

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 берёзы, 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 «спинового 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	0,7
ксилана	28,0
маннана	5,0
общее	33,7
Целлюлоза до обработки	0,7
ДМСО – 22,6	4,0
ДМСО и 10%-м раствором КОН – 5,1	3,8
ДМСО и 18%-м раствором NaOH – 3,6	3,7
ДМСО, 10%-м раствором КОН и 18%-м раствором NaOH – 2,0	1,3

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.