При такой обработке образца не только растворяются гемицеллюлозы, но, по-видимому, разрываются связи между молекулами целлюлозы даже в её упорядоченных областях, что ведёт к значительному увеличению числа освобождённых гидроксильных групп, способных образовывать сильные водородные связи с молекулами воды. Кривая 5 по своим параметрам близка к кривой 1, снятой для исходной целлюлозы. Следовательно, одинаковая степень подвижности молекул адсорбированной на этих образцах влаги свидетельствует о получившемся примерно равном количестве или равной общей активности центров, вызывающих адсорбцию в обоих случаях.

Таким образом, в результате химических обработок целлюлозы, приводящих к изменению в технической целлюлозе содержания гемицеллюлоз и её структурных изменений, существенно изменяется взаимодействие воды с целлюлозой. В мягких условиях обработки преобладающим является влияние удаления гемицеллюлоз молекул воды. В

жёстких условиях обработки целлюлозы, несмотря на малое содержание в ней гемицеллюлоз, адсорбция молекул воды возрастает из-за повышенной доступности к воде гидроксильных групп целлюлозы и может приближаться к величине адсорбции воды исходной целлюлозой.

Литература

1. Зиатдинова, Д.Ф. Комплексная переработка древесных отходов паровзрывным методом в аппарате высокого давления / Д.Ф. Зиатдинова, Д.Б. Просвириков, Р.Г. Сафин, Е.И. Байгильдеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 2. – С. 124 – 131.
2. Зиатдинова, Д.Ф. Разработка опытно-промышленной установки для разделения лигноцеллюлозного материала на компоненты методом высокотемпературного парового гидролиза / Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвириков // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 93 – 101.
3. Зиатдинова, Д.Ф. Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства продуктов, полученных методом паровзрывного гидролиза лигноцеллюлозного материала / Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвириков // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 58 – 66.
4. Зиатдинова, Д.Ф. Извлечение примесей из древесноволокнистой массы, полученной при обработке лигноцеллюлозного материала высокотемпературным паровзрывным автогидролизом / Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвириков // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 70 – 77.
5. Грунин, Ю.Б. Микроструктура целлюлозы и ее изучение методом релаксации ЯМР / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская, В.И. Таланцев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2012. - Т.54. - № 3. - С. 397-405.
6. Кулакова, Л.П. Влияние гемицеллюлоз и процессов модифицирования на структурно-сорбционные свойства технической целлюлозы. Дисс. ... канд. техн. наук. Йошкар-Ола. 2005.
7. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб., 2004. - 385 с.

© Ю. Б. Грунин - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики, Поволжский государственный технологический университет, GruninYB@volgatech.net; Л. Ю. Грунин – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, mobilenmr@hotmail.com; В. И. Таланцев – ст. препод. той же кафедры, TalancevVI@volgatech.com; Р. Г. Сафин - д-р техн. наук, проф., зав. каф. переработки древесных материалов КНИТУ, safin_rg@kstu.ru; Д. Б. Просвириков – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, prosvirnikov_dmi@mail.ru.