

УДК 543.42.2

Н. Г. Грунина, Р. И. Винокурова

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СОСТОЯНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Методами изопиестических серий и ЯМР-релаксации дан анализ влияния низкотемпературных воздействий на состояние связанной воды в целлюлозе. Установлено отсутствие льдообразования в образцах, влажность которых менее 15%. Замораживание менее связанной целлюлозой воды приводит к возрастанию ее макропористости и уменьшению объема микропор.

Дана оценка энергии электрического поля, создаваемого активными центрами в порах целлюлозы, искажающего структуру адсорбированной воды.

Введение. Целлюлозные материалы в процессе эксплуатации довольно часто подвергаются одновременному воздействию влаги и низкой температуры, особенно в зимних условиях. Это приводит к резкому ухудшению электроизоляционных, прочностных и сорбционных свойств материалов, а также изменению их пористости и степени кристалличности.

Поскольку указанные изменения структуры и физико-химических свойств материалов зависят от соотношения свободной и связанной воды, содержащейся в образцах, в настоящей работе был применён метод ядерной магнитной релаксации, отмечающийся высокой чувствительностью в определении указанного соотношения. Рабочая частота релаксометра 37 МГц, длительность 90° -импульса – 2,5 мкс. Время парализации приемника не превышает 5 мкс. Зависимость времен спин-спиновой релаксации (T_2) от температуры и влагосодержания образцов позволяет использовать метод ЯМР для изучения фазового состояния свободной и связанной воды и характера пористости в целлюлозных материалах.

Целью работы является исследование влияния низкотемпературных воздействий на состояние связанной воды в целлюлозе.

Для исследований были взяты дополнительно увлажненные образцы еловой бленой сульфитной целлюлозы (25° ШР, степень кристалличности 0,7) различной влажности. Каждый герметично упакованный в стеклянной ампуле образец исследовался дважды: при комнатной температуре до замораживания и в замороженном состоянии. Средний радиус пор, заполненных водой при влагосодержании образца w , определялся по формуле:

$$R = 3T_2/T_{2M} \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad (1)$$

где T_2 и T_{2M} – времена спин-спиновой релаксации при влажности w и монослоя соответственно.

Для замораживания образцы помещались в морозильное устройство, где при температуре -25°C выдерживались 24 часа.

Измерения времен спин-спиновой релаксации T_2 проводились на установке импульсного ЯМР [1,2]. Результаты наших измерений сведены в таблицу.

**Влияние замораживания влажной еловой беленой сульфитной целлюлозы
(25°ШР) на времена спин-спиновой релаксации**

| Влажность, % | T ₂ (мкс) до замораживания | T ₂ (мкс) после замора- живания | Средний радиус пор, 10 ⁻¹⁰ м |
|--------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3,4 | 136 | 136 | 3,2 |
| 9,2 | 440 | 440 | 10,9 |
| 15 | 695 | 534 | 17,4 |
| 20 | 1798 | 1365 | 43 |

Согласно данным таблицы, времена спин-спиновой релаксации для первых двух образцов после их последовательной температурной обработки не изменились. Влагосодержание этих образцов соответствует сорбированной жидкости – наиболее сильно связанной с целлюлозой. Следовательно, сорбционно-связанная влага при температуре –25°С не переходит в льдоподобное состояние, так как известно, что время спин-спиновой релаксации льда меньше, чем воды и составляет 10 мкс. Естественно связать такое нарушение свойств воды с изменением ее молекулярной структуры под действием локальных электрических полей активных центров внутренней поверхности целлюлозы. Как известно, вода может переходить в льдоподобное состояние, когда ее молекулы располагаются в определенном порядке – тетраэдрическом и соединены друг с другом водородными связями с координационным числом 4. Таким образом, в рассматриваемом случае искажение водной структуры является кинетическим препятствием для кристаллизации льда.

Ответственность за организацию тетраэдрической структуры воды несут межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия и водородная связь. Взаимодействия такого рода являются короткодействующими, так как они ослабевают пропорционально расстоянию в шестой степени и, следовательно, распространяются на расстояние порядка молекулярного диаметра воды. Можно показать, что напряженность электрического поля E , создаваемого активными центрами с квазилинейным распределением заряда на расстоянии r от его центра под углом α дается выражением:

$$E = (\rho/4\pi\epsilon_0 r) \ln \operatorname{arctg} \alpha, \quad (2)$$

где ρ – плотность заряда;

ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

Известно, что энергия W взаимодействия диполя (вода) с электрическим полем (активного центра) равна

$$W = m E \cos \alpha, \quad (3)$$

где m – дипольный момент молекулы H₂O;

α – угол между дипольным моментом и направлением поля.

В соответствии с этими соотношениями можно утверждать, что энергия взаимодействия активного центра с молекулами воды носит дальнедействующий характер, так как ослабляется пропорционально расстоянию в первой степени.

Как следует из наших наблюдений, начало кристаллизации сорбированной воды зависит от соотношения двух противоположных процессов – дальнедействующего и близкодействующего. Вклад каждого из них в общую энергию взаимодействия системы «целлюлоза-вода» может варьироваться изменением влагосодержания и температуры. В рамках проведенных нами исследований можно утверждать, что при температуре –25°С и влагосодержании 15% доминирует дальнедействующий вклад, приво-

дящий к искажению тетраэдрической структуры воды, которая организуется в V - структуру.

Из представленных в таблице данных следует, что в порах, заполненных водой, размером до 15 Å полностью отсутствует льдообразование. Это означает, что при указанной температуре по крайней мере три слоя воды в порах целлюлозы не подвергаются замораживанию. Таким образом, в данном случае энергия электрического поля активного центра уравнивается энергией молекулярного взаимодействия, ответственной за организацию тетраэдрической структуры воды, равной энергии водородной связи, то есть 18,81 кДж/моль.

Оценим величину заряда q , который, в принципе, может обладать такой энергией. Предположим для простоты, что речь идет о точечном заряде активного центра. Запишем уравнение энергетического баланса для далеко- и ближкодействующих сил (в системе СИ):

$$\left| \frac{\mu \cdot q \cos \alpha}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \right| = \left| \frac{W}{N_A} \right|, \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро;

W – энергия ближкодействующих сил, равная энергии водородной связи.

Полагая $\cos \alpha = 1$ и $\epsilon = 1$, получаем $q = 5,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, то есть высокополяризующее поле активного центра для указанного случая порождается тремя элементарными ближко расположенными зарядами. Столь высокий сорбционный потенциал может находиться в местах сужений пор, микропорах, то есть там, где высока концентрация функциональных гидроксильных групп.

Список литературы

1. Child, N.F. Pulsed NMR study of molecular motion and environment of sorbed Water / N.F.Child // Polymer. –1972. – Vol. 13. – N6. – P.259–264.
2. Грунин, Ю.Б. Основы молекулярной физики. Поверхностные явления: учеб. пособие / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2007. – 126 с.

Поступила в редакцию 18.08.07.