

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМОРАЖИВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ВОЛОКНАХ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ключевые слова: целлюлоза, ядерный магнитный резонанс, замораживание, адсорбция.*

*С использованием импульсного метода ядерного магнитного резонанса изучено влияние процесса замораживания влажной древесной целлюлозы на некоторые её свойства.*

*Keywords: cellulose, nuclear magnetic resonance, freezing, adsorption.*

*Using the pulse method of nuclear magnetic resonance influence of freezing process of wet pulp wood in some of its properties was studied.*

Известно, что предварительно замороженная древесная целлюлоза после оттаивания придаёт изготовленной из неё бумаге невысокую механическую прочность, пухлость и повышенную впитывающую способность [1]. В настоящей работе с использованием импульсного метода ядерного магнитного резонанса изучено влияние процесса замораживания влажной древесной целлюлозы на некоторые её свойства.

Образцы сульфитной целлюлозы были получены на кафедре переработки древесных материалов из древесины ели, предварительно активированной паровзрывным методом [2, 3]. Белёная сульфитная еловая целлюлоза, соответствующая по показателям ГОСТ 3914-60, со степенью помола 26°ШР и начальной влажностью около 50% высушивалась в сушильном шкафу при температуре 60°C. На разной стадии сушки отбирались образцы, которые помещались в стеклянные ампулы и выдерживались в герметизированном состоянии для охлаждения до комнатной температуры и равномерного влагораспределения по объёму образца. Влажностное содержание целлюлозы определялось весовым способом на контрольных образцах. В работе был также применён и адсорбционный метод изопиестических серий [4, 5].

Измерения ЯМР-Н-релаксационных параметров целлюлозы были выполнены на релаксметре Spin Track с рабочей частотой 20 МГц. Регистрировать спад свободной индукции (ССИ) удавалось с периодом нечувствительности приемного тракта менее 8 мкс, что оказалось очень важным для анализа сигналов от полисахаридов с временами спин-спиновой релаксации, не превышающими 20 мкс.

Спады ССИ измерялись как отклики спиновой системы на одиночный 90° импульс длительностью 1.8 мкс. Поскольку ССИ использовались и для анализа формы временного спада, и для преобразования в спектральную линию, измерения проводились на частоте, отличной от резонансной на 100 кГц, с целью минимизации помех. Время регистрации ССИ составляло 2 миллисекунды с шагом выборки отсчётов квадратурного сигнала в 0.2 мкс, количество накоплений составляло 100, время повторения сканов при накоплении сигнала было равно 1000 мс.

Времена спин-спиновой релаксации увлажнённых образцов целлюлозы, определялись при ап-

проксимации спадов поперечной релаксации экспоненциальной функцией. Для образцов целлюлозы влажностью до 5% снимались спады ССИ и Спинового Эха, а для более влажных образцов (>5%) применялась последовательность Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (CPMG) [6]. Длительности 90° и 180° импульсов составляли 1.8 и 3.6 мкс соответственно.

Для характеристики 8сорбированной влаги измерялись времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  при влажностных содержаниях образцов, приблизительно соответствующих границам перехода между различными формами связи воды с волокнами незамороженной целлюлозы [7]. При расчёте значений  $T_2$  нами учитывалась наблюдаемая мультифазность системы «целлюлоза-вода», обусловленная различием собственных времён релаксации для молекулярных групп воды, находящихся в различных фазах по подвижности и обладающих соответствующими скоростями обмена [6].

Каждый герметично упакованный в стеклянной ампуле образец исследовался трижды: при комнатной температуре до замораживания, в замороженном состоянии, после оттаивания. Для замораживания образцы помещались в морозильное устройство, где при температуре -21°C они выдерживались 25 часов.

Результаты измерений представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Влияние замораживания влажной еловой белёной сульфитной целлюлозы (26°ШР) на времена спин-спиновой релаксации**

№ образца	Влажность, %	$T_2$ , мкс		
		до замораживания, +22°C	в замороженном состоянии, -21°C	после оттаивания, +22°C
1	3,4	198	198	198
2	9,2	440	440	440
3	16	595	564	616
4	22	1498	465	1641
5	35,3	2891	430	4193

Из данных таблицы 1 видно, что времена спин-спиновой релаксации для первых двух образ-

цов после их последовательной температурной обработки не изменились. Влагосодержание этих образцов соответствует адсорбированной жидкости – наиболее сильно связанной с целлюлозой. Следовательно, адсорбционно-связанная влага при температуре  $-21^{\circ}\text{C}$  не переходит в льдоподобное состояние, так как известно, что время спин-спиновой релаксации льда значительно меньше, чем воды, и составляет 10 мкс [6]. Естественно связать такое нарушение свойств воды с изменением её молекулярной структуры под действием локальных электрических полей активных центров внутренней поверхности целлюлозы. Вода может переходить в льдоподобное кристаллическое состояние, когда её молекулы располагаются в определённом порядке – тетраэдрическом – и соединены друг с другом водородными связями с координационным числом четыре. Таким образом, в рассматриваемом случае искажение водной структуры является кинетическим препятствием для кристаллизации воды.

Третий и четвёртый образцы дают различающиеся значения  $T_2$  для всех трёх случаев. Можно приписать эти различия эффекту замораживания воды. Следовательно, её структура в этих образцах приближается к структуре свободной жидкости. С повышением влагосодержания целлюлозы различия в значениях  $T_2$  проявляются более наглядно: примером этого могут служить данные для образца №5. Нетрудно заметить характерную закономерность: времена  $T_2$  для «замороженных» образцов меньше, чем для исходных, а для последних меньше, чем для «оттаявших».

Уменьшением  $T_2$  для образцов, подвергшихся воздействию низкой температуры, обусловлено заторможенным поступательным движением молекул воды при образовании кристаллов льда и усилением роли межмолекулярных взаимодействий в этих кристаллах [8]. Как указывалось выше, вклад в образование льда вносят, в основном, молекулы, наименее связанные с целлюлозой. Из наших данных и на основе результатов работы [5] следует, что кроме свободной влаги в льдообразовании участвует влага, участвующая в капиллярной конденсации и частично полимолекулярной адсорбции.

Увеличение времени  $T_2$  для оттаявшей целлюлозы (образцы №№ 3-5), свидетельствующее в пользу возрастания степеней свободы сорбированной воды, мы объясняем возрастанием роли миграционных эффектов, имеющих место в замерзающей влажной целлюлозе. Известно, что перемещение воды в дисперсных системах в зону льдовыделения обусловлено кристаллизацией воды в этой зоне. Механизм такого перемещения может быть обусловлен, в частности, разностью осмотических давлений воды и льда в разных местах образца в процессе его замораживания. Действие адсорбционных сил на поверхности льда, температурные градиенты, неравномерность локального влагосодержания также могут вызвать миграцию влаги [9].

В работе [10], посвящённой исследованию замораживания целлюлозы методом калориметрии, в частности, отмечается, что при замораживании могут происходить два противоположных процесса:

с одной стороны, внутреннее обезвоживание волокон за счёт вытягивания воды из микрокапилляров в зону кристаллизации льда, приводящее к уплотнению структуры и уменьшению её гидрофильности; с другой – происходит разрыхление и расклинивание целлюлозной структуры кристаллами льда, приводящее в росту гидрофильности.

Нетрудно видеть, что данные таблицы подтверждают эту точку зрения. Действительно, как следует из результатов наших измерений, число молекул воды, обладающих трансляционной подвижностью после оттаивания образцов (образцы №№ 3-5), возросло при сохранившейся общей влажности. Доказательством этому служит значительное увеличение  $T_2$ , достигающее значений, характерных для жидкости, содержащейся в макропорах [7]. Следовательно, рост влагосодержания макропор вызывает уменьшение связанной жидкости. Вероятно, замерзающая влага мезопор вызывает миграцию в свою зону молекул воды, содержащейся в микропорах, что приводит к обезвоживанию последних и частичному стягиванию их стенок в плотные образования [11]. При этом, естественно, на влагоперенос оказывает влияние и структурная особенность связанной воды.

В зоне льдовыделения возникают дополнительные напряжения за счёт поступающей кристаллизующейся миграционной влаги, которая вызывает расклинивающее давление в целлюлозном материале. Если к тому же учесть, что льдообразование и само по себе происходит с возрастанием объёма, то становится ясной причина увеличения макропористости целлюлозы за счёт уменьшения её микропористости. Этот процесс происходит при нарушении целостности макромолекул целлюлозы, и как было замечено Никитиным и Кленковой [10], сопровождается уменьшением степени их полимеризации.

Представляет интерес рассмотрение состояния жидкой воды в соответствующих слоях связанного адсорбата. Для этого рассмотрим экспериментально снятую нами изотерму адсорбции воды на еловой целлюлозе (ГОСТ 3914-60) (рис.1).

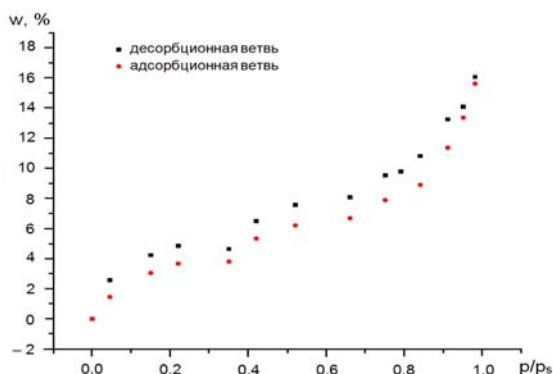
Если воспользоваться представлениями Лэнгмюра о локализованном и БЭТ [12] о послойном заполнении поверхности адсорбента адсорбатом, то хотя бы на качественном уровне можно проследить за эволюцией констант равновесия, присущих каждому слою.

Поскольку предварительно рассчитанные значения влагосодержания, соответствующие ёмкости монослоя адсорбата для исследуемых образцов, находятся в пределах 3,5-4%, на основе данных табл.1 и рис.1 нетрудно оценить средний размер незамерзающего адсорбционного слоя, составляющего три поперечника молекулы воды ( $\approx 10^{-9}$  м).

Полагая, что каждый предыдущий слой служит основой для адсорбции последующего, и считая специфическую адсорбцию молекул воды на поверхности биополимера квазилокализованной, можно определить константы адсорбционного равновесия  $K$ , в каждом из первых трёх слоёв в соответствии с уравнением Лэнгмюра, которое запишем в виде [12]:

$$K_i = \frac{W_i}{(W_{m_i} - W_i)(p/p_s)} \quad (1)$$

где  $i$  – номер слоя ( $1 \leq i \leq 3$ );  $W_i$  – влагосодержание соответствующее относительной влажности адсорбтива ( $p/p_s$ );  $W_{m_i}$  – ёмкость каждого монослоя.



**Рис. 1 - Изотерма адсорбции паров воды на слоистой целлюлозе**

Поскольку  $K_i$  связана с изменением энергии Гиббса  $\Delta G^0$  выражением:

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i \quad (2)$$

то можно определить характер её изменения в ходе адсорбционного процесса.

В таблице 2 представлены результаты расчётов  $K_i$  и  $G_i$  в слоях адсорбированной воды на образцах сульфитной целлюлозы. В этой же таблице даны значения времен спин-спиновой релаксации  $T_2$ , измеренные с помощью релаксометра ЯМР и характеризующие подвижность молекул воды в соответствующих адсорбционных слоях.

**Таблица 2 - Параметры, характеризующие состояние адсорбированной воды в сульфитной целлюлозе**

Номер слоя	Константа равновесия $K_i$	Энергия Гиббса $\Delta G^0$ , кДж/моль	$T_2$ , мс
1	22.5	-7.756	0.150
2	4.30	-3.456	0.220
3	1.77	-1.323	0.340

Из представленной в таблице информации видно, что уменьшение  $K$  и  $\Delta G$  (по абсолютной величине) в результате адсорбции свидетельствует о переходе самопроизвольного процесса к равновесному. С другой стороны, судя по увеличению  $T_2$  при заполнении соответствующих слоев, этому сопутствует

рост молекулярной подвижности воды и возрастание обменных процессов как внутри слоя, так и между слоями, молекулы которых, как уже отмечалось выше, находятся в энергетически неэквивалентном состоянии из-за влияния поляризирующего поля активной поверхности адсорбента.

### Литература

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М.: Лесная промышленность, 1970. 280 с.
2. Зиятдинова, Д.Ф. Разработка опытно-промышленной установки для разделения лигноцеллюлозного материала на компоненты методом высокотемпературного парового гидролиза / Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 93 – 101.
3. Зиятдинова, Д.Ф. Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства продуктов, полученных методом паровзрывного гидролиза лигноцеллюлозного материала / Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 58 – 66.
4. Николаев, В.П. Изопиестический метод анализа / В.П. Николаев, А.А. Агеев, Ю.Г. Фролов // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1978. - Вып.101. - С.84-101.
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. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб., 2004. - 385 с.
7. Грунин, Ю.Б. Анализ системы целлюлоза-вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса. Дисс. ... д-ра хим. наук. Рига. 1989.
8. Грунин, Ю.Б. Особенности процессов сорбции паров воды и азота на целлюлозе / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская, В.И. Таланцев, Г.Ш. Гогелашвили // Журнал физической химии. - 2013. - Т.87. - №1. - С.84-88.
9. Сорбционные процессы в биополимерах и спектроскопические методы их исследования: монография / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Т.В. Смотрина [и др.]; под общ. ред. Ю.Б. Грунина. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет, 2010. - 212 с.
10. Кленкова, Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Н.И. Кленкова. Л.: Изд-во «Наука», 1976. 367 с.
11. Роговин, З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1972. - 519 с.
12. Грунин, Ю.Б. Физическая химия адсорбционных процессов: учеб. пособие / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2004. - 106 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. Просвирников – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, prosvirnikov\_dmi@mail.ru.