На правах рукописи

Смотрина Татьяна Валерьевна

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

НА СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

02.00.04 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук,

профессор Ю.Б. Грунин

Йошкар-Ола - 1998

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

ЕЕ Молекулярно-кристаллическая структура целлюлозы 7

Е2. Особенности надмолекулярной и капиллярно-пористой

структуры целлюлозы, ее гидрофильные свойства 16

1.3. Влияние процессов деструкции на физико-химические свойства

целлюлозы 33

Выводы из обзора литературы и постановка задач экспериментальной части работы 47

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты и методы исследований 49

2.2. Аппаратурный комплекс

2.2.1. Характеристики импульсных релаксометров ЯМР 52

2.2.2. Характеристики диффузометра ЯМР с импульсным

градиентом магнитного поля 54

2.3 Методики измерения времен ядерной магнитной релаксации и коэффициентов самодиффузии 57

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Влияние степени кристалличности целлюлозы на процессы ее термической деструкции 67

3.2. Изучение импульсным методом ЯМР структурных изменений

целлюлозы в результате термического воздействия 79

3.3. Изучение гидрофильных свойств термически обработанной

целлюлозы 91

3.4. Изучение самодиффузии низкомолекулярных веществ в образцах

целлюлозы методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля 107

з

3.5. Влияние степени помола на структурно-физическое состояние и

гидрофильные свойства холоцеллюлозы 120

3.6. Изучение релаксационных переходов в сухой целлюлозе 128

ВЫВОДЫ 133

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 135

выводы

1. На основе импульсного метода ЯМР установлен механизм началь¬ной стадии термической деструкции целлюлозы

2. Выявлены линейные зависимости температуры начала термической деструкции, выхода левоглюкозана и энергии активации термического раз-ложения от степени кристалличности целлюлозы

3. Импульсным методом ЯМР установлена многостадийность процесса термического разложения целлюлозы в изотермических условиях при фик-сированных температурах в интервале 290-360 °С, обусловленная структур-ной неоднородностью полимера

4. На основе анализа формы спада ССИ с использованием быстрого преобразования Фурье показано, что максимальное удаление наиболее проч-но связанной с целлюлозой воды происходит лишь при температуре, близкой к температуре интенсивного термического разложения полимера, а началь-ная стадия деструкции характеризуется появлением значительного числа подвижных функциональных групп

5. Методом импульсного ЯМР обнаружена стабилизация микрострук-туры целлюлозы и связанной с ней воды для образцов, прошедших первич-ную термическую обработку в течение 1 часа при температурах, соответст-вующих началу интенсивного их разложения

6. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показана возможность определения размеров макропористых пространств в целлю-лозных материалах; установлено, что термическая обработка целлюлозы не приводит к существенному изменению ее макропористости.

7. Установлено значительное увеличение содержания связанной воды в образцах холоцеллюлозы с ростом степени размола, обусловленное фибрил- лированием целлюлозных волокон и перераспределением молекул гемицел-люлозной фракции, что ведет к снижению термической устойчивости препа-ратов.

При изучении релаксационных переходов целлюлозы импульсным методом ЯМР установлено, что общепринятая в литературе температура стеклования целлюлозы 220 °С соответствует лишь началу изофазного пере¬хода стеклования