

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ЛЕСА И ДРЕВЕСИНЫ им. В. Н. СУКАЧЕВА

Е. А. КОЛОСОВСКАЯ  
С. Р. ЛОСКУТОВ  
Б. С. ЧУДИНОВ

# ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДРЕВЕСИНЫ С ВОДОЙ

Ответственный редактор  
доктор технических наук,  
профессор *В. А. Баженов*



НОВОСИБИРСК  
«НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1989

УДК 634.0.81<sup>1</sup>

Физические основы взаимодействия древесины с водой/Колосовская Е. А., Лоскутов С. Р., Чудинов Б. С.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989.— 216 с.

ISBN 5—02—028955—8.

В монографии обсуждены центральные и дискуссионные проблемы физики взаимодействия клеточной стенки древесины и целлюлозы с водой — наличие сорбционной межфазной поверхности во влажной клеточной стенке и в целлюлозе, отнесение системы клеточная стенка — вода к твердым растворам или к коллоидным капиллярно-пористым телам. Восполнен имеющийся в отечественной литературе пробел по изложению результатов исследования свойств воды в древесине в широком диапазоне температур методами спектроскопии: ЯМР, ДТА и микрокалориметрии, сделана попытка связать результаты отдельных исследований в единую схему интерпретации экспериментальных данных.

Книга рассчитана на специалистов в области физикохимии древесины и целлюлозы, на студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специальностей.

Табл. 7. Ил. 72. Библиогр.: 272 назв.

#### Рецензенты

кандидаты технических наук *М. Д. Андреев, Г. Н. Черняева*

#### Утверждено к печати

Институтом леса и древесины им. В. Н. Сукачева СО АН СССР

1903010000—709  
К  $\frac{055(02) - 89}{445 - 89}$ , кн. 2

© Издательство «Наука», 1989

ISBN 5—02—028955—8

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Древесина является типичным капиллярно-пористым телом [Лыков, 1968]. Принято считать, что ее внутренняя поверхность образована макрокапиллярами полостей клеток ( $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$  древесины) и непостоянными микрокапиллярами внутри клеточных стенок ( $200-400 \text{ м}^2/\text{г}$  древесины) [Skaar, 1972; Клеточная стенка..., 1972]. Если существование макрокапилляров древесины ни у кого не вызывает сомнения, то наличие поверхности внутри влажной (набухшей) клеточной стенки сторонники теории твердых растворов воды в древесине оспаривают. Они полагают, что внутренняя поверхность влажной древесины состоит только из поверхности, образованной полостями клеток, составляя лишь  $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$ . С этой точки зрения нет смысла говорить о развитой внутренней поверхности при поглощении воды древесиной, системе непостоянных капилляров и об адсорбции воды на их поверхности внутри клеточных стенок. Между тем проводились и проводятся измерения внутренней удельной поверхности клеточных стенок, рассматривается адсорбция воды на поверхности и с этих позиций интерпретируются результаты многих экспериментов. Таким образом, вопрос о том, образуется ли внутри клеточной стенки древесины достаточно большая поверхность, пригодная для адсорбции воды (сорбционная, межфазная), является одним из центральных вопросов физики взаимодействия воды с целлюлозой и древесиной.

Существует еще одна сторона этой проблемы. Хорошо известно, что при увлажнении в древесине набухают клеточные стенки, а объем полостей клеток при этом остается практически неизменным. Если в набухших клеточных стенках отсутствует внутренняя поверхность, то древесину и ее клеточную стенку во влажном состоянии нельзя относить к коллоидным телам. Согласно современным представлениям, для коллоидных объектов характерны два неотъемлемых свойства: гетерогенность (многофазность) и дисперсность. Дисперсные системы гетерогенны, т. е. состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды [Фридрихсберг, 1984]. Гетерогенность означает наличие межфазной поверхности и поверхностного слоя — основных признаков объектов коллоидной химии [Фролов, 1982].

Если дисперсность (раздробленность, пористость) важнейший признак коллоидных объектов, то гетерогенность, а следовательно, и наличие межфазной поверхности между сорбатом и сорбентом,

является неотъемлемым универсальным признаком коллоидных тел. Одна только дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность системы к коллоидной. Например, истинные растворы представляют собой дисперсию растворенного вещества в растворителе, но коллоидной системой не являются. Н. П. Песков писал [цит. по: Фролов, 1982, с. 11]: «...одна степень дисперсности не может считаться исчерпывающей характеристикой коллоидного состояния... В понятии дисперсности не заключается ничего, что указывало бы на гомогенность или гетерогенность данной системы... одним из самых важных признаков коллоидности является многофазность системы, то есть существование в ней физических плоскостей раздела». Следовательно, объекты коллоидной химии качественно отличаются от объектов других наук гетерогенностью, наличием межфазной поверхности. Такие же определения объектов коллоидной химии дает П. А. Ребиндер [1958]. В настоящее время эта точка зрения является общепризнанной.

Таким образом, существование поверхности раздела фаз (древесинного вещества и воды), т. е. внутренней удельной поверхности внутри клеточных стенок древесины, равнозначно определению системы вода — клеточная стенка древесины как коллоидной системы. Но если считать, что большая ( $200\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$ ) внутренняя межфазная поверхность в набухшей клеточной стенке отсутствует, то это приводит к представлению о системе вода — клеточная стенка древесины как о гомогенной системе, т. е. как об истинном растворе, который не является коллоидной системой. Следовательно, вопрос о том, является ли рассматриваемая система коллоидной или истинным раствором, сводится к вопросу о существовании внутренней межфазной поверхности во влажных клеточных стенках.

Главы 1—4 написаны Е. А. Колосовской, 5 и 6 — С. Р. Лоскутовым, 7 — Б. С. Чудиновым. Авторы будут считать свою цель достигнутой, если книга послужит стимулом для дальнейших исследований взаимодействия древесных тканей и целлюлозы с водой.

Авторы выражают глубокую признательность ответственному редактору доктору технических наук, профессору Московского лесотехнического института В. А. Баженову, доктору физико-математических наук, профессору Р. Г. Хлебопосу, сделавшим ряд весьма ценных замечаний по рукописи, рецензентам — кандидатам технических наук М. Д. Андрееву и Г. Н. Черняевой, а также научной сотруднице Института леса и древесины СО АН СССР В. Е. Беньковой, помогавшей в оформлении рукописи.

Авторы будут благодарны всем, кто пришлет критические замечания и укажет на недостатки монографии, которых, вероятно, не удалось избежать.

## СТРОЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Структура древесины на микроскопическом уровне представляет собой непрерывный жесткий каркас, образуемый жестко скрепленными, сообщающимися между собой пустотелыми клеточными оболочками. Полости клеток могут быть заполнены воздухом или водой и по своей форме являются капиллярами. Согласно принятой классификации [Лыков, 1968], макрокапиллярами считают капилляры, имеющие поперечный размер более  $10^{-7}$  м (полости всех клеток и межклетников, за исключением крупных сосудов древесины лиственных пород, являющихся макропорами), тогда как капилляры с меньшими размерами относят к микрокапиллярам. Однако в последующем изложении древесину любой породы будем считать капилярно-пористым телом [Чудинов, 1984].

### 1.1. СТРОЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЕЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Главными компонентами клеточной оболочки являются целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин и пектин. Пектины представляют собой группу полисахаридов растительного происхождения, основу которых составляет галактуроновая кислота [Каткевич, 1972]. Гемицеллюлозами называют смесь полисахаридов, исключая пектины и крахмал. Гемицеллюлозы включают пентозаны (макромолекулы с пятичленными кольцами) — ксилан, арабан, а также гексозаны (макромолекулы с шестичленными кольцами) — галактан и маннан. Целлюлоза, гемицеллюлозы, пектин, крахмал — углеводные полимеры. Лигнин входит в состав одревесневших клеточных стенок всех наземных растений и по своей распространенности среди натуральных органических веществ занимает второе место после целлюлозы. Под термином «лигнин» объединяют группу неуглеводных полимеров, содержащихся в растениях. Его называют также инкрустирующим веществом растений. Четкое определение лигнина как химического вещества пока отсутствует; оно часто подменяется перечислением физических и химических свойств лигнинных материалов [Закис и др., 1972].

Основу, каркас клеточной стенки образует целлюлоза (линейный полимер). Гемицеллюлозы (разветвленные короткие полимеры),

лигнин и пектин образуют аморфный матрикс — мягкую, пластичную массу, заполняющую промежутки между микрофибриллами целлюлозы.

Волокнистое строение клеточной стенки рассматривают на уровне микрофибрилл целлюлозы — простейших структурных единиц волокна, которые принимаются в качестве морфологических единиц целлюлозы. Микрофибрилла хорошо видна в электронном микроскопе.

По поводу строения микрофибриллы возникало и возникает много различных теорий [Кленкова, 1976]. До сих пор строение нативных микрофибрилл описывается с позиций теорий «бахромчатых мицелл» Фрей-Висслинга, Мюлеталлера и «бахромчатых фибрилл», предложенной Херлем в 1958 г. Согласно этим теориям, микрофибрилла рассматривается как ансамбль кристаллических и аморфных областей. Хотя такая концепция широко используется для объяснения многих свойств и поведения целлюлозы, она не может объяснить целый ряд физико-механических свойств волокон и не может рассматриваться как окончательное решение вопроса [Кленкова, 1976]. Сторонники аморфного, однако с высокой степенью ориентации, строения волокна В. А. Каргин [1958], Н. В. Михайлов [1958], П. В. Козлов [1948] считают вообще невозможным существование целлюлозы в кристаллическом состоянии. Дискуссия по этому вопросу систематизирована Н. И. Никитиным [1962]. Паракристаллическая (квазикристаллическая) решетка, предложенная Хоземаном [цит. по: Кленкова, 1976], предполагает малое нарушение порядка, равномерное по всей структуре. Китайгородский и Цванкин [1959; цит. по: Кленкова, 1976] считают, что структура целлюлозы является «мезоморфной», т. е. промежуточной по свойствам между кристаллическим и аморфным телом; считая термины «кристаллический» и «аморфный» несостоятельными по отношению к целлюлозе, они предлагают для структуры целлюлозы термин «дефектный кристалл».

Мэнли [цит. по: Кленкова, 1976] предлагает для нативных микрофибрилл модель полностью кристаллической, не содержащей аморфных областей, структуры. Каждая микрофибрилла представляет собой квазиодиночный кристалл, образуемый агрегацией большого количества плоских лент, в результате чего создается поверхность, способная рассеивать рентгеновские лучи. Молекулы в пределах плоских лент расположены в поперечном к оси лент направлении в виде складок (кристаллизация складками) под углом около  $58^\circ$ . Периодичность в структуре микрофибриллы — следствие спиралеобразного расположения в ней плоских лент, в результате направление макромолекулы совпадает с направлением микрофибриллы. Вместе с тем высказывается мнение, что все модели складчатой конформации несовместимы с реальными свойствами целлюлозы 1. До сих пор неясно, являются ли цепи полигликана в нативной целлюлозе сложенными или прямолинейно вытянутыми.

Подводя итог обсуждению существующих теорий строения микрофибрилл, Н. И. Кленкова [1976] заключает, что пока нет

ни одной модели, которая бы удовлетворяла исследователей: все модели и все интерпретации имеют значение только как полезные концепции. Причина этого, по ее мнению, в том, что мы не знаем точного расположения полимерной цепи макромолекулы целлюлозы от ее начала до конца. Хотя рентгенографический метод широко используется для оценки степени кристалличности целлюлозы по соотношению интенсивностей рассеяния от аморфной и кристаллической областей, методы расчета, результаты и их трактовка различны.

По мнению многих исследователей, микрофибрилла имеет форму эллипса или ленты с шириной в 2—3 раза больше толщины и длиной на два порядка больше поперечного размера. Толщина микрофибриллы варьирует от 5 до 20 нм (чаще до 10 нм), ширина — от 10 до 30 нм, длина составляет несколько микрометров. Отмечается постоянство продольного размера микрофибрилл у натуральных и искусственных волокон.

Микрофибриллы объединяются в плоские ленты (слои) — ламеллы, часто состоящие из одного слоя микрофибрилл, которые могут переходить из одной ламеллы в другую. Многие клетки растений и стенки волокон построены в виде ламелл, причем микрофибриллы в ламелле укладываются примерно параллельно друг другу, но ориентация их в разных ламеллах различна. Во всех случаях микрофибриллы заметно скручены.

Клеточная стенка древесины и целлюлозное волокно имеют слоистое строение: наружный, промежуточный и внутренний слои, которые наблюдаются в световом микроскопе. Клетки древесины скреплены межклеточным аморфным, изотропным веществом, образующим срединную пластинку М толщиной 0,2—0,5 мкм [Уголев, 1986]. В основном она состоит из лигнина (60—90 % [Каткевич, Милютин, 1972]) — аморфного ароматического вещества, гемицеллюлоз и пектина — аморфного, гидрофильного, очень пластичного вещества [Химия древесины, 1982]. Срединная пластинка имеет большую пористость: содержит капилляры диаметром около 10 нм, занимающие около 20—30 % ее площади [Каткевич, 1972].

К срединной пластинке примыкает более тонкая первичная (наружная) оболочка клеточной стенки Р, состоящая из редкой сетки микрофибрилл, находящихся в матриксе. Внешняя поверхность первичной оболочки состоит из переплетающихся друг с другом микрофибрилл. На внутренней поверхности они расположены почти в поперечном направлении, образуя угол около 70° по отношению к оси волокна, благодаря чему первичная оболочка способна сдерживать набухание волокна вторичной оболочки. Ширина микрофибрилл в Р-оболочке по различным данным варьирует от 10 до 40 нм, толщина — от 5 до 10 нм [Каткевич, Милютин, 1972]. Содержание целлюлозы в первичной оболочке ниже 12 %, остальное составляет матрикс. Толщина первичной оболочки у древесных и хлопковых волокон примерно одинакова. В природном состоянии толщина ее составляет около 0,1—0,5 мкм [Уголев, 1986], в сухом состоянии 0,03 мкм, т. е. примерно равна толщине 3 микрофибрилл.

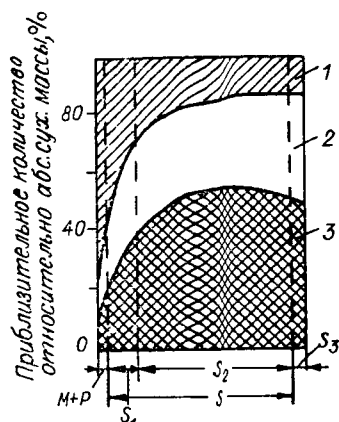


Рис. 1.1. Основные химические компоненты в различных слоях клеточной оболочки у хвойных деревьев [Химия древесины, 1982].  
1 — лигнин; 2 — гемицеллюлозы; 3 — целлюлоза;  
M + P — сложная срединная пластинка; S — вторичная оболочка.

Первичная оболочка и срединная пластинка отличаются по своему строению и являются различными элементами структуры, но, поскольку это очень тонкие слои, срединную пластинку вместе с прилегающими к ней по обеим сторонам первичными оболочками соседних клеток называют сложной срединной пластинкой.

Вторичная оболочка ( $S$ ) в 10 раз толще первичной, имеет сложное, неоднородное строение. В трахеидах хвойных и в волокнах лиственных пород она трехслойная. В других растительных тканях число слоев может быть меньше или больше трех. Слои отличаются друг от друга химическим составом, субмикроскопическим строением и характером ориентации микрофибрилл, но четко выраженной границы между слоями нет. Во вторичной оболочке принято различать тонкий внешний слой  $S_1$ , примыкающий к первичной оболочке  $P$ , толстый средний слой  $S_2$  и тонкий внутренний слой  $S_3$ . Эти слои в свою очередь состоят из тонких слоев микрофибрилл (ламелл). По данным разных исследователей, толщина слоя  $S_1$  равна 0,12–0,5 мкм (соответствует толщине 2–6 микрофибрилл), слоя  $S_2$  — 1,7–3,7, слоя  $S_3$  — 0,07–0,17 мкм. Слой  $S_2$  занимает около 78 % всей площади поперечного сечения оболочки. Толщина слоя  $S_2$  меняется в зависимости от типа клетки и от места расположения ее в годовичном слое. Например, в слое  $S_2$  ранней древесины насчитывается 30–40 тонких слоев микрофибрилл, а поздней — 150 и более [Химия древесины, 1982]. Соотношение масс слоев вторичной оболочки  $S_1 : S_2 : S_3 = 10 : 78 : 10$  [Каткевич, Милютина, 1972]. Вследствие своей значительной массы и толщины слой  $S_2$  считается основным носителем сорбционных свойств клеточной стенки. Он придает клетке окончательную форму, определяет механические свойства древесной ткани и древесины в целом.

Основными химическими компонентами вторичной оболочки являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. В отличие от первичной, она состоит в основном из целлюлозы в виде микрофибрилл. Состав вторичной оболочки: около 50 % целлюлозы, 30 % лигнина и 20 % гемицеллюлоз. Микрофибриллы целлюлозы окружены аморфным матриксом. Слои  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  имеют разный состав. На распределение химических компонентов в слоях вторичной оболочки древесины хвойных пород единой точки зрения пока нет (рис. 1.1) [Химия древесины, 1982]. Имеется мнение о различном углеводном составе слоев вторичной оболочки, возникающем вследствие по-



Таблица 1.1

Относительное содержание полисахаридов в разных слоях клеточной стенки древесины [Каткевич, 1972]

Полисахарид	$M+P^*$	$M+P+S_1$	$M+P+S_1+S_2$	$M+P+S_1+S_2+S_3$
<i>Береза</i>				
Галактан	16,9	5,1	2,0	1,1
Целлюлоза	41,4	47,7	47,9	53,7
Глюкоманнан	3,1	2,9	2,3	3,6
Арабан	13,4	4,8	2,5	0,7
Гликуроноксиан	25,2	39,5	45,3	40,9
<i>Ель</i>				
Галактан	16,4	9,0	3,1	1,8
Целлюлоза	33,4	52,6	59,7	61,7
Глюкоманнан	7,9	16,9	21,4	22,5
Арабан	29,3	4,5	2,4	0,8
Гликуроноарабокси- лан	13,0	16,9	13,4	13,2

\* Содержит в большом количестве пектиновую кислоту.

слоистой формирования оболочки в процессе роста клетки (табл. 1.1).

Фрей-Висслинг считает, что в слое  $S_3$ , как и в первичной оболочке  $P$ , имеется большое количество матрикса, который настолько плотно обволакивает целлюлозные микрофибриллы, что реагенты, вызывающие набухание, возможно, не достигают их. Сравнивая микрофибриллы слоев  $S_3$  и  $S_1$ , Мейер пришел к выводу, что микрофибриллы слоя  $S_3$ , возможно, не состоят из обычной целлюлозы. Вопрос о химическом составе микрофибрилл слоя  $S_3$  остается открытым.

Одревеснение клеточной стенки, приобретение ею устойчивости происходят в процессе образования лигнина. Во внешних слоях вторичных оболочек лигнинные частицы имеют продолговатую форму шириной около 45 нм различной длины и расположены почти перпендикулярно оси трахеид. В слое  $S_2$  частицы лигнина расположены слоями, взаимосвязаны и ориентированы в направлении оси трахеид; размер частиц от 25 до 75 нм [Каткевич, Одинцов, 1968]. Наличие лигнина в слое  $S_3$  еще точно не доказано: у хвойных пород слой  $S_3$  часто одревесневает, но у многих лиственных слой  $S_3$  не лигнифицирован даже у старых деревьев [Москалева, 1957]. Морфологическая структура и распределение лигнина в  $S_3$  до настоящего времени не ясны. Является дискуссионным также вопрос о том, существуют ли химические связи между лигнином и углеводами в растительных тканях или же клеточные стенки их построены из плотной физической смеси отдельных компонентов. Если химические связи и существуют, то неравномерное распределение отдельных компонентов в слоях клеточной стенки допускает различный характер лигноуглеводных связей. Окончательного разрешения

требует также вопрос о том, весь ли лигнин в оболочке клеточной стенки связан с углеводами и все ли углеводы связаны с лигнином [Закис и др., 1972].

Анизотропия структуры и свойств слоев вторичной оболочки обусловлена высоким содержанием в них целлюлозы, образующей микрофибриллы. Микрофибриллы во вторичной оболочке ориентированы в основном параллельно друг другу, что обуславливает их наибольшее уплотнение и высокую механическую прочность древесины на разрыв.

Расположение микрофибрилл в оболочках клеточной стенки древесины и целлюлозного волокна всегда спиралеобразное [Кленкова, 1976]. Угол наклона микрофибрилл может быть разный в различных оболочках и слоях. Микрофибриллы среднего слоя  $S_2$  вторичной оболочки ориентированы в виде правонаправленных Z-образных крутых спиралей с углом наклона  $5-15^\circ$  (редко до  $30^\circ$ ) или почти параллельно продольной оси клетки. Благодаря такой структуре волокно становится прочным и жестким. В слоях  $S_1$  и  $S_3$  микрофибриллы расположены почти под прямым углом к оси клетки (угол лежит в пределах  $50-90^\circ$ ), образуя восходящие, плоские перекрещивающиеся лево- и правонаправленные спирали (перекрестная текстура); причем, чем ближе к слою  $S_2$ , тем больше крутизна.

Ориентация микрофибрилл в слоях целлюлозного волокна аналогична рассмотренной. Так, хлопковое волокно состоит из люмена — цилиндрической полости и стенки, соответствующей трем коаксиальным цилиндрам; наружный и внутренний цилиндры тонкие, центральный — толстый, трехслойный. Микрофибриллы наружного и внутреннего цилиндров имеют вид плоских спиралей, центрального — вид крутых спиралей. Такую структуру спиральной организации можно считать типичной для всех волокнистых ячеек [Кленкова, 1976].

Спиральная организация расположения микрофибрилл сочетается со слоистым строением оболочек. Так, слой  $S_1$  состоит из двух и более слоев — ламелл. В первой ламелле ориентация микрофибрилл, в результате обматывания клетки лентообразной ламеллой, образует левонаправленную спираль, во второй — правонаправленную. Между слоями  $P$  и  $S_1$ ,  $S_1$  и  $S_2$ ,  $S_2$  и  $S_3$  наблюдают переходные ламеллы. Слой  $S_3$ , так же как  $S_1$ , состоит из нескольких ламелл. Ориентация микрофибрилл в  $S_3$  постепенно изменяется, заканчиваясь у полости клетки плоской левонаправленной спиралью; в результате образуются переходы ориентаций микрофибрилл типа «раскрытого веера» [Каткевич, Милютин, 1972].

Средний слой  $S_2$ , как самый массивный и толстый, содержит несколько десятков (в клетках ранней древесины) и сотен (в клетках поздней древесины) слоев ламелл. Ламеллы в  $S_2$  более тонкие, чем в  $S_1$ . Каждая ламелла в большинстве случаев состоит из одного слоя микрофибрилл; ламеллы отличаются друг от друга углом наклона микрофибрилл.

Лигнин и некоторые гемицеллюлозы равномерно размещены между ламеллами и неравномерно между микрофибриллами в ла-

мелле. Удаление лигнина и гемицеллюлоз способствует разделению слоя  $S_2$  на ламеллы. П. П. Эриньш и П. Н. Одинцов [цит. по: Каткевич, Милютина, 1972] высказали предположение, что ламеллярное строение слоя  $S_2$  трахеид является результатом агрегации микрофибрилл по кристаллографическим плоскостям 101, богатыми OH-группами и способными образовывать H-связи. После делигнификации слоя  $S_2$  на ультратонких срезах с помощью электронного микроскопа видно, что ламеллы не строго концентрические, а переходят одна в другую и связаны со смежными ламеллами посредством параллельно идущих микрофибрилл смежных ламелл. Многие авторы указывают на существование в слое  $S_2$  поперечноспиральной, поперечной и других структур, выявляемых при воздействии на образцы кислотами. Это объясняется наличием рыхлых мест в макро- и микрофибриллах, которые расположены в одной плоскости и обуславливают распад волокон на шайбы и бусы.

Принято считать, что гемицеллюлозы клеточной стенки древесины представляют собой аморфную массу, размещенную между микрофибриллами целлюлозы. Однако более поздние исследования выявили определенную организацию гемицеллюлоз. По мнению Мейера [цит. по: Каткевич, 1972], вероятность кристалличности гемицеллюлоз клеточной стенки невелика, так как они являются разветвленными полисахаридами. Однако в литературе имеются предположения, что гемицеллюлозы могут находиться между микрофибриллами целлюлозы как кристаллические или аморфные гранулы, могут образовывать свои микрофибриллы, имеющие и не имеющие кристаллические области.

В структурном отношении лигнин резко отличается от других компонентов древесины своим нерегулярным строением, сильной разветвленностью. Макромолекулу лигнина можно представить в виде беспорядочно свернутого клубка — микрогеля [Закис и др., 1972], на поверхности клубка сосредоточены отрицательно заряженные сульфогруппы. Размер гранул лигнина в слое  $S_2$  варьирует от 25 до 75 нм и в среднем составляет 38 нм; они чаще расположены нерегулярно, хотя и взаимосвязанно. Выделяют также слои лигнинных частиц, взаимосвязанных и ориентированных в направлении оси клетки [Каткевич, Милютина, 1972].

В целом древесинное вещество, по мнению П. П. Эриньша [1978], представляет собой армированную полимерную композицию, состоящую из фибриллярной целлюлозной арматуры и аморфной лигногемицеллюлозной матрицы. Нецеллюлозные углеводы матрицы и лигнин по взаиморастворимости являются несовместимыми и не могут существовать в виде термодинамически равновесного гомогенного твердого раствора. Вместе с глобулярным строением лигнина это определяет существование в матрице микрообластей, состоящих из лигнина, нецеллюлозных углеводов и переходного слоя между ними. Известно, что связь между матрицей и элементарными фибриллами, из которых состоит микрофибрилла, осуществляется через переходный слой в периферийной части фибрилл. Переходный слой состоит из сегментов молекул целлюлозы

и нецеллюлозных углеводов, которые по взаиморастворимости также являются несовместимыми полимерами; взаимодействие между ними осуществляется через Н-связи.

**Сорбционная способность элементов древесины.** Макромолекула целлюлозы состоит из шестичленных неароматических колец, связанных между собой через кислородные мостики (атомы кислорода ацетальной связи). Пирановое кольцо образуется пятью атомами углерода  $C_1—C_5$  и атомом кислорода. Все эти атомы не лежат в одной плоскости, а имеют конформацию «кресла» или «ванны». В шестичленном кольце пиранозы имеется две вторичные ОН-группы при  $C_2$  и  $C_3$  и первичная ОН-группа при  $C_6$ , присоединенные в виде ответвления к атому углерода  $C_5$  кольца; причем направление связи  $C_5—C_6$  перпендикулярно оси шестичленного кольца.

При сорбции воды целлюлозой и древесиной возможными центрами сорбции (ЦС), по литературным данным, являются практически все ОН-группы целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина [Рейзинь, 1972; Муращенко, Эриньш, 1972]. По своей активности ОН-группы целлюлозы неравноценны. Наиболее активна и более доступна для образования водородной связи, как ответвленная от кольца, первичная ОН-группа при  $C_6$ . Наименее активна вторичная ОН-группа при  $C_3$ ; промежуточная по активности — вторичная ОН-группа при  $C_2$ . Возможными ЦС являются также атомы кислорода пиранового кольца и ацетальной связи в молекуле целлюлозы, причем более доступным считается атом кислорода ацетальной связи.

В нецеллюлозных углеводах, кроме ОН-групп, ЦС могут быть карбоксильные и карбонильные группы (в том числе и полиуроновых кислот), ацетильные группы. У лигнина, кроме спиртовых и фенольных гидроксильных групп, активными центрами могут быть метоксильные карбонильные и карбоксильные группы [Закис и др., 1972].

Механизм образования и разрыва, свойства Н-связей окончательно не выяснены, хотя они определяют способность древесины сорбировать пары воды и другие вещества, обуславливают изменение физико-механических свойств древесины.

Нет единой точки зрения относительно сорбционной способности компонентов древесины. По мнению ряда исследователей, наибольшей гигроскопичностью обладают гемицеллюлозы [Sadoh, 1961]. Установлено, что принципиальное подобие основных компонентов древесины, несмотря на их различное распределение в клеточной стенке, связано с одинаковой природой первичных ЦС [Christensen, Kelsey, 1959]. В исследованиях Кристенсен найдено, что интегральные теплоты сорбции, отнесенные к 1 г сорбированной воды в интервале относительного давления пара  $\varphi = P/P_{\text{нас}}$  от 0 до 0,8, очень близки для всех компонентов, за исключением лигнина. Вблизи нулевого значения  $\varphi$  дифференциальная теплота сорбции оказалась наиболее высокой для целлюлозы и наименьшей для лигнина. Распределение общей сорбционной способности составило: около 47 % для целлюлозы, 37 % для гемицеллюлоз и 16 % для лигнина.

По мнению П. Н. Одинцова [1958], гидрофильность лигнина не меньше гидрофильности целлюлозы. Другие исследователи [Runkel, Luthens, 1956] считают лигнин скорее органофильным блокированным, обладающим заметной гидрофобностью и не сорбирующим воду.

В обзоре сорбционных свойств компонентов древесины Рункель и Лютгенс заключили, что гемицеллюлозы вместе с целлюлозой являются основными носителями сорбционных свойств, что первичная оболочка, как и внутренний слой вторичной оболочки, мало гидрофильна: в первом случае из-за лигнификации, во втором — из-за строгой ориентации макромолекул целлюлозы. Сорбционное действие, таким образом, локализовано в среднем слое вторичной оболочки клеточной стенки, который рассматривается как основной носитель сорбционных свойств древесины.

## 1.2. КАПИЛЛЯРЫ В КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКЕ ДРЕВЕСИНЫ И В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Система капилляров и межфибриллярных пространств в клеточной стенке древесины и в целлюлозе задается строением и иерархией элементов их структуры, начиная с молекулярного уровня до уровня ячейки, волокна и т. п. В природной целлюлозе и ее препаратах макромолекулы могут быть сгруппированы с различной плотностью и степенью упорядоченности.

Вопрос о надмолекулярной структуре целлюлозы до сих пор остается нерешенной проблемой [Кленкова, 1976]. Известны следующие структурные модификации из макромолекул целлюлозы: целлюлоза I, обычно содержащаяся в растениях; целлюлозу II получают из целлюлозы I при определенных условиях набухания, например в процессе мерсеризации, причем процесс образования целлюлозы II необратим; целлюлозу III получают при химическом воздействии на целлюлозу безводным аммиаком; целлюлоза IV образуется при высокотемпературной обработке водой целлюлозы III [Рейзинь, 1972]. В модификациях I и II главные валентные силы, действующие вдоль макромолекул, составляют около 50 ккал/моль; в двух других направлениях связывающими макромолекулы силами являются Н-связи  $\sim 4,5$  ккал/моль и силы Ван-дер-Ваальса 2 ккал/моль [Кленкова, 1976]. Благодаря этим связям, макромолекулы могут группироваться в кристаллические ячейки.

Кристаллическая фаза целлюлозы обнаружена экспериментально при рентгенографических исследованиях, которые показали однотипность рентгенограмм всех природных целлюлоз. Наиболее широко известна модель кристаллической структуры целлюлозы I Мейера и Миша с последующей модификацией в работах [Reigse, 1946; Tsuboi, 1957; цит. по: Рейзинь, 1972]. Элементарная ячейка в этой модели моноклинна (ромбическая призма) с длиной граней:  $a = 0,88$ ,  $b = 1,03$  и  $c = 0,79$  нм; угол между  $a$  и  $c$   $84^\circ$ . Макромолекулы целлюлозы расположены вдоль граней  $b$  в призме; в центре призмы находится макромолекула целлюлозы, идущая в противо-

положном направлении. В модели Мейера и Миша наиболее спорно предположение об антипараллельном расположении соседних макромолекул [Рейзинь, 1972]. Соседние макромолекулы ячейки взаимодействуют друг с другом посредством Н-связей и сил Ван-дер-Ваальса. Оценка величины энергии, необходимой для разрыва ассоциатов из молекул целлюлозы, сделанная различными физико-химическими и спектроскопическими методами, дает значения от 4 до 8 ккал/моль [Кленкова, 1976].

По мнению многих исследователей, макромолекулы целлюлозы могут образовывать три фазы: кристаллическую, дающую четкую дифракционную картину и недоступную для дейтерообмена, паракристаллическую, так как не наблюдаются четкие дифрактограммы, но упорядоченную и поэтому недоступную для дейтерообмена, аморфную базу — неупорядоченную, доступную для дейтерообмена [Кленкова, 1976]. Таким образом, целлюлозу можно рассматривать как совокупность трех фаз. Первые две фазы Смит, Китчен и Маттон предлагают называть «областью высокого порядка». Порядок расположения трех этих фаз и надмолекулярная структура целлюлозы до сих пор являются предметом дискуссий. Считается, однако, доказанной фибриллярная (нитевидная) структура волокна на всех уровнях организации от надмолекулярного до уровня макроволокна. Предполагается, что в процессе биосинтеза тенденция структуры к кристаллизации конкурирует с ее тенденцией к скручиванию [Кленкова, 1976].

Самой простейшей единицей надмолекулярной структуры считают элементарную фибриллу. В последнее время используют также термин «протофибрилла». Для этой структурной единицы характерно постоянство поперечного размера: для всех видов природных целлюлоз ее диаметр равен 3,5 нм, что указывает на специальный механизм регулирования синтеза этих нитей. Длина элементарной фибриллы на порядок больше ее поперечного размера [Уголев, 1986]. Поскольку средняя площадь поперечного сечения глюкопиранозной цепи целлюлозы составляет около 0,328 нм<sup>2</sup> [Bartunek, 1958; цит. по: Кленкова, 1976], в элементарной фибрилле содержится около 32—35 макромолекул целлюлозы. Иногда в литературе указывается несколько другой диаметр элементарных фибрилл и в соответствии с этим от 30 до 40 вовлеченных в ее построение макромолекул.

По поводу строения и укладки макромолекул в элементарной фибрилле существует множество противоречивых теорий. Некоторые авторы считают элементарную фибриллу по всей длине кристаллической, не набухающей в воде. Имеется и противоположное мнение, согласно которому она включает в себя как кристаллические или упорядоченные, так и аморфные области. Если тенденция к скручиванию проявляет себя уже на уровне элементарных фибрилл, то они не должны содержать кристаллические участки. Под действием ненасыщенных поверхностных сил элементарные фибриллы, группируясь, образуют микрофибриллы, затем ламеллы и фибриллы — волокна, которые можно наблюдать уже с помощью светового микроскопа.

Расширенная схема фибриллярной структуры волокна при последовательном делении фибриллы на более тонкие элементы, по данным разных исследователей, включает следующие элементы: фибриллу (диаметр 200—300 до 500 нм, период 0,7 мкм), ламеллу, вторичную фибриллу, микрофибриллу (толщина 5—10 до 20 нм, ширина 10—30, иногда до 40 нм, длина около 1 мкм), грунд-фибриллу (диаметр 20—30 нм), кристаллитные образования или кристаллитные пучки (диаметр 5—10 нм, длина 45—60 нм), элементарную фибриллу (диаметр 3,5 нм, длина 30—80 нм). Распадение целлюлозы на фибриллы происходит при простом размоле, на микро- и грунд-фибриллы при вибрационном размоле, на кристаллитные образования при ультразвуковой обработке [Кленкова, 1976].

Необходимо заметить, что если размеры элементарных фибрилл и микрофибрилл универсальны и для всех видов растений варьируют незначительно, то размеры фибрилл зависят от местоположения клетки в растении и от способа обработки волокна. В отличие от элементарных фибрилл и микрофибрилл, существование которых считается доказанным и определены их размеры, другие структурные элементы имеют в разных работах широко варьируемые размеры, часто противоречивые. Строение, размеры фибрилл и более тонких элементов структуры находятся еще в стадии изучения и дискуссии. Нет еще и единства в терминологии, используемой при рассмотрении элементов строения целлюлозных волокон; нет также единой точки зрения о характере связи между основными элементами надмолекулярной структуры волокна. Вместе с тем не вызывает сомнения фибриллярность всех элементов структуры волокон. Фибриллярная структура под электронным микроскопом выглядит как система параллельных, плотно упакованных нитей [Там же].

На всех уровнях организации у волокон обнаруживается наличие высокоупорядоченных областей и скруток, неупорядоченных аморфных областей, вследствие чего фибриллы, ламеллы, микрофибриллы и, возможно, элементарные фибриллы у нативных волокон имеют от 70 до 80 % рентгеноупорядоченных областей и 30—20 % рентгеноаморфных областей. Переход между областями не резкий, а согласно электронно-микроскопическим снимкам непрерывный [Там же]. Интересно заметить, что расположение аморфных областей в элементах структуры имеет определенную периодичность: при размоле обнаруживается одинаковое отношение поперечного размера к периоду (длине образуемых частиц), равное  $1 : (2,6 \div 2,7)$  у кристаллитных пучков, грунд-фибрилл и фибрилл.

Во многих работах отмечается слоистость всех структур, начиная с элементарной фибриллы (макромолекулы в ней расположены слоями) и вплоть до макроскопического строения древесных тканей и целлюлозного волокна. Многие элементы фибриллярной структуры имеют форму лент (микрофибриллы, ламеллы и др.). Согласно Н. И. Кленковой [1976], определенная способность к набуханию, прочность волокон на разрыв, прочность их в мокром состоянии достигаются за счет слоевого строения, обматывания лентообразными фибриллами, скрутками, поперечными связками и наличием связующих, проклеивающих веществ, например лигнина.

Сложная фибриллярная структура волокон, состоящая из элементов разного размера, должна обуславливать шкалу межфибриллярных промежуточных пространств, соответствующих поперечному размеру и форме элементов строения [Bartunek, 1958; цит. по: Кленкова, 1976]. По мнению Бартунека, о ширине этих пространств еще можно что-то определенное сказать, но о форме поперечного сечения можно строить лишь гипотезы. Пространства между отдельными кристаллитными образованиями могут иметь ширину от 0,2—0,5 до 1 нм. Пространства между грунд- и микрофибриллами оцениваются в пределах 15—10 нм. Эти пространства расположены вдоль направления соответствующих фибрилл. Плотные фибриллярные ленты образуют достаточно широкие промежутки, чтобы туда особенно легко проникали гидролизующие и окисляющие вещества.

Связанная система «межмицеллярных» пространств исследовалась еще Фрей-Висслингом, Кратким, Шоссбергером в 1937—1959 гг. с помощью рентгенографии и поляризационного микроскопа. Заполняя субмикроскопические каналы внутри набухшего в водной среде волокна коллоидными частицами золота и серебра, они обнаружили сложную цепь субмикроскопических каналов, проходящих через всю структуру волокна. В волокнах пустоты могут быть заполнены частично или полностью веществом матрикса.

Аггебрандт и Самуэлсон [1964; цит. по: Кленкова, 1976] изучали с помощью гель-хроматографии пористость стенок ячейки нативных целлюлозных волокон, помещая сухое волокно в водные растворы, содержащие серию полиэтиленгликолей с увеличивающейся молекулярной массой. Измеряя концентрации полимера в растворе до и после погружения сухих волокон в раствор и полагая, что молекулы полимера могут проникать только в области, доступные для воды, они показали, что 75 % общего объема пор имеют диаметр меньше 2 нм с максимумом при 0,5 нм.

Для изучения пористости целлюлозных волокон применяют метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, теория которого разработана Породом. Этим методом можно измерять абсолютное значение удельной поверхности и определять пористость. Изучая целлюлозные волокна этим методом, Статтон [цит. по: Кленкова, 1976] отметил, что кривые распределения размеров пустот для вискозного волокна находятся в интервале от 2 до 28 нм.

В результате суммирования данных по пористости целлюлозных материалов, исключая вискозное волокно, авторы книги [Папков, Файнберг, 1976] выделяют следующие группы пор и капилляров: 1) внутрифибриллярные нерегулярности упаковки, размеры которых лежат значительно ниже 1,5 нм; 2) межфибриллярные поры (пустоты), которые обнаруживаются методами сорбции и порозиметрии и лежат в пределах 1,5—10 нм с максимумом при 3—4. Однако в целом пористость целлюлозных волокон изучена еще недостаточно.

Древесина обладает развитой системой водопроводящих путей, которые относят к макрокапиллярам: полости клеток, межклеточные пустоты, камеры пор, отверстия в мембранах пор. Их «радиус» больше или порядка длины свободного пробега молекул водяного пара



10<sup>-7</sup> м. Перечисленные макрокапилляры, включая поры с диаметром около 200 нм, найденные в лигнине [Муращенко, Эриньш, 1972], в литературе называют «постоянными», так как в процессе набухания древесины их размеры сравнительно мало изменяются. Так, уменьшение полостей клеток при набухании древесины в воде составляет 22,7 % от первоначальной площади среза [Москалева, 1962]. К постоянным капиллярам относят также мезопоры в клеточных стенках с «радиусом» до 20 нм, которые находятся между микрофибриллами среди инкрустирующих веществ, щели, микропустоты, поры в абсолютно сухих клеточных стенках между микрофибриллами, не заполненные матриксом. Объем последних обычно не превышает 1—2 %, и они недоступны неполярным молекулам [Каткевич, Милютина, 1972].

В целом внутренняя удельная поверхность абсолютно сухой древесины не превышает 1—2 м<sup>2</sup>/г и лишь немногим больше внешней поверхности клеточных стенок. Таким образом, капиллярность абсолютно сухих компонентов в целлюлозе и древесине ничтожно мала. Клеточная стенка абсолютно сухой древесины для неполярных газов и жидкостей непроницаема [Муращенко, Эриньш, 1972].

Сторонники коллоидной природы влажных клеточных стенок древесины считают основным носителем сорбционных свойств систему «непостоянных» капилляров клеточных стенок, обладающую во много раз большей внутренней удельной поверхностью (200—400 м<sup>2</sup>/г), чем «постоянные» капилляры. Указанные капилляры отсутствуют в абсолютно сухой клеточной стенке и появляются в ней с первыми порциями сорбированной воды. При дальнейшем увлажнении их размеры увеличиваются, приобретая максимальную величину при влажности вблизи предела насыщения клеточных стенок. При десорбции воды непостоянные капилляры в клеточных стенках не опустошаются, а постепенно суживаются до полного их исчезновения в абсолютно сухом состоянии. Таким образом, по мнению этих исследователей, древесина как сорбент является капиллярно-пористым телом с коллоидными свойствами во влажном состоянии.

Капилляры в клеточных стенках ориентированы в том же направлении, что и микрофибриллы. По поводу размеров и формы непостоянных капилляров в клеточной стенке древесины в литературе нет единого мнения. В отдельных работах описаны модели капилляров в форме цилиндров, многоугольников, щелей [Чудинов, 1978]. В работе Rudman [1965] обнаружены непостоянные капилляры в толще клеточной стенки древесины с диаметром от 10 до 45 нм, причем наиболее крупные капилляры, образующие разветвленную сеть, находились в слое S<sub>3</sub>. Уордроп и Дэвис [Wardrop, Davies, 1964] определили, что число и размеры капилляров в слое S<sub>2</sub> больше, чем в слое S<sub>3</sub>. Б. Л. Браунинг [1969] приводит следующие размеры непостоянных капилляров: между микрофибриллами диаметр от 7 до 10 нм, внутри микрофибриллы больше всего капилляров с диаметром от 3 до 6,6 нм, которые определяют сорбционные свойства древесины. Б. Н. Уголев [1986] указывает размер диаметра капилляров во вторичной оболочке клеток от 30 до 40 нм.

Отмечено, что внутренняя поверхность при набухании древесины, в отличие от объема субмикроскопических капилляров, увеличивается непропорционально степени набухания. Максимальная внутренняя поверхность набухшей древесины является спорной величиной. По данным многих исследователей, для древесины она составляет 200—300 м<sup>2</sup>/г [Муращенко, Эриных, 1972].

Новые представления о системе капилляров в клеточной стенке древесины развиты Б. С. Чудиновым и М. Д. Андреевым [1978]. Анализируя результаты разных исследований и дополняя их собственными расчетами, они пришли к выводу, что основная масса сорбционной влаги (вода моно- и полисоев) находится в пленочном состоянии и располагается в непостоянных, щелевидных капиллярах клеточной стенки. Сравнение кривых распределения числа капилляров по «радиусам» показало, что качественная картина его мало зависит от принятой модели формы капилляров. В цитируемой работе показано, что при равновесной влажности  $W_p$ , равной пределу гигроскопичности  $W_{гг}$ , могут быть заполнены капилляры с «радиусом» от 20 до 100 нм. Однако в древесине непостоянные капилляры таких размеров отсутствуют в связи с тем, что существует предел увеличения толщины сорбционной пленки, не превышающий 20 нм даже при насыщении окружающего пространства водяными парами. Причины ограничения толщины слоев гигроскопической влаги в природе клеточной стенки, относящейся к ограниченно набухающим коллоидам. По мере увлажнения древесины толщина пленок возрастает от нуля в абсолютно сухом состоянии (сомкнутые капилляры) до 8—10 нм в диапазоне  $P/P_{нас}$  от 0 до 0,8 и не превышает 11 нм при насыщении клеточной стенки водой. Максимальное количество адсорбционной влаги в этом случае достигает 23 % при 20 °С. При каждом значении  $W_p$  непостоянные капилляры имеют приблизительно одинаковый для всех капилляров «радиус», но разный при разных значениях  $W_p$ . Так что термин «распределение капилляров по радиусам» больше применим для неколлоидных капиллярно-пористых тел, в которых размеры капилляров и пор не меняются с изменением влажности тела.

По мнению Б. С. Чудинова и М. Д. Андреева, существование субмикроскопических непостоянных капилляров с «радиусом» от 0,15 до 1 нм, по-видимому, проявляется в явлении контракции системы вода — древесина в диапазоне  $W_p = 0,6 \div 0,7$  % и в наблюдаемом при этом аномальном отрицательном набухании древесины. Полимолекулярные слои дают положительное линейное набухание клеточной стенки и обладают расклинивающим свойством.

Таким образом, исходя из коллоидной природы влажных клеточных стенок древесины и ее известных свойств, были выдвинуты следующие общие положения о капиллярной структуре клеточных стенок [Чудинов, 1984]. Пористость абсолютно сухой клеточной стенки весьма мала и в большинстве расчетов может не приниматься во внимание. В сухом состоянии клеточная стенка представляет собой сплошное стекловидное тело, не пронизываемое неполярными газами и жидкостями. Капилляры в клеточной стенке образуются и сущест-

вуют лишь в присутствии воды, поэтому их толщина непостоянна, зависит от влажности и меняется вместе с ней. Основным посетителем сорбционных свойств клеточных стенок является система непостоянных капилляров; их максимальная внутренняя удельная поверхность оценивается 200—400 м<sup>2</sup>/г. Основная масса гигроскопической влаги в набухшей клеточной стенке находится в пленочном состоянии в виде полимолекулярных слоев адсорбционной воды, обволакивающих коллоидные частицы. Обычно принятая цилиндрическая форма непостоянных капилляров в клеточной стенке древесины практически исключается. Из простых, идеализированных моделей их формы более всего подходит модель плоских капилляров с параллельными стенками, усложненная чередующимися утолщениями и сужениями: на поперечном разрезе форма таких межфибриллярных каналов имеет вид четочных капилляров. При каждом значении равновесного влагосодержания древесины и относительной влажности воздуха непостоянные капилляры имеют определенный и приблизительно один и тот же «радиус» — половину толщины пленки воды. Поскольку клеточная стенка относится к ограниченно набухающим гелям, существует предельная толщина слоев адсорбционной воды в капиллярах, зависящая, в соответствии с теорией адсорбции, от температуры.

В соответствии с принятой в настоящее время схемой фибриллярного строения волокна, Б. С. Чудинов предполагает существование по крайней мере трех систем капилляров в клеточной стенке древесины [Чудинов, 1984].

Свободные от инкрустов каналы между фибриллами, имеющие радиус 30—40 нм (микрокапилляры); вода в этих каналах обволакивает гранулы инкрустов; возможно, что в некоторых не до конца заполненных инкрустами межфибриллярных капиллярах при удалении влаги стенки капилляров не смыкаются полностью; в этих капиллярах, наряду с адсорбционной водой, может располагаться небольшое количество капиллярно-конденсационной воды, но объем таких постоянных капилляров незначителен.

Система каналов (микрокапилляров) в клеточной стенке между микрофибриллами образована непостоянными капиллярами; поперечный размер микрокапилляров не превышает 2—3 нм; возможная локализация капиллярно-конденсационной воды здесь исключена; капилляры заполнены адсорбционной водой.

Приняв, что микрофибриллы построены из элементарных фибрилл, состоящих из аморфных участков целлюлозы и элементарных кристаллитов, можно представить третью систему капилляров: она находится внутри элементарной фибриллы в аморфных ее областях; поперечные размеры этих капилляров порядка поперечных размеров одной-двух молекул воды. Микрофибриллы если и набухают, то незначительно; набухания самой элементарной фибриллы не происходит.

В результате рассмотрения систем микрокапилляров в клеточной стенке древесины на трех уровнях можно заключить, что основной объем микрокапилляров в набухшей клеточной стенке состав-

ляют каналы между микрофибриллами; они сообщаются между собой и имеют выход на поверхность клеточной стенки, образуя единую пространственную структуру в виде чрезвычайно густой сетки, что согласуется с фибриллярной структурой и коллоидной природой влажных стенок клеток [Чудинов, 1984]. Автор цитируемой монографии считает, что предлагаемая схема капилляров весьма условна, слишком упрощена и нуждается в уточнении, но все же в целом она правильно отражает общую картину капиллярных систем в стенке клетки и ее можно принимать в качестве исходной для расчетов. Однако некоторые положения остаются дискуссионными и не подтверждены прямыми экспериментами.

Спорным остается и вопрос о локализации капиллярной влаги. Считается [Муращенко, Эриньш, 1972], что величина капиллярной конденсации определяется объемом субмикроскопических капилляров, образующихся при набухании. По мнению Б. С. Чудинова и М. Д. Андреева [1978], капиллярно-конденсационная вода не может находиться в непостоянных капиллярах, так как ее поглощение не сопровождается разбуханием клеточной стенки. Сорбционная и капиллярно-конденсационная вода, по их мнению, локализуется в разных местах: последняя образуется в микроуглублениях выступающей оболочки и в малочисленных капиллярах клеточной стенки. Радиус менисков этой воды изменяется от 4—5 до 100 нм при изменении  $\varphi = P/P_{\text{нас}}$  от 0,8 до 0,995 при 20 °С. Таким образом, сколько-нибудь заметная капиллярная конденсация в клеточной стенке практически исключается и поэтому термин «капиллярная конденсация» не удачен для таких тел, как древесина, где конденсация пара происходит не в капиллярах, а преимущественно в микроуглублениях.

Анализируя теоретический обзор, можно сделать следующий вывод.

Основным носителем сорбционных свойств древесины можно считать вторичную оболочку клеточной стенки, а именно ее толстый слой  $S_2$ . Толщина последнего превышает толщину внутреннего и внешнего слоев клеточной стенки почти в 10 раз. На долю вторичной оболочки приходится не менее 90 % от общей величины набухания и усушки.

Центрами сорбции в клеточной стенке являются ОН-группы, атомы кислорода гликопиранозного кольца и глюкозидной связи целлюлозы, ОН-, карбоксильные, карбонильные, ацетильные группы гемицеллюлоз, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и метоксильные группы лигнина. Расстояние между соседними ОН-группами, водородными и кислородными атомами в макромолекулах целлюлозы, т. е. между ЦС, колеблется в пределах 0,27—0,3 нм.

Капиллярность абсолютно сухой клеточной стенки древесины ничтожно мала; ее внутренняя удельная поверхность не превышает 1—2 м<sup>2</sup>/г древесины.

Капилляры в клеточных стенках ориентированы в том же направлении, что и соответствующие элементы фибриллярной структуры. Во вторичной оболочке клеточной стенки этому соответствует

направление в виде крутой спирали преимущественно вдоль продольной оси клетки (средний слой вторичной оболочки).

Набухание элементарной фибриллы либо совсем не происходит, либо оно незначительно, так как элементарные кристаллиты не меняют свои размеры в поперечном направлении.

Капиллярный конденсат, в отличие от сорбционной влаги, не вызывает разбухания древесины, близок по термодинамическим свойствам к обычной воде и не может находиться в непостоянных капиллярах, наполнение которых сопровождается разбуханием. Капиллярно-конденсационная вода располагается в микроуглублениях выступающей оболочки клеточной стенки и в ее малочисленных постоянных капиллярах, так как внутри клеточной стенки сколько-нибудь заметная капиллярная конденсация исключается.

Как видим, строение микрофибрилл, элементарных фибрилл и других элементов тонкой фибриллярной структуры целлюлозы, в том числе и их аморфных областей, пока достоверно не известно. По поводу их строения существует много разнообразных и даже противоречивых вариантов. Поэтому, исходя из известного нам строения клеточных стенок, в настоящее время мы не можем доказать наличие или отсутствия развитой системы непостоянных капилляров в аморфных областях влажной клеточной стенки, а вместе с тем и поверхности раздела фаз — элементов древесинного вещества и воды. Однако слоистый характер строения элементов фибриллярной структуры на всех уровнях организации, начиная с элементарных фибрилл до клеточной стенки, дает основание предположить возникновение межслоевых пространств при внедрении молекул воды, например, между микрофибриллами. Поскольку внутренняя удельная поверхность абсолютно сухой клеточной стенки пренебрежимо мала ( $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), то с точки зрения изучения сорбции нет особой необходимости выяснять форму поперечных сечений постоянных капилляров внутри клеточной стенки. Основной вклад в сорбцию дают межслоевые пространства с толщиной, зависящей от влажности древесины и равной нулю в абсолютно сухой клеточной стенке, т. е. непостоянные капилляры. Что касается аморфных областей элементов фибриллярной структуры, возникающих, вероятно, вследствие преобладания тенденции к скруткам у волокна, то вопрос о существовании или отсутствии поверхности раздела между сорбатом и сорбентом в них не ясен и требует прямых экспериментальных фактов.

Согласно классификации пористых тел М. И. Дубинина [Современная теория, 1980], размер самых мелких пор, к которым еще можно применить адсорбционные теории, составляет от 0,5 до 2 нм. При меньших размерах пор представление о внутренней поверхности теряет физический смысл и систему сорбент — сорбат следует рассматривать как однофазную, т. е. как раствор. Чтобы использовать представление об адсорбции, поверхность поры, капилляра или макромолекулы сорбента должна иметь площадь во много раз большую по сравнению с проекцией сорбируемой молекулы. Так, например, согласно положениям коллоидной химии, частицы сферической формы, которые еще можно рассматривать как микрофазу, имеют

минимальный размер 1 нм. Полимерные молекулы, входящие в состав древесинного вещества, имеют размеры, в основном превышающие размеры частиц ультрамикроретерогенных дисперсных систем, являющихся коллоидными системами, для которых, в отличие от истинных растворов, еще справедливы понятия о микрофазе, меифазной поверхности между сорбатом и сорбентом, о микроретерогенности и о поверхностном натяжении [Фролов, 1982]. Если это так, то клеточная стенка древесины, включая ее аморфные области, при поглощении влаги переходит в коллоидное состояние с развитой поверхностью раздела фаз между древесной матрицей и водой, которое, согласно современной терминологии, можно назвать высокодисперсной микроретерогенной системой.

В последующих главах книги основное внимание уделено обсуждению природы взаимодействия воды с древесинным веществом в клеточной стенке, а именно во вторичной оболочке, которая определяет свойства древесного, целлюлозного, текстильного, бумажного сырья.

---

## ГЛАВА 2

### ТЕОРИИ СОРБЦИИ ВОДЫ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Из любого обзора, посвященного физике взаимодействия древесины и целлюлозы с водой, можно сделать вывод о том, что механизм этого взаимодействия полностью не выяснен. Предлагаемые теории [Skaar, 1972; Муращенко, Эриньш, 1972; Чудинов, 1984] позволяют свести проблему к двум существенно различающимся точкам зрения [Муращенко, Эриньш, 1972]: целлюлоза и древесина — сорбент с развитой внутренней поверхностью и капиллярностью клеточных стенок и системой макрокапилляров, образуемой полостями клеток, адсорбция протекает на межфазной (сорбционной) поверхности сначала с образованием мономолекулярного слоя, а затем с образованием полимолекулярных слоев и далее капиллярного конденсата, для описания изотерм сорбции применяются теории адсорбции; целлюлоза и древесина — ограниченно набухающий гель, ограниченность набухания обусловлена наличием кристаллических областей, играющих роль поперечных сшивок, молекулы воды проникают в вещество целлюлозы, связываясь Н-связями с доступными гидроксильными группами и образуя в дальнейшем твердый раствор, сорбция описывается уравнением, выведенным для твердых растворов.

Напомним определение термина сорбция. Под сорбцией понимают поглощение веществом, находящимся в твердой или жидкой фазе (сорбент), молекул паров, газов и жидкостей (сорбат) из окружаю-

щей среды. Таким образом, сорбция как общий термин, означающий поглощение, объединяет такие частные случаи, как адсорбцию — поглощение внешней и внутренней поверхностями сорбента, абсорбцию — поглощение всей массой сорбента, хемосорбцию — поглощение с образованием химического соединения, капиллярную конденсацию — образование жидкой фазы в капиллярах поглотителя — сорбента [Краткая химическая энциклопедия, 1965, т. 4, с. 983]. Следуя этим определениям, можно считать, что первая концепция взаимодействия древесины и целлюлозы с водой рассматривает поглощение воды как адсорбцию, вторая — как абсорбцию с образованием истинного твердого раствора (однофазной системы). В высокомолекулярных веществах и ультрамикropористых телах оба эти процесса трудно разграничить [Муращенко, Эриньш, 1972; Фролов, 1982]. Были попытки объединить обе точки зрения (см. разд. 2.3). Ввиду чрезвычайной важности проблемы о механизме сорбции воды целлюлозой и древесиной в настоящей главе она будет рассмотрена с позиций как коллоидной химии — учения о поверхностных явлениях, так и теории твердых растворов.

## 2.1. ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ ПАРОВ В ПОЛИМЕРАХ

В разделе изложены лишь основные принципы теорий, которые считаются в литературе наиболее отражающими суть процесса сорбции воды с точки зрения гипотезы растворимости. Более полные обзоры теорий сорбции из паровой и жидкой фаз, основанных на гипотезах образования твердых растворов, ограниченной молекулярной совместимости можно найти в работах [Skaar, 1972; Папков, Файнберг, 1976].

Идея о том, что в ходе сорбции воды целлюлозой образуется раствор с водой в аморфных областях целлюлозы, была выдвинута еще Катцем [цит. по: Папков, Файнберг, 1976], который заметил, что изотерма поглощения воды целлюлозой имеет S-образный вид и сильно напоминает график изменения давления паров воды над серной кислотой. Поскольку серная кислота образует с водой гидраты определенного состава, он, по аналогии, предположил, что вода при взаимодействии с целлюлозой также образует гидраты.

Далее гипотеза о гидратах и растворении была поддержана Германсом [Папков, Файнберг, 1976]. Так же как и Катц, он видел аналогию свойств системы вода — целлюлоза со свойствами таких гомогенных систем, образующих гидраты, как вода — серная кислота, вода — фосфорная кислота. На основании этого Германс предложил заменить гипотезу о сорбции паров воды на очень развитой внутренней поверхности целлюлозы представлением об образовании в начальной стадии сорбции истинных гидратов с последующим растворением воды в аморфных частях целлюлозы, по мере увлажнения материала.

Идеи Катца и Германа нашли свое математическое воплощение в уравнениях Хайлвуда и Хорробина (XX) [Hailwood, Horrobin,

1946], Флори и Хаггинса для растворов полимеров с дальнейшим корректированием этих уравнений, учитывающим особенности систем вода — целлюлоза и вода — древесина. Работы Флори и Хаггинса положили начало современной физикохимии полимерных систем, использующей растворную гипотезу для трактовки процессов сорбции низкомолекулярных веществ полимерами.

Теория ХХ была создана для объяснения сигмоидальной формы изотерм сорбции паров воды полимерами, в частности текстильными, и впоследствии была применена к изотермам сорбции воды древесиной и основана на следующих положениях. Система вода — аморфные области полимера рассматривается состоящей из трех компонентов: негидратированный полимер, гидратированная форма полимера: в ней вода присутствует в форме гидрата (чаще гидрат рассматривают как моногидрат), вода, не входящая в моногидрат, называется растворенной водой: водой, входящей в состав твердого раствора. Вода, образующая с полимером моногидраты, считается также хемосорбированной водой.

Обозначим:  $n_0$  — число молей сухого полимера;  $n_h$  — число молей гидратированных полярных групп полимера;  $n_s$  — число молей растворенной воды. Если предположить, что один моль гидратной воды взаимодействует с одним молем гидратированных полярных групп полимера, то  $n_h$  равно числу молей воды в моногидратах. Общее число молей воды, поглощенное полимером, равно  $(n_h + n_s)$ , а число молей полярных групп, гидратированных и свободных от воды, равно  $(n_0 + n_h)$ .

Хайлвуд и Хорробин рассматривают два вида равновесия в системе вода — полимер:

1 — как реакцию между водой и сухим полимером:

гидратная вода  $\rightleftharpoons$  сухой полимер + растворенная вода. (2.1)

Обозначим константу равновесия этой реакции через  $k_1$ . Согласно закону действующих масс, этой реакции соответствует выражение

$$A_h = k_1 A_0 A_s, \quad (2.2)$$

где  $A_h$ ,  $A_0$ ,  $A_s$  — активности гидратной воды, сухого полимера и растворенной воды, равные соответственно

$$A_h = n_h / \Sigma, \quad (2.3a)$$

$$A_0 = n_0 / \Sigma, \quad (2.3б)$$

$$A_s = n_s / \Sigma, \quad (2.3в)$$

$$\Sigma = n_h + n_0 + n_s; \quad (2.3г)$$

2 — как равновесие между растворенной водой и парами воды во внешнем пространстве:

растворенная вода  $\rightleftharpoons$  пары воды. (2.4)

Откуда

$$A_s = k_2 \varphi, \quad (2.5)$$

где  $\varphi = P/P_{\text{нас}}$  — относительное давление паров;  $k_2$  — константа равновесия.



Если через  $M$  обозначить молекулярную массу полимера, приходящуюся на моль сорбционных центров, то  $(n_h + n_0) \cdot M$  — масса сухого полимера. Влагосодержание полимерного материала по отношению к сухой массе в процентах можно определить так:

$$W_p = \frac{(n_h + n_s) \cdot 18}{(n_0 + n_h) \cdot M} 100. \quad (2.6)$$

Выполняя тождественные преобразования в (2.6), получим

$$\begin{aligned} W_p \frac{M}{1800} &= \frac{n_h + n_s}{n_0 + n_h} = \frac{n_h}{n_0 + n_h} + \frac{n_s}{n_0 + n_h} = \\ &= \frac{1}{1 + n_0/n_h} + \frac{n_s/\Sigma}{(\Sigma - n_s)/\Sigma} = \frac{1}{1 + A_0/A_h} + \frac{A_s}{(1 - A_s)}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Отношение  $A_0/A_h$  можно найти из уравнения (2.2)

$$W_p \frac{M}{1800} = \frac{1}{1 + 1/(k_1 A_s)} + \frac{A_s}{1 - A_s}. \quad (2.8)$$

Значение  $A$  подставим из формулы (2.5) и окончательно получим уравнение, связывающее равновесное влагосодержание полимера  $W_p$  и относительную влажность воздуха  $\varphi$ :

$$W_p \frac{M}{1800} = \frac{k_1 k_2 \varphi}{1 + k_1 k_2 \varphi} + \frac{k_2 \varphi}{1 - k_2 \varphi}. \quad (2.9)$$

Таким образом, уравнение (2.9) получено на базе условий равновесия (2.1) и (2.4) и общего закона физической химии — закона действующих масс: уравнений (2.2) и (2.5).

Константы в уравнении (2.9) подбираются таким образом, чтобы результат соответствовал экспериментальной изотерме.

Первый член в уравнении (2.9) эквивалентен содержанию воды, образующей моногидраты с полимером  $W_{ph}$ , второй — содержанию воды в растворе  $W_{ps}$ . Величина  $(18/M) \cdot 100$  эквивалентна влагосодержанию образца в процентах в том случае, когда каждый центр сорбции (ЦС) гидратирован одной молекулой воды.

Сопоставление с экспериментальными изотермами уравнения (2.9) показывает, что при любом  $W_p > 0$ , первый и второй члены уравнения (2.9) не равны нулю. Это означает, что, согласно теории ХХ, для любого  $W_p$  даже вблизи нуля в образце присутствует как моногидратная, так и растворенная вода.

Хайлвуд и Хорробин в своей первоначальной работе [Hailwood, Horrobin, 1946] рассчитали теплоту образования гидрата и твердого раствора шерсти, шелка и нейлона, используя зависимость констант равновесия  $k_1$  и  $k_2$  от температуры

$$\Delta H_h = RT^2 d(\ln k_1)/dT = H_h - H_s, \quad (2.10)$$

$$\Delta H_s = RT^2 d(\ln k_2)/dT = H_s - H_l, \quad (2.11)$$

где  $\Delta H_h$  — изменение теплоты на моль при переходе молекул воды из растворенного в гидратное состояние;  $\Delta H_s$  — теплота образования

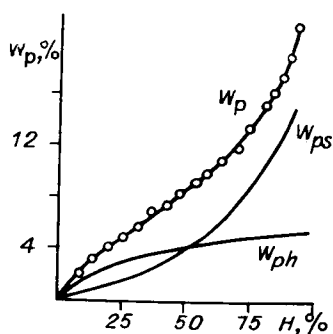


Рис. 2.1. Сопоставление кривых, рассчитанных по моногидратной модели XX и данным для сорбции воды в древесине (○) [Simpson, 1980].

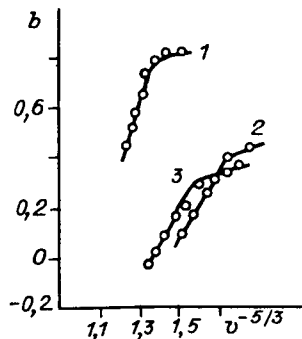


Рис. 2.2. Изотермы сорбции паров воды волокном рами (1), высокомодульным волокном фортизан (2), стандартным вискозным волокном (3) в координатах Сакурады — Никишина.

(на моль) растворенной воды, отсчитанная от состояния жидкой воды. Для шерсти они получили, используя сорбционные данные при 25 и 40 °C,  $\Delta H_h = -5416$  кал/моль,  $\Delta H_s = -1056$  кал/моль воды. Общая теплота, таким образом, составила  $-6472$  кал/моль. Значение полученной теплоты оказывается больше, чем измеренное значение.

Симпсон [Simpson, 1971] обработал данные из книги Wood Handbook [цит по: Skaar, 1972] в соответствии с моделью XX, в диапазоне температур от  $-1$  до 99 °C. Он рассчитал  $k_1$ ,  $k_2$  и  $M$ , которые наилучшим образом удовлетворяли экспериментальным изотермам для каждой температуры. Используя значения этих параметров, Симпсон рассчитал  $W_{ph}$  и  $W_{ps}$  (первый и второй члены уравнения (2.9)) и построил графики зависимости этих величин от  $\phi \cdot 100$  %. Сумма  $W_{ph}$  и  $W_{ps}$  для любого значения  $\phi$  дает  $W_p$  (рис. 2.1). Скаар [Skaar, 1972], используя  $k_1$  и  $k_2$  из работы Симпсона для разных температур и уравнения (2.10) и (2.11), рассчитал  $\Delta H_h = 489$  кал/моль,  $\Delta H_s = -345$  кал/моль, сумма равна 834 кал/моль. Это значение ожидалось приблизительно равным дифференциальной теплоте сорбции  $q_L$  сухой древесины, отсчитанной от теплоты конденсации обычной воды. Однако  $q_L$  есть величина порядка от  $250 \cdot 18 = 4500$  до  $300 \cdot 18 = 5400$  кал/моль (от 250 до 300 кал/г). Несоответствие между этими значениями показывает, что либо теория XX ошибочна, либо сорбционные данные неудовлетворительны.

Согласно теории XX,  $k_1$  и  $k_2$  должны возрастать непрерывно с температурой. Однако рассчитанные Симпсоном константы не подчиняются такой зависимости. Теория XX в литературе подвергалась критике. Наиболее неприемлемым в ней представляется положение об образовании идеального раствора в системе вода — полимер.

Концепция об образовании молекулярной смеси полимера и растворителя воплощена в теории Флори и Хаггинса для растворов

полимеров. Уравнение Флори и Хаггинса имеет вид [цит. по: Папков, Файнберг, 1976]

$$\ln \varphi = \ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2, \quad (2.12)$$

где  $v_1$  — объемная доля растворителя (воды);  $v_2$  — объемная доля полимера;  $\chi$  — параметр теории (параметр Хаггинса), учитывающий взаимодействие полимера и растворителя и равный 0,5 для предела растворяющей способности жидкости. Поскольку вода не является растворителем целлюлозы,  $\chi$  должно быть больше 0,5, что и наблюдается для  $\varphi > 0,2$ .

В дальнейшем на базе уравнения Флори и Хаггинса были получены уравнения, скорректированные на возникновение деформаций полимера и внутренних напряжений в нем, на процесс набухания сшитых полимеров

$$\ln \varphi = \ln (1 - v) + v + Lv^{1/3} + \chi v^2, \quad (2.13)$$

где  $v$  — объемная доля доступных для воды аморфных участков полимера,  $L$  определяет условную среднюю длину макромолекул между узлами сшивки. Кавани [Kawai, 1959] проанализировал уравнение Сакурада — Никишина и предложил свое уравнение, в котором сорбированная вода подразделяется на поверхностно адсорбированную, растворенную и капиллярно-конденсационную.

Изотермы сорбции, построенные в координатах преобразованного уравнения Сакурада — Никишина:

$$b \equiv [\ln \varphi - \ln (1 - v) - v] v^{-2} = \chi + Lv^{-5/3}. \quad (2.14)$$

Уравнение Сакурада — Никишина не является хорошо аппроксимирующим изотерму во всей области изменения  $\varphi$  (рис. 2.2).

Из рассмотрения реального процесса сорбции следует, что ни одно из известных уравнений сорбции не аппроксимирует и не может аппроксимировать в принципе всю экспериментальную изотерму сорбции вследствие сложности общего процесса, состоящего из целого ряда накладывающихся друг на друга отдельных процессов. Кроме того, общеизвестно, что можно добиться хорошей аппроксимации изотермы любого типа в отдельных ее частях, используя формально любое из уравнений, имеющее три или более эмпирические константы для подгонки. Поэтому нельзя не согласиться с мнением С. П. Папкова и Э. З. Файнберга [1976] и других исследователей о том, что хорошая аппроксимация экспериментальной изотермы сорбции теоретическим уравнением еще не доказывает правильность предполагаемого механизма сорбции, положенного в основу вывода уравнения. Таким образом, прямого заключения о действительном механизме сорбции из анализа изотерм сорбции сделать нельзя.

Современная точка зрения на гипотезу об образовании раствора низкомолекулярных веществ в аморфных областях полимера основана на принципе ограниченной молекулярной совместимости и растворимости. Сторонники ее считают, что в основе сорбции паров и жидкостей (компонент А) аморфными областями полимера (компонент Б) лежит механизм абсорбции — поглощения объемом

сорбента (объемной сорбции), аналогично тому как происходит молекулярное смешение в растворе, где нет поверхности раздела смешивающихся компонентов. Таким образом, объемное поглощение (абсорбция) определяется как молекулярное смешение, растворение с образованием гомогенной системы — твердого раствора.

Совместимость полимера с жидкостью или паром считают равнозначным сорбционной способности полимера: с увеличением совместимости компонентов возрастает и сорбционная способность полимера по отношению к сорбату. При этом совместимость компонентов считается ограниченной: при неограниченной совместимости твердый полимер переходит к текучему раствору [Папков, Файнберг, 1976].

Ограниченность совместимости полимер — жидкость (или пар) обусловлена в основном двумя причинами: сильным различием компонентов по своему строению, что приводит к отклонению свойств раствора от идеального, сшиванием макромолекул прочными химическими связями, которые не позволяют полимеру неограниченно совмещаться даже с хорошими растворителями, при избытке жидкости в этом случае возникает двухфазная система.

Целлюлоза является полимером с достаточно высокой степенью кристалличности, в которой кристаллические участки составляют значительную часть полимера. В таких полимерах поглощение жидкости происходит как за счет ограниченной молекулярной совместимости в аморфных областях, так частично и за счет адсорбции на поверхности кристаллов, причем сами кристаллические области, за исключением поверхности и дефектных мест, недоступны для низкомолекулярного компонента.

Рассматривая возможность совмещения жидкостей, их паров с полимерами, необходимо иметь в виду состояние, в котором находится полимер: стеклообразное, высокоэластичное, вязкотекучее. Так, совместимость жидкостей и их паров с веществом, находящимся в стеклообразном состоянии в принципе невозможна из-за отсутствия необходимого свободного объема, создаваемого благодаря подвижности атомных группировок в веществе [Там же, 1976]. По мнению этих исследователей, частичная совместимость воды с целлюлозой в области относительного давления пара ниже  $\varphi = 0,6-0,8$  становится возможной из-за колебаний атомных групп в пиранозном кольце, а более полная совместимость всегда связана с возникновением сегментальной подвижности макромолекул.

Для абсолютно сухой целлюлозы температура стеклования составляет  $220-240^\circ\text{C}$ . У влажной целлюлозы температура стеклования зависит от влагосодержания (рис. 2.3). По мнению С. П. Папкова и Э. З. Файнберга [1976], резкий изгиб S-образной изотермы сорбции паров воды целлюлозой после пологого участка соответствует расстекловыванию целлюлозы и быстрому увеличению совместимости воды с аморфными областями. Расстекловывание целлюлозы и ее переход в высокоэластичное состояние достигаются при значении  $P/P_{\text{нас}} = 0,8-0,85$ , что способствует быстрому нарастанию сорбции вплоть до достижения предела совместимости целлюлозы и воды.

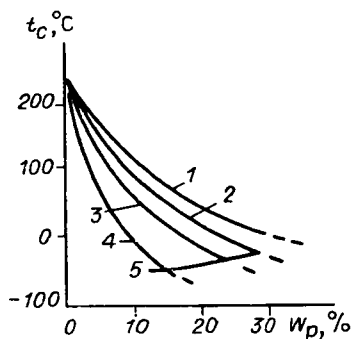


Рис. 2.3. Зависимость температуры стеклования  $t_g$  образцов целлюлозы разной степени кристалличности от содержания воды  $W_p$  [Наймарк и др., 1979].

Степень кристалличности, %: 1—0, 2—35, 3—55, 4—50; 5 — экспериментально найденная нижняя граница  $t_g$  нативной и регенерированной целлюлоз (хлопок).

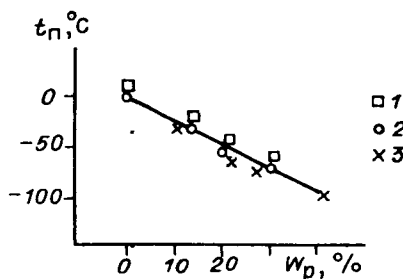


Рис. 2.4. Смещение температуры перехода стеклообразное состояние — высокоэластичное в область низких температур с повышением влажности  $W_p$  [Папков, Файнберг, 1976].

1 — линейная dilatометрия; 2 и 3 — термомеханические испытания размолотой и неразмолотой целлюлоз.

При более низком давлении пара удельного количества сорбированной воды не достаточно, чтобы снизить в аморфных областях температуру стеклования до температуры опыта. С позиций растворенной гипотезы сорбция жидкости или пара (например, воды) полимером (например, целлюлозой), находящимся в стеклообразном состоянии и не перешедшим еще в высокоэластичное состояние, не должна происходить вообще, считается, что адсорбция на поверхности кристаллитов в макропорах ничтожна и ею можно пренебречь.

Причина, по которой сорбция воды достигает относительно больших значений в этой области изменения  $\phi$ , по мнению С. П. Папкова и Э. З. Файнберга [1976], заключается в том, что у сухой целлюлозы, помимо основного перехода в области 220—240 °C, есть еще переход приблизительно при 0 °C. Наличие такого перехода исследовано dilatометрическим и термомеханическим методами (рис. 2.4). При увеличении влагосодержания температура перехода значительно смещается в низкотемпературную область.

Наличие перехода при 0 °C у сухой целлюлозы объясняют возникновением подвижности пиранозных циклов или атомных группировок в циклах макромолекул целлюлозы. Однако, как отмечают С. П. Папков и Э. З. Файнберг, ограниченная подвижность пиранозных циклов не означает возможности свободной перестройки сегментов макромолекул, поэтому та подвижность, которая возникает при низкотемпературном переходе, достаточна лишь для частичной совместимости целлюлозы и воды. Наиболее веским аргументом в пользу растворной гипотезы, как считают сами авторы, является аналогия системы целлюлоза — вода с другими системами полимер — низкомолекулярная жидкость.

## 2.2. ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ

Известно, что попытки применить теорию адсорбции к биологическим объектам, таким как древесина и ее клеточная стенка, со сложнейшей структурой и химически неоднородным составом приводили к все большему усложнению моделей и уравнений, выведенных на их основе, а на определенном этапе — к введению эмпирических констант, не имеющих четкого физического смысла. В итоге исследователи получали хорошую математическую аппроксимацию экспериментальных изотерм, что немаловажно для практического применения, но утрачивалось понимание сути самого процесса и его деталей, нарушалась фундаментальность подхода к проблеме. Выход из создавшегося тупика, возможно, в дальнейшем будет связан с развитием вычислительной техники, но в настоящее время представляется наиболее приемлемым использовать, наряду с удачными математическими аппроксимациями, ясное представление об элементарных процессах взаимодействия молекул газа с поверхностью и между собой, динамики их поведения и движения по поверхности, которое дают современные теории адсорбции, особенно динамическая теория де Бура [1962].

По научной строгости, общности и ясности изложения движения адсорбированных молекул на поверхности адсорбентов динамическая теория де Бура занимает выдающееся место в физикохимии адсорбционных процессов. Основные принципы ее просты, универсальны и могут быть применены к широкому классу адсорбентов, в том числе и коллоидной природы (разумеется, в каждом частном случае с учетом специфики системы; см. гл. 4); их полезно иметь в виду при рассмотрении других теорий адсорбции.

Представления этой теории о характере движения на молекулярном уровне особенно полезно учитывать при интерпретации данных ЯМР, занимающих центральное место в книге, данных диэлектрической и ИК-спектроскопии, особенно чувствительных к молекулярным взаимодействиям и молекулярной подвижности.

## 2.3. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИЙ сорбЦИИ ВОДЫ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

### 2.3.1. Сопоставление основных уравнений адсорбции и абсорбции воды в древесине

Теория БЭТ с учетом капиллярной конденсации [Simpson, 1971, 1973, 1980]. Предполагается существование или образование в процессе сорбции поверхности раздела фаз: твердого вещества и газа (в данном случае паров воды). Первый слой молекул газа (адсорбата) взаимодействует с центрами сорбции (ЦС) твердой поверхности. На первый сорбционный слой сорбируется второй и т. д. Основное допущение теории БЭТ состоит в том, что теплота сорбции в первом слое отражает специфику взаимодействия молекул адсор-

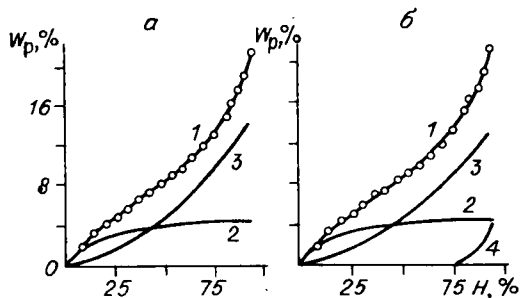


Рис. 2.5. Сопоставление экспериментальной (○) и рассчитанной (1) по модели БЭТ изотерм сорбции воды древесиной при 40 °С без учета капиллярной конденсации (а) и при ее учете (б) [Simpson, 1980].

2, 3 и 4 — вклады в суммарную кривую монослоев, полислоев и капиллярной конденсации соответственно.

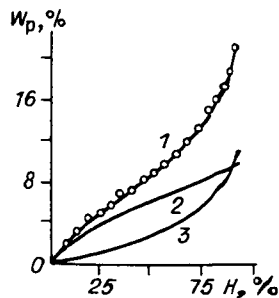


Рис. 2.6. Сопоставление экспериментальной изотермы сорбции воды древесиной при 40 °С (○) с рассчитанной по модели Перси [Simpson, 1980].

1 — суммарная кривая; 2 — вклад связанной воды, 3 — жидкой воды.

бата и адсорбента и имеет значение, отличающееся в общем случае от теплоты конденсации жидкой воды. Теплота адсорбции во втором и последующих слоях приравнивается теплоте конденсации воды.

В общем случае для произвольного числа слоев теория БЭТ дает уравнение [Simpson, 1980]

$$U = \frac{U_m C \varphi (1 - (n+1) \varphi^n + n \varphi^{n+1})}{1 - \varphi (1 + (C-1) \varphi - C \varphi^{n+1})}, \quad (2.15)$$

для монослоя ( $n = 1$ ) уравнение (2.15) переходит в

$$U = U_m C \varphi / (1 + C \varphi), \quad (2.16)$$

где  $U$  — влагосодержание (г воды/г вещества);  $\varphi$  — относительное давление паров;  $U_m$  — влагосодержание при заполненном монослое;  $n$  — число слоев молекул на ЦС;  $C$  — постоянная, связанная с энергией сорбции. Последние три параметра — константы теории.

Сопоставление модели БЭТ с экспериментальными данными для воды в древесине дает  $W_m = 4-5 \%$  и  $n$  от 5 до 10 слоев (рис. 2.5). Впоследствии были созданы различные модификации уравнения БЭТ, имеющие целью приблизить модель к реальным процессам сорбции. Так, Симпсоном был добавлен член, учитывающий капиллярную конденсацию

$$U_c = V/M_d = \pi l (2\sigma \mu / RT \cdot \ln(1/\varphi))^2 / M_d, \quad (2.17)$$

где  $M_d$  — масса сухой древесины, здесь капилляры взяты цилиндрической формы объемом  $V$  и длиной  $l$ ;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $\mu$  — молекулярная масса жидкости. В уравнении (2.17) плотность воды равна 1. Капиллярная конденсация здесь становится существенной при относительном давлении пара  $\varphi$  выше приблизительно 0,7 (см. рис. 2.5).

Включение в рассмотрение капиллярной конденсации добавляет еще один параметр  $l/M_d$ , выражающий общую длину

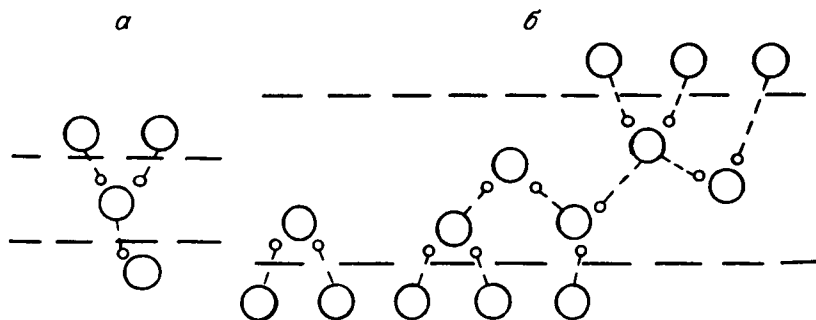


Рис. 2.7. Два типа сорбционных центров *a* и *б* [Skaar, 1972].

цилиндрических капилляров на единицу массы древесины. Значение  $l/M_d$  оценено для воды в древесине  $\sim 10^{10}$  см на 1 г.

Параметр  $U_m$  (влажностное содержание при полностью заполненном монослое) позволяет оценить площадь внутренней поверхности  $S_{уд}$  [Simpson, 1980] для набухающих систем с помощью формулы

$$S_{уд} = SN_m = SN_A U_m / \mu, \quad (2.18)$$

где  $S$  — площадь молекулы воды;  $N_A$  — число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $\mu$  — молекулярная масса воды;  $N_m$  — число молекул в монослое. Для воды в древесине:  $S_{уд} = 200$  м $^2$ /г.

Теория БЭТ при ее использовании для сорбции воды в древесине часто подвергалась критике, в частности, из-за того, что вода во втором и последующих слоях считалась в модели не отличающейся термодинамически от обычной воды. Дент [Dent, 1977] модифицировал уравнение БЭТ. Основными положениями его теории являются: существование первичных ЦС (ЦС полимера) и вторичных (ЦС первого и последующих слоев воды); энергия взаимодействия воды с первичными ЦС больше, чем со вторичными ЦС в мультислоях; вода во втором и последующих слоях термодинамически отличается от обычной воды. В связи с последним предположением в теорию была введена новая константа  $k'_2$  (в оригинале теории БЭТ она равна 1) по значению меньше 1, учитывающая отличие свойств воды в мультислоях от свойств обычной воды. В результате Дент получил вместо уравнения БЭТ для бесконечного числа слоев

$$W_p = M'_0 k'_1 \varphi (1 - \varphi)^{-1} (1 + k'_1 \varphi - \varphi)^{-1} \quad (2.19)$$

уравнение [Dent, 1977; цит. по: Okoh et al., 1980] (рис. 2.9)

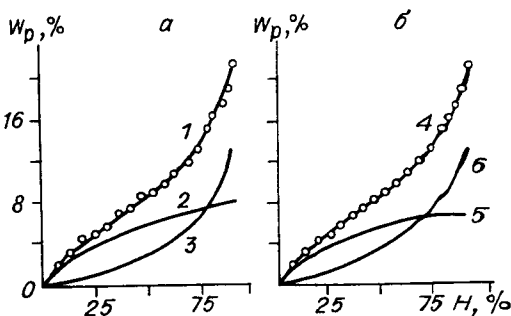
$$W_p = M'_0 k'_1 \varphi (1 - k'_2 \varphi)^{-1} (1 + (k'_1 - k'_2) \varphi)^{-1}. \quad (2.20)$$

Теория Перси [Peirce, 1929; Simpson, 1980] предполагает существование двух типов сорбированной воды: *a*-фаза и *b*-фаза, удерживаемых полимером. Молекулы воды *a*-фазы связаны непосредственно с полимером, *b*-фазы — менее прочно удерживаются силами, подобными тем, что действуют в жидком состоянии.



Рис. 2.8. Сопоставление экспериментальной изотермы сорбции воды древесиной при 40 °С (○) с рассчитанными по модели Кинга (а) и двухгидратной модели ХХ (б) [Simpson, 1980].

1 и 4 — суммарные кривые; 2 — вклад монослоев, 3 — мультислоев, 5 — растворенной воды, 6 — гидратной воды.



Уравнение Перси может быть записано как [Skaar, 1972]

$$1 - \varphi = (1 - kWU_a) \cdot \exp(-BWU_b), \quad (2.21)$$

где  $\varphi$  — относительное давление паров;  $U_a$  — доля воды в фазе  $a$ ;  $U_b$  — доля воды в фазе  $b$ ;  $W$  и  $B$  — постоянные;  $k$  — постоянная, которая может рассматриваться как константа равновесия между молекулами фазы  $a$  и полимером.

Влагосодержание фаз  $a$  и  $b$  может быть записано [Simpson, 1980].

$$U_a = [1 - \exp(-WU)]/W; \quad (2.22)$$

$$U_b = [WU + \exp(-WU) - 1]W,$$

где  $U$  — общее влагосодержание. Общая изотерма может быть рассчитана после подстановки  $U_a$  и  $U_b$  в уравнение (2.21) (см. рис. 2.6).

**Теория Эндерби и Кинга.** Сначала Эндерби [1955], затем Кинг [1960; цит. по: Skaar, 1972] получили уравнение для изотермы сорбции исходя из модели, подобной БЭТ, предполагая существование монослойной и мультислойной адсорбций, причем Эндерби исходил из предположения о двух типах сорбционных центров с разными энергиями связи (рис. 2.7). Окончательное уравнение модели может быть записано, как предложил Симпсон [Simpson, 1973, 1980]:

$$U = \frac{18}{M} \frac{Dk_2P}{1 - k_2P} + \frac{Bk_1P}{1 + k_1P} \quad (2.23)$$

где  $U$  — влагосодержание, г воды/г древесины;  $P$  — давление пара;  $M$  — эмпирическая молекулярная масса на моль сорбционных центров;  $B$  — постоянная, пропорциональная числу сорбционных центров в монослое;  $D$  — постоянная, пропорциональная числу сорбционных центров в мультислоях;  $k_1$  — константа равновесия между монослойной водой и давлением внешних паров;  $k_2$  — константа равновесия между мультислойной водой и внешним давлением паров.

**Теория Хайлвуда и Хорробина** [Hailwood, Horrobin, 1946] основана на растворной гипотезе. Вывод уравнения дан в разд. 2.1. Предполагается, что сорбированная вода находится в двух состояниях: в форме гидрата полимера и в растворе с полимером; общее

равновесие в системе есть результат двух равновесных процессов: между гидратной водой и растворенной водой, между растворенной водой и внешним водяным паром. К этим двум условиям равновесия применяют закон действующих масс, который, как известно, является общим фундаментальным законом физической химии.

Обобщенное уравнение модели [Simpson, 1980]

$$U = \frac{18}{M} \left[ \frac{k\varphi}{1 - k\varphi} + \frac{\sum_{i=1}^n i (k\varphi)^i k_1, k_2, \dots, k_i}{1 + \sum_{i=1}^n (k\varphi)^i \cdot k_1, k_2, \dots, k_i} \right], \quad (2.24)$$

где  $U$  — влагосодержание;  $\varphi$  — относительное давление паров;  $M$  — молекулярная масса полимерной единицы, образующей гидрат;  $k$  — константа равновесия между растворенной водой и окружающими парами воды (в уравнениях (2.5) и (2.9)) была обозначена как  $k_2$ ;  $k_1, k_2, \dots, k_i$  — константы равновесия между растворенной водой и гидратом.

Для случая моногидратной модели уравнение (2.24) переходит в

$$U = \frac{18}{M} \left( \frac{k\varphi}{1 - k\varphi} + \frac{k_1 k\varphi}{1 + k_1 k\varphi} \right). \quad (2.25)$$

Для модели, предполагающей два гидрата,

$$U = \frac{18}{M} \left( \frac{k\varphi}{1 - k\varphi} + \frac{k_1 k\varphi + 2k_1 k_2 k^2 \varphi^2}{1 + k_1 k\varphi + k_1 k_2 k^2 \varphi^2} \right). \quad (2.26)$$

Уравнение сорбции для моногидратной модели Хайлвуда и Хорробина (XX), основанное на растворной гипотезе, имеет тот же вид, что и уравнение в теории Кинга, основанное на теории БЭТ. Обе теории, XX и Кинга, используют константы равновесия и предполагают аналогичные равновесные процессы. Константами теории являются  $M, k, k_1, \dots, k_i$ .

В работе [Okoh, Skaar, 1980] сопоставляются теория Дента [Dent, 1977], являющаяся модификацией теории БЭТ, и теория XX. Обе они содержат по три эмпирических константы. Изотермы, полученные по моделям Дента и XX, можно записать в единой форме [Okoh, Skaar, 1980]

$$W_p = 100\varphi / (A + B\varphi - C\varphi^2) \text{ или} \quad (2.27)$$

$$100\varphi / W_p = A + B\varphi - C\varphi^2, \quad (2.28)$$

где  $W_p$  — влажность (в %) по отношению к сухой массе в условиях равновесия с относительным давлением паров (в %)  $H$  ( $H = 100\varphi$ );  $A, B, C$  — эмпирические константы, которые могут быть выражены через константы равновесия теорий XX и Дента. Уравнение (2.28) предсказывает параболическое соотношение между  $100\varphi / W_p$  и  $\varphi$ . Эмпирические константы могут быть рассчитаны подгонкой параболы к экспериментальным данным сорбционных изотерм как график  $H / W_p$  от  $\varphi$ .

Основные уравнения для расчета констант  $k_1$ ,  $k$ ,  $M_0$ ,  $W_{ph}$ ,  $W_{ps}$ ,  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  модели XX и  $k'_1$ ,  $k'_2$ ,  $M'_0$ ,  $W'_{p1}$ ,  $W'_{p2}$ ,  $\Delta G'_1$ ,  $\Delta G'_2$  модели Дента из констант  $A$ ,  $B$ ,  $C$  следующие:

$$\text{Уравнения теории XX} \\ \frac{H}{W_p} = \frac{100\varphi}{W_p} = A + B\varphi - C\varphi^2$$

$$k = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}$$

$$k_1 = \frac{1}{1 - k(B/C)}$$

$$M_0 = \frac{18}{M} = \frac{100}{Ak(k_1 + 1)}$$

$$W_{ph} = \frac{M_0 k_1 k \varphi}{1 + k_1 k \varphi}$$

$$W_{ps} = \frac{M_0 k \varphi}{1 - k \varphi}$$

$$W_p = W_{ph} + W_{ps}$$

$$W_p = \frac{M_0 k (k_1 + 1) \varphi}{(1 + k_1 k \varphi)(1 - k \varphi)}$$

$$\Delta G_1 = -RT \ln k_1$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln k$$

$$\text{Уравнения теории Дента} \\ \frac{H}{W_p} = \frac{100\varphi}{W_p} = A + B\varphi - C\varphi^2$$

$$k'_2 = k$$

$$k'_1 = k(k_1 + 1)$$

$$M'_0 = M_0$$

$$W'_{p1} = \frac{M'_0 k'_1 \varphi}{1 + (k'_1 - k'_2) \varphi}$$

$$W'_{p2} = \frac{M'_0 k'_1 k'_2 \varphi^2}{(1 - k'_2 \varphi)(1 + (k'_1 - k'_2) \varphi)}$$

$$W_p = W'_{p1} + W'_{p2}$$

$$W_p = \frac{M'_0 k'_1 \varphi}{(1 - k'_2 \varphi)(1 + (k'_1 - k'_2) \varphi)}$$

$$\Delta G'_1 = -RT \ln k'_1$$

$$\Delta G'_2 = -RT \ln k'_2$$

В них  $W_{ph}$  и  $W_{ps}$  — количество воды (в %), соответствующее гидратной и растворенной воде соответственно;  $W_1$  и  $W_2$  — количество воды по отношению к сухой массе (в %) в многослойе и полислоях. Константа  $k'_1$  модели Дента на единицу относительного давления пара определена как отношение константы скорости сорбции молекул водяного пара к константе скорости испарения молекул из монослоя (константа  $k'_1$  эквивалентна второй классической константе уравнения БЭТ, обозначенной как  $C$ ); константа  $k'_2$  — то же, что и  $k'_1$ , но для молекул в мультислоях;  $M'_0$  — константа модели Дента.

Константа  $k$ , определяемая в теории XX как активность растворенной воды на единицу относительного давления пара  $\varphi$ , равна отношению скорости сорбции к скорости испарения при данном  $\varphi$ , т. е. что  $k'_2 = k$  [Okoh, Skaar, 1980]. Это значение будет равно 1, если сорбированная вода мультислоев в теории Дента или растворенная вода в теории XX имеет ту же активность, как жидкая вода. Определяя эмпирические константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  Дент нашел, что  $k'_2$  находится в пределах 0,7–0,85 для сорбции воды на разных текстильных волокнах (в оригинальной теории БЭТ  $k'_2 = 1$ ), что указывает

на разницу в свойствах сорбированной воды и обычной воды. Таким образом, две из трех констант  $k'_2$  и  $M'_0$  в уравнении Дента идентичны соответственно константам  $k$  и  $M_0$  модели ХХ. Третья константа  $k'_1$ , хотя и аналогична  $k_1$  в ХХ модели, имеет более низкое значение для изотермы древесины: она связана с постоянными  $k_1$  и  $k$  модели ХХ соотношением  $k'_1 = k(k_1 + 1)$ . Константа  $k$  модели Дента лежит в пределах 5—12, а  $k_1$  в теории ХХ изменяется от 6 до 14.

Между  $W_{ph}$  и  $W_{p1}$ ,  $W_{ps}$  и  $W_{p2}$  установлены соотношения

$$W_{p1} = W_{ph}(1 + (1/k_1)); \quad W_{p2} = W_{ps}(W_{p1}/M_0). \quad (2.29)$$

Форма рассчитанных  $W_{ph}$  подобна  $W_{p1}$ , однако  $W_{ph}$  всегда меньше, чем  $W_{p1}$ ; кривая  $W_{ps}$  подобна  $W_{p2}$ , хотя  $W_{ps}$  всегда больше  $W_{p2}$  (см. рис. 2.9).

Сопоставляя модели сорбции, перечисленные в пунктах 1—4, и уравнения, выведенные на базе этих моделей для сорбции воды древесиной, Симпсон пришел к следующим выводам.

Имеется три категории сорбционных теорий. Согласно первой, сорбция — результат образования слоев молекул воды на поверхности адсорбента (в основном на внутренней поверхности в клеточной стенке): первого слоя — монослоя и системы мультислоев, присоединенных к монослою, второй система полимер — вода — раствор, третьей — часть воды концентрируется в капиллярах в результате снижения равновесного давления паров над узкими капиллярами.

Все они основаны на предположении о том, что часть воды непосредственно связана с ЦС целлюлозы или древесинного вещества (монослой, гидрат, связанная вода) водородными связями более сильными, чем водородные связи между молекулами воды. При этом не все ЦС (например, ОН-группы) доступны для молекул воды из-за образования молекулами целлюлозы кристаллических областей, в которых гидроксильные группы удерживают молекулы целлюлозы параллельно друг другу. Другая часть молекул воды не контактирует непосредственно и удалена от ЦС целлюлозы, древесины. Поведение монослойной (БЭТ, Кинг), гидратной (ХХ), связанной (Перси) воды качественно однотипное (рис. 2.1, 2.5, 2.8б, 2.9). Однако количество воды, непосредственно связанной с ЦС при заполненных полностью ЦС (для  $\phi = 1$ ), разное в разных моделях (рис. 2.10).

Качественно однотипным является и поведение мультислойной (БЭТ), растворенной (ХХ), мультислойной (Кинг), «жидкой» (Перси) воды, которая для всех теорий является удаленной от ЦС водой и компонентом, менее удерживаемым целлюлозой и древесиной.

Уравнения всех моделей, рассмотренных здесь, имеют три или более эмпирические (подгоночные) константы и могут быть подготовлены к экспериментальным изотермам, например, с помощью техники нелинейной регрессии, с хорошим результатом: отклонения от экспериментальных данных составляют 1 % влажности древесины или менее для таких моделей, как БЭТ, с учетом капиллярной конденса-

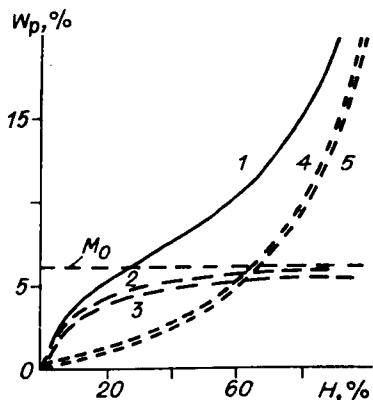


Рис. 2.9. Сопоставление экспериментальной изотермы сорбции воды древесиной (1) — усредненные данные по 10 породам — с рассчитанными по уравнению Дента (2 и 5) и уравнениям теории XX (3 и 4) вкладами  $W_{p1}$  и  $W_{p2}$ ,  $W_{ph}$  и  $W_{ps}$  соответственно [Okoh, Skaar, 1980].

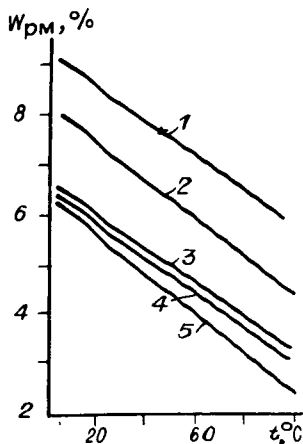


Рис. 2.10. Количество монослойной или гидратной воды в древесине при относительном давлении пара  $\phi = 1$  [Simpson, 1980] в моделях Кинга (1), XX (двухгидратной) (2), БЭТ (3), XX (одногидратной) (4), БЭТ с учетом капиллярной конденсации (5).

ции, XX одно- и двухгидратной модели, Кинга и Перси. Модель БЭТ без учета капиллярной конденсации дает максимальное отклонение 3,2 % влажности древесины [Simpson, 1980].

Сорбционные данные дают параболическую зависимость  $\phi/U$  (отношения относительной влажности воздуха к равновесному влагосодержанию) от  $\phi$  в области гигроскопичности  $0,3 < \phi < 0,95$ ; это предсказывается моделями Дента и XX, хотя построены они на гипотезе о поверхностной сорбции и растворной гипотезе соответственно.

Однако, несмотря на очень хорошую аппроксимацию экспериментальных данных, модели и уравнения, основанные на них, плохо предсказывают теплоту сорбции [Simpson, 1980]. Теплота сорбции, определенная калориметрически или по уравнению Клаузиуса-Клапейрона, находится в области значений от 260 до 280 кал/г [Kelsey, Clarke, 1956; Skaar, 1972; Simpson, 1980]. Сорбция воды является экзотермическим процессом, при котором константа равновесия должна убывать с ростом температуры, поэтому теплота сорбции, пропорциональная углу наклона графика зависимости логарифма константы от обратной температуры, для экзотермической реакции имеет отрицательное значение. По данным Симпсона [Simpson, 1980], значения теплоты сорбции далеки от 260—280 кал/г, а моногидратная модель XX предсказывает эндотермический процесс вместо экзотермического, тогда как хорошо известно, что сорбция — экзотермический процесс. Все модели основаны на упрощающих предположениях, что необходимо при выводе уравнений, но от упрощенных моделей нельзя ожидать точного предсказания величины

энергии, связанной с сорбцией [Simpson, 1980]. Поэтому в следующем пункте вместо критики отдельных упрощающих положений различных моделей процесса сорбции воды в древесине, к которой обычно в литературе сводится дискуссия о сущности этого процесса, сопоставим сами концепции и точки зрения на природу взаимодействия воды с древесинным веществом.

### 2.3.2. О двух концепциях сорбции воды древесинной и целлюлозой

Можно перечислить общие положения, с которыми согласны как сторонники растворных теорий (РТ), так и сторонники адсорбционных теорий (АТ). Так, положение о том, что сорбция представляет собой сложный процесс, в котором сочетаются разные механизмы взаимодействия сорбента и сорбата, такие как адсорбция, абсорбция, хемосорбция, капиллярная конденсация, не противоречит взглядам изложенной выше адсорбционной гипотезы [Папков, Файнберг, 1976].

Разделяя изотерму сорбции на вклады от монослойной, полислойной воды и затем капиллярной в АТ или от моногидратной, растворенной и капиллярной при высоких  $P/P_{\text{нас}}$  в РТ, математически получают идентичные теоретические изотермы (разд. 2.3.1). Оба направления считают, что монослойная и моногидратная вода образует Н-связи с ЦС целлюлозных материалов и древесины.

Необходимо отметить, что большинство сторонников РТ сорбции воды в древесине и целлюлозе не отождествляет растворенную воду с обычной, свободной водой и с капиллярным конденсатом. В теории ХХ (в ее оригинальном изложении) нигде не говорится, что растворенная вода не отличается по свойствам от свободной воды. Поэтому за каждой из двух рассматриваемых этой теорией подсистем воды закреплены специальные термины: моногидратная вода и растворенная вода. Далее необходимо подчеркнуть, что в РТ сорбции воды целлюлозными материалами [Папков, Файнберг, 1976] процесс капиллярной конденсации происходит и принципиально возможен только в конце процесса сорбции паров воды. Это согласуется с современными положениями АТ.

Следующая точка зрения состоит в том, что адсорбция паров воды происходит на поверхности кристаллитов и на их дефектных местах. Внутри кристаллических областей вода не проникает.

Далее, количество сорбируемой воды тем больше, чем больше аморфных областей. В современных АТ это положение объясняют тем, что основное количество воды считается адсорбированным на большой внутренней поверхности субмикрочастиц, образованной водой в аморфных областях, и тем, что вода не сорбируется в кристаллических областях. С точки зрения РТ растворение воды и сорбция ее происходят только в аморфных областях, откуда и следует обсуждаемое общее положение.

Как АТ, так и РТ считают закономерным постепенное понижение теплот сорбции с увеличением влагосодержания. Это положение

является классическим в сорбционных теориях [де Бур, 1962; Адамсон, 1979]. В РТ энтальпийный член свободной энергии убывает по мере насыщения полярных групп полимера до полной реализации Н-связей в доступных для воды участках; дальнейшие энергетические процессы связаны с выделением обычной теплоты разбавления наряду с возрастающей ролью энтропийного фактора [Папков, Файнберг, 1976].

По мнению С. П. Папкова и Э. З. Файнберга, поляризационная теория де Бура и Цвиккера [де Бур, 1962] существенно отличается от представлений об адсорбции на поверхности и более близко соответствует растворным представлениям о сорбции воды полярными полимерами, в частности древесиной. Достоинство поляризационной теории [Папков, Файнберг, 1976] в том, что она в равной мере применима к процессам связывания воды по адсорбционным и абсорбционным механизмам, поскольку индуцирование диполей можно рассматривать как происходящее на поверхности и в объеме: согласно поляризационной теории, первоначально сорбция происходит на ЦС адсорбента; второй сорбционный слой удерживается и поляризуется за счет диполей воды первого слоя и так далее с образованием полислоев воды. Поляризационная теория не только не противоречит представлениям АТ, но является их разновидностью [Адамсон, 1979; де Бур, 1962].

Рассмотрим теперь принципиальные различия между обоими направлениями. При адсорбции на поверхности, в том числе и на внутренней поверхности пористого тела, адсорбент всегда инертен по отношению к адсорбату; поэтому при адсорбции невозможны такие изменения в структуре, как набухание, снижение температуры стеклования, изменение степени кристалличности, релаксация внутренних напряжений. Таким образом, с одной стороны, активный сорбат, каким является вода, вызывающий существенные изменения размеров и формы пор, не может сорбироваться по механизму поверхностной сорбции. С другой стороны, процесс абсорбции — поглощения воды всем объемом тела, отождествляется с процессом растворения или молекулярного смешения, и только. Этот процесс сопровождается перечисленными выше изменениями в структуре волокнистого тела. Поскольку в целлюлозных материалах сорбция воды всегда сопровождается указанными изменениями в структуре полимера, постольку сорбция воды должна идти по механизму абсорбции или молекулярного растворения воды в аморфных областях полимеров.

Другим наиболее веским аргументом в пользу растворной гипотезы является принцип аналогичности всех систем полимер — низкомолекулярная жидкость с системой целлюлоза — вода.

Обсудим последовательно оба пункта. Неправильно считать, что если сорбция протекает на поверхности (внутренней или внешней), то сорбент обязательно при этом инертен к сорбату, в данном случае к воде. Даже в таких неорганических сорбентах, как активированный уголь, силикатель, пористые стекла, в которых сорбция воды происходит на поверхности, адсорбция сопровождается сильным

изменением адсорбента [Киселев, 1970]. Поверхностные явления на границе раздела сорбата и сорбента имеют место и при влиянии адсорбции на твердый адсорбент [Межфазовая граница..., 1970]. В качестве примера можно привести глинистые минералы монтмориллониты, имеющие слоистую структуру (поверхности слоев плоские). При удалении воды слои не смыкаются до конца из-за существования «распорок» в виде обменных катионов; в процессе сорбции вода проникает между плоскостями и расширяет расстояние между ними. В результате частички минерала значительно набухают. Сорбция воды происходит по механизму сорбции на внутренней поверхности частиц (адсорбции) с последующим образованием полислоев, набуханием частиц минерала и определенно отличается от механизма молекулярной совместимости (растворения). Жидкокристаллическое состояние здесь исключается.

Таким образом, существование набухания адсорбента не исключает возможность механизма адсорбции и наличия внутренней поверхности. Процесс набухания относится к процессу активного изменения структуры, что возможно и при адсорбции на внутренней поверхности, как в случае с монтмориллонитом. Описанный в начале раздела процесс сорбции воды целлюлозой и древесиной с точки зрения АТ не исключает и может объяснить другие структурные изменения целлюлозы: снижение температуры стеклования, изменения степени кристалличности, релаксацию внутренних напряжений. Таким образом, все эти структурные изменения можно объяснить с позиции коллоидной химии.

Считая, что образование адсорбционных слоев на внутренней поверхности любого сорбента, в том числе и целлюлозного материала, всегда есть инертный процесс по отношению к сорбенту, а неинертный процесс — всегда растворение, авторы цитируемой книги пришли к логически естественному для них утверждению о том, что истинное значение внутренней удельной поверхности целлюлозы и древесины можно получить только используя сорбцию паров инертных газов: азота, криптона, аргона, гексана, а определенная по сорбции воды удельная поверхность является фиктивной, так как вода сорбируется не на внутренней поверхности, а растворяется в аморфных областях. Таким образом, только для неактивных жидкостей (их паров) можно считать [Папков и Файнберг, 1976], что сорбция идет преимущественно на поверхности целлюлозного материала и на стенках пор. Поскольку внутренняя удельная поверхность целлюлозных материалов по данным сорбции азота мала и составляет около  $0,1 - 10 \text{ м}^2/\text{г}$ , сторонники РТ считают вклад от адсорбции на этой поверхности незначительным по сравнению с массой воды, растворенной в аморфных областях, и приходят к выводу о значительном преобладании адсорбционных процессов над адсорбцией и капиллярной конденсацией и о том, что не существует внутренняя удельная поверхность в аморфных областях, превышающая площадь  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Низкое значение  $S_{\text{уд}}$  считается экспериментальным доказательством существования раствора воды в полимере в аморфных областях гомогенной фазы.



Вместе с тем АТ предполагают наличие системы не только «постоянных» капилляров и полостей в целлюлозе и особенно в древесине, но и системы «непостоянных» микрокапилляров, образуемых в процессе сорбции воды в аморфных областях с их общей внутренней поверхностью, достигающей  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таким образом, различие АТ и РТ заключается в том, что АТ признает существование большой внутренней удельной поверхности в аморфных областях (от  $100$  до  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и считает систему коллоидной, а РТ отрицает существование такой поверхности и считает систему гомогенной, однофазной [Фролов, 1982].

Для искусственных полимеров (не природных целлюлозных) этот вопрос не возникает, так как исследование взаимодействия искусственных полимеров с водой с самого начала изучения опиралось на РТ [Панков, Файнберг, 1976]. Авторы рассматривают различные классы искусственных полимеров, начиная с простейших неспитых вплоть до спитых полимеров со сложной структурой. Природные полимерные системы принадлежат к слоистым системам с высокой иерархией структуры. С точки зрения современных представлений коллоидной химии во многих практических случаях граница между свойствами полимеров, студней и коллоидных систем условна и зависит от степени агрегации: с повышением концентрации растворов искусственных полимеров и с увеличением числа связей появляется трехмерная сетка связей вплоть до застудневания (гель), далее возможно формирование флуктуационных или устойчивых ассоциатов различной формы, которые могут приближаться по свойствам к коллоидным частицам [Фридрихсберг, 1984], атрибутом которых является реальное существование большой внутренней поверхности в системе. Таким образом, для различных систем полимер — жидкость возможна реализация вариантов от истинных растворов, переходных систем до истинных коллоидных систем в зависимости от степени агрегации и сложности структуры агрегатов. Причем, как известно, истинные растворы являются гомогенными системами, не имеющими внутренней поверхности; для коллоидных систем существование такой поверхности является главным атрибутом [Фролов, 1982]. Природные полимеры в их естественном состоянии всегда имеют сложную иерархическую структуру и не исключено, что они образуют коллоидные системы с жидкостью или ее парами. Поэтому утверждать (пункт второй), что все системы полимер — вода от простейших искусственных до природных, как, например, в тканях растений, аналогичны по свойствам, и выдвигать такую аналогию в качестве наиболее веского аргумента в пользу растворной гипотезы — преждевременно, пока нет прямых экспериментальных доказательств, поскольку усложнение структуры полимера может создать качественно новую систему. Так, известно, что нативные и гидратцеллюлозные волокна ведут себя по-разному, а иногда и противоположно в разных реакциях и при набухании [Кленкова, 1976].

Прямых и однозначных доказательств, является ли система аморфные области целлюлозы — вода раствором или коллоидной

системой (в том числе в клеточной стенке древесины), в настоящее время нет. Свойства ее: набухание, снижение температуры стеклования, релаксация напряжений, изменение степени кристалличности, можно объяснить как с позиции АТ, так и с позиции РТ. Поскольку коллоидные системы от истинных растворов отличает наличие (атрибут коллоидных тел) или отсутствие (в растворах) большой внутренней поверхности раздела фаз (твердой и жидкой или газообразной), обратимся к экспериментам по определению внутренней удельной поверхности.

С точки зрения АТ в сухой целлюлозе и древесине отсутствует система непостоянных субмикрокапилляров в клеточной стенке и, следовательно, большая (свыше  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) внутренняя удельная поверхность, образуемая ими. При сорбции паров полярных молекул небольшого размера (например, воды) в аморфных областях целлюлозы и клеточной стенки древесины образуется, благодаря внедрению этих молекул, система «непостоянных» капилляров и тем самым создается большая внутренняя удельная поверхность. При высушивании поперечные размеры капилляров постепенно уменьшаются; в абсолютно сухом состоянии материала стенки этих капилляров смыкаются и «непостоянные» капилляры исчезают.

Поскольку значение внутренней удельной поверхности, определяемое по сорбции паров воды в целлюлозе и древесине, представляется фиктивным с точки зрения РТ, рассмотрим эксперименты, в которых после инклюдирования внутренняя удельная поверхность целлюлозы измерялась по сорбции азота. Серия таких экспериментов была проведена Н. И. Кленковой с сотрудниками [1976].

Хорошо известный метод инклюдирования применяют в тех случаях, когда хотят сохранить сеть «непостоянных» капилляров даже после сушки. В этом случае их внутреннюю поверхность можно измерить по сорбции инертных газов, в том числе по сорбции паров азота. В основе метода инклюдирования лежит известное свойство воды открывать пути для реагентов. Для получения инклюдированных волокон их сначала подвергают набуханию в воде (или используют другие полярные молекулы малых размеров), затем вода вытесняется водорастворимыми низкокипящими жидкостями (спирт, ацетон). Возникшие под влиянием воды пространства заполняются этими жидкостями. Водорастворимые полярные жидкости в свою очередь вытесняются неполярными жидкостями (это возможно, если неполярная жидкость растворима в полярной), такими как бензол, циклогексан, сероуглерод и др. В результате, образовавшееся пространство будет заполнено индифферентными жидкостями, которые не взаимодействуют с ЦС (ОН-группами) целлюлозных цепей. После удаления неполярной жидкости высушиванием в вакууме возникает возможность измерения внутренней удельной поверхности по сорбции, например, азота. При этом надо принимать во внимание, что предполагаемая внутренняя удельная поверхность целлюлозы в результате таких дополнительных обработок не может быть в точности такой, какой она была у полностью набухших в воде волокон.

Поверхность хлопкового линтера, вычисленная по уравнению БЭТ из данных по сорбции азота, возрастает с 0,6 до  $46,9 \text{ м}^2/\text{г}$  после

его набухания в воде с последующим вытеснением воды органическими растворителями и тщательного высушивания над парафином [Кленкова, 1976].

К числу жидкостей, которые, как и вода, могут сами вызывать сильное набухание целлюлозы и разрушать Н-связи между молекулами целлюлозы, относятся муравьиная кислота и многие амины. В работах Кленковой с сотрудниками [1976] были найдены условия инклюдирования, в которых обработанная аминами целлюлоза обладала и после удаления амина наибольшей внутренней поверхностью. В этих экспериментах контроль за нарушением трехмерной структуры осуществлялся рентгеном; контроль за величиной внутренней удельной поверхности — по сорбции паров азота.

После обработки метиламином хлопковой целлюлозы с последующим вытеснением его сменой растворителей (метанол, ацетон, гексан) и глубоким вакуумированием внутренняя удельная поверхность целлюлозы увеличилась по данным сорбции паров азота от 1,7 до 120 м<sup>2</sup>/г; причем наибольшая часть капилляров имела «радиус» 1—2 нм (пик распределения); максимальный поперечный размер капилляров не превышал 11 нм, а общий объем микропор радиусом до 10 нм возрастал в 85 раз по сравнению с исходным образцом. При этом реакционная способность целлюлозы резко увеличивалась. Таким образом, в этой работе наличие «непостоянных» капилляров установлено экспериментально. Было обнаружено небольшое изменение рентгеновских картин.

В экспериментах с аминами было также обнаружено, что если амин удалять не сменой растворителей (метанол, ацетон, гексан), а хлороформом, то образуется просто декристаллизованная целлюлоза с малой внутренней поверхностью ~22 м<sup>2</sup>/г (по сорбции азота) и с небольшим повышением реакционной ее способности; в предыдущем случае, когда  $S_{уд}$  достигала 120 м<sup>2</sup>/г, реакционная способность целлюлозы резко повышалась.

При хранении на воздухе целлюлозы, активированной метиламином с последующей сменой растворителей, реакционная способность целлюлозы существенно уменьшалась даже после кратковременного хранения; при этом не наблюдались изменения в рентгеновских картинах, не было найдено резкое уменьшение  $S_{уд}$  по сорбции паров азота после вакуумирования. Хранение в вакууме не приводило к изменению  $S_{уд}$  и реакционной способности. Значит эффект связан с действием влаги в атмосфере, которая при вакуумировании перед получением изотерм сорбции азота «закрывала» за собой образованные ранее капилляры.

Из описанных выше экспериментов Н. И. Кленкова с соавторами [1976] делают заключение, что, во-первых, большая внутренняя удельная поверхность целлюлозы не фиктивна, а действительно образуется вследствие внедрения воды, аминов и других полярных жидкостей и их паров, имеющих молекулы малых размеров; после инклюдирования ее можно измерить по сорбции паров азота. Во-вторых, реакционная способность целлюлозы связана не столько с количеством и размерами аморфных областей, сколько с величиной,

образуемой полярными жидкостями, внутренней удельной поверхности. Гигроскопичность и связанное с ней количество аморфных областей отражают как бы потенциальную реакционную способность волокон, которая может быть проявлена, если реагент обладает способностью к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям с ОН-группами и малым молярным объемом. Наличие большой сети тончайших субмикроскопических «непостоянных» капилляров в структуре волокна определяет доступность волокна для проникновения различных молекул, благодаря чему взаимодействие может начаться по всей глубине волокна, открывая все новые пути за счет образования новых «непостоянных» капилляров. Таким образом, доступность материала и его реакционная способность зависят от общего ослабления межмолекулярных взаимодействий и от величины внутренней поверхности «непостоянных» субмикроскопических капилляров.

С другой стороны, было показано, что имеется корреляция между величиной доступности и механическими свойствами, такими как модуль упругости или сопротивление на разрыв. Экспериментально доказано также, что простая аморфизация целлюлозы (аморфизация амином с последующим удалением его из волокна хлороформом) без образования развитой сети микрокапилляров (контролировалось по сорбции азота) не привела к повышению реакционной способности. Если же амин удалять не хлороформом, а сменой метанола, ацетона и гексана, то в волокне возникает развитая сеть микрокапилляров ( $r < 10$  нм) и большая внутренняя поверхность ( $120 \text{ м}^2/\text{г}$  по сорбции паров азота) — это приводило к резкому увеличению реакционной способности хлопковой целлюлозы [Кленкова, 1976].

Таким образом, для хорошей реакционной способности целлюлозы недостаточно материалу иметь аморфные области, необходимые, чтобы в них образовалась большая внутренняя поверхность за счет сети «непостоянных» субмикрокапилляров. Если бы такие капилляры не образовывались, было бы непонятно, каким образом вода внедрялась в застеклованные аморфные области абсолютно сухой целлюлозы, так как, согласно одному из положений РТ, вода не может растворяться в застеклованных аморфных областях абсолютно сухой целлюлозы.

При обсуждении вопроса о действительном механизме сорбции паров воды целлюлозой и древесиной необходимо принимать во внимание целесообразность того или иного механизма для жизнедеятельности растения. В природных волокнах структура не может быть жесткой и неподвижной. Структура должна легко без разрушений меняться под влиянием атмосферных воздействий и эти изменения должны быть в значительной степени обратимыми, поскольку необратимые изменения под действием неожиданных морозов и засухи приводят к гибели. Морфологическая структура волокон, специфическая для каждого вида растений, легко и быстро реагирует на эти изменения и в то же время не приводит ни к излишнему набуханию волокна, ни тем более к растворению целлюлозы [Кленкова, 1976]. Внедрение воды с образованием системы «непостоянных» капилляров с раздвигающимися и сужающимися поперечными размера-

ми затрагивает всю массу аморфных областей сорбента, позволяет объяснить быструю и легкую реакцию растений на изменение атмосферных условий.

Приведенные выше сведения показывают, что вопрос о механизме сорбции нельзя считать окончательно решенным, как это утверждают С. П. Папков и Э. З. Файнберг [1976], но требует дальнейшего и прежде всего экспериментального изучения, особенно с привлечением таких методов, как ЯМР, ИК, диэлектрическая спектроскопия и др., позволяющих исследовать процесс сорбции на молекулярном уровне.

---

## Г Л А В А 3

### ЯМР ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

#### 3.1. ЯМР-СПЕКТРЫ ВОДЫ

Ядра, обладающие зарядом и собственным вращательным моментом (спином), имеют магнитный момент. К ним относятся ядра водорода, углерода, азота и др. Действие внешней силы (магнитного поля) приводит к прецессии магнитного момента ядра вокруг направления приложенного поля, подобно тому, как волчок прецессирует вокруг направления действия силы тяжести. Частота прецессии пропорциональна величине действующего магнитного поля  $H_0$ :  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ , где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение ядра. Если на систему прецессирующих ядер в поле  $H_0$  воздействовать переменным магнитным полем  $H_1$  с частотой, равной частоте прецессии  $\omega$ , то произойдет поглощение энергии переменного поля системой ядер — ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Энергия переменного поля в режиме резонанса расходуется на увеличение амплитуды прецессии.

Если ядра, например протоны, изолировать друг от друга, то во внешнем постоянном магнитном поле  $H_0$  они будут иметь единственную частоту прецессии  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ . Не изолированные друг от друга протоны создают локальные (местные) магнитные поля  $H_{\text{лок}}$ , действующие на соседние резонирующие протоны. Таким образом, каждый протон находится в суммарном магнитном поле  $H_0 + H_{\text{лок}}$ . Вследствие этого, частота прецессии магнитного момента этого протона отличается от  $\omega_0$  и равна  $\omega = \gamma \cdot (H_0 + H_{\text{лок}})$ , а частоты прецессии протонов в системе вместо единственного значения дадут набор значений — спектр. Вид спектров частот прецессии зависит от распределения локальных магнитных полей в исследуемом образце.

Хаотически движущиеся ядерные магнитные моменты создают флуктуирующие, переменные во времени локальные магнитные поля, а «неподвижные», жестко закрепленные ядра — стационарные. Значит, эффект воздействия локального магнитного поля на резонирую-

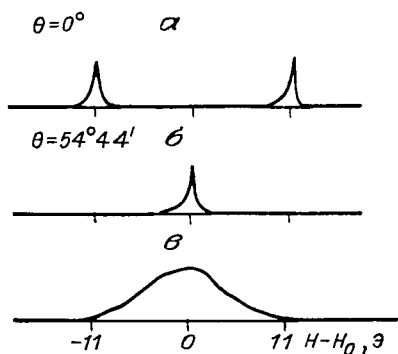


Рис. 3.1. Спектры (кривые поглощения энергии ядерной системой из радиочастотного магнитного поля) ЯМР-протонов (схема).

и б — в монокристалле льда; в — в поликристаллическом образце льда.

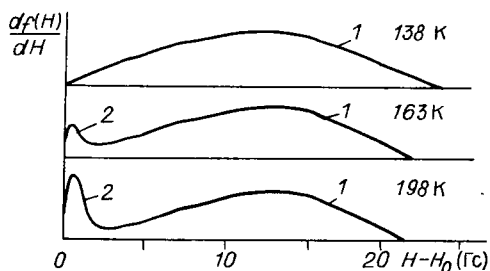


Рис. 3.3. Первая производная кривая поглощения ЯМР-сигнала протонов дистиллированной воды (поликристаллический лед) при различных температурах как функция приложенного магнитного поля [Kimura et al., 1972].

1 — сигнал от жестко закрепленных протонов; 2 — сигнал от протонов, имеющих трансляционные и вращательные степени свободы.

максимального (20—22 Э) до нуля, меняя угол между направлением внешнего постоянного магнитного поля  $H_0$  и вектором, соединяющим два протона молекулы воды (обозначим как  $r$  —  $r$  вектор), который фиксирован и имеет одинаковое направление для всех молекул воды в монокристалле. Дело в том, что в отсутствие внешнего магнитного поля  $H_0$  пара спинов протонов молекулы воды (спины протонов, принадлежащих одной молекуле воды могут быть либо параллельными, либо антипараллельными) ориентирована вдоль связи  $r$  —  $r$ , а после наложения поля  $H_0$  — вдоль этого поля. Поэтому, меняя угол между  $H_0$  и  $r$  —  $r$  вектором (например, при повороте кристалла), тем самым мы меняем угол между направлением пары спинов протонов и  $r$  —  $r$  вектором (угол  $\theta$ , рис. 3.2), а следовательно, и локальное поле, создаваемое одним протоном в месте расположения

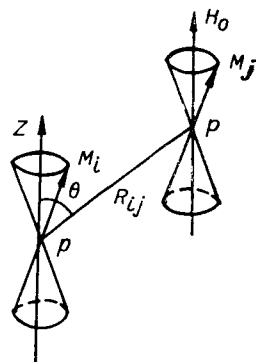


Рис. 3.2. Локальное магнитное поле, создаваемое магнитным дипольным моментом  $M_j$  одного из протонов молекулы воды в месте расположения другого протона с магнитным дипольным моментом  $M_i$ .

$R_{ij}$  — расстояние между протонами в молекуле [ЯМР, 1982].

щее ядро зависит от стационарной и переменной составляющих локальных магнитных полей соседей.

В молекуле воды магнитный момент имеют только ядра водорода, поэтому ЯМР воды — это магнитный резонанс протонов.

Спектры кристаллического льда. Спектр монокристалла состоит из двух линий (рис. 3.1), расстояние между которыми можно менять от

другого. Локальное поле зависит от угла  $\Theta$  [ЯМР, 1982] в формуле

$$H_{\text{лок } j} = \pm M(3 \cos^2 \Theta - 1)/R_{jj}, \quad (3.1)$$

где  $M$  — магнитный момент протона;  $R_{jj}$  — расстояние между протонами. Изменение направления диполя  $j$  меняет знак локального поля на противоположный, поэтому спектр изолированных пар протонов представляет собой две линии с расстоянием между ними, равным  $2H_{\text{лок}}$ . При  $\Theta = 0^\circ$  (ориентации спина протона и  $p-p$  вектора совпадают) локальное поле максимально (10–11 Э); при  $\Theta = 90^\circ$  локальное поле отрицательно и в 2 раза меньше по величине; при  $\Theta = 54^\circ 44'$  (магнитный угол) локальное поле равно нулю, расстояние между линиями в спектре (расщепление) обращается в нуль, спектр — одиночная линия при  $H = H_0$  (см. рис. 3.1).

В поликристаллическом образце протоны и  $p-p$  вектора в разных кристалликах расположены не в строгом порядке, как в монокристалле, а хаотично. Поэтому углы, а вместе с ними и  $H_{\text{лок}}$  распределены в объеме образца неким сложным образом. Спектр ЯМР поликристаллического льда имеет вид непрерывных полос в интервале от  $-20$  до  $20$  Э с центром  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$  (рис. 3.3).

**Движение молекул — усредняющий фактор.** Нами уже был рассмотрен пример обращения в нуль локального поля в месте расположения протона воды. Это случай одинакового расположения  $p-p$  векторов всех молекул воды (в монокристалле льда), когда, меняя направление поля  $H_0$  и жестко связанных с ним дипольных магнитных моментов протонов, мы могли установить магическое значение угла  $\Theta = 54^\circ 44'$ . Согласно (3.1), в этом случае магнитное поле диполя  $H_{\text{лок}}$  обращается в нуль, а спектр представляет собой одиночную линию при  $\omega = \gamma(H_0 + H_{\text{лок}}) = \gamma H_0$ .

Существует другой способ уменьшить локальное магнитное поле в месте расположения протона — усреднить локальные поля движением носителей этих полей, в частности протонов. Если «исследуемый» протон движется по некоторой траектории, то значение измеряемого локального магнитного поля на нем является средним значением изменяющихся локальных магнитных полей вдоль траектории его движения. Локальное магнитное поле в месте расположения «закрепленного» протона определится средним значением флуктуирующих локальных магнитных полей двигающихся «соседей». Таким образом, движется ли сам «исследуемый» протон или его «соседи», в любом случае локальные магнитные поля на нем усредняются (уменьшаются или обращаются в нуль).

Степень усреднения локальных магнитных полей зависит от интенсивности движения и характера взаимного расположения носителей (магнитных моментов). В твердых телах (особенно в дефектных и пористых), где возможна трансляционная и вращательная диффузия отдельных молекул с частотой скачков  $10^3$ – $10^4$  Гц и больше, диффузионное усреднение может не дать нулевое среднее значение локального магнитного поля [Габуда, 1982], поскольку набор возможных положений молекулы при ее движении ограничен структурой твердого тела. Установлено, что среднее значение локального

поля для воды в кристаллах зависит только от структуры кристалла [Фундаментальные..., 1978; Габуда, 1982].

Сужение спектра твердого тела с повышением температуры начинается, когда частота диффузионных движений превысит наиболее низкую частоту в молекуле воды — частоту колебаний спинов протонов (переходы пары спинов протонов в молекуле воды из параллельного в антипараллельное состояние и наоборот)  $4 \cdot 10^4$  —  $4 \times 10^5$  Гц [Габуда, 1982]. Если же сужения спектра не происходит, то частота диффузионных прыжков молекулы воды меньше, чем ширина спектра в единицах частоты.

В жидком состоянии любые положения молекул воды равновоятны (движение изотропно), поэтому локальные поля усредняются строго до нуля, частота прецессии протонов является единственной и равной  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ . Для жидкой воды спектр ЯМР состоит из единственной узкой линии.

Различие ширины спектров ЯМР твердой и жидкой фаз настолько велико (до 1000 раз), что может служить надежным индикатором появления кристаллизации или плавления [Габуда, 1982]. Исключение составляет определение состояния в очень тонких, до 1 нм, межслоевых пространствах пористых тел по ЯМР и рентгеновским спектрам. Из возможных типов состояний: разупорядоченные твердые гидратные слои, двумерная жидкая пленка, жидкокристаллическое состояние — наиболее трудно различить первые два, если молекулы разупорядоченной фазы имеют такую высокую подвижность, что коэффициенты их диффузии сравнимы с теми же параметрами подвижности в двумерной жидкой пленке. В дефектных телах частота прыжков в твердом теле может достигать  $10^3$ — $10^4$  в секунду, что достаточно для усреднения ядерных диполь-дипольных взаимодействий молекул воды. Так, скорость диффузии молекул межслоевой твердой фазы в тоберморитах при минус 100—80°C достаточна для сужения спектров ЯМР. В этом случае необходимо привлечь другие критерии различия, которые будут обсуждаться в разделе 3.5.

### 3.2. ЯМР ШИРОКИХ ЛИНИЙ И ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ | ВЛАЖНОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Резонансная линия спектра ЯМР, полученного методом широких линий, характеризуется параметрами: общая интегральная интенсивность (площадь под резонансной кривой), максимальная амплитуда, ширина линии на половине ее высоты, второй, четвертый момент. Второй момент вычисляется по формуле

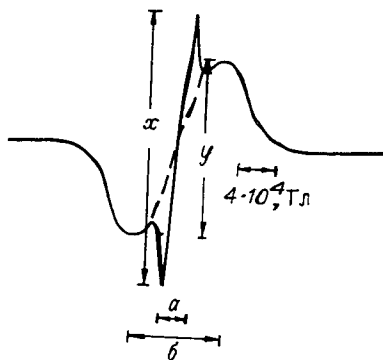
$$M_2 = \int f(H) \cdot (H - H_0)^2 dH \Big/ \int f(H) dH, \quad (3.2)$$

где  $H$  — значение приложенного магнитного поля;  $f(H)$  — функция формы линии.

Типичный спектр влажной древесины и целлюлозы (рис. 3.4) визуальнo состоит из широкой (ш. к.) и узкой (у. к.) компонент. Хотя эти две компоненты перекрываются, они могут быть разделены,



Рис. 3.4. Типичный ЯМР-спектр влажной целлюлозы и древесины, полученный методом широких линий [Pittman, Tripp, 1970].  $x$ ,  $a$  — амплитуда и ширина линий у. к.;  $y$ ,  $b$  — амплитуда и ширина линии ш. к.



например, с помощью оптимизирующего спектрального детектора [Nanassy, 1978]. Это обстоятельство указывает на достаточно большое различие в подвижности двух групп протонов и на достаточно медленный обмен протонами между этими двумя группами.

Этот спектр служит лишь целям иллюстрации и не является пригодным для измерения параметров широкой и узкой компонент, так как не существует аппаратных условий записи одновременно обеих компонент без искажения. Поэтому каждую компоненту записывают отдельно (другая компонента при этом искажена), подбирая для нее оптимальные условия записи. Так, модуляционная ширина при записи у. к. должна составлять около  $1/4$  ширины у. к. (десятые доли гаусс), а при записи ш. к. лучше использовать ширину модуляции в несколько гаусс.

### 3.2.1. Широкая компонента

Широкая компонента спектра ЯМР при комнатной температуре преимущественно вызвана резонансом протонов древесной или целлюлозной матрицы. Считают также, что небольшую долю вклада в ш. к. составляют протоны, участвующие в процессе обмена между ОН-группами и протонами воды [Глазков, 1963; Pittman, Tripp, 1970]. Это предположение возникло в связи с тем, что было замечено [Swanson et al., 1962; Глазков, 1963; Pittman, Tripp, 1970; Nanassy, Desai, 1978] увеличение ширины линии ш. к. (рис. 3.4, б) целлюлозы и древесины при высушивании. Считая уширение резонансных линий ЯМР следствием уменьшения подвижности резонирующих ядер (протонов целлюлозы в данном случае), Питман и Трипп [Pittman, Tripp, 1970] путем использования специальной экспериментальной методики и расчета вкладов в ш. к. резонансной линии сделали вывод о том, что обмен сильнее влияет на амплитуду, площадь под сигналом и меньше на ширину линии ш. к. Экспериментально они обнаружили, что добавление воды к сухим образцам целлюлозы с различной степенью кристалличности проявляется в небольшом увеличении площади ш. к. и амплитуды, и рассчитали число протонов целлюлозы, не участвующих в обмене с водой. Для целлюлозы (влажность 11,4 %) со степенью кристалличности 0 % это количество составляет 69,7 %, а для целлюлозы со степенью кристалличности 100 % — 89,4 %.

Широкая компонента сигнала ЯМР сухих волокон имеет сложную структуру и состоит из двух компонент, обусловленных кристалл-

лическими и аморфными областями образца. Поэтому форма линии ш. к. является лишь приблизительно гауссовой (гауссова форма линии характерна для однокомпонентного по структуре твердого тела), а второй момент ш. к. является средневзвешенным значением вторых моментов ЯМР компонент от кристаллических и аморфных областей [Pittman, Tripp, 1970]. Таким образом, второй момент ш. к. линии ЯМР поглощения связан со степенью кристалличности целлюлозы (обнаружена прямолинейная зависимость, из этой зависимости выпадают лишь точки, полученные из спектров натуральных образцов целлюлозы). По результатам цитируемой работы сделан вывод о том, что вторые моменты спектров целлюлозы с решетками I и II одинаковы и отличаются от второго момента аморфной целлюлозы. Протоны в кристаллической части целлюлозы характеризуются вторым моментом  $16,6 \text{ Гс}^2$  (решетки I и II), а аморфной части —  $14 \text{ Гс}^2$ . Таким образом, вклад кристалличности составляет  $2,6 \text{ Гс}^2$ . В работе [Kimura et al., 1972] показано, что экспериментальный второй момент для лигнит целлюлозы (степень кристалличности ее не указана) —  $14 \text{ Гс}^2$ , а для аморфной целлюлозы —  $12,5 \text{ Гс}^2$ ; здесь разность составляет  $1,5 \text{ Гс}^2$ .

Глазков [1963], исследуя полисахариды методом ЯМР широких линий, пришел к выводу, что форма линии одинакова для образцов с разной степенью кристалличности, откуда заключил, что форма линии определяется другими факторами, например разветвленностью.

Измеренная в лаборатории физики древесины Института леса и древесины СО АН СССР [Колосовская, 1983] величина второго момента для сухой древесины лиственницы  $12 \text{ Гс}^2$  близка к значению для аморфной целлюлозы.

Разделение ш. к. на гауссовы компоненты, относящиеся к аморфной и кристаллической областям целлюлозы, затруднено наличием гауссовой линии, обусловленной обменом протонов воды и целлюлозы, входящей в состав ш. к., так как она искажает значение ширины линии необмениваемой части целлюлозы. Нэнэсси [Nanassy, 1978] нашел более сложную форму линии ш. к. спектра древесины, чем гауссова, что, по его мнению, связано с наличием нерастворимых парамагнитных примесей в его образцах. Кроме того, Нэнэсси и Дпзай [Nanassy, Desai, 1978], исследуя ш. к. спектра ЯМР древесины белой сосны, предположили, что ш. к. содержит два меньших компонента, обусловленных резонансом водорода, который потерял часть своей подвижности, и резонансом протонов, которые потеряли часть своей ориентационной свободы, обе потери подвижности — результат сильной водородной связи с древесиной.

При температурах ниже  $-83^\circ\text{C}$  вклад в ш. к. спектра дают также протоны воды [Степанов и др., 1967], которые имеют при этих температурах слабую подвижность (вращательную и поступательную) и жестко фиксированное положение.

Обычно для выяснения структуры исследуемого вещества делают расчеты второго момента спектра ЯМР, исходя из предполагаемых моделей расположения протонов, а затем сопоставляют получен-

ные значения с экспериментальными. Подобный расчет вторых моментов ш. к. линии ЯМР для древесинного вещества и целлюлозы в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия достаточной информации по надмолекулярному строению. Несмотря на имеющиеся в литературе модели надмолекулярного строения целлюлозы и других компонентов древесины, до сих пор точно не известно взаимное расположение макромолекул целлюлозы [Кленкова и др., 1976].

Если известен экспериментальный второй момент отдельных компонент, входящих в состав ш. к. линии ЯМР целлюлозы и древесины, то можно оценить вклады от внутримолекулярных и межмолекулярных связей в сухом образце. Второй момент линии ЯМР может быть формально разделен на внутри- и межмолекулярные вклады. Твердорешеточный момент, рассчитанный методом Гутовского и Пейка [Gutowsky, Pake, 1950], является внутримолекулярным вкладом, учитывающим внутримолекулярные связи, и для сухой целлюлозы [Kimura et al., 1972] равен  $8,9 \text{ Гс}^2$ . Для твердой сухой «решетки» древесинного вещества значение второго момента не должно быть ниже этого значения. Разницу между рассчитанным значением  $8,9 \text{ Гс}^2$  и экспериментальной величиной  $M_2$  ш. к. спектра ЯМР можно рассматривать как вклад за счет взаимодействия между молекулами целлюлозы. Ширина линии абсолютно сухих образцов целлюлозы и древесины при  $20\text{—}25^\circ \text{C}$  находится в пределах  $10\text{—}12,5 \text{ Гс}$  по литературным и нашим данным. Небольшое различие ширины линии ш. к. для различных сухих волокон целлюлозы и древесины при одинаковой температуре указывает качественно на подобие ЯМР процессов для целлюлозы различных форм и древесины.

Относительно большая величина ширины линии ш. к. спектра характерна для твердого состояния с большой неоднородностью локальных магнитных полей протонов и «неподвижностью» протонов целлюлозы и древесинного вещества. Таким образом, в сухой целлюлозе и древесине протоны наиболее близко расположены друг к другу, и подвижность их максимально ослаблена.

Как уже было отмечено выше, присутствие сорбированной воды или изменение температуры влияет на ш. к. ЯМР спектра целлюлозы и древесины: на амплитуду, площадь под сигналом, на ширину линии и второй момент. Свансоном с сотрудниками [Swanson et al., 1962] была получена кривая зависимости второго момента ш. к. резонансной линии ЯМР от влажности для образцов искусственного вискозного шелка, хлопка, молотой древесины (размер частиц  $0,5 \text{ мм}$ ) на спектрометре широких линий с электромагнитом фирмы Varian с рабочей частотой  $40$  и  $60 \text{ МГц}$ . Величина второго момента ш. к. почти прямолинейно уменьшалась с ростом влажности образца и выходила на горизонтальную асимптоту при влажности древесины и шелка —  $25\text{—}26 \%$  и при  $20 \%$  у хлопка. Выше т. н. в. не наблюдалось изменения  $M_2$  (рис. 3.5). Замечено также, что поведение  $M_2$  от влажности однотипно для трех материалов.

Уменьшение ширины линии и второго момента ш. к. было получено и другими экспериментаторами [Глазков, 1963; Pittman, Tripp,

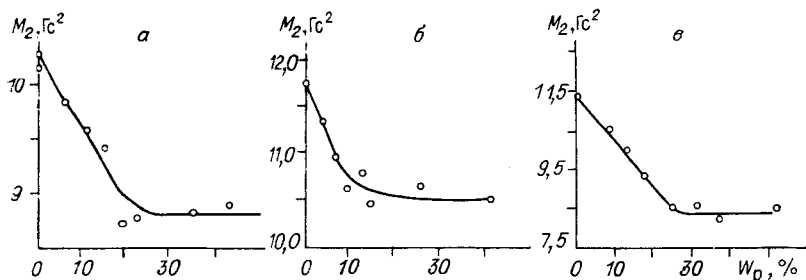
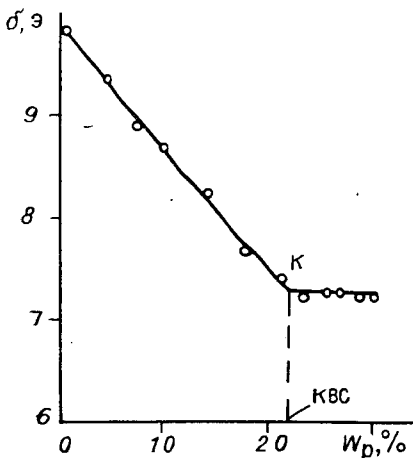


Рис. 3.5. Зависимость второго момента ш. к. ЯМР-спектра от влажности древесины (а), хлопка (б), вискозы (в) [Swanson et al., 1962].

1970; Kimura et al., 1972; Nanassy, Desai, 1978; и др.] (рис. 3.6, 3.7). При объяснении сужения ш. к. с увеличением влажности волокон в литературе предложено два варианта: существование обмена протонами между целлюлозой и молекулами воды [Глазков, 1963], вода увеличивает свободу движения протонов целлюлозы (ее молекулярных цепей). Питтман и Трипп [Pittman, Tripp, 1970], анализируя обе гипотезы, пришли к выводу на основании результатов собственных экспериментов, что обменный механизм более вероятен.

Свансон с сотрудниками [Swanson et al., 1962] считают, что помимо увеличения подвижности цепей целлюлозы из-за присутствия воды нарушается и близкое расположение протонов целлюлозы (эффект разрыхления) вследствие набухания в воде.

В связи с обсуждаемым вопросом интересны данные Чилда [Child, 1972], полученные импульсной методикой ЯМР (см. разд. 3.3.3), свидетельствующие, что для различных видов целлюлозы с разной степенью кристалличности в интервале влажности от 5 до 10% наблюдается резкое блокирование подвижности протонов целлюлозы. Данные Чилда достаточно надежны, поэтому в этом интервале влажности трудно объяснить сужение ш. к. под влиянием воды за счет увеличения подвижности целлюлозных цепей. Им исследовались образцы древесной целлюлозы и подвергнутые гидролизу образцы хлопковой целлюлозы с различной степенью кристалличности (СК). Другими изучались вискозный шелк, хлопок, молотая древесина [Swanson et al., 1962]; очищенный хлопок, мерсеризованный хлопок, гидратцеллюлоза из очищенного хлопка и из мерсеризованного хлопка, фортизан, текстильный вискозный шелк, ацетат-



довались образцы древесной целлюлозы и подвергнутые гидролизу образцы хлопковой целлюлозы с различной степенью кристалличности (СК). Другими изучались вискозный шелк, хлопок, молотая древесина [Swanson et al., 1962]; очищенный хлопок, мерсеризованный хлопок, гидратцеллюлоза из очищенного хлопка и из мерсеризованного хлопка, фортизан, текстильный вискозный шелк, ацетат-

Рис. 3.6. Зависимость ширины линии ш. к. ЯМР-спектра от влажности древесины [Nanassy, Desai, 1978].

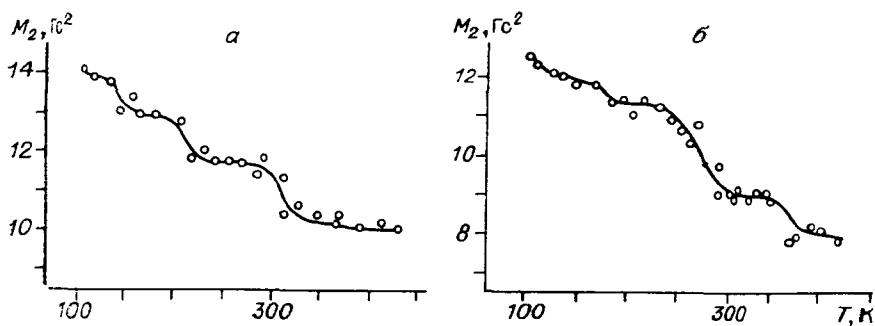


Рис. 3.7. Зависимость второго момента ш. к. ЯМР-спектра с изменением температуры абс. сух. линтера целлюлозы (а) и абс. сух. аморфной целлюлозы (б).  $T = 293$  К [Kimura et al., 1972].

ная целлюлоза, очищенная клеточная стенка *Valonia* [Pittman, Tripp, 1970]; хлопковый линтер, аморфная целлюлоза [Kimura et al., 1972]; древесина белой сосны [Nanassy, Desai, 1978].

Далее, поскольку в протонном обмене с целлюлозой могут участвовать лишь те молекулы воды, которые образуют с активными центрами целлюлозы Н-связь, то сужение ш. к. за счет обмена можно предполагать лишь в области малых значений влажности в пределах до 10 % [Колосовская, Трофимов, 1981]. Однако ш. к. сужается почти линейно для искусственных и натуральных волокон целлюлозы и древесины примерно до 20—25 % влажности. Для  $W_p$  выше 10 % предложено другое объяснение: разрыхление целлюлозы (увеличение расстояния между протонами соседних молекул) и увеличение подвижности протонов целлюлозы [Swanson et al., 1962].

Если учесть, что преобладающий вклад в  $M_2$  дает лишь ближайшее окружение рассматриваемого протона в радиусе порядка 0,5 нм [Китайгородский, 1971], то при набухании, начиная с некоторой влажности образца (соответствующей в среднем размеру капилляра больше 1 нм и примерно больше, чем двум слоям воды), при дальнейшем увлажнении не будет происходить изменения ширины линии и  $M_2$  ш. к. за счет разрыхления; ш. к. спектра будет изменяться только вследствие увеличения подвижности протонов целлюлозы и древесины.

При насыщении клеточной стенки водой и при фиксированной температуре параметры ш. к. (ширина линии и  $M_2$ ) спектра должны выйти за горизонтальную асимптоту на графике их зависимости от влажности, так как при дальнейшем увлажнении всего образца количество воды в клеточной стенке уже не будет больше изменяться. Такой характер зависимости и наблюдался экспериментально (см. рис. 3.5) [Swanson et al., 1962; Nanassy, 1974; Nanassy, Desai, 1978] при комнатной температуре на образцах хлопка, вязкого шелка, измельченной и натуральной древесины сосны. В последней работе авторы точку К называют (см. рис. 3.6) критическим вла-

госодержанием (КВС), определяя ее как значение влагосодержания древесины, при котором интегральная интенсивность ш. к. достигает своего предельного значения.

Выход  $M_2$  на постоянное значение интерпретирован как достижение максимальной подвижности в твердом материале или как достижение больших частот движения, таких, что они уже не влияют на дальнейшее сужение [Swanson et al., 1962]. В любом случае для  $W_p > \text{КВС}$  дальнейшее набухание (если оно имеется) мало влияет на взаимодействие между целлюлозными цепями. Питтман и Трипп [Pittman, Tripp, 1970] также связывают точку КВС с тем, что закончилось формирование набухающих слоев, и в этих областях воды практически не прибавляется, а также с тем, что время корреляции подвижности молекул воды  $\tau_c$  при дальнейшем увлажнении стабилизируется.

При сопоставлении точки КВС с изотермой сорбции выясняется, что она соответствует концу пологого среднего участка S-образной изотермы. Отсюда можно сделать два исключаящих друг друга предположения. Первое — выше этой точки продолжается существенное набухание образцов и увеличение подвижности протонов под влиянием увеличения содержания воды, но набухание перестает влиять на взаимодействие между цепями и на спектр (на второй момент), так как окружение выходит за пределы 0,5 нм, частоты движения протонов целлюлозы и древесины становятся настолько большими, что перестают влиять на ш. к. спектра. Второе — зависимость величины равновесного набухания в парах воды от  $W_p$  целлюлозы и древесины в точке КВС и выше становится слабой, и величина набухания приближается к своему максимальному значению. При этом количество воды в набухающих областях клеточной стенки близко к насыщению и к своему максимальному значению. Увеличение общего влагосодержания образца в парах воды сопровождается локализацией (накоплением) воды вне набухающих областей (в капиллярах и областях с жесткими стенками и жестким каркасом). В связи с завершением заметного процесса набухания в точке КВС подвижность протонов материала и параметры ш. к. спектра приобретают постоянное значение при постоянной температуре. Второй вариант представляется более достоверным. Таким образом, можно предположить, что точка КВС на графике зависимости  $M_2$  ш. к. спектра ЯМР образцов целлюлозы и древесины от влагосодержания соответствует переходу к слабому (незначительному) набуханию в парах воды и к завершению в основном накопления влаги образцом, которая вызывает набухание.

К влаге, вызывающей набухание, относится адсорбционная влага [Чудинов, Андреев, 1968]. Капиллярный же конденсат, который соответствует третьей, завершающей области на S-образной изотерме, не вызывает набухания. Если это так, то точку КВС можно рассматривать как переход процесса накопления материалом адсорбционной влаги в завершающую стадию и как начало интенсивного процесса капиллярной конденсации. По точке КВС, следовательно, можно оценить количество адсорбционной воды в образце

(воды набухания). Такое предположение согласуется с тем, что уменьшение гигроскопичности материала приводит к уменьшению значения КВС [Nanassy, Desai, 1978].

Можно считать, что при низкой влажности образцов в области, где молекулы воды непосредственно взаимодействуют с центрами сорбции древесины (по данным химического сдвига линии ЯМР воды эта область не превышает 10 % влажности [Колосовская, Трофимов, 1981]) и целлюлозы, на параметры ш. к. оказывает влияние протонный обмен целлюлозы и воды и разрыхление (набухание) матрицы материала. При более высоких влагосодержаниях образца, когда вследствие набухания расстояние между протонами макромолекул целлюлозы и древесины становится больше 0,5 нм, основное влияние на сужение ш. к. резонансной линии ЯМР оказывает увеличение подвижности части протонов древесины и целлюлозы под действием увеличивающегося количества воды набухания — адсорбционной воды.

Температурную зависимость ширины линии и второго момента ш. к. линии ЯМР абсолютно сухой целлюлозы исследовал В. И. Глазков [1962] на спектрометре широких линий с рабочей частотой 21 МГц. Было обнаружено незначительное увеличение ширины линии и  $M_2$  при понижении температуры от 20 до  $-100^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения ширины линии,  $M_2$  и  $T_1$  (методом насыщения) составляла около 10 % [Зеленева, Глазков, 1972]. Заметное сужение параметров ш. к. с ростом температуры авторы интерпретировали как следствие роста подвижности  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групп при температурах 100—300 К и изменения конформации пиранозных колец при температуре около 300 К. Проводя, наряду с методом ЯМР, измерения диэлектрическим, динамически-механическим, дилатометрическим методами и методом радиотермолюминесценции, они приходят к выводу о различных молекулярных механизмах релаксационных процессов при различных температурах и предлагают следующую схему. При температурах ниже  $-190^\circ\text{C}$  молекулярный механизм релаксационных процессов — подвижность  $\text{CH}_3$ -групп целлюлозы, при температурах от  $-100$  до  $+70^\circ\text{C}$  — подвижность  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групп, при температурах от  $-55$  до  $-75^\circ\text{C}$  — подвижность групп  $\text{CH}_2\text{OSiCH}_3$ , при  $-10\ldots-30^\circ\text{C}$  — изменение подвижности отдельных атомных групп целлюлозы и молекул воды при переходе последних к жесткой решетке, при  $25\ldots40^\circ\text{C}$  — разрыв межмолекулярных Н-связей вода — полимер, при температурах  $80^\circ\text{C}$  и выше — кооперативное движение в наиболее неупорядоченных областях и при температурах выше  $120^\circ\text{C}$  — механическое и структурное стеклование.

Ш. к. абсолютно сухих волокон природных и синтетических полимеров в зависимости от температуры исследовал Стэтон [Statton, 1965] на спектрометре широких линий с рабочей частотой 56,4 МГц. Температура изменялась в интервале 20—200  $^\circ\text{C}$ . Отмечено, что ширина линии ш. к. не зависит от температуры в исследуемом интервале температур и от натяжения нитей.

Методом ш. л. на приборе JNM-W-40 Кимура с сотрудниками [Kimura et al., 1972] изучали температурное поведение спектра ЯМР

влажных и сухих образцов хлопкового линтера и аморфной целлюлозы.  $M_2$  линии абсолютно сухой целлюлозы в зависимости от температуры показан на рис. 3.7, а, б. Второй момент ш. к. у абсолютно сухой линтер целлюлозы имеет три скачка при 140, 210 и 300 К (низкотемпературные границы). Переходы происходят в интервалах температур  $\Delta T = 10-20^\circ\text{C}$ . Величина первого и второго скачков  $1,2 \text{ Гс}^2$ , третьего  $-1,5 \text{ Гс}^2$ . Для аморфной целлюлозы наблюдается два скачка при 230 и 360 К величиной 2,3 и  $1,3 \text{ Гс}^2$  соответственно.

Природа первого и второго скачков у линтер целлюлозы осталась у авторов статьи невыясненной. Третий скачок (при 300 К) они связывают с расщеплением слабых водородных межмолекулярных связей в аморфных областях. Подобный механизм, как считают авторы статьи, вызывает второй скачок (при 360 К) и у аморфной целлюлозы. Из-за отсутствия кристаллической структуры в аморфной целлюлозе средние межмолекулярные расстояния больше, и это привело к большей величине скачка  $M_2$  и к сдвигу скачка ниже 300 К.

Присутствие воды в образцах меняет температурные зависимости ширины линии и  $M_2$  ш. к. спектра ЯМР. Для линтер целлюлозы влажности 0,5 % не наблюдается скачков на графике температурной зависимости (ТЗ) второго момента ш. к. Таким образом, три перехода, отмеченные для абсолютно сухих образцов хлопкового линтера, здесь нивелируются и еле заметны при общем монотонном снижении хода кривой.

При влажности 4,6 % наблюдалась ступенчатая кривая с двумя резкими одинаковыми по величине  $M_2$  переходами  $2,2 \text{ Гс}^2$ , большими, чем соответствующие второй и третий переходы у сухого образца. Первый переход, присутствующий у сухих образцов, здесь отсутствует. Переходы второй и третий расширяются на  $\Delta T = 30-40 \text{ К}$  в низкотемпературную область.

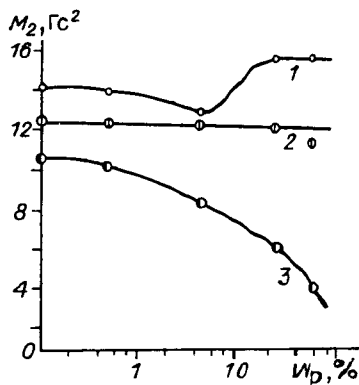
Для влажности 24,2 % первый переход едва намечен и сливается со вторым. Второй переход еще более расширяется в область низких температур до  $-167^\circ\text{C}$ , а величина скачка  $M_2$  увеличивается в несколько раз. Третий переход наблюдается таким же, как для образцов влажностью 4,6 %.

При влажности 47 % первый переход, возможно, слит со вторым. Второй еще более увеличивается по размеру скачка  $M_2$  и дополнительно расширяется в область высоких температур до  $27^\circ\text{C}$ . Третий переход подобен тому, какой наблюдался для сухого образца, но величина скачка  $M_2$  несколько больше.

Таким образом, для влажности образцов 4,6; 24,2 и 47 % наблюдалось два скачка. Первый связан с тем, что протонная подвижность сорбированной воды в температурной области 180—220 К существенно меняется [Kimura et al., 1972]. Величина скачка  $M_2$  при температуре, близкой к комнатной, с ростом влажности до 4,6 % увеличивается с  $1,5$  до  $2,3 \text{ Гс}^2$ , а затем не меняется при  $4,6\% < W_p < 47\%$ . Значение  $M_2$  с увеличением  $W_p$  уменьшается с 10 до  $4 \text{ Гс}^2$ . Авторы статьи предполагают, что это сужение происходит за счет увеличения подвижности протонов целлюлозы и что протонная подвижность вблизи комнатной температуры есть результат наступления стеклования.



Рис. 3.8. Зависимость второго момента ш. к. ЯМР-спектра от влажности линтер целлюлозы.



Таким образом, сорбированная вода, по их мнению, снижает температуру перехода — стеклования — сухой целлюлозы до комнатной температуры. Первый скачок обусловлен тем, что протонная подвижность сорбированной воды в температурной области 180—220 К существенно меняется.

Интересно поведение  $M_2$  от влагосодержания линтер целлюлозы при различных фиксированных температурах. Ниже  $-83^\circ\text{C}$   $M_2$  ш. к. сначала убывает с ростом влажности, затем возрастает и выходит на постоянную величину (рис. 3.8, 1). Для температуры выше  $-83^\circ\text{C}$  (3)  $M_2$  понижается с ростом влажности, а при  $-83^\circ\text{C}$  не зависит от  $W_p$  и имеет постоянное значение около 12 Гс² для образцов линтер целлюлозы (2). Авторы считают, что при этой температуре протоны воды имеют одинаковую «активность» в целлюлозе. «Активное» состояние сорбированной воды они считают необходимым отличать от «незамерзающего» состояния. Адсорбированная вода делается «активной» (подвижной) выше температурного района 180—200 К.

### 3.2.2. Узкая компонента

Обычно считают, что узкая компонента (у. к.) преимущественно возникает за счет резонанса сорбированной воды. Это связано с тем, что у. к. исчезает при высушивании волокнистого образца и древесины. При высушивании образцов хлопка, вязкого шелка и измельченной до 0,5 мм древесины в течение 12 ч при  $110^\circ\text{C}$  у. к. исчезла до нуля при влажности около 0,2 % [Swanson et al., 1962]. Измерения проводились на спектрометре фирмы Varian с рабочей частотой 40 и 60 МГц. Снижение амплитуды у. к. до нуля при высушивании натурального и мерсеризованного хлопка, вязкого шелка, гидратцеллюлозы двух типов с решетками I и II, форгизана, ацетатной целлюлозы, очищенной клеточной стенки *Volonia* отмечено на спектрометре широких линий Varian 16 В с рабочей частотой 15 МГц [Pittman, Tripp, 1970].

Узкая компонента ЯМР спектра сухих образцов наблюдалась на образцах фильтровальной бумаги (сушка в вакууме при  $110^\circ\text{C}$ ), на египетском шелке и суперкорде (сушка в вакууме), на линтер целлюлозе (сушка при  $20^\circ\text{C}$  и при 0,0001 мм рт. ст. в течение 70 ч), на натуральной древесине белой сосны (сушка в вакууме при 1,3 мПа и при  $27^\circ\text{C}$  в течение 48 ч) [Tanaka, Yamagata, 1955; Statton, 1965; Kimura et al., 1972; Nanassy, 1978].

Танака и Ямагата относят указанную у. к. за счет подвижности протонов целлюлозы в аморфной области, но не считают его сигналом

от протонов сорбированной воды. Стэттон полагает, что у. к. указывает на дополнительный тип движения в полимере: часть сегментов цепочек может двигаться без сдерживания со стороны соседей, и они, таким образом, являются предельно подвижными и жидкоподобными. Такая подвижность вызвана движением дефектов и не связана с подвижностью воды, не удаляемой вакуумной сушкой [Statton, 1965].

По спектрам, полученным в работе [Kimura et al., 1972], можно заметить, что у. к. для образцов сухой целлюлозы появляется при температуре выше  $-172^{\circ}\text{C}$ , и амплитуда этой компоненты увеличивается с температурой. Ширина линии у. к. спектра ЯМР сухих образцов наблюдалась та же, что и для влажных образцов. Для целлюлозы с влажностью 24 % у. к. появляется при более высоких температурах, выше  $-92^{\circ}\text{C}$ . Авторы статьи предполагают, что ниже этой температуры молекулярная подвижность протонов целлюлозы заторможена сильными Н-связями с молекулами сорбированной воды, которые приобретают «активность» лишь в интервале между  $-93$  и  $-73^{\circ}\text{C}$ . В этом же интервале появляется и у. к., обусловленная протонами сорбированной воды [Степанов и др., 1967; Kimura et al., 1972]. Под «активностью» сорбированной воды последний понимает существенное увеличение ее подвижности. В связи с обсуждением, что собой представляет «активная» вода, уместно здесь привести один из выводов книги [Габуда, 1982], который утверждает, что для разупорядоченных структур, связывающих воду, можно ожидать низкотемпературную подвижность и появление у. к. при отрицательных температурах. Справедливо и обратное: во всех случаях резкое (в сотни раз) сужение сигнала воды или появление у. к. в спектре ЯМР при низких температурах, вызванное резким возрастанием частот диффузионных прыжков молекул воды, обусловлено разупорядоченностью содержащих воду структур. При этом появление у. к. при отрицательных температурах означает, что частота диффузионных прыжков превысила значение  $10^5$  Гц, соответствующее частоте колебаний ядерных спинов в молекуле воды. Вероятно, «активная» вода у Кимуры с сотрудниками [Kimura et al., 1972] — это молекулы воды с диффузионной подвижностью и с частотой прыжков, превышающей  $10^5$  Гц. Таким образом, Кимура с сотрудниками так же, как и Танака, Йамагата, Стэттон, относят у. к. абсолютно сухих образцов за счет локальной молекулярной подвижности протонов целлюлозы в аморфных областях.

Необходимо отметить, что ширина линии у. к. сухих образцов в различных работах наблюдалась порядка нескольких гаусс, тогда как ширина линии у. к. влажных образцов, измеренная более точно на спектрометрах ЯМР высокого разрешения, составляет десятки доли гаусс и меньше. Можно предположить, что ширина у. к. порядка десятых долей гаусс может быть обусловлена подвижностью свободных от Н-связей ОН-групп целлюлозы. Однако Одадзима [Odajima, 1959], изучая методом широких линий ЯМР подвижность этих групп в 5 %-ном растворе целлюлоза—ацетон, пришел к выводу, что свобода в подвижности каждого радикала в целлюлозе затруд-

нена значительно даже в случае жидкого растворителя, поэтому у. к. шириной меньше 0,1 Гс относится только к сорбированной воде.

Таким образом, из обзора литературы можно сделать вывод о том, что наблюдаемая для абсолютно сухих образцов древесины и целлюлозы очень слабая, относительно широкая у. к. возникает за счет некоторой локальной подвижности молекул целлюлозы, но окончательно этот вопрос пока не решен. Узкая компонента с шириной линии меньше 1 Гс преимущественно обусловлена протонами сорбированной воды. Ширина линии ш. к. и у. к. ЯМР-спектра систем вода — древесина и вода — целлюлоза отличается на несколько порядков величины, что позволяет отдельно исследовать свойства сорбированной воды при температурах выше  $-80^{\circ}\text{C}$  и протонов древесинного вещества в разных температурно-влажностных условиях.

Узкая компонента ЯМР спектра влажных образцов. Необходимо отметить, что у. к. влажных образцов древесины и волокнистых материалов, наблюдаемая методом ЯМР, по величине ширины линии является промежуточной между ш. к. и линией обычной воды. Ширина линии жидкостей, в том числе дистиллированной воды, определяется величиной неоднородности магнитного поля прибора и имеет порядок  $10^{-4}$  Гс. Это создает трудности в регистрации неискаженного у. к. спектра ЯМР, так как метод широких линий предназначен для записи линий с шириной больше 1 Гс, а метод высокого разрешения — для очень узких линий жидкостей. Поэтому при исследовании у. к. спектра ЯМР, обусловленного сорбированной водой, появляется необходимость в модификации аппаратуры. На приборном высоком разрешении в несколько раз увеличивают развертку магнитного поля. В аппаратуре ЯМР широких линий делают возможным установку амплитуды модуляции, не превышающей  $1/3$  или  $1/4$  ширины линии у. к., и используют магнит с высокой однородностью магнитного поля.

С другой стороны, возникает вопрос, почему у. к. сорбированной воды уширен на три порядка по сравнению с линией свободной воды и даже при влажности материала 160—180 % (например, древесины) на порядок отличается от ш. л. обычной воды. Иными словами, возникают вопросы интерпретации ЯМР данных: какова форма резонансной линии, чем она определяется, какова ее структура, какому типу сорбированной воды она соответствует.

Измерение влагосодержания методами ЯМР широких линий и высокого разрешения. Исторически сложилось так, что целью первых работ по использованию метода ЯМР для исследования древесины, целлюлозы и других волокнистых веществ было определение их влагосодержания. В 1950—1960-х гг. метод ЯМР рассматривался как новая возможность измерения влажности гигроскопических веществ без разрушения образца, быстро и точно, с точностью, сравнимой с весовым методом. Он позволял также с высокой точностью и быстро определять и контролировать достижение абсолютно сухого состояния целлюлозного материала и древесины [Swanson et al., 1962].

Начало было положено работами Шоу и Эльскина [Shaw, Elksen, 1950, 1953], которые заложили теоретические основы и провели

измерения по определению содержания воды в тканях картофеля, яблока, крахмала. В некоторых работах [Абрамова с сотр., 1954; Rubin, 1958; Лундин, Михайлов, 1959; Odajima et al., 1959; Sasaki et al., 1960; Swanson et al., 1962; Tanaka, Yamagata, 1955] были получены зависимости амплитуды и ширины линии у. к. от влагосодержания, калибровочные графики для измерения влагосодержания в различных волокнистых материалах, в том числе в целлюлозе и древесине.

Из теории ЯМР известно, что площадь под кривой ЯМР-сигнала поглощения определяется выражением [Эмсли и др., 1968]

$$A_{\text{полг}} = \chi_0 \cdot H_1 \cdot (1 + \gamma^2 \cdot H_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2)^{-1/2}, \quad (3.3)$$

где  $\chi_0 = N \cdot \mu_m^2 / k_B T$  — восприимчивость образца;  $N$  — концентрация протонов в образце;  $\mu_m$  — максимальное значение проекции магнитного момента на направление магнитного поля;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $H_1$  — переменное магнитное поле;  $T_1$  и  $T_2$  — времена продольной и поперечной ЯМР-релаксации. При малой амплитуде  $H_1$ ,  $\gamma^2 H_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2 \ll 1$ ,  $A_{\text{полг}} \sim N$ , не зависит от  $T_1$  и  $T_2$ , а амплитуда сигнала  $\sim T_2$ .

Установлено, что площадь под сигналом у. к. спектра ЯМР не зависит от температуры в области от  $+100$  до  $-30$  °C для образцов древесины с влажностью от 10 до 40 % [Nanassy, 1978]. Это важно при использовании метода ЯМР для измерения влажности древесины в технологических процессах, когда температура образцов может изменяться.

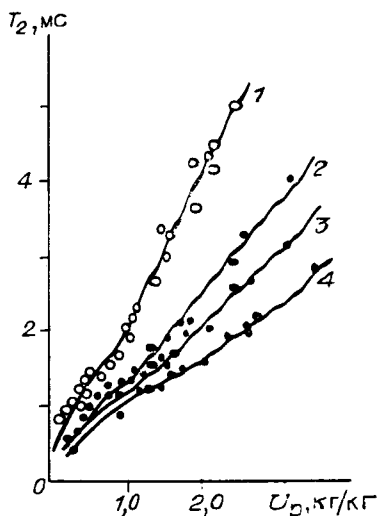
В теории ЯМР доказывалось, что наблюдаемое в эксперименте время поперечной релаксации  $T_2$  является величиной, обратной ширине резонансной линии ЯМР поглощения. Для лоренцевой формы линии коэффициент пропорциональности равен  $1/\pi$ , для гауссовой —  $1/\sqrt{2\pi}$ . Если в спектрометре ЯМР используется фазочувствительный детектор, то на выходе детектора будет наблюдаться сигнал, пропорциональный не кривой поглощения, а производной от линии поглощения. Максимальная амплитуда производной сигнала [Лундин, Михайлов, 1959]

$$D_{\text{макс}} = 0,5 \cdot \pi V \cdot \chi_0 \cdot \nu_0 \cdot dg(\nu)/d\nu, \quad (3.4)$$

где  $\nu_0$  — резонансная частота;  $V$  — объем образца;  $g(\nu)$  — функция формы линии. После подстановки  $\chi_0$ ,  $D_{\text{макс}}$  оказывается пропорциональной числу резонирующих ядер в образце  $N$  (для узкого компонента — числу протонов воды). Таким образом, с теоретической точки зрения для измерения влажности предпочтительнее построить калибровочный график зависимости площади под кривой поглощения или максимальной амплитуды производной сигнала поглощения от  $W_p$ , но обычно используется амплитуда из-за простоты определения. Обе величины отражают общее число молекул воды в образце и могут быть использованы ниже и выше т. н. в.

Графики зависимости амплитуды производной сигнала от  $W_p$  прямые линии в интервале от 5—10 % до т. н. в. для образцов дре-

Рис. 3.9. Зависимость времени поперечной релаксации, рассчитанная по формуле  $T_2 = (\pi \nu_{0.5})^{-1}$ , от влагосодержания образцов крафт-пульпы (1), хлопка (2), древесины (3) и сульфитной пульпы (4) [Carles, Scallan, 1973].



весины, хлопка, искусственного шелка [Rubin, 1958; Лундин, Михайлов, 1959; Swanson et al., 1962; и др.]. А. Г. Лундин и Г. М. Михайлов [1959] наблюдали прямолинейную зависимость до 120 %-ной влажности древесины. Угол наклона графика зависит от плотности древесины.

Карлес и Скэллэн построили зависимость  $T_2$  от влажности древесины, хлопка, определяя  $T_2$  из величины ш. л. на половине высоты, полученной на спектрометре ЯМР высокого разрешения, по формуле  $T_2 = (\pi \cdot \nu_{0.5})^{-1}$  (справедлива для лоренцевой формы линии) (рис. 3.9). Выше т. н. в. графики отклоняются от линейного закона. При  $W_p < 5-10$  % у различных гигроскопичных материалов амплитуда у. к. тоже отклоняется от прямой.

Нелинейная зависимость амплитуды у. к. от влажности характерна для многих сорбентов [Попл и др., 1962; Целлюлоза и ее производные, 1974], в том числе и для образцов древесины [Колосовская, 1983а; Swanson et al., 1962] (рис. 3.10, а, б).

По аналогии с графиками подобной зависимости для различных сорбентов эта нелинейность в литературе объясняется усилением взаимодействия воды с сорбентом (в частности, молекул воды с древесинным веществом) [Целлюлоза и ее производные, 1974] и уменьшением ее подвижности. Однако для образцов древесины с влажностью меньше 10 % было показано [Колосовская, Трофимов, 1981], что у. к. представляет собой наложение неразрешенных резонансных линий ЯМР, имеющих разные х. с. Поэтому отклонение амплитуды результирующего у. к. от линейного закона в области малых  $W_p$  связано со сложной структурой линии ЯМР и в меньшей степени с предполагаемым в ряде работ уменьшением подвижности воды. Здесь, как и раньше, при интерпретации данных ЯМР возникает вопрос о структуре у. к., ее форме и о том, какие вклады присутствуют в нем при разном влагосодержании образцов. Поэтому в 60–70-е гг. были подняты вопросы о выяснении механизма подвижности молекул сорбированной воды, о различных ее состояниях, об измерении количества воды в разных состояниях, о взаимодействии материала с водой и о структуре у. к.

Структура узкой компоненты и химические сдвиги в спектрах ЯМР воды в древесине и целлюлозе. В тех случаях, когда содержащее воду волокно ориентировано, в спектрах ЯМР линий воды мо-

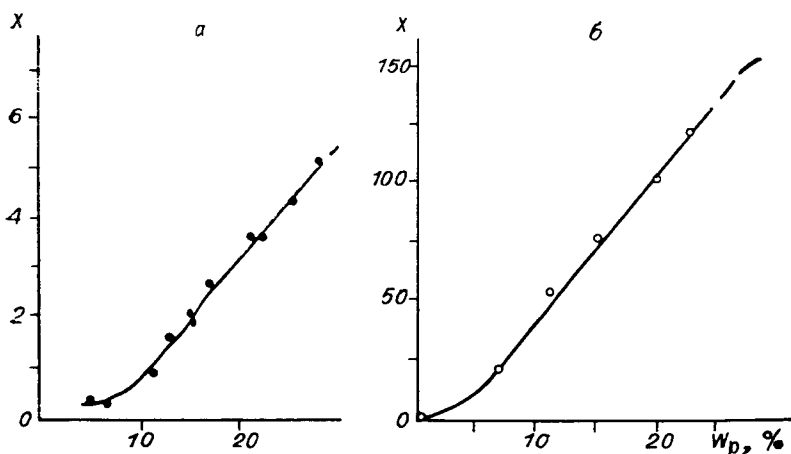


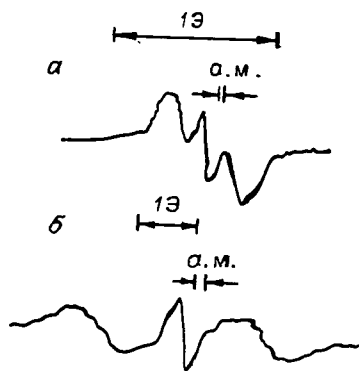
Рис. 3.10. Зависимость амплитуды у.к.  $x$  (в усл. ед.) от влажности древесины при комнатной температуре по данным Е. А. Колосовской [1983а] (а) и Свэнсона и др. [1962] (б).

жет появиться более чем одна линия. Расщепление между линиями изменяется согласно выражению (3.5). Такое расщепление наблюдал Дёл [Dehl, 1968] в спектре воды, сорбированной регенерированным целлюлозным волокном типа Фортизан 36 (продукт Национального бюро стандартов США). Это волокно имеет атомную структуру с периодом повторения, сходным с периодом повторения в решетке льда, совершенный кристаллический порядок целлюлозных фибрилл. Параллельные пучки спрямленных нитей были протянуты через маленькую прямоугольную стеклянную трубку и очень плотно упакованы. Образец был вставлен поперек в 15-миллиметровую испытательную трубку, в которой поддерживалась нужная влажность воздуха. Частота модуляции спектрометра ЯМР широких линий составляла 80 Гц. Разделение внешних линий в трехлинейчатом спектре подчинялось уравнению

$$\Delta H = K \cdot (3\cos^2\Theta - 1), \quad (3.5)$$

когда меняли угол между волокнами и внешним магнитным полем. Расщепление внешних линий оказывалось не зависящим от влажности волокон в области от 10 до 40 % (рис. 3.11). Напротив, относительная интенсивность центральной линии возрастала с ростом  $W_p$  и не изменялась при изменении угла  $\Theta$ . Центральная линия не являлась такой узкой, как линия объемной воды. Р. Е. Дёл заметил, что внешние линии спектра никогда полностью не разрешались, но расщепление было оценено 0,3 Гс. После замены воды тяжелой водой  $D_2O$  получался такой же спектр, но расщепление внешних компонент было значительно больше: 2,5 Гс при резонансной частоте 9,2 МГц, подчинялось зависимости (3.5), но  $K$  было больше. Вследствие квадрупольного возмущения зеемановских уровней ядер, расщепление спектра  $D_2O$  было в 10 раз больше, чем расщепление

Рис. 3.11. Производная сигнала поглощения от протонов воды (ЯМР-спектр) в волокнах Fortisan 36, ориентированных параллельно внешнему магнитному полю  $H_0$  [Dehl, 1968]. а — спектр  $H_2O$ ,  $\nu_0 = 28,5$  МГц; б — спектр  $D_2O$ ,  $\nu_0 = 9,2$  МГц; а. м. — амплитуда модуляции.



в спектрах  $H_2O$ , обусловленное прямым ядерным диполь-дипольным взаимодействием. Р. Е. Дел [1968] предположил, что линия в центре относится к воде в макрокапиллярах между волокнами, поскольку изменение угла  $\Theta$  не влияет на нее. Молекулы такой воды могут более свободно вращаться, чем молекулы связанной воды, которой соответствует внешняя линия. Объяснение угловой зависимости расщепления внешних линий рассматривается в следующем разделе, где обсуждаются модели вращения молекул связанной воды.

Если волокна образца не строго ориентированы, а хаотически расположены, то наблюдаемая резонансная линия будет состоять из набора сливающихся линий с разными значениями расщепления в зависимости от угла между направлением отдельного волокна и внешним постоянным магнитным полем.

В работах Манка с соавторами [Манк и др., 1971; Манк, 1977] исследовалась резонансная линия воды в ориентированной пленке из ацетилцеллюлозы и в той же пленке, но мелко измельченной. При записи спектра воды, сорбированной измельченной тонкодисперсной пленкой, регистрировалась линия, уширенная на два порядка (около 500 Гц) по сравнению со спектрами воды в ориентированных образцах. Таким образом, было показано, что резонансная линия ЯМР (у. к.) может быть сужена до ширины линии, близкой к ширине линий обычной воды, если ориентировать макромолекулы под одинаковым углом к внешнему магнитному полю  $H_0$ . Поэтому наблюдаемая относительно широкая у. к. в измельченных пленках (или в разориентированных волокнах) по сравнению с линиями ЯМР обычной воды обязана хаотичному расположению частиц, макромолекул. Этот вывод особенно важен потому, что до этих исследований на основании большой ширины линии у. к. ЯМР спектра традиционно делались выводы об очень слабой подвижности, анизотропной подвижности сорбированной воды, о распределении времен корреляции подвижности молекул воды, воздействии ее с парамагнитными центрами (см. следующий раздел), которые качественно может быть и верны, но дают большую ошибку в количественных оценках степени и характера подвижности. Таким образом, нельзя использовать данные о ширине линии у. к. спектра ЯМР в расчетах энергетических параметров и параметров подвижности молекул воды без детального анализа источника уширения резонансной линии.

При обсуждении поведения расщепления линии ЯМР в зависимости от угла  $\Theta$  в разд. 3.1 отмечалось, что расщепление симмет-

рично относительно резонансной частоты  $\omega_0 = \gamma H_0$ . Значит, при хаотической ориентации молекул воды ( $p$  —  $p$  векторов) относительно направления внешнего магнитного поля  $H_0$  должна наблюдаться широкая линия с центром  $\omega_0 = \gamma H_0$ . В экспериментах В. В. Манка с сотрудниками [1971] наблюдался сдвиг центра линии сорбированной воды, содержащейся в измельченной пленке, относительно резонансной линии обычной воды. Для протонов воды в ориентированной пленке отмечен положительный сдвиг величиной  $4,6 \text{ млн}^{-1}$  для перпендикулярной ориентации пленки в магнитном поле и  $4,2 \text{ млн}^{-1}$  для параллельной ее ориентации.

Они объяснили наблюдаемые эффекты тем, что в случае частиц, хаотично ориентированных в магнитном поле (любая ориентация считается равновероятной), в спектре ЯМР сорбированной воды будет видна широкая полоса, распределенная в диапазоне смещений сигнала, наблюдаемых между перпендикулярной и параллельной ориентациями пленки в магнитном поле. Поскольку высокополевой сдвиг всегда был больше низкополевого, и эта асимметрия возрастала с уменьшением количества сорбированной воды, то в результате усреднения положений сигналов в тонкодисперсном материале наблюдалось смещение центра линии поглощения в сильное поле. Причины асимметрии и ее зависимости от влагосодержания Манком не обсуждались.

Смещение центра сигнала сорбированной воды относительно центра линии обычной воды в сторону сильного поля обнаружили Карлес и Скэллэн [Carles, Scallan, 1973] на образцах хлопкового линтера. Образцы были предварительно отмыты от парамагнитных примесей. Авторы статьи, к сожалению, не указали величину влагосодержания образцов, для которой они наблюдали сдвиг, и величину сдвига.

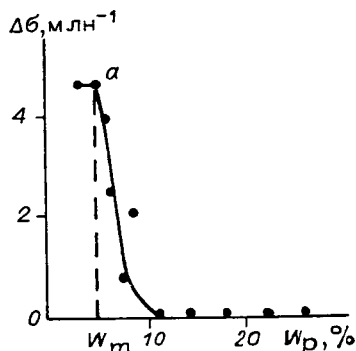
Они считают, что положительное направление сдвига можно объяснить тем, что сорбированная вода является деструктурированной, т. е. водородные связи молекул воды между собой в ней заменены на более слабые связи молекул воды с центрами сорбции, поэтому сорбированная вода считается мономерной. Несмотря на предполагаемые более слабые связи, авторы статьи утверждают, что подвижность молекул мономерной воды более заторможена, вследствие ее соседства с поверхностью, чем молекул обычной воды, на основании значительно большей ширины линии этой воды по сравнению с шириной линии ЯМР обычной воды. Нетрудно увидеть противоречие в этих рассуждениях.

Положение центра ЯМР линии сорбированной воды для образцов с  $W_p > 10\%$  совпадало с положением линии воды в стеклянном капилляре (рис. 3.12) [Колосовская, Трофимов, 1981]. Для  $W_p$  древесины, соответствующей монослою, был обнаружен достаточно большой сдвиг ( $\sim 4 \text{ млн}^{-1}$ ) центра линии в сторону более сильного магнитного поля. Величина, характер сдвига и его зависимость от  $W_p$  образца одинаковы для древесины обеих пород и аналогичны тем, что наблюдались в работах В. В. Манка с сотрудниками [1971], обсуждаемых выше. Поскольку ориентация микрофибрилл в разных



Рис. 3.12. Зависимость химического сдвига резонансной линии сорбированной воды от равновесной влажности древесины лиственницы.

$W_m$  — количество воды в монослое [Колосовская, Трофимов, 1981].



слоях клеточной стенки древесины различна (угол между осью клетки и направлением фибрилл принимает значения от 0 до 90°) в отношении характера наблюдаемого сигнала ЯМР воды в древесине, по-видимому, в большей степени подходит модель волокон, равновероятно ориентированных в магнитном поле. Поэтому вполне возможно, что наблюдаемая широкая линия ЯМР от воды в древесине, так же, как и в случае с измельченной пленкой из ацетилцеллюлозы [Манк, 1977], определяется распределением сдвигов линий воды, сорбированной на волокнах с различной ориентацией.

Вместе с тем существование ориентационной зависимости сдвига не достаточно для объяснения величины сдвига центра линии 4—5 млн<sup>-1</sup> и того факта, что при влажности древесины менее 6 % распределение сдвигов (т. е. наблюдаемая линия поглощения) почти целиком находится справа (в сильном поле) по отношению к сигналу воды в стеклянном капилляре (рис. 3.13). Последний факт не нашел объяснения в литературе.

Многочисленными исследованиями установлено, что в области монослоя молекулы воды образуют Н-связи с активными центрами древесинного вещества в целом и целлюлозы в частности [Муращенко, Эрнш, 1972]. Следовательно, отнесение наблюдаемого сдвига к эффекту образования Н-связей воды с древесинным веществом, которые отличаются от Н-связей между молекулами в обычной воде, по-видимому, не должно вызывать сомнений. Вместе с тем сдвиг центра линии ЯМР, вызванный Н-связью, в сторону сильного

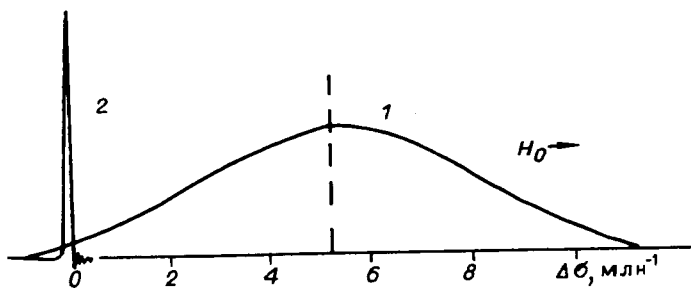


Рис. 3.13. Спектры ЯМР протонов воды в древесине лиственницы с  $W_p = 5 \%$  (1) и бидистиллированной воды (2).

$\Delta\sigma$  — химический сдвиг;  $H_0$  — напряженность магнитного поля [Колосовская, Трофимов, 1981].

поля (положительный сдвиг) столь большой величины представляет собой сравнительно редкий случай.

До недавнего времени считалось, что образование Н-связей обычно дает отрицательный сдвиг (в сторону более слабого поля), что экспериментально наблюдалось в спектрах ЯМР жидкостей и растворов. Исключение составляли сдвиги при образовании Н-связей с ароматическими соединениями и сдвиги линий, обусловленные протонами водородных мостиков в диборанах [Пиментал, Мак-Клеллан, 1964]. В дальнейшем были обнаружены положительные и отрицательные сдвиги (тензор х. с.) ЯМР-линий воды в кристаллогидратах [Schnabel et al., 1967], ориентационные зависимости х. с. для резонансных линий воды, сорбированной в слоистых силикатах, аэросиле и в пленках ацетилцеллюлозы, получены Манком с сотрудниками [1971]. За исключением х. с. сигнала воды в пленке из ацетилцеллюлозы и древесины, положительные сдвиги в перечисленных случаях не превышали  $1-1,5$  млн<sup>-1</sup>.

Дифференциальная теплота набухания при нулевом влагосодержании древесины по литературным данным [Stamm, 1964] составляет  $1,16 \cdot 10^3$  кДж/кг (5 ккал/моль). Это — суммарная энергия, состоящая из  $E_{ц-ц}$  — энергии разрыва межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связей целлюлозы при ее набухании;  $E_{в-в}$  — энергии разрыва Н-связей между молекулами воды в кластерах;  $E_{в-ц}$  — энергии образования Н-связей молекул воды и целлюлозы. Поэтому можно считать, что

$$E_{в-ц} - E_{в-в} - E_{ц-ц} \approx 1,16 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг (5 ккал/моль)}. \quad (3.6)$$

Вторичные Н-связи между атомами соседних цепей целлюлозы обладают энергией связи  $1,39 \cdot 10^3 - 2,79 \cdot 10^3$  кДж/кг (6–12 ккал/моль) [Йоргинсонс, 1965], а по данным М. Ремко, Я. Полчина [1982] — 3,3–4,8 ккал/моль. Таким образом, из уравнения (3.6) следует, что наблюдаемый положительный сдвиг обязан не заменой более сильных Н-связей в кластере воды слабыми Н-связями молекул воды с целлюлозой, как считают Дж. Карлес и А. Скэллен [1973], а обратной ситуацией. В крайнем случае  $E_{в-в} = E_{в-ц}$ . Наблюдаемый сдвиг не может также быть следствием химического обмена протонами молекул воды и ОН-групп, как иногда считают, так как сигнал от протонов ОН-групп находится в более слабом поле по отношению к линии свободной воды.

Общая теория как положительных, так и отрицательных химических сдвигов, возникающих при образовании Н-связей, далека от завершения, а отдельные теоретические работы содержат различные и часто противоречивые концепции. Более успешно экспериментальные данные можно объяснить в рамках теории И. В. Александрова и Н. Д. Соколова [Александров, Соколов, 1959; Александров, 1975]. В этой теории концепция электростатической природы Н-связи (А—Н ... В) дополнена моделью донорно-акцепторного взаимодействия протона связи А—Н с атомом В при помощи неподеленной пары электронов последнего. При этом должно происходить смещение центра тяжести электронного облака от атома Н к атому А. Однако

такое смещение само по себе еще не означает, что в Н-мостике атом Н имеет большой положительный заряд, поскольку вследствие его донорно-акцепторного взаимодействия с атомом В центр тяжести неподеленной пары электронов последнего смещается в направлении к атому Н и может частично компенсировать его заряд [Мак-Клеллан, 1964; Александров, 1975]. Решение вопроса о действительном распределении электронной плотности в Н-мостике может дать только эксперимент [Александров, Соколов, 1959; Александров, 1975].

В теории ЯМР изменение положения сигнала (химический сдвиг) связано с изменением магнитной экранировки  $\sigma$  протона водородного мостика (электронной плотности на нем), поэтому резонансная частота в ЯМР очень чувствительна к образованию Н-связей. Среди возможных вкладов в магнитную экранировку протона водородной связи наиболее важны два из них [Александров, 1975]: 1 — вклад за счет изменения степени полярности связи А—Н (сдвига центра тяжести электронного облака этой связи в сторону атома А)

$$\Delta\sigma_1 = -1,5 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta\lambda, \quad (3.7)$$

где параметр  $\lambda$  ( $0,3 < \lambda < 1,5$ ) характеризует степень полярности связи О—Н,  $\Delta\lambda$  — изменение параметра; 2 — вклад за счет образования донорно-акцепторной связи Н...В, приводящей к некоторому смещению центра тяжести облака неподеленной пары электронов атома В в сторону атома Н

$$\Delta\sigma_2 = (-0,08 + \beta + 3,6\beta^2) \cdot 10^{-5}, \quad (3.8)$$

где параметр  $\beta$  характеризует степень участия в связи  $1s$  — орбиты атома Н ( $\beta \approx 0,1 \div 0,3$ ) [Александров, Соколов, 1959].

Чтобы объяснить положительный характер х. с. и его величину, наблюдаемую в экспериментах с водой в древесине, нужно предположить, что  $\beta \approx 0,3$  и  $\Delta\lambda < 0,05$ . При этих значениях параметров вклады  $\Delta\sigma_1 < -0,75 \cdot 10^{-6}$  и  $\Delta\sigma_2 = 5,4 \cdot 10^{-6}$ . Результирующий вклад  $\Delta\sigma = 4,6 \cdot 10^{-6}$ .

Суммируя сказанное, находим, что наблюдаемый экспериментально х. с. центра линии при образовании Н-связи  $\Delta\sigma = 4,6 \cdot 10^{-6}$  можно объяснить, полагая  $\Delta\lambda < 0,05$ ,  $\beta = 0,3$ . Наблюдаемое же уширение линии, по-видимому, в большей степени связано с зависимостью положения сигналов сорбированной воды от ориентации микрофибрилл в древесине. По мере увлажнения древесины в наблюдаемый резонансный сигнал увеличивается вклад от протонов воды полимолекулярных слоев и капиллярного конденсата, положение ЯМР-линий которых такое же, как для обычной воды. В результате положение центра линии смещается к линии воды в стеклянном капилляре и для влажности древесины  $\geq 10\%$  совпадает с ней. Точка излома на графике зависимости х. с. линий воды в древесине от ее  $W_p$  (см. рис. 3.12) может быть использована для определения значения  $W_m$ , при котором в основном заканчивается формирование монослоя сорбированной воды и начинается процесс

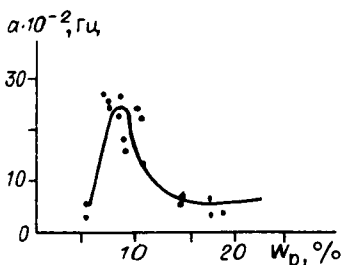


Рис. 3.14. Зависимость ширины линии у. к. спектра  $\alpha$  от влажности древесины лиственницы [Колосовская, 1983а].

полимолекулярной сорбции [Колосовская, 1981]. Иными словами, можно определить количество молекул воды, непосредственно взаимодействующих с ц. с.

Поведение сдвига резонансной линии от влажности согласуется с зависимостью ширины линии у. к. от  $W_p$  (рис. 3.14) для образцов древесины лиственницы [Колосовская, 1983а]. При влажности  $W_p = 3-5\%$  ширина линии в первую очередь обусловлена наложением резонансных линий воды с различными сдвигами, как уже обсуждалось, и во вторую (по влиянию на спектр) уменьшением подвижности воды в первом слое по сравнению с последующими слоями.

С увеличением влажности древесины до 9—10 % линия несколько уширяется и сдвигается к положению линии обычной воды, так как на резонансную линию от молекул воды в первом слое накладывается пик молекул воды уже непосредственно не взаимодействующей с ц. с. воды, вклад последней в суммарный (неразрешенный) спектр растет, и наблюдаемая в эксперименте линия, сужаясь, смещается в положение сигнала обычной воды.

При влажности от 10 до 25 % положение наблюдаемой линии (у. к.) и ее ширина не меняются; амплитуда у. к. становится прямо пропорциональной  $W_p$  древесины. Здесь вкладом молекул воды в первом слое уже можно пренебречь.

С ростом влажности выше 25 % линия начинает значительно сужаться в связи с появлением сигнала от «свободной» воды. При общей влажности, превышающей количество воды полислоев, сигнал от последней играет все меньшую роль. Однако даже при  $W_p = 160-180\%$  линия ЯМР от воды в древесине (от «свободной» воды в полостях клеток) остается на порядок уширенной (160 Гц) по сравнению с линией от обычной воды, которая принципиально определяется неоднородностью внешнего магнитного поля прибора и составляет несколько герц.

**Зависимость параметров узкой компоненты ЯМР спектра от температуры.** В одной из первых работ по изучению зависимости параметров у. к. от температуры [Степанов и др., 1967] исследование проводилось на спектрометре широких линий ЯМР. Было замечено, что у. к., относящаяся к сорбированной воде, не исчезает вплоть до  $-83^\circ\text{C}$ , характеризуя замену фазового перехода (образования льда) монотонным снижением подвижности молекул воды в клеточной стенке древесины. При размораживании у. к. появлялась при этой температуре.

В работе Кимуры с сотрудниками [Kimura et al., 1972] у. к. ЯМР-спектра молекул воды тоже появляется при температурах вы-

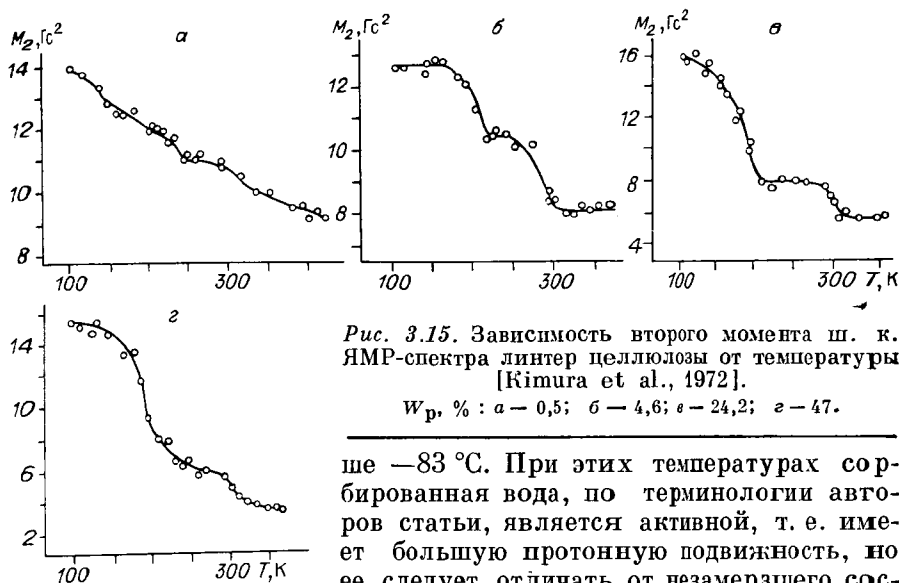


Рис. 3.15. Зависимость второго момента ш. к. ЯМР-спектра линтер целлюлозы от температуры [Kimura et al., 1972].

$W_p$ , % : а — 0,5; б — 4,6; в — 24,2; г — 47.

ше  $-83^\circ\text{C}$ . При этих температурах сорбированная вода, по терминологии авторов статьи, является активной, т. е. имеет большую протонную подвижность, но ее следует отличать от незамерзшего состояния воды. Авторы подразумевают ту подвижность, которую имеют молекулы обычной воды ниже точки заморзания (у. к. для обычной очищенной воды наблюдали при температуре несколько ниже  $163\text{ K}$ ). Таким образом, подвижность сорбированной целлюлозой воды существенно меняется от  $-83$  до  $-73^\circ\text{C}$ . Ниже и выше  $-83^\circ\text{C}$  характер зависимости второго момента  $M_2$  ш. к. от  $W_p$  целлюлозы разный (см. рис. 3.8). При  $-83^\circ\text{C}$  подвижность макромолекул и групп целлюлозы не зависит от содержания воды в образце. Как уже отмечалось, «активная» вода — это, по-видимому, вода с диффузионной подвижностью и с частотой корреляции подвижности больше  $10^5$  Гц. Ниже  $-83^\circ\text{C}$  вода имеет лишь вращательную подвижность.

Присутствие разных количеств сорбированной воды в разной степени влияет на ТЗ второго момента ш. к. целлюлозы. Описать это влияние можно следующим образом. Для абсолютно сухой целлюлозы линтер характерны три скачка  $M_2$  на ТЗ: при  $-133 \div -123^\circ\text{C}$ ; при  $-63 \div -43^\circ\text{C}$ ; при  $27 \div 47^\circ\text{C}$  (см. рис. 3.7, а). Третий переход при комнатной температуре наблюдается при дилатометрических и диэлектрических измерениях. Добавление 0,5 % воды либо практически сводит к нулю все три перехода, либо делает их очень слабыми, не скачкообразными (рис. 3.15, а). При увеличении количества воды в образце до 4,6 % (рис. 3.15, б) первый переход по-прежнему не наблюдаем, второй увеличивается по величине скачка  $M_2$  с 1,2 до 2,2 Гс<sup>2</sup> и расширяется в низкотемпературную область ( $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$ ), высокотемпературная граница перехода сдвигается на  $\sim 10^\circ\text{C}$  в область низких температур. Третий переход тоже становится наблюдаем, но его границы сдвигаются в область более низких температур примерно на  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ , скачок  $M_2$  увели-

чивается с 1,5 до 2,3 Гс<sup>2</sup> по сравнению со скачком в абсолютно сухом образце. Величина второго момента уменьшается на 10 Гс<sup>2</sup>.

Увеличение содержания воды в образце до 24,2 % и выше (рис. 3.15, в, г) увеличивает скачок  $M_2$  второго перехода в несколько раз и расширяет переход в низкотемпературную область до 110 К (высокотемпературная граница не изменяется и соответствует низкотемпературной границе у сухой целлюлозы, т. е. —63 °С). Первый переход если и появляется, то визуально он сливается со вторым. Границы третьего остаются такими же, как у образца с  $W_p = 4,6$  %, т. е. от 270 до 300 К, величина скачка  $M_2$  равна 1,5 Гс<sup>2</sup>, а само значение  $M_2$  понижается с ростом влажности.

Для  $W_p = 47$  % второй переход еще более увеличивается и теперь еще дополнительно расширяется в область высоких температур до 300 К. Величина скачка  $M_2 = 9$  Гс<sup>2</sup>. Границы третьего перехода смещаются в область более высоких температур по сравнению с данными для 24,2 %-ного образца и становятся такими же, как у сухой целлюлозы, т. е. от 300 до 330 К. Величина скачка  $M_2 = 2,2$  Гс<sup>2</sup>, но само значение  $M_2$  еще больше уменьшается, чем у образца с  $W_p = 24,2$  %.

Из описания можно сделать вывод о том, что особое влияние на третий скачок оказывает вода в области 0,5—4,6 % и  $W_p > 24,2$  %. К сожалению, в интервале влажности от 4,6 до 24 % и от 24 до 47 % в работе не были получены спектры ЯМР.

Авторы статьи объясняют большую качественную разницу в поведении  $M_2$  для  $W_p = 0,5$  и 4,6 % тем, что в первом случае молекулы воды случайно распределены в области А (с широкими межмолекулярными расстояниями в некристаллических участках) при монослойной сорбции и потому дают малый вклад в молекулярную подвижность целлюлозы, в отличие от воды в области В (с узкими межмолекулярными расстояниями в некристаллических участках). Однако именно вода в 0,5 %-ном образце влияет на все три скачка сухой целлюлозы (см. рис. 3.15, а).

Уменьшение величины  $M_2$  третьего перехода с ростом влажности от 4,6 до 47 % авторы статьи связывают с действием воды, увеличивающим подвижность протонов целлюлозы.

При 100 К величина  $M_2$  для образцов, содержащих «объемную» воду, больше, чем у сухой целлюлозы, а у образцов, в которых нет «объемной» воды, второй момент ниже, чем у сухой целлюлозы. В связи с этим авторы выдвигают два предположения: уменьшение напряжения в структуре обусловлено расщеплением водородных связей, происходит формирование мультислоев воды, которая отличается от «объемной» воды.

Первый и второй переходы (скачки) на ТЗ  $M_2$  они никак не идентифицируют, третий переход при 27 °С, наблюдавшийся как для влажной, так и для сухой целлюлозы, по их мнению, результат наступления стеклования. Таким образом, они делают вывод о том, что сорбированная вода снижает температуру перехода — стеклования сухой целлюлозы — до комнатной температуры.

Заметной работой по изучению температурного поведения у. к. спектра ЯМР методом широких линий является исследование [Na-

passy, 1978]. В качестве образцов Нэнэсси взял ядро древесины желтой березы и пихты Дугласа, влажность которого изменялась от 0 до 40 % ступенями, так же как и температура в интервале от 60 до 300 °C (изменялась через 10 °C). Для того чтобы интерпретировать полученные данные, он предположил двухфазный состав сорбированной воды, она подразделялась на неподвижную (сильно связанную) и подвижную (слабо связанную) формы. Нэнэсси считает, что протоны молекул воды, образующие относительно сильные связи с ц. с. твердой решетки древесины («неподвижная» фаза сорбированной воды), дают широкую линию поглощения ЯМР (около  $9 \cdot 10^{-4}$  Тл, или 9 Гс), которая входит как составная часть в ш. к. Слабо связанные молекулы воды («подвижная» фаза) удалены от ц. с. древесины, сохраняют растрескиваемость жидкой воды, занимают пустоты (voides) древесины и дают узкую линию ЯМР шириной около  $0,1 \cdot 10^{-4}$  Тл, или 0,1 Гс. Две фазы воды, дающие вклад в широкую и узкую компоненты ЯМР-спектра, присутствуют, как полагает Нэнэсси, одновременно в исследуемом диапазоне влажности древесины.

Тот факт, что «подвижная» вода (рис. 3.16) не испытывает фазового перехода замерзания, особенно для образцов с 40 %-ной влажностью (при образовании льда наблюдалось бы резкое и значительное уменьшение величины А), в то время как калориметрические исследования обнаруживают фазовый переход у воды в полостях клеток, Нэнэсси объясняет присутствием нерастворимых примесей в ней и природой микropop сорбента.

Измеренная под кривой у. к. площадь ЯМР-спектра влажной древесины показала, что для образцов с фиксированной влажностью от 10 до 40 % количество протонов воды, дающих у. к. спектра ЯМР, не изменяется в области температуры от  $-30$  до  $100$  °C (см. рис. 3.16). Постоянство значения А при фиксированной влажности образца в некотором интервале температур показывает, что в закупоренном образце число молекул в каждой из фаз воды не зависит от температуры в этом интервале значений, соответствует медленному обмену фаз молекулами воды.

При температуре ниже  $-30$  °C величина А убывает. По мнению Нэнэсси, это является следствием достижения состояния жесткой локализации молекул воды. В действительности здесь следует обратить внимание на известное явление внутренней сушки древесины [Чудинов, Андреев, 1978], которое должно наблюдаться после замерзания капиллярного конденсата или свободной воды в полостях клеток и о котором Нэнэсси в своей работе не упоминал. Это явление сопровождается уменьшением количества связанной воды в клеточной стенке и поэтому должно наблюдаться в виде уменьшения интенсивности сигнала А у. к. спектра ЯМР. На рис. 3.16 этому соответствуют температуры ниже  $-30$  °C, по другим данным оно должно наблюдаться при температурах ниже  $-10$  °C [Чудинов, Андреев, 1978].

По спектрам Нэнэсси можно заметить (рис. 3.17), что для каждого значения влажности древесины  $W_p$  величина ширины линии и второго момента у. к. резко уменьшается с повышением темпера-

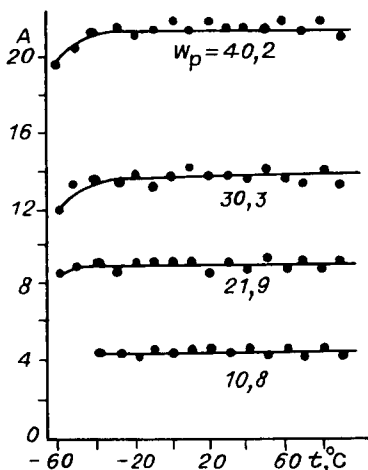


Рис. 3.16. Зависимость интенсивности у. к. (в произвольных единицах) спектра ЯМР широких линий влажной древесины березы от температуры [Nanassy, 1978].

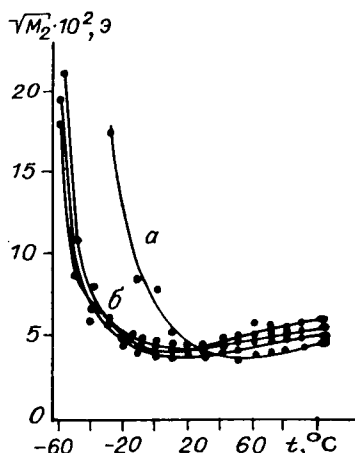


Рис. 3.17. Зависимости  $\sqrt{M_2}$  линии у. к. спектра ЯМР широких линий древесины березы от температуры [Nanassy, 1978].  
 $w_p$ , % : а — 10,8, б — 21,9 ÷ 40,2.

туры, а затем начинает медленно возрастать, причем минимум сдвигается в сторону высоких температур с уменьшением влажности образца. Ширина линии в целом убывает с увеличением влажности, исключая высокие температуры. Увеличение ширины линии особенно в крыльях и второго момента у. к. с повышением температуры Нэнэсси объясняет возрастанием скорости столкновения молекул в области «высоких» температур и возрастанием концентрации парамагнитных примесей, не проводя при этом экспериментов по выявлению этих примесей.

О характере подвижности сорбированной воды по спектрам ЯМР. Впервые исследовать характер подвижности молекул воды из спектров ЯМР попытались Одадзима с сотрудниками [Odajima, 1959; Odajima et al., 1959]. Особенно чувствительными к подвижности являются такие параметры спектра широких линий ЯМР, как ширина линии и второй момент.

На спектрометре высокого разрешения фирмы Varian (рис. 3.18) он измерил ширину линии у. к. в зависимости от влажности целлюлозы  $W_p$  в диапазоне от 10 до 180 % при 20 °C.

Авторы статьи по значению ширины линии  $\nu_{0,5}$  рассчитали время поперечной релаксации  $T_2$  по формуле, справедливой для лоренцевой линии  $\nu_{0,5} = 1/(T_2 \cdot \pi) + \nu'$ , где  $\nu'$  — уширение линии, вызванное неоднородностью внешнего магнитного поля. Затем было рассчитано время корреляции подвижности  $\tau_c$  молекул воды по известным уравнениям Кубо, Томита и Соломона [Леше, 1963]. Ожидалось, что будет выполняться соотношение, справедливое для изотропного броуновского вращательного движения молекул:  $3 \cdot \tau_c =$



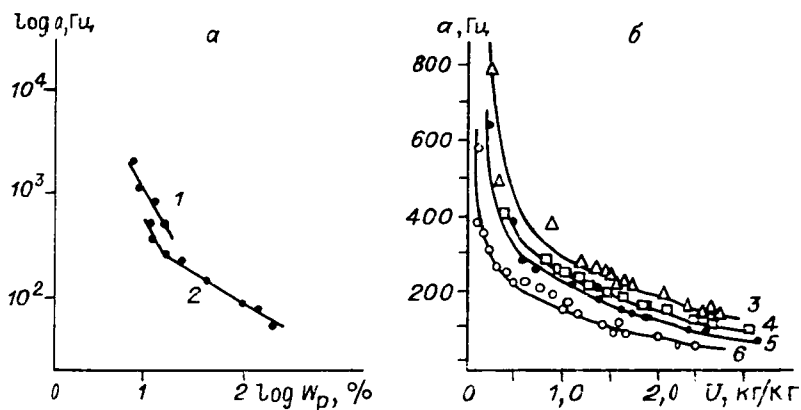


Рис. 3.18. Зависимость ширины линии у. к. от влажности целлюлозы (а) и от влагосодержания целлюлозных материалов (б).

1 — данные [Chaw, Elskin, 1955]; 2 — [Odaizima et al., 1959]; 3 — хлопок; 4 — древесина молотая, 5 — сульфитная пульпа; 6 — крафт-пульпа [Carles, Scallan, 1973].

$= \tau_d$ , где  $\tau_d$  — диэлектрическая постоянная времени. Однако оказалось, что  $\tau_c$  намного длиннее, чем  $\tau_d$ . Отсюда сделан вывод о не сферически симметричном вращении молекул «подвижной» (не локализованной) сорбированной воды. «Локализованная» вода по терминологии Одадзими — это вода в образцах целлюлозы с влажностью от 0 до 5 %. Молекулы ее давали слишком широкую линию ЯМР, которая выходила за пределы регистрации спектрометра Одадзими. «Подвижная» вода — вода в области влажности от 5 до 20 % (промежуточное состояние) и выше 20 %.

Одадзима с сотрудниками предложили два возможных различных механизма подвижности асимметричного вращения молекул и воды. Один из них — анизотропный, другой — торможение степеней свободы вращения молекул воды в потенциале стенок. Молекулы «локализованной» воды, по их мнению, связаны столь сильно, что их можно рассматривать как локализованные. Молекулы «подвижной» воды осаждаются на слой локализованных молекул. Дальше от сорбента молекулы воды могут двигаться более свободно. Однако свобода вращения в плоскости сорбционного слоя сочетается со связанностью в вертикальном направлении с сорбирующей поверхностью. Такая анизотропная броуновская подвижность, как считает Одадзима, более вероятна, чем механизм торможения в потенциальном поле, поскольку есть сомнение, что затормаживающий потенциал удерживается постоянным из-за нарушений тепловыми флуктуациями в течение времени корреляции броуновского движения молекул воды.

Среднее время «жизни» (нахождения) молекул воды в локализованном состоянии оценивается [Sasaki et al., 1960] в несколько десятков миллисекунд и убывает с ростом температуры. Имеется обмен между молекулами «локализованной» и «подвижной» воды.

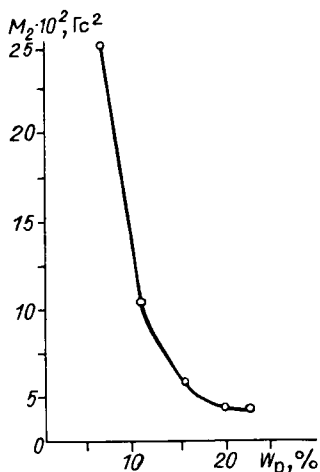


Рис. 3.19. Зависимость второго момента у. к. от равновесной влажности древесины [Swanson et al., 1962].

Уширение линии ЯМР с уменьшением  $W_p$  Карлес и Скэллэн [Carles, Scallan, 1973] интерпретируют как следствие заторможенности молекул воды из-за их близости к поверхности твердого материала (см. рис. 3.18).

Графики на рис. 3.18 имеют несколько другой вид, чем на рис. 3.14 [Колосовская, 1983а], в промежутке влажности образцов от 5 до 10 %. Это связано с тем, что в первых двух работах не было сделано измерений, промежуточных между 5 и 10 %.

Зависимость второго момента  $M_2$  у. к. спектра ЯМР от влажности измельченной древесины (размер частиц около 0,5 мм) [Swanson et al., 1962] определяет то, что  $M_2$  быстро падает к постоянному значению при  $W_p = 20$  % (рис. 3.19).

В работе [Dehl, 1968] были получены спектры молекул воды и  $D_2O$ , сорбированных ориентированными волокнами высококристаллических образцов искусственного шелка. Сделаны расчеты, исходя из двух моделей. В модели I все молекулы  $H_2O$  и  $D_2O$  вращаются вокруг фиксированных осей, имеющих общее направление в ориентированном волокне, так что  $p-p$  векторы (соединяющие два протона в молекуле воды) или  $d-d$  векторы (соединяющие два дейтрона в  $D_2O$ ) упорядочены соответственно осям вращения.

Модель II не требует сохранения всех  $p-p$  или  $d-d$  векторов фиксированными, а требует лишь быстрой реориентации векторов с сохранением большей вероятности их ориентации параллельно оси волокна, чем в направлении, перпендикулярном к ней. При этом сохраняется малая результирующая проекция вдоль оси волокна.

Результаты расчетов спектров по моделям I и II были сопоставлены с экспериментальными данными. Выяснилось, что модель I несостоятельна для объяснения характера расщепления в обоих спектрах:  $H_2O$  и  $D_2O$ , и что простое и вероятное объяснение результатов эксперимента дает модель II, в которой молекулы воды вращаются почти так же свободно, как в объемной воде, но слегка асимметрично из-за асимметрии кристаллической решетки с высокоориентированными волокнами.

Поскольку целлюлозные волокна имеют период повторения 1,03 нм, который не близок к величине, кратной периоду повторения во льду, то вряд ли, как считает Дел, к воде в целлюлозе подходит идея Берендсена о существовании цепочек молекул воды, идущих параллельно оси макромолекулы и стабилизирующих макромолекулу.

кулы (или их фрагменты) мостиками из цепочек. В любом случае картина расщепления линий ЯМР в спектрах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  в волокне (гауп) не согласуется с простым вращением молекул воды вокруг фиксированных осей.

Далее, Дел замечает, что к выводу о неанизотропном характере вращения молекул сорбированной воды приходят многие исследователи, при этом сорбентами являются различные материалы в целлюлозе [Odajima, 1959], на силикагеле [Zimmerman, Lasater, 1958; Woessner, Zimmerman, 1963], в слоистых силикатах с двумя слоями воды между плоскостями [Graham et al., 1964], на белке [Berendsen, Migchelsen, 1966]. Наблюдение неанизотропного характера вращения молекул воды в столь разных материалах, как белок, целлюлоза, силикагель, цеолиты, несомненно доказывает, как считает Дел, что общее объяснение не может слишком зависеть от деталей молекулярной геометрии кристаллических решеток, а может быть просто объяснено быстрым, но не вполне сферически симметричным вращением молекул воды на асимметричной кристаллической решетке.

В образце древесины и целлюлозы с влажностью меньше 10—12 % линия ЯМР неоднородно уширена, что в основном связано с широким распределением х. с. протонов воды в различных магнитных окружениях. Поэтому наблюдаемая в эксперименте ширина у. к. не отражает действительные времена ЯМР-релаксации, параметры молекулярной подвижности и взаимодействие в системе в этом диапазоне влажности (см. пункт «структура у. к...»). Действительно, замечено, что наблюдаемая стационарным методом ширина линии у. к. для  $W_p$  от 6 до 10 % значительно шире, чем дают по формуле  $\nu_{0,5} = 1/(\pi \cdot T_2)$  времена релаксации  $T_2$ , измеренные импульсными методами. Это объясняется тем, что х. с. не влияет на спад эха при быстрых скоростях повторения импульсов и на спад свободной индукции при обычных условиях эксперимента. Поэтому расчет  $T_2$  из ширины линии у. к. ЯМР-спектра даст неверный результат; необходимо измерять времена ЯМР релаксации импульсными методами ЯМР. Поскольку каждому состоянию сорбированной воды соответствует своя пара времен  $T_1$  и  $T_2$  ЯМР-релаксации, которые в свою очередь по теории БПП [Bloembergen et al., 1948] связаны с временем корреляции их подвижности, импульсные методы дают уникальные возможности для исследования подвижности молекул сорбированной воды.

### 3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ИМПУЛЬСНЫМИ МЕТОДАМИ ЯМР

В предыдущих разделах, посвященных у. к. спектра ЯМР, мы видели, что стационарная методика ЯМР не всегда позволяет исследовать параметры подвижности протонсодержащих молекул, их энергию связи, особенно в тех случаях, когда резонансная линия состоит из набора неразрешимых (слитых) линий и ее ширина не

отражает истинные значения этих параметров. Как раз такая ситуация сложилась с у. к. спектра ПМР, обусловленного сорбированной водой в целлюлозных и древесных волокнах. Поэтому попытки исследователей, которые по наблюдаемой экспериментально общей ширине у. к. (особенно для образцов с низким влагосодержанием) пытались определить время спин-спиновой релаксации  $T_2$ , а из значения  $T_2$  (по формулам Кубо, Томита или БПП [ЯМР, 1982]) — время корреляции  $\tau_c$  и энергию активации подвижности протонов сорбированной воды, привели к результатам, противоречащим данным других физических методов. Импульсные методы ЯМР позволяют непосредственно измерять времена продольной и поперечной релаксаций, а из них — времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, связанные с временем корреляции подвижности исследуемых протонов. Причем можно измерить набор пар  $T_1$  и  $T_2$ , соответствующих разным фракциям (фазам, состояниям) сорбированной воды, одновременно присутствующим в образце, и протонам органической матрицы.

Основные импульсные методики ЯМР, используемые для измерения времени продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  ЯМР-релаксации, представлены в книге Т. Фаррара и Э. Беккера [1973], где дано краткое и ясное изложение физических принципов, лежащих в основе этих методик. Импульсные методики представляют собой последовательности ВЧ-импульсов разной или одинаковой длительности. Импульсы следуют один за другим в определенном порядке и через определенные промежутки времени. В селективных импульсных методиках (в отличие от неселективных) каждый импульс последовательности обладает еще и строго заданным сдвигом ВЧ-фазы по отношению к фазе начального импульса.

Времена поперечной релаксации  $T_2$  могут быть измерены не только с помощью последовательностей ВЧ-импульсов, но и из спада индуцированного сигнала (СИС), который регистрируется вслед за единственным ВЧ-импульсом (90-градусным), воздействующим в данном случае на протоны образца.

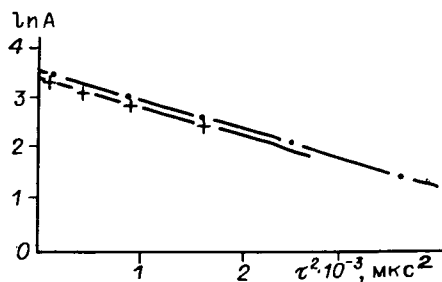
### 3.3.1. Спад индуцированного сигнала и спинового эха протонов влажной древесины и целлюлозы

СИС, следующий за 90-градусным импульсом, от протонов системы вода — древесина с влагосодержанием ниже т. н. в. представлен двумя временами поперечной релаксации  $T_2$  — от протонов древесины и воды [Riggin et al., 1979].

СИС от протонов древесины дает прямую зависимость логарифма амплитуды от квадрата времени, что указывает на гауссову форму линии ЯМР. Измеренное по углу наклона этого графика время  $T_2$  примерно равно 7 мкс для древесины белой ели и около 10 мкс для древесины лиственницы (рис. 3.20).

СИС протонов воды в образцах древесины с влажностью меньше т. н. в. является кривой, близкой к экспоненциальной, что соот-

Рис. 3.20. Зависимость логарифма амплитуды СИС протонов древесины лиственницы от времени при 20 °С. Резонансная частота протонов 30 МГц (●) и 45 МГц (+) [Колосовская, 1983а].



ветствует лоренцевой форме линии ЯМР. При этом наблюдаемая стационарным методом ширина линии у. к. для влажности древесины от 6 до 10 % оказывается значительно шире, чем дает время релаксации  $T_2$  (измеренное из СИС или с помощью последовательности КР) по формуле  $\nu_{0,5} = 1/(\pi \cdot T_2)$ . Это объясняется тем, что ширина линии в стационарном методе ЯМР определяется наложением неразрешенных резонансных линий, сдвинутых друг относительно друга (линий с разными х. с.), как уже обсуждалось в пункте «Структура у. к. и химические сдвиги в спектрах ЯМР воды в древесине и целлюлозе». Поскольку химические сдвиги не влияют на СИС при обычных условиях эксперимента и на спад эха в методе КР при быстрых скоростях повторения импульсов [Riggin et al., 1979], наблюдаемые СИС и спад эха таковы, как если бы не было относительных сдвигов линий, составляющих у. к.

Выше т. н. в. СИС протонов воды состоит из двух экспонент. Для каждой из экспонент было измерено характеристическое время затухания — время поперечной ЯМР-релаксации  $T_2$ . Короткое время  $T_{2a}$ , по-видимому, представляет сложное ансамблевое среднее по многим различным фазам связанной воды,  $T_{2b}$  — время поперечной релаксации воды в полостях клеток древесины.

Аналогичная картина наблюдалась и для спада спинного эха от протонов воды при измерении  $T_2$ . Для влажности образцов целлюлозы и древесины меньше т. н. в. наблюдался одноэкспоненциальный спад и единственное время  $T_2$  [Sasaki et al., 1960; Волярович и др., 1971; Child, 1972; Riggin et al., 1979], для влажности древесины выше т. н. в. — двухэкспоненциальный спад и два времени  $T_2$ , относящиеся к связанной воде в клеточной стенке ( $T_{2a}$ ) и к воде в полостях клеток ( $T_{2b}$ ) [Riggin et al., 1979; Колосовская, 1983а].

При измерении времени продольной релаксации  $T_1$  импульсными методами ЯМР в разных работах получилось расхождение в количестве одновременно наблюдаемых  $T_1$ . В работах [Hahn, 1953; Sasaki et al., 1960; Stejskal, 1963] была использована  $90^\circ-90^\circ$  последовательность ВЧ-импульсов для измерения  $T_1$ . При 25 °С и 16 %-ной влажности образца хлопка наблюдалось одновременно два времени  $T_1$ :  $T_{1a}$  162 мс,  $T_{1b}$  15 мс (резонансная частота 20 МГц) (рис. 3.21 и 3.22).

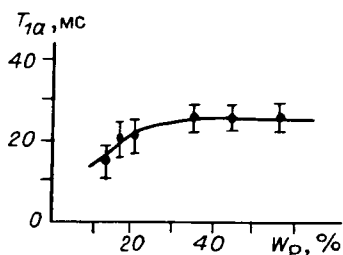


Рис. 3.21. Зависимость времени продольной ЯМР-релаксации фазы А воды от равновесной влажности целлюлозы при комнатной температуре [Sasaki et al., 1960].

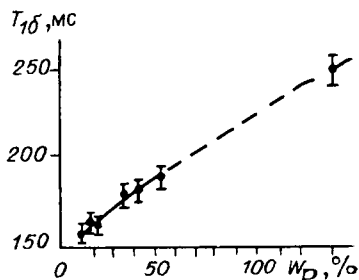


Рис. 3.22. Зависимость  $T_1$  фазы Б воды от влажности целлюлозы при комнатной температуре [Sasaki et al., 1960].

В работе Чилда [Child, 1972] в этом же диапазоне влажности образцов древесины и хлопковой целлюлозы при комнатной температуре наблюдалось лишь единственное время  $T_1$ , но измерения проводились на спектрометре Брукер В-RR-302 с рабочей частотой 60 МГц и с ошибкой измерений 5 %. Использовались  $90^\circ-90^\circ$  последовательность ВЧ-импульсов и накопитель. Чилд, сравнивая свои результаты с данными Стейскала и Сасаки с соавторами, отмечает, что, возможно, все дело в условиях приготовления образцов. Так, образцы, приготовленные Чилдом, не подвергались давлению, тогда как Стейскал сжимал волокна хлопка в пробки перед экспериментом; условия, в которых Сасаки с сотрудниками приготавливали образцы, неизвестны. Кроме того, измерения  $T_1$  производились при разных резонансных частотах. Как отмечает Чилд, поскольку значения  $T_1$  длиннее при 60 МГц, чем при более низких резонансных частотах, применявшихся в других работах, то ожидается меньше шансов на наблюдение более короткого  $T_1$  на его приборе от молекул более связанной воды. Однако странным кажется то в работе Стейскала [Ste'skal, 1963], что при более низкой, чем 16 %, влажности хлопка одна  $T_1$  фаза исчезает, и именно более короткая. Это необычно, поскольку при более низкой влажности фаза более короткого  $T_1$  ожидается более населенной.

Сасаки с сотрудниками [Sasaki et al., 1960], анализируя различные варианты спада сигнала в импульсной последовательности  $90^\circ-90^\circ$ , пришли к выводу, что одновременно существующие два разных времени релаксации  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$  могут быть зарегистрированы аппаратурой и измерены отдельно, если отношение этих времен превышает 10 и по количеству молекул воды фазы отличаются не менее чем в 5 раз. В целом вопрос остается открытым.

Прежде чем делать какие-либо предположения, необходимо обсудить, какие типы спин-решеточных и спин-спиновых взаимодействий могут давать вклад в наблюдаемые времена ЯМР релаксации протонов воды в целлюлозе и древесине.

### 3.3.2. Отбор механизмов релаксации, дающий вклад в наблюдаемые времена ЯМР-релаксации воды в древесине

Известно, что различные релаксационные процессы способствуют переходу ядерной спиновой системы (в частности, системы протонов) в тепловое равновесие с другими степенями свободы молекул и ядер в образце, объединенными понятием «решетка». Эти процессы определяются различного типа взаимодействиями и движениями (молекулярными вращениями, трансляциями, движением электронов проводимости, переворачиванием спинов парамагнитных примесей и т. д.). За небольшим исключением, упомянутые движения вызывают сужение резонансных линий.

Следующие типы спин-решеточных и спин-спиновых взаимодействий могут быть ответственны за ЯМР-релаксацию протонов: 1) магнитное диполь-дипольное взаимодействие между ядерными диполями, 2) электрическое квадрупольное взаимодействие, 3) влияние анизотропии химического сдвига, 4) скалярное взаимодействие, 5) спин-вращательное взаимодействие, 6) взаимодействие с парамагнитными примесями в образце. Соответствующие виды релаксации называются так же, например диполь-дипольная релаксация и т. д.

Во многих случаях, в том числе и при изучении системы вода — древесина методами ЯМР, основную роль будут играть диполь-дипольная и парамагнитная релаксации. Поскольку объектом исследования являются протоны сорбированной воды и древесины, механизм релаксации (2), который наблюдается для резонирующих ядер с ядерным спином  $I > 1/2$ , исключается (для протонов  $I = 1/2$ ). Влияние анизотропии химического сдвига может проявляться только в относительно сильных полях — при 2,5 Тл и выше [Фаррар, Беккер, 1973]. В используемых нами спектрометрах поле  $H_0$  составляет 1,4 Тл. Скалярная релаксация играет ведущую роль в спектре линий протонов, связанных с квадрупольным ядром (например,  $^{14}\text{N}$  или  $^{11}\text{B}$ ) [Фаррар, Беккер, 1973]. Определить, имеем ли мы дело со случаем скалярной релаксации, относительно легко, поскольку в этом случае релаксация является частотно-зависимой. По нашим и другим [Riggin et al., 1979] литературным данным, времена продольной и поперечной релаксаций для системы вода — древесина не зависят от частоты в области сильного сужения, т. е. при  $\omega_0\tau_c < 1$ . Спин-вращательное взаимодействие обусловлено магнитными полями, возникающими вследствие движения молекулярного магнитного момента. Важное различие между этим и другими механизмами релаксации состоит в том, что соответствующее время релаксации  $T_1$  постоянно увеличивается с уменьшением температуры [Фаррар, Беккер, 1973]. Такое поведение противоположно тому, что наблюдается в экспериментах для воды в древесине:  $T_1$  протонов воды убывает с понижением температуры в широком интервале температур, что исключает указанный механизм релаксации.

Выяснение влияния взаимодействия протонов с парамагнитными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др. на измеряемые величины времен ЯМР-ре-

лаксации играет в исследованиях ЯМР важную роль. Необоснованное игнорирование данного взаимодействия приводит к значительным ошибкам в интерпретации экспериментальных данных. Если преобладает парамагнитный тип релаксации, то метод ЯМР становится непригодным для измерения параметров молекулярной подвижности сорбированной воды. Из теории ЯМР известно, что даже небольшое количество таких примесей совершенно изменяет спектры и не позволяет рассчитать времена корреляции движения сорбированных молекул из известных формул для диполь-дипольного взаимодействия протонов, связывающих измеряемые параметры ЯМР с параметрами молекулярной подвижности сорбированной воды.

Вопрос о роли парамагнитных примесей экспериментально можно решить, опираясь на исследование Пфайфера [1971]. Одна группа образцов обрабатывается водой, другая напитывается смесью воды и  $D_2O$  в соотношении 3 : 7. Если спектры сорбата в том и другом случае одинаковы, то релаксация определяется взаимодействием с парамагнитными примесями. В противном случае парамагнитной релаксацией можно пренебречь.

Степень влияния парамагнитных примесей на параметры спектров ЯМР и на ЯМР времена релаксации редко анализируются в статьях, посвященных ЯМР влажной целлюлозы и древесины. В большинстве работ этот вопрос вообще не рассматривается, и лишь в единичных [Carles, Scallan, 1973; Riggins et al., 1979] проведена специальная обработка образцов для удаления парамагнитных примесей и экспериментальная проверка пренебрежимости их влияния на измеряемые параметры ЯМР.

Применение теста Пфайфера к исследуемым образцам лиственницы показало [Кулосовская, 1983а], что спектр сорбата при напитывании смесью  $H_2O$  и  $D_2O$  в 2,5 раза уже, чем спектр образцов, напитанных водой. Следовательно, из спектров ЯМР образцов древесины лиственницы, использованных в данном исследовании, можно делать расчеты параметров подвижности молекул сорбированной воды.

Отсутствие экспериментальной проверки степени влияния парамагнитных примесей на времена релаксации снижает ценность работ, выполненных методом ЯМР, и не позволяет сравнивать между собой результаты отдельных исследований.

### 3.3.3. Зависимость параметров импульсного ЯМР от влагосодержания

Зависимость времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  от влажности образцов целлюлозы и древесины при комнатной температуре изучена достаточно подробно [Sasaki et al., 1960]. Исследовались образцы целлюлозы с влажностью от 12 до 148 % на спектрометре с резонансной частотой 25 МГц (рис. 3.21—3.23). Авторы статьи отмечают, что измерения  $T_2$  сделаны по затуханию спинного эха грубо, а  $T_2^*$  рассчитывалось из ширины линии ЯМР по формуле:  $T_2^* = 1/(\pi \cdot \nu_{0,5})$ .



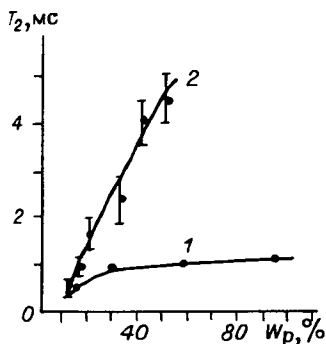


Рис. 3.23. Зависимость времени поперечной ЯМР-релаксации протонов воды от равновесной влажности целлюлозы при комнатной температуре [Sasaki et al., 1960].

1 —  $T_2$  рассчитано по формуле  $T_2^* = (\pi v_{1/2})^{-1}$ ;  
2 —  $T_2$  измерено импульсным методом.

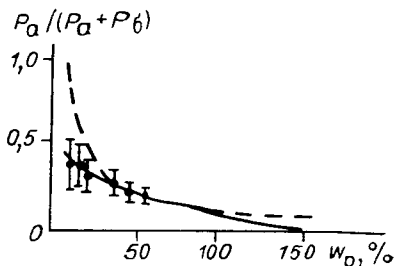


Рис. 3.24. Зависимость отношения числа молекул воды в локализованном состоянии к общему их количеству от влажности целлюлозы [Sasaki et al., 1960].

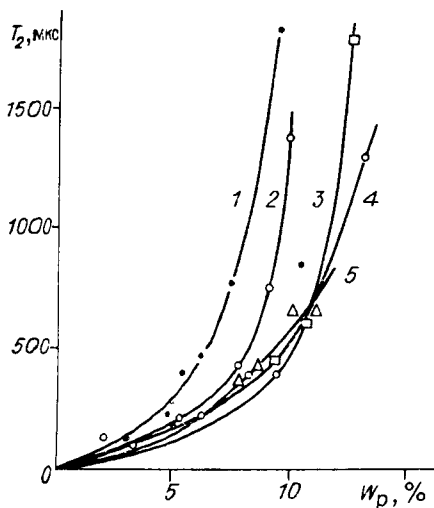


Рис. 3.25. Зависимость времени поперечной ЯМР-релаксации протонов воды от равновесной влажности целлюлозы при 25 °C, измеренная импульсным методом [Child, 1972].

1 — Whatman; 2 — cotton; 3 — Raybond; 4 — Rayweb; 5 — Nicolour (целлюлоза).

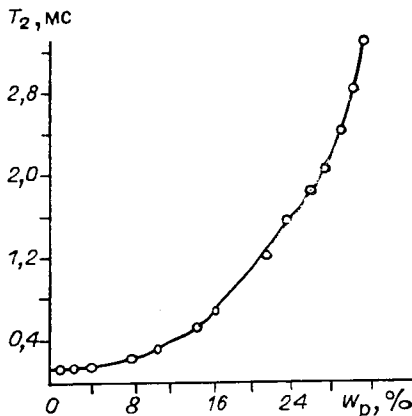


Рис. 3.26. Зависимость  $T_2$  от влажности беленой сульфитной целлюлозы при комнатной температуре [Фляте, Грунина, 1973].

содержит протоны), они сделали проверку. Измерили амплитуду сигнала сразу после первого 90°-ного импульса как функцию влагосодержания и получили прямую линию, проходящую через начало координат. Если бы протоны целлюлозы давали бы вклад, то прямая была бы смещена, пересекая ось ординат, а если бы некоторые протоны сорбированной воды не давали бы вклада в сиг-

Для того чтобы определить, принадлежат ли оба  $T_1$  исключительно сорбированной воде (так как целлюлоза тоже

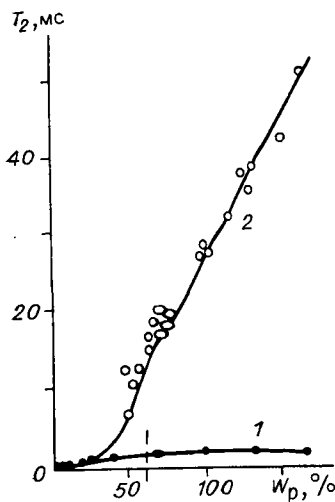


Рис. 3.27. Зависимость времени поперечной релаксации ЯМР протонов воды фаз А и Б от влажности древесины при комнатной температуре [Riggin et al., 1979].  
1 —  $T_{2a}$ , 2 —  $T_{2b}$ .

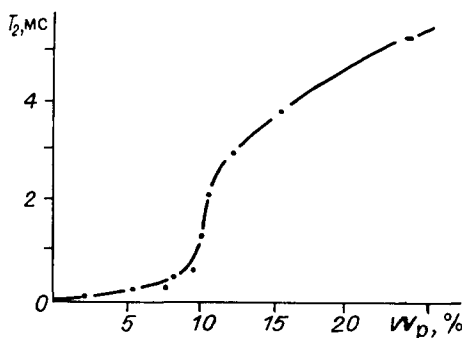


Рис. 3.28. Изменение  $T_2$  протонов воды в зависимости от влажности хлопкового линтера при 25 °C [Child, 1972].

нал, то прямая бы пересекала ось абсцисс. Поскольку прямая проходила через начало координат, авторы заключили, что сигнал полностью обусловлен сорбированной водой и что все протоны сорбированной воды дают вклад в сигнал.

Авторы цитируемой статьи к фазе А относят протоны молекул воды, непосредственно взаимодействующие с целлюлозой, а к фазе Б — молекулы воды, взаимодействующие только друг с другом. Используя формулы теории БПП [Bloembergen et al., 1948] для  $\omega_0 \tau_c \ll 1$  и подставляя в них  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$ , в цитируемой работе были получены значения времен корреляции фаз А и Б (в предположении вращательного броуновского движения молекул воды в фазах) порядка  $10^{-10}$  и  $10^{-11}$  с. Значение  $\tau_c$  для фазы А того же порядка, что и время диэлектрической релаксации. Таким образом, Сасаки с сотрудниками предположили, что релаксационные механизмы молекул воды в обеих фазах одинаковы, а различие величин  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$  возникает за счет различия их  $\tau_c$ , хотя они не настаивают на этом предположении.

Количество молекул воды в фазе А по отношению к общему количеству воды в образце зависит от влажности образца при 20 °C (рис. 3.24), убывает с увеличением влажности и становится равной нулю при влажности 148 %, когда  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$  не разделяются. В предположении модели, в которой с ростом  $W_p$  молекулы воды образуют водородные связи с ОН-группами целлюлозы до тех пор, пока все ОН-центры не будут заняты, после чего появляется фаза воды Б, была построена теоретическая пунктирная кривая на рис. 3.29. Для более точных расчетов нужно учесть эффект набухания и обмена молекулами воды между фазами А и Б.

Значения  $T_2$  на порядок величины короче, чем  $T_{1a}$ , хотя по теории БПП в данном случае должно было быть  $T_1 = T_2$  (см. рис. 3.27). Авторы статьи предполагают, что за  $T_1$  и  $T_2$  ответственные различные механизмы релаксации: за  $T_1$  — механизм, обусловленный вращательным броуновским движением молекул воды, а за  $T_2$  — обусловленный изменяющимися локальными полями протонов целлюлозы, которые укорачивают  $T_2$  протонов воды.

Зависимость  $T_2$  от влажности образцов разных целлюлозных материалов и древесины представляет собой однотипные кривые (рис. 3.25—3.27) [Child, 1972; Фляте и Грунин, 1973, 1974; Riggin et al., 1979]. В работе Чилда эта зависимость представлена также и в другом масштабе (рис. 3.28) для образцов хлопка: на графике стал наблюдаем крутой участок. Чилд отмечает также, что  $T_2$  не достигает нуля при нулевой влажности, но имеет значение около 7 мкс (рабочая частота 60 МГц), характеризующее сухую целлюлозу. Чилд считает, что при низких значениях влажности  $T_2$  характеризует подвижность воды на первичных центрах сорбции, а при более высокой влажности — более подвижную воду. Кривые для образцов целлюлозы разных типов сходятся в области первичной сорбции.

В работах Риггина с сотрудниками [Riggin et al., 1979] была исследована древесина ели (заболонь) импульсным методом ЯМР в диапазоне влажности от 5 до 176 % при комнатной температуре. Отсутствие влияния парамагнитных примесей на наблюдаемые времена поперечной релаксации  $T_2$  контролировалось методом ЭПР.

По экспериментальным данным были построены графики зависимости  $T_2$  от влагосодержания образцов. Для влагосодержания выше т. н. в. наблюдалось одновременно два времени  $T_2$ , а при влагосодержании ниже т. н. в. — одно  $T_2$ , которое авторы статьи относят к воде в клеточной стенке древесины. С ростом влажности значение  $T_2$  воды в клеточной стенке выходит на горизонтальную асимптоту. Отметим здесь, что график зависимости  $T_1$  связанной воды от влагосодержания целлюлозы [Sasaki et al., 1960] выходит также на горизонтальную асимптоту (см. рис. 3.21). Более длинное время  $T_2$ , относящееся к воде в полостях клеток, с ростом влагосодержания становится прямо пропорциональным ему (см. рис. 3.27) и даже для больших значений  $W_p$  древесины (в 5—6 раз превышающих т. н. в.) остается меньше  $T_2$  обычной воды на один-два порядка.

Интересные графики зависимости  $T_1$  связанной воды от влагосодержания целлюлозы получены при комнатной температуре [Child, 1972]. Исследовалась целлюлоза пяти сортов (хлопковая и древесная) с различной степенью кристалличности и полимеризации. Чилд установил, что на кривой зависимости времени продольной релаксации  $T_1$  протонов воды от влажности целлюлозы (рис. 3.29) наблюдается пик:  $T_1$  минимум. Измерения с большой точностью были сделаны импульсным методом ЯМР на спектрометре Брукер типа В-КР-302. Пик  $T_1$  соответствовал крутой наклон на кривой зависимости времени поперечной релаксации от влажности (см. рис. 3.28).

Чилд заметил, что положение острого минимума («протяжен-

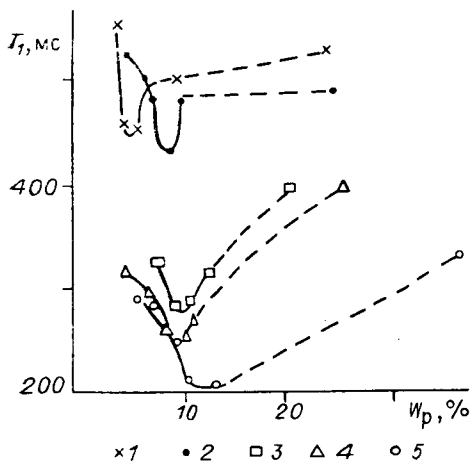


Рис. 3.29. Изменение  $T_1$  протонов воды в целлюлозе от ее влажности при комнатной температуре [Child, 1972]. 1 — Whatman; 2 — хлопковый лinters; 3 — Raybond P; 4 — Nicolour; 5 — Rayweb Q.

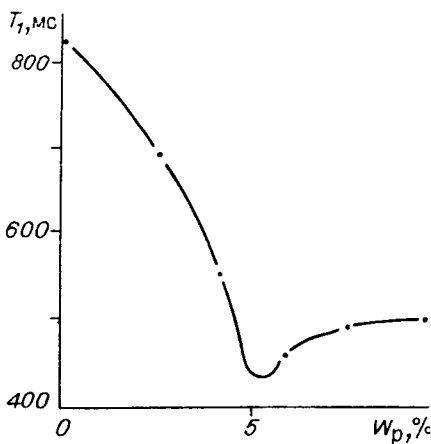


Рис. 3.30. Зависимость  $T_1$  протонов OH-групп целлюлозы Whatman CF1 от влажности образца при комнатной температуре [Child, 1972].

ностью» 1—2 % по шкале влажности) связано с величиной доступной поверхности и степени кристалличности. А именно, чем больше степень кристалличности и меньше доля доступной для воды поверхности, тем меньше значение влажности целлюлозы, при котором обнаруживался пик  $T_1$ . Для хлопковой целлюлозы наблюдался узкий пик  $T_1$  «протяженностью» 1—2 % влажности, для древесных целлюлоз, менее кристалличных и содержащих большее количество примесей — более широкий пик. Таким образом, график зависимости  $T_1$  от  $W_p$  отражает влияние величины внутренней доступной поверхности, степени кристалличности, содержания примесей на положение минимума  $T_1$ .

Приблизительно при тех же значениях  $W_p$ , при которых наблюдался минимум  $T_1$  воды, Чилд наблюдал и минимум  $T_1$  протонов целлюлозы (рис. 3.30). Факт существования обоих минимумов  $T_1$  при одном значении влагосодержания образца указывает на резкое блокирование подвижности в системе целлюлоза — вода при этом значении  $W_p$ . Чилд полагает, что в области  $T_1$  минимума молекулы воды образуют мостики между макромолекулами целлюлозы, блокируя подвижность в системе. Такие мостики, по мнению Чилда, образуются, когда все первичные центры сорбции целлюлозы заняты молекулами воды. Так, для целлюлозы Whatman с низкой величиной поверхности, доступной для воды, и с малым количеством первичных ц. с. минимум  $T_1$  наступает приблизительно при 5,5 %-ной влажности, тогда как для целлюлозы Rayweb с большим количеством таких центров и большой поверхностью, доступной для воды, минимум  $T_1$  наблюдается при 12 %-ной влажности.

В работе Чилда приведена изотерма сорбции образца целлюлозы Whatman. Отмечая на изотерме область, приходящуюся на минимум  $T_1$  и сопоставляя ее с аналогичной областью на изотерме древесины лиственницы из работы Е. А. Колосовской, В. И. Трофимова, [1981], любопытно отметить, что минимум  $T_1$  примерно совпадает с точкой  $a$  на графике зависимости х. с. от влажности (см. рис. 3.12) древесины. Чилд отмечает, что в области минимума  $T_1$  другими физическими методами замечены скачки плотности рентгеновских лучей, индекса рефракции, энтропии в сорбционном поведении и что все эти скачки связаны с заполнением ц. с. целлюлозы (ОН-групп глюкопиранозного кольца и кислорода глюкозидной связи).

Чилд [Child, 1972] сделал вывод о том, что положение и форма минимума  $T_1$  на кривой зависимости  $T_1$  от влагосодержания целлюлозы могут быть связаны с природой поверхности целлюлозы, с ее кристалличностью и со степенью ее доступности для молекул воды, но не получил никаких формул или количественных соотношений.

Для объяснения блокирования подвижности молекул целлюлозы и воды в области минимумов  $T_1$  (см. рис. 3.29—3.30) Чилд предположил образование мостиков из молекул воды между макромолекулами целлюлозы, которые при дальнейшем увеличении  $W_p$  распадаются, но факт существования мостиков не доказал. Вместе с тем существование таких мостиков из молекул воды можно подтвердить количественно и получить формулу для определения величины «степени доступности» целлюлозы для молекул воды по положению пика  $T_1$  воды на шкале влагосодержания целлюлозы.

Количественная взаимосвязь между экспериментальными параметрами импульсного ЯМР и сорбционными характеристиками целлюлозы на базе тщательных экспериментальных данных Чилда [Child, 1972] найдена Е. А. Колосовской [1982]. Полученное соотношение является общим для целлюлозы пяти сортов, несмотря на то, что они выработаны из разных источников, имеют разную предысторию, степень кристалличности, разное количество парамагнитных примесей. Соотношение полезно еще и тем, что, анализируя различия в сорбционном поведении различных типов целлюлоз, важно установить, в чем заключается общность их поведения, поведения молекул сорбирующей воды.

Количество воды  $U$ , взаимодействующей с ОН-группами из расчета одна молекула воды на одну «доступную» ОН-группу, можно определить по формуле [Carles, Scallan, 1973]

$$U = n \cdot 3 \cdot 18 / 162, \quad (3.9)$$

где 18 и 162 — молекулярный вес воды и кольца глюкопиранозы,  $n$  — доля «доступных» для воды ОН-групп. Подставляя в формулу величину  $n$ , экспериментально измеренную по методике дейтерирования Чилдом [Child, 1972], найдем величину  $U$  (г/г). При сопоставлении  $U$  и  $U_m$  — количества воды, соответствующего вершине пика  $T_1$  (на кривой зависимости  $T_1$  от влагосодержания цел-

Т а б л и ц а 3.1

Соотношение между количеством воды, взаимодействующей с ОН-группами целлюлозы ( $U$ ), и влагосодержанием целлюлозы ( $U_m$ ) в точке минимума  $T_1$  [Колосовская, 1982]

Тип целлюлозы	$n$ [Skaar, 1972]	$U$ , кг/кг ур. (3.9)	$U_m$ , кг/кг [Skaar, 1972]	$\frac{U}{U_m}$	$n = 6U_m$
Whatman CF1	0,32	0,110	0,055	2,0	0,33
Cotton	0,50	0,167	0,090	1,9	0,54
Nicolour	0,62	0,207	0,093	2,2	0,56
Raybond P	0,69	0,230	0,098	2,3	0,59
Rayweb Q	0,77	0,257	0,128	2,0	0,77

люлозы), выясняется, что  $U = 2U_m$  (табл. 3.1). Таким образом, вершине минимума  $T_1$  соответствует количество молекул сорбированной воды, в два раза меньшее, чем количество «доступных» для воды ОН-групп.

По изотерме сорбции для образцов Whatman CF1 можно считать, что минимум  $T_1$  наблюдается при полном заполнении ц. с. Поскольку вершине минимума  $T_1$  соответствует резкое снижение подвижности в системе целлюлоза—вода и структура монослоя, где на одну молекулу воды приходится две «доступные» для воды ОН-группы (см. табл. 3.1), заключаем, что молекулы воды в области минимума  $T_1$  являются связующими мостиками между двумя ОН-группами соседних макромолекул целлюлозы.

Заменяя в уравнении (3.9)  $U$  на  $2U_m$ , получим соотношение между величиной влагосодержания целлюлозы  $U$ , соответствующей вершине пика  $T_1$ , и количеством «доступных» для воды ОН-групп целлюлозы:  $n = 6 \cdot U_m$  (где  $U_m$  выражено в кг/кг, а  $n$  — безразмерная величина). Эта эмпирическая формула дает новую возможность определения доли «доступных» для молекул воды ОН-групп целлюлозы импульсным методом ЯМР. Метод измерения  $n$  в данном случае основан на четко наблюдаемом явлении резкого блокирования подвижности протонов в системе вода — целлюлоза в очень узком диапазоне влагосодержания, зависящем от типа целлюлозы, ее предыстории, степени полимеризации, кристалличности, доступности, от количества парамагнитных примесей — от всего комплекса физико-механических свойств, когда становится возможным образование наибольшего числа связующих  $H_2O$ -мостиков между ОН-группами соседних макромолекул целлюлозы. Все разнообразие свойств, таким образом, «учитывает» сам метод ЯМР и «определяет» местоположение минимума  $T_1$  на шкале  $n$ . Возможно, именно поэтому предлагаемая эмпирическая формула очень проста.

Обычно измерение степени доступности целлюлозы осуществляется химическими методами, в частности методом дейтерирования с привлечением ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей. Метод дейтерирования, как и многие химические методы, обладает тем недостатком, что определение структуры основано на допущениях [Целлюлоза и ее производные, 1974]. Кроме того, необходимо

применять избыточное количество высокообогащенной тяжелой воды, так как пренебрежение изотопными эффектами приводит к серьезным ошибкам. Предложенный здесь метод выгодно отличается от до сих пор применяемых.

В заключение подчеркнем, что источник и условия приготовления образцов влияют на релаксационные характеристики ЯМР. Так, перечисленные выше типы целлюлозы имели разные значения  $T_1$  протонов воды, разную величину  $U_m$ , соответствующую вершине пика  $T_1$ . Однако наблюдаемое явление блокирования и связанное с ним соотношение между количеством доступных для воды ОН-групп и величиной  $U_m$  являются общими для различных типов целлюлозы в широкой области изменения ее надмолекулярной структуры и морфологии.

**Измерение влагосодержания целлюлозы и древесины импульсными методами ЯМР.** График зависимости  $T_2$  от  $W_p$  древесины (см. рис. 3.27) не является прямой линией во всей области изменения влажности и не удобен для измерения  $W_p$ . Кроме того, измерение  $T_1$  и  $T_2$  является слишком трудоемким и не удовлетворяет критерию быстроты и простоты определения  $W_p$ . Удобный и интересный метод измерения влажности образцов древесины в области от 0 до 176 % с помощью СИС предложил Sharp et al. [1978]. Идея метода состоит в следующем. Спад индуцированного сигнала, следующий за 90-градусным ВЧ-импульсом, спустя некоторое «мертвое» время прибора для образцов древесины с  $W_p$  т. н. в. аппроксимируется суммой экспонент

$$S(t) = S_{0a} \exp(-t/T_{2a}) + S_{0b} \exp(-t/T_{2b}) + S_{0c} \exp(-t/T_{2c}), \quad (3.10)$$

где  $S(t)$  — время, отсчитанное от 90°-ного импульса;  $T_{2a}$ ,  $T_{2b}$  и  $T_{2c}$  — постоянные затухания (времена поперечной релаксации спиновых фаз А, В, С);  $S_{0a}$ ,  $S_{0b}$ ,  $S_{0c}$  пропорциональны количеству протонов в каждой из фаз. Фаза А состоит из протонов древесинного вещества, фаза В содержит молекулы связанной воды, фаза С — молекулы «свободной» воды.

При  $t = 0$  все экспоненты будут равны 1 и  $S(t) = S_{0a} + S_{0b} + S_{0c}$  будет пропорционально общему количеству протонов в образце. Для  $t < T_2 \exp(-t/T_2)$  будет близка к 1; для  $t > T_2 \exp(-t/T_2) \approx 0$ . Так, авторы статьи, регистрируя СИС абсолютно сухих образцов, установили, что для  $t > 35$  мкс  $\exp(-t/T_{2a}) \approx 0$ .

А. Р. Шарп с сотрудниками [1978] предложили измерять амплитуду сигнала СИС в момент времени  $t = 50$  мкс для образцов с любым влагосодержанием. Значение 50 мкс было подобрано специально таким, чтобы в области  $W_p$  от 0 до 180 % выполнялись условия:  $\exp(-t/T_{2a}) \approx 0$ ,  $\exp(-t/T_{2b}) \approx 1$ ,  $\exp(-t/T_{2c}) \approx 1$ . Тогда  $S(t) = S_{0b} + S_{0c}$  и будет пропорционально общему количеству воды в образце.

Авторы статьи построили график зависимости амплитуды СИС при  $t = 50$  мкс в зависимости от  $W_p$  и получили прямую линию в области от 0 до 176 % влажности древесины, причем график проходил через начало координат. Для образцов сахарного клена и

заболони белой ели были получены совпадающие прямые. Угол наклона графика определялся усилением спектрометра.

Было найдено, что сигнал воды не зависит от направления волокон, от предыстории образца. Предложенный метод измерения  $W_p$  применим в широкой области влажности. Для получения относительного значения  $W_p$  различных образцов не требуется калибровки; если же нужны абсолютные значения  $W_p$ , то необходимо использовать стандарт с известным влагосодержанием.

Авторы статьи считают, что нет практических или теоретических верхних ограничений применимости своего метода. Метод удовлетворяет требованиям простоты и быстроты выполнения, не зависит от типа древесины, от предыстории и от направления волокон образца. Время типичного измерения составляет 30 с. Результат измерения  $W_p$  не зависит от распределения воды в образце, но требует равновесности состояния. Точность измерения определялась разрешением осциллографа; погрешность была меньше 1 % для образцов с  $W_p < 30\%$ . Если требуются более прецизионные измерения, особенно при низкой влажности, то можно использовать устройство, усредняющее сигнал и тем самым снизить отношение сигнал/шум и улучшить разрешение.

К недостаткам предложенного метода измерения относится необходимость вырезать образец из древесины; при этом имеется риск, что он не будет адекватен большому куску древесины из-за имеющихся градиентов влагосодержания в большом объеме древесины. Теоретически имеется также зависимость амплитуды сигнала от температуры, потому температура образца должна быть предварительно известна.

Аналогичными недостатками обладают и методы широких линий ЯМР для измерения  $W_p$ , но следует признать, что импульсная методика более надежна, чем стационарные методы ЯМР, поскольку сигнал от воды в стационарном методе накладывается на линию от протонов других компонент; кроме того, определение площади под сигналом воды, которая пропорциональна количеству протонов, является медленной и трудоемкой процедурой. В импульсном методе требуется лишь измерение амплитуды сигнала.

### **3.3.4. Температурные зависимости времен ЯМР-релаксации воды в древесине и целлюлозе**

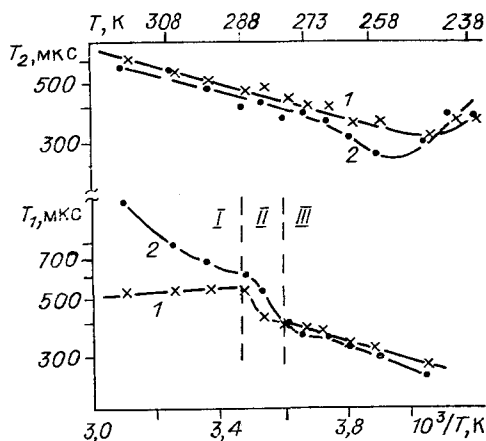
Существует лишь несколько работ, в которых экспериментально получены и обсуждены температурные зависимости (ТЗ) времен ЯМР-релаксации воды в целлюлозных материалах. Одна из первых работ [Sasaki et al., 1960], в которой были получены графики ТЗ времен продольной релаксации  $T_{1a}$  и  $T_{1b}$  молекул воды в двух спиновых фазах целлюлозы с влажностью 16 %. Фаза А, по мнению авторов статьи, относится к молекулам воды, непосредственно взаимодействующим с ц. с. целлюлозы; фаза Б содержит молекулы воды, взаимодействующие только друг с другом.

Поскольку в температурной области, для которой построены графики  $T_1$  (от комнатной температуры до 80 °C), выполняется ус-



Рис. 3.31. Температурная зависимость времени ЯМР-релаксации протонов воды;  $\nu_0 = 60$  МГц [Child, 1972].

1 — целлюлоза Whatman CF1;  $W_p = 7,3$  %; 2 — хлопковый линтер;  $W_p = 8,9$  %. (I — III — области температурной зависимости  $T_2$ ).



ловие «сильного сужения»:  $\omega_0 \tau_c \ll 1$ , из угла наклона графика  $T_1$  от  $1/T$  можно определить энергию активации подвижности молекул воды  $E$  (см.: [ЯМР, 1982])

$$(1/T_1) = K \cdot \tau_c = K \cdot \tau_0 \cdot \exp(E/RT), \quad (3.11)$$

где  $K$  и  $\tau_0$  — коэффициенты пропорциональности. Для фазы А значение  $E = 418$  кДж/кг (1,8 ккал/моль), для фазы Б — 534 кДж/кг (2,3 ккал/моль).

Характер подвижности молекул воды в фазах авторами статьи фактически не выяснен, хотя было сделано несколько предположений, уже обсуждавшихся в предыдущих разделах.

Т. Чилдом [1972] получены ТЗ времен ЯМР-релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , для образцов Whatman ( $W_p = 7,3$  %, степень полимеризации 250, степень «доступности» для воды 32 %) и хлопкового линтера ( $W_p = 8,9$  %, степень полимеризации 1950, степень «доступности» для воды 50 %) (рис. 3.31). В этой работе был исследован температурный интервал от  $-35$  до  $55$  °С. В какой последовательности происходил нагрев и охлаждение, в работе не указано.

При интерпретации ТЗ,  $T_1$  и  $T_2$  воды в целлюлозе Чилд старается дать ясное представление об исследуемых образцах. Образцы Whatman СП 250 и хлопкового линтера получены путем контролируемого кислотного гидролиза. Кислотный гидролиз разрушил разупорядоченные области целлюлозы, и в результате остался только инертный высококристаллический материал. Не исключено, отмечает автор статьи, что кислотное воздействие на изъязы в кристаллическом материале привело к некоторому увеличению «доступной» для воды поверхности кристаллитов и к образованию областей с более высокими по величине энергиями связи с молекулами воды, чем в дезориентированных областях. Движение цепочек целлюлозы в кристаллитах и их периферии ослаблено, так что ц. с. в кристаллических областях, хотя и малочисленны, но являются более глубокими потенциальными ямами, чем в дезориентированных участках. Чилд считает, что образцы Whatman как более кристаллические обладают большим количеством центров высокой энергии связи, чем хлопковый линтер; но в обоих образцах центры высокой энергии составляют лишь несколько процентов по сравнению с количеством обычных ц. с. целлюлозы.

На графике ТЗ  $T_2$  воды в целлюлозе (см. рис. 3.31) можно отметить три участка: I — высокотемпературный, II — участок скачка и III — низкотемпературный. Слева от минимума  $T_1$  отношение  $T_1/T_2 \approx 1000$ . По известной в магнитном резонансе теории БПП  $T_1$  должно быть здесь, в области «сильного сужения», равно  $T_2$ . Чилд считает, что в этом случае единственное время корреляции подвижности молекул воды  $\tau_c$ , как принято в теории БПП, не будет правильно отражать подвижность молекул системы, поэтому необходимо допустить существование некоторого закона распределения  $\tau_c$ . Автор статьи считает, что следует использовать лог-нормальное распределение, в котором логарифм  $\tau_c$  распределен по нормальному закону (по гауссиане). Вследствие такого распределения, минимум  $T_1$  на кривой ТЗ повысится, станет более пологим (широким), а  $T_2$  снизится, так что отношение  $T_1/T_2$  при температуре минимума  $T_1$  (на кривой зависимости  $T_1$  от температуры) увеличится. Минимум  $T_1$  у Whatman шире, чем у хлопкового линтера. Это соответствует тому, что поверхность образцов Whatman более неоднородна, чем у образцов хлопка.

Еще одна особенность графика — это появление плато для образца Whatman и уменьшение крутизны изменения  $T_2$  с увеличением температуры для образца хлопкового линтера при 15 °С (см. рис. 3.31, I). По мнению Чилда, начало участка I соответствует возникновению диффузии в областях, содержащих центры высокой энергии. Возникновение диффузии приводит к возникновению обмена между областями центров высокой энергии и обычных центров молекулами воды.

Если бы центры высокой энергии имели одинаковые высоты энергетических барьеров для трансляции молекул воды, то вместо пологого участка I на графике  $T_2$  (см. рис. 3.31) для образца Whatman должно было бы наблюдаться более резкое уменьшение  $T_2$  с ростом температуры. Пологий характер участка I указывает, согласно теории Резинга [Resing, 1968], на распределение высот барьеров, на их неоднородный характер. Поскольку образцы хлопкового линтера обладают более однородной поверхностью и имеют меньшее количество центров высокой энергии, чем образцы Whatman, то диффузия воды из областей хлопковой целлюлозы, содержащих центры высокой энергии, прекращается, по мнению Чилда, и график зависимости  $T_2$  от температуры на участке I имеет обычный вид (т. е.  $T_2$  растет с ростом температуры, как ожидается из БПП теории), хотя и с меньшим углом наклона. Таким образом, хотя молекулы воды на центрах высокой энергии не зарегистрированы прибором как отдельная спиновая фаза, они обнаруживаются, как считает Чилд, по «обменной ветви» на графике зависимости  $T_2$  от температуры (участок I).

Участок II Чилдом никак не интерпретируется, лишь отмечается, что этот участок наблюдается при одинаковых температурах для обоих образцов.

При уменьшении температуры ниже 0 °С не было замечено разрывов и скачков на кривых ТЗ  $T_1$  и  $T_2$ . Ниже — 30 °С наблюдалось

Рис. 3.32. Температурная зависимость времени продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации протонов воды, сорбированной древесиной лиственницы с влажностью 44 %; резонансная частота 16 МГц [Колосовская, 1983а].

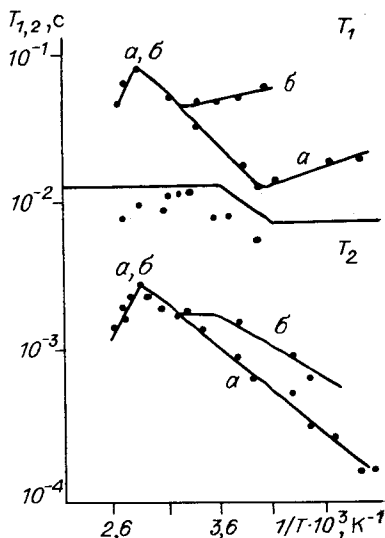
значительное уменьшение амплитуды сигнала почти до нуля при  $-50^\circ\text{C}$ , показывая «замерзание» в образце. При этом Чилд замечает, что «замерзание» не означает формирование льда как такового. Оно может означать уменьшение подвижности молекул воды. Если формирование льда и наступает при больших влагосодержаниях образцов, то лед, по мнению Чилда, может формироваться лишь вдали от целлюлозной поверхности.

Сравнивая положение на шкале температур минимума  $T_1$  сорбированной воды в целлюлозе ( $-20^\circ\text{C}$ ) с аналогичной величиной для воды в других сорбентах, таких как древесный уголь ( $-67^\circ\text{C}$ ), силикагель ( $-38^\circ\text{C}$ ), Чилд делает вывод о более сильной связи молекул воды с поверхностью целлюлозы, чем в перечисленных сорбентах. Из соотношения, известного в теории ЯМР для температуры  $T_1$  минимума,  $\omega_0 \cdot \tau_c = 0,616$  ( $\omega_0$  — резонансная частота, равная  $2\pi \cdot 60$  МГц), он находит для  $T = 253$  К величину времени корреляции подвижности молекул сорбированной воды  $\tau_c = 1,6 \times 10^{-9}$  с в образцах целлюлозы с влажностью 7,3 и 8,9 %.

ТЗ времен ЯМР-релаксации воды в древесине были получены в лаборатории физики древесины Института леса и древесины СО АН СССР [Колосовская, 1983а]. Для измерения температурных зависимостей времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  сорбированной воды были взяты образцы лиственницы с  $W_p$  32 и 44 %, для которых сорбат представлен всеми подсистемами воды в клеточных стенках и полостях клеток древесины.

Выше т. н. в. огибающая спинового эха и СИС аппроксимируются так же, как в работе Riggins et al. [1979] при комнатной температуре, суммой двух экспонент, которые соответствуют двум одновременно существующим временам поперечной релаксации  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ . Более короткое время  $T_{2a}$  соответствует релаксации протонов связанной воды, более длинное время  $T_{2b}$  — ЯМР-релаксации протонов «свободной» воды.

При измерении времени продольной релаксации  $T_1$  огибающая спада сигнала ЯМР аппроксимировалась только одной экспонентой с характерным временем затухания  $T_1$ . Все особенности ТЗ  $T_{2a}$  коррелируют с особенностями ТЗ  $T_1$  (рис. 3.32). Это позволяет считать, что пара времен релаксации  $T_{2a}$  и  $T_1$  относится к поведению



связанной воды. Тот факт, что при  $0^\circ\text{C}$  на ТЗ  $T_{2a}$  и  $T_1$  нет «особенностей» (разрыва), также подтверждает то, что найденная спиновая фаза (определение термина «спиновая фаза» см.: [Чернышев, 1968]) относится к связанной, а не к «свободной» воде. Для «свободной» воды в древесине  $T_1$  не было получено, что следует отнести к недостаткам импульсной программы прибора при измерении длинных времен релаксации порядка сотен миллисекунд и секунд, характерных для «свободной» воды.

Релаксационный анализ проведем по схеме Пфайфера [1971], который законен для экспоненциальных компонент релаксационных функций. Сравнение времен поперечной релаксации системы вода — древесина и смеси  $\text{D}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$  — древесина при  $25^\circ\text{C}$  показало, что времена релаксации в этих двух случаях различны (см. разд. 3.3.2). Последнее обстоятельство, согласно схеме, позволяет считать, что поперечная релаксация и  $T_2$  определяются межмолекулярным взаимодействием при комнатной температуре.

Поскольку для молекул с быстрым протонным обменом, таких как молекулы воды, разделение на внутри- и межмолекулярные вклады в релаксацию практически невозможно [Пфайфер, 1971], что связано не с самим методом ЯМР, а с природой жидкостей [Леше, 1963], можно считать оба взаимодействия дающими вклад в ЯМР-релаксацию.

ТЗ времен релаксации  $T_{1a}$  и  $T_{2a}$  имеют по одному максимуму (около  $80^\circ\text{C}$ ), который указывает на обмен между спиновыми фазами А и Б в температурной области слева от максимума. Существование максимума, согласно теории Уосснера [Woessner, 1961, 1963], на ТЗ дает основание отнести обмен в данном случае молекулами воды к случаю так называемого «медленного обмена» между фазами воды, для которого время жизни ядра (в данном случае протона) в спиновой фазе больше соответствующего времени релаксации  $T_1$  и  $T_2$ . В этом случае значения времен релаксации на левых от максимума ветвях ТЗ пропорциональны временам «жизни» протона в фазе (около  $10^{-3}$  с); по тангенсу угла наклона графика можно найти энергию активации обмена ( $1,5 \cdot 10^3$  кДж/кг, или 6,5 ккал/моль). Правые ветви являются собственно временами релаксации протонов воды в фазе, характеризующими внутреннюю подвижность молекул воды в спиновой фазе [Абрагам, 1963; Woessner, 1961, 1963].

Существование максимумов  $T_1$  и  $T_2$  на графиках ТЗ еще не обнаружено другими исследователями, так как измерения этих величин для сорбированной воды в целлюлозе проводились при температурах ниже  $50^\circ\text{C}$ . Наличие указанных максимумов, соответствующих началу наблюдаемого медленного обмена фаз А и Б молекулами воды, объясняет по-новому поведение ширины линии и второго момента у. к. спектра ЯМР широких линий (см. рис. 3.17) [Nanassy, 1978], поскольку ширина линии является величиной, обратной величине  $T_2$ , а наблюдаемое Нэнесси уширение линий с повышением температуры является уменьшением значений  $T_2$  вследствие медленного обмена. Интересно, что с увеличением влаж-

ности древесины выше 11 % наблюдаемые Нэнэсси минимумы становятся более отчетливыми и сдвигаются в сторону более низких температур. Иными словами, с ростом влажности древесины начало медленного обмена наступает при более низких температурах и интенсивность его возрастает. Указанные изменения процесса обмена происходят только в области влагосодержаний древесины, вызывающих ее набухание.

Отношение  $T_{1a}/T_{2a}$  в точке минимума  $T_{1a}$  на ТЗ значительно больше 1,6, что позволяет исключить случай только одного времени корреляции подвижности молекул воды [Пфайфер, 1971]. Распределение времен корреляции подвижности молекул воды также может быть исключено вследствие того, что  $\ln T_1$  с левой и правой сторон от минимума  $T_{1a}$  есть линейная функция обратной абсолютной температуры. Далее, по схеме Пфайфера, мы должны предположить по крайней мере две области с различной подвижностью молекул воды (это уже обнаружено в виде максимумов  $T_{1a}$  и  $T_{2a}$ ).

Известно, что наиболее надежно время корреляции подвижности в спиновой фазе протонов молекул сорбированной воды  $\tau_c$  можно определить по точке минимума  $T_1$ , где выполняется равенство:  $\omega_0 \cdot \tau_c = 0,616$ , где  $\omega_0$  — резонансная частота. Примем, что время корреляции движения молекул воды изменяется с температурой по закону Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp(E/RT), \quad (3.12)$$

где  $E$  — энергия активации движения;  $T$  — абсолютная температура. Энергия активации подвижности молекул воды в спиновой фазе А (связанная вода) не превышает 815 кДж/кг (3,5 ккал/моль) в температурном интервале между максимумом и минимумом ТЗ  $T_1$ . В работе Сасаки с сотрудниками [Sasaki et al., 1960] в интервале температур 20—70 °С из графика зависимости  $T_1$  воды в целлюлозе ( $W_p = 16,5\%$ ) от  $1/T$  найдена энергия активации подвижности воды, равная 534 кДж/кг (2,3 ккал/моль), а из графика зависимости  $T_2$  от  $1/T$  — 418 кДж/кг (1,8 ккал/моль). В работе Чилда [Child, 1972] по аналогичному графику в интервале температур 20—50 °С была определена энергия активации подвижности воды в целлюлозе — 581 кДж/кг (2,5 ккал/моль). Используя равенство  $\omega_0 \cdot \tau_c = 0,616$  и в качестве  $E$  — тангенс угла наклона графика ТЗ  $\log(T_1)$  справа от максимума, получим  $\tau_0 \approx 10^{-11}$  с ( $\omega_0 = 2 \cdot \pi \cdot \nu_0$ ,  $\nu_0 = 60$  МГц).

В интервале температур между максимумом и минимумом на графике ТЗ  $T_{1a}$  выполняется неравенство  $\omega_0 \cdot \tau_c = \omega_0 \cdot \tau_0 \times \exp(E/RT) \ll 1$  [Колосовская, 1983а]:

$t, ^\circ\text{C}$	30	20	10	0	-15	-20	-30
$\tau \cdot 10^9, \text{с}$	1,8	2,1	2,6	3,2	4,6	5,0	6,8
$\omega_0^2 \cdot \tau_c^2, \text{рад}^2$	0,03	0,04	0,07	0,10	0,21	0,25	0,46

Значит эта область температур от 80 до -50 °С соответствует условию «сильного сужения» в теории БПП, где время корреляции подвижности молекул воды много меньше величины  $1/\omega_0 \approx 10^{-8}$  с, и называется областью сильного сужения.

Таблица 3.2

Времена корреляции молекулярной подвижности в полислоях воды, сорбированной древесиной, рассчитанные по диэлектрическим спектрам  $\tau_d$  [Бенькова, 1981] и по точке минимума графика ТЗ времени спинрешеточной ЯМР-релаксации связанной воды  $\tau_c$  [Колосовская, 1983а]

T, К	$\tau_d \cdot 10^9, \text{ с}$ $W_p = 19 \%$	$\tau_c \cdot 10^9, \text{ с}$		$\tau_d/\tau_c$ $W_p = 32 \%$
		$W_p = 32 \%$	$W_p = 44 \%$	
300	0,02 *	1,4	1,9	0,01
283	1,6	1,8	2,6	0,9
273	3,0	2,1	3,2	1,4
258	4,0	2,7	4,6	1,5
253	6,8	3,0	5,0	2,3
249	—	—	6,0	—
243	10,0	3,6	—	2,8
223	16,0	6,0	—	2,8

\* Используются данные Г. И. Торговникова [1986].

Представляет интерес сравнить  $\tau_c$ , рассчитанное по формуле (3.12) с использованием найденных значений  $\tau_0$  и  $E$ , и  $\tau_d$ , измеренное из диэлектрических спектров (табл. 3.2). Согласно теории Дебая [1931],  $\tau_d$ , по существу, является временем корреляции вращательного броуновского движения (реориентации диполей полярных молекул). Величины  $\tau_c$  и  $\tau_d$  оказываются приблизительно равными. Это означает либо, что среднее время корреляции поступательного движения  $\tau_{сп}$  молекул сорбированной воды одного порядка с временем корреляции реориентации этих молекул  $\tau_{c,вр}$  (как это наблюдается экспериментально для подвижности молекул обычной воды [Resing, 1968]), либо, что  $\tau_c$  есть  $\tau_{c,вр}$ , а энергия активации  $E$ , определяемая как тангенс угла наклона графика  $\ln \tau_c$  от  $1/T$ , — энергия активации реориентации. Последняя совпадает с тангенсом угла наклона графика  $\ln T_1$  от  $1/T$  в области сильного сужения и равна около 700 кДж/кг (3 ккал/моль). Энергия активации подвижности молекул обычной воды, измеренная по графику зависимости  $\ln T_1$  от  $1/T$ , составляет 742—858 кДж/кг (3,2—3,7 ккал/моль) [Krupnicki, 1966]. Таким образом, энергии активации подвижности связанной и свободной («объемной») воды приблизительно одинаковы. Однако время корреляции  $\tau_c$  для связанной воды в клеточной стенке древесины отличается от  $\tau_c$  обычной воды на два порядка величины ( $\tau_c$  воды  $\approx 10^{-11}$  с при 20 °С [Адамсон, 1979], у льда  $\tau_c \approx 10^{-5}$  с).

Отношение величин  $\tau_d/\tau_c$  позволяет определить модель вращательного броуновского движения [Валиев, Иванов, 1973]. По табл. 3.2 это отношение меньше трех и с повышением температуры становится близким к 1, что соответствует модели вращательных блужданий на конечные углы, а не вращательной диффузии, для которой, в отличие от первой модели, поворот на некоторый угол складывается из множества поворотов на малые углы.

По признаку  $\tau_{c,вр} \approx \tau_{c,п}$  Резинг относит рассматриваемую конденсированную фазу (сорбат) к системе 1-го типа [Resing, 1965], для которой преимущественен внутримолекулярный (вращательный) вклад во времена ЯМР-релаксации и во второй момент в соответствующем интервале температур.

Предполагая, что число слоев в пленке сорбированной воды в клеточной стенке древесины можно рассчитать по формуле

$$N_c = U \cdot 3 \cdot (2r)^2 / (m_{H_2O} \cdot S_{уд}), \quad (3.13)$$

где  $U=0,2$ ,  $2r = 2,8 \cdot 10^{-10}$  м,  $m = 3,01 \cdot 10^{-26}$  кг,  $S_{уд} = 362 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг, получим  $N_c \approx 9$  слоев. Если радиус действия сил Ван-дер-Ваальса стенок сорбента считать около 1 нм [Адамсон, 1979], то практически на все слои пленки действуют эти силы. Таким образом, молекулы воды полислоев на внутренней поверхности клеточной стенки древесины «чувствуют» ориентирующее поле стенок капилляров, но оно достаточно слабое, поскольку реориентационное движение молекул воды лишь слегка анизотропно [Dehl, 1968].

Графики ТЗ  $T_{1a}$  и  $T_{2a}$  для образцов древесины с  $W_p = 32$  и 44% почти не смещены один относительно другого по оси  $\ln(T_1)$ . В данном эксперименте это не означает слабую поступательную подвижность молекул воды (как обычно судят по этому признаку), а является следствием насыщения полимолекулярных слоев для влагосохранения древесины выше т. н. в.

Температурная область справа от  $T_1 \text{ min}$  — область «слабого сужения». В этой области  $T_{2a}$  и ширина линии ЯМР определяются статической частью взаимодействия протонов воды, однако линия сужена под влиянием движения молекул воды, и форма ЯМР-линии в основном лоренцева. Роль критической частоты, при которой начинается указанное сужение при нагреве образца, играет величина  $1/T_{20}$  жесткой решетки молекул воды или  $v_{0,5}^0$  — ширина линии жесткой решетки молекул воды:  $(T_{20})^{-1} = \sqrt{\langle (v_{0,5}^0)^2 \rangle}$ ; для льда при  $-40^\circ \text{C}$   $T_{20} \approx 5 \cdot 10^{-6} \div 10^{-6}$  с [Odajima, 1959]. На шкале температур началу сужения будет соответствовать переход  $T_2$  на горизонтальную асимптоту.

Такой переход не наблюдается вплоть до  $-80^\circ \text{C}$  (см. рис. 3.32). Характер монотонного изменения  $T_{2a}$  при изменении температуры в отрицательной области указывает на отсутствие фазового перехода замерзания и на постепенное уменьшение подвижности молекул воды в клеточной стенке древесины.

Узкая компонента, относящаяся к сорбированной воде, не исчезает вплоть до  $-83^\circ \text{C}$ , характеризуя замену фазового перехода монотонным снижением подвижности молекул воды в клеточной стенке древесины [Степанов и др., 1967]. Интересно, что в работе Кимура с сотрудниками [Kimura et al., 1972]  $-83^\circ \text{C}$  — температура, когда все молекулы воды, сорбированные целлюлозой, имеют одинаковую активность (второй момент у. к. спектра ЯМР только при этой температуре не зависел от влагосодержания). При более высоких тем-

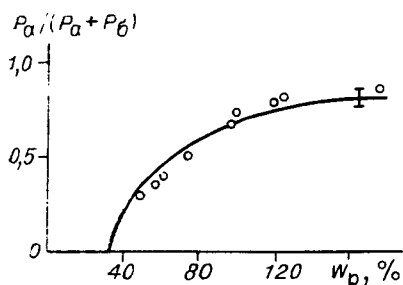


Рис. 3.33. Зависимость относительного количества воды, находящейся в клеточной стенке древесины (фазы А) от равновесной влажности образца при комнатной температуре [Riggin et al., 1979].

пературах  $M_2$  ш. к. понижается при увлажнении целлюлозы в интервале от 0 до 100 %.

Для образцов древесины 44%-ной влажности наблюдалось появление новой спиновой фазы при температурах ниже 40 °С (фаза В). При более высоких температурах времена релаксации фазы В совпадают с временами релаксации фазы А. Приблизительно при 25 °С  $T_{1a}$  проходит через минимум, а  $T_{2a}$  при этой температуре образует «плато» с дальнейшим уменьшением  $T_{2a}$  при понижении температуры. Монотонный характер изменения  $T_{1a}$  и  $T_{2a}$  с температурой, отсутствие замерзания при 0 °С вплоть до -60 °С указывают на то, что эта вода связанная и находится в клеточной стенке древесины. Для 32 %-ной влажности древесины лиственницы эта фаза не наблюдается. Количество связанной воды плавно изменяется вплоть до 60 %  $W_p$ , т. е. не противоречит образованию фазы В при  $W_p > 32$  % [Riggin et al., 1979] (рис. 3.33).

Похожие графики ТЗ времен ЯМР-релаксации, как у молекул фазы В, наблюдались Чилдом [Child, 1972] для высококристаллической целлюлозы; причем, чем выше была кристалличность целлюлозы, тем отчетливей наблюдалось плато на ТЗ  $T_2$ . Чилд предположил, что появление плато можно объяснить теорией Резинга [Resing, 1968], согласно которой молекулы воды фазы В обмениваются с малочисленной по сравнению со спиновыми фазами А, Б, В спиновой фазой Г, которая непосредственно не обнаруживается аппаратурой ЯМР. Молекулы воды, образующие фазу Г, сорбируются в более глубоких потенциальных ямах в кристаллических областях [Resing, 1968]. При температурах ниже 15 °С обмен молекулами воды, примыкающими к кристаллическим областям целлюлозы (фаза В), и молекулами фазы Г запрещен, так как молекулы последней не в состоянии оторваться от ц. с. При 15 °С и выше (плато  $T_{2в}$ ) начинается диффузия молекул воды от мест с высокой энергией связи в фазу В с обычными ц. с. Плато по теории Резинга указывает также на широкое распределение высот «энергетических барьеров» для переноса молекул фазы Г.

Для «аморфных» целлюлоз плато на ТЗ времени ЯМР-релаксации  $T_2$  протонов воды не наблюдалось [Child, 1972]. Необходимо заметить, что молекулы воды спиновой фазы В имеют более длинные времена ЯМР-релаксации, а значит [Абрагам, 1963] являются более подвижными по сравнению с молекулами воды фазы А.

В области температур выше 40 °С времена ЯМР-релаксации фаз А и В совпадают. Так же, как спиновая фаза А, молекулы фазы В



при температуре выше 80 °С обмениваются молекулами воды с фазой Б (капиллярный конденсат, «свободная» вода).

По-видимому, локализацию молекул фазы А следует отнести к аморфным областям древесинного вещества и, в частности, к гемицеллюлозам. Фаза В, видимо, располагается вблизи кристаллических областей древесинного вещества. Малочисленная спиновая фаза Г располагается, вероятно в глубоких потенциальных ямах кристаллической решетки древесины. Молекулы воды фазы В становятся обнаруживаемыми аппаратурой для влагосодержания древесины выше т. н. в. Более высокую подвижность молекул воды фазы В можно объяснить тем, что небольшое количество сильных ц. с. уже занято молекулами фазы Г, а других ц. с. в кристаллических областях практически мало.

### **3.4. ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ МЕТОДАМИ ЯМР**

По классификации Ребиндера различают четыре формы связанной воды в дисперсных материалах: химически связанную, адсорбционно-связанную, капиллярно-связанную и свободную, механически захваченную сорбционной структурой. Сторонники теории твердых растворов понимают под связанной водой хемосорбированную (гидратную) и растворенную воду (воду в твердом растворе).

Измерение связанной воды разных форм: количества молекул воды, непосредственно взаимодействующих с центрами сорбции (монослойной связанной воды), воды, ответственной за набухание материала, капиллярной воды является проблематичным и вызвало дискуссию в литературе [Привалов, Мревлишвили, 1966; Мревлишвили, Привалов, 1967; Привалов, Мревлишвили, 1967]. Дискуссия вызвана существованием в литературе расхождений в определении точного количества связанной воды.

По мнению J. E. Carles, A. M. Scallan [1973], причиной этого расхождения является то, что в различных экспериментах результаты зависят от используемых условий. Количество связанной воды, определяемое в образцах целлюлозы даже одним методом, может сильно различаться и зависеть от предыстории образца [Папков, Файнберг, 1967; Кельман и др., 1978].

Причина указанного расхождения, по-видимому, в том, что о состоянии воды обычно судят на основании косвенных данных по подвижности, плотности, сжимаемости, активности, по снижению температуры замерзания. Ни один из этих методов не дал возможности определить гидратацию сорбента с такой точностью, чтобы полученные величины служили количественным критерием [Мревлишвили, Привалов, 1967]. Поэтому дискуссионным остается также вопрос о том, какое определение понятия связанной воды следует взять за основу и какому методу измерения отдать предпочтение.

Методы ЯМР также неоднократно использовались для определения количества связанной воды в древесине и целлюлозе. Большин-

ство таких исследований было сделано на образцах хлопка, причем, несмотря на многократные повторения, результаты имели значительное количественное расхождение.

В литературе известно несколько методов определения связанной воды в древесине и целлюлозе с помощью спектроскопии ЯМР. График зависимости логарифма ширины линии у. к. от влажности целлюлозы ( $10 \% \leq W_p \leq 180 \%$ ) при  $25^\circ \text{C}$  представляет собой два прямолинейных отрезка с разными наклонами (рис. 3.18, а [Oda jima, Sohma, Watanabe, 1959; Ogivara, 1970]). Точка пересечения прямых (точка о), по мнению авторов, разделяет области, в которых имеет место различный механизм связывания воды. Было высказано предположение, что сорбированная вода может быть в двух состояниях, которые соответствуют резонансным линиям разной ширины; граница этих состояний 20 %. Огивара [1970] допускает, что энергия связи воды с целлюлозой в этих областях различна, однако не приводит оценок величин энергии. Количество связанной воды в целлюлозе он определяет по точке перегиба графика зависимости логарифма ширины линии ЯМР у. к. от влажности. Однако из-за разброса точек не всегда удается обнаружить незначительный перегиб на этих кривых, как отмечают Карлес и Скэллэн [Carles, Scallan, 1973].

В соответствии с диэлектрическими измерениями состояние сорбированной воды группируют на три категории, связанные с тремя областями влажности: от 0 до 5 %, от 5 до 20 % и выше [Takeda, 1951]. Воду первой категории называют «локализованной», второй и третьей категории — «подвижной» [Takeda, 1951; Windle, Shaw, 1956]. Сравнивая молекулярную поляризацию каждого состояния сорбированной воды, они пришли к выводу, что «локализованная» вода настолько блокирована, что молекулы ее имеют малое свободное вращение или вообще не вращаются. В ЯМР-измерениях [Oda jima, 1959; Ogivara, Kubota, 1970] ширина линии «локализованной» воды (в области 0—5 %) была настолько велика, что выходила за пределы области регистрации прибора высокого разрешения. Одадзима [Oda jima, 1959] называет воду, соответствующую влажности от 5 до 20 %, «промежуточной» между состояниями «локализованной» и «свободной».

В экспериментах Сасаки с сотрудниками [Sasaki et al., 1960] наблюдались одновременно два времени продольной релаксации  $T_1$ , которые авторы связывают с двумя состояниями сорбированной воды: с «локализованным» и «подвижным». Локализованную воду авторы статьи относят к молекулам воды, образующим Н-связи с ц. с. целлюлозы. Молекулы «подвижной» воды, по мнению Сасаки с сотрудниками, образуют связи между собой и непосредственно не взаимодействуют с ц. с.

При равновесной влажности образца  $W_p = 40 \%$  время релаксации  $T_1$  «локализованной» воды выходит на горизонтальную асимптоту, что можно было бы рассматривать как «насыщение» в этой фазе (см. рис. 3.21). Если пересчитать содержание воды в А фазе по отношению к общему количеству воды в образце на процентное содержание воды в А фазе по отношению к сухому весу целлюлозы, то ко-

личество воды в А фазе не превышает 12 % (т. е. 0,12 г воды/г сухой целлюлозы) (см. рис. 3.24).

Выход на горизонтальную асимптоту при 20 %-ной влажности наблюдался в работе [Swanson et al., 1962] по графикам зависимости второго момента  $M_2$  у. и ш. к. спектра ЯМР от  $W_p$  древесины, хлопка, шелка (см. рис. 3.5, 3.19). При этом поведение этих кривых было одинаковым для образцов древесины, хлопка и шелка.

Чилд [Child, 1972] нашел «критическую» точку на графике зависимости продольного времени релаксации  $T_1$  от  $W_p$  — острый минимум  $T_1$  (см. рис. 3.29). Участок на графике слева от минимума, по мнению Чилда, соответствует молекулам воды, взаимодействующим с первичными центрами сорбции, а справа от минимума — с обычными п. с.

Карлесом и Скэлленом [Carles, Scallan, 1973] был предложен метод определения количества связанной воды в целлюлозе и молотой древесине, отличающийся от метода Одадзима и Огивара [Odajima, 1959; Odajima et al., 1959; Ogivara et al., 1970]. По Карлесу и Скэллену, сначала строится график зависимости времени поперечной релаксации ЯМР  $T_2$  от влагосодержания. Выше т. н. в. этот график — прямая линия, проходящая через начало координат, по которой определяется тангенс угла наклона, равный  $T_{2св}/[H_2O]_{св}$ . Было замечено, что графики образцов всех типов (хлопка, древесной массы, молотой древесины) сходятся в одной точке вблизи 0 % и, следовательно, имеют одинаковое время  $T_{2св}$  (точку пересечения с осью ординат). Полагая  $T_{2св} \approx 300$  мкс, Карлес и Скэллен получают из величин тангенса угла наклона графика количество связанной воды  $[H_2O]_{св}$ . Так, для измельченной древесины было найдено количество связанной воды  $[H_2O]_{св} = 23\%$ . Далее относят всю воду в клеточной стенке к мономолекулярной, Карлес и Скэллен рассчитывают внутреннюю удельную поверхность образца  $S_{уд}$ . Из расчета «посадочной» площадки для одной молекулы воды  $0,9 \text{ нм}^2$  и  $3000 \cdot 10^3 \text{ м}^2$  площади для 1 кг воды, оценка  $S_{уд}$  для молотой древесины дает величину  $3000 \cdot 10^3 \cdot 0,23 = 690 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , для хлопка  $S_{уд} = 450 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Необходимо заметить, что в цитируемой работе времена поперечной релаксации ЯМР  $T_2$  были получены расчетом из ширины линий у. к. спектра ЯМР по формуле  $T_2 = 1/(\pi \cdot \nu_{0,5})$ , что вряд ли правильно, поскольку для влажности древесины и целлюлозы меньше 10 % у. к. имеет сложную структуру.

Недостаток метода определения количества связанной воды в целлюлозных материалах, предложенного Карлесом и Скэлленом, заключается в том, что необходимо знать  $T_2$  связанной воды вблизи нулевого влагосодержания образцов. Как отмечают сами авторы, кривые зависимости  $T_2$  от  $W_p$  подходят к оси  $T_2$  довольно круто, кроме того, имеется большой разброс точек для образцов с низким влагосодержанием. Все это делает практически невозможным определение  $T_2$  вблизи нулевого влагосодержания, поэтому Карлес и Скэллен [Carles, Scallan, 1973] вынуждены были предположить, опираясь на литературные данные, что искомое значение  $T_{2св} = 0,3 \times$

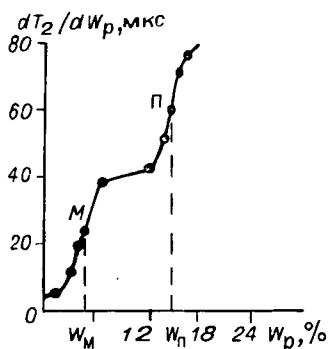


Рис. 3.34. Зависимость производной  $dT_2/dw_p$  от влажности белой сульфитной целлюлозы [Фляте, Грунин, 1973].

$w_M$  и  $w_P$  — количество воды в моно- и поли- слоях соответственно.

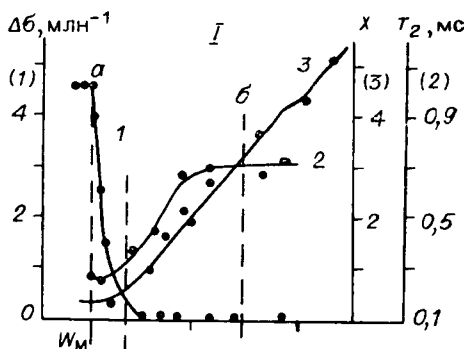
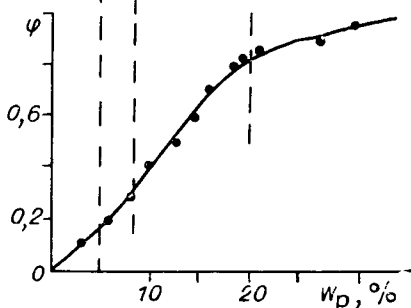


Рис. 3.35. Зависимость химического сдвига (1), времени поперечной релаксации (2), амплитуды у. к. (3) ЯМР-спектра (в усл. ед.) древесины лиственницы от ее равновесной влажности при 20 °С (I) и изотерма десорбции древесины лиственницы при 20 °С (II).

Точки а и б соответствуют началу формирования полислоев воды и капиллярного конденсата [Колосовская, 1983а].  $\nu_0$  — 45 МГц для графика (2) и 60 МГц для графиков (1) и (3).



$\times 10^{-3}$  с. В этом случае количество связанной воды для молотой мелко-дисперсной древесины ели составило 23 %, для хлопкового лintersа — 15 %.

Предположение Карлеса и Скэллена о том, что вся связанная вода в пределах клеточной стенки древесины является монослойной и потому ее количество может быть использовано для определения внутренней удельной поверхности древесины и целлюлозы во влажном состоянии, привело авторов статьи к неправильной оценке величины этой поверхности для древесины ( $\sim 700 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг). Они отмечают, что их оценка количества связанной воды в монослой — 23% для молотой древесины ели не согласуется с данными других исследователей [Neal, Goring, 1969], где количество монослойной воды составило 0,06 кг/кг для древесины и 0,04 кг/кг для хлопкового лintersа. Судя по всему, метод Карлеса и Скэллена можно применять для определения максимального количества связанной воды в клеточной стенке древесины, не отождествляя ее с монослойной и не вычисляя по этой оценке величину внутренней удельной поверхности.

Метод Карлеса и Скэллена использовали в своей работе Кельман с сотрудниками [1978] для определения количества связанной воды в хвойной целлюлозе с различной степенью делигнификации. Был использован спектрометр ЯМР высокого разрешения JNM-4M-10C. Наличие парамагнитных примесей контролировалось сравнением

спектров систем целлюлоза —  $H_2O$  и целлюлоза —  $D_2O$ . Целлюлозу диспергировали, выдерживали в дистиллированной воде в течение 2 сут и затем набивали в ампулы диаметром 5 мм на высоту 40 мм. Спектры снимали при температуре 23 °С и влажности окружающей среды 50—70 %. В результате измеренное количество связанной воды составило от 8 до 6,4 % для целлюлозы с содержанием лигнина от 2 до 9 % соответственно.

Другой метод разделения форм связанной воды предложен Фляте и Груниным [1973, 1974]. В этом методе используется зависимость  $T_2$  воды от  $W_p$  целлюлозы: количество монослойной воды предположительно определяют по точке М (рис. 3.34), количество полислойной воды — по точке П. Точность метода Фляте и Грунина определяется точностью графического дифференцирования. Так, количество монослойной воды в беленой сульфатной целлюлозе составило 5,1 % (древесная целлюлоза), 3,4 % (хлопковая); количество полислойной воды — 14,5 % (древесная целлюлоза), 3,4 % (хлопковая); количество полислойной воды — 14,5 % (древесная целлюлоза) и 9,5 % (хлопковая).

Метод определения количества монослойной воды был предложен Е. А. Колосовской, В. И. Трофимовым [1981] по графику зависимости химического сдвига (х. с.) линии ЯМР воды от влажности древесины (см. рис. 3.12). Метод основан на том свойстве, что молекулы воды, взаимодействующие с ц. с., имеют сдвиг сигнала ЯМР по отношению к положению сигнала от протонов молекул воды, взаимодействующих только друг с другом. Это связано с различием в распределении электронной плотности водородной связи между молекулой воды и ц. с. и водородной связи между двумя молекулами воды. Таким образом, х. с. линии ЯМР воды, взаимодействующей непосредственно с ц. с. древесины, является естественной экспериментальной величиной, выявляющей монослой на микроуровне по признаку изменения структуры электронной оболочки Н-связи, что принципиально отличается от методов, перечисленных выше. По данным Е. А. Колосовской [1983а], точка *a* на шкале  $W_p$  древесины — завершение формирования монослоя (рис. 3.35). Точка *b* соответствует сорбции основной массы полимолекулярных слоев. Интересно отметить, что точке *a*, по-видимому, соответствует острый минимум  $T_1$  графика зависимости  $T_1$  от  $W_p$ , обнаруженный Чилдом [Child, 1972].

Если исходить из представления о приблизительно равномерном покрытии активной сорбционной поверхности монослойной пленкой, то, зная количество молекул воды в монослое  $W_p$ , можно рассчитать величину условной внутренней удельной поверхности древесины лиственницы  $S_{уд}$  по формуле

$$S_{уд} = N_{ОН} \cdot N_A \cdot s \cdot U_M / 18, \quad (3.14)$$

где  $N_{ОН}$  — количество ОН-групп, взаимодействующих с одной молекулой воды;  $N_A$  —  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> — число Авогадро; 18 — молекулярная масса воды;  $U_M$  — количество воды в монослое, кг/кг;  $s$  — «посадочная» площадка для молекулы воды в монослое.

В уравнении (3.14)  $N_{\text{ОН}}=2$ , если предположить, что к двумерному слою молекул воды (монослою) сверху и снизу примыкают поверхности сорбента в щелевидной модели капилляров. Если в модели два слоя молекул воды, прилегающих к стенкам сорбента, то  $N_{\text{ОН}}=1$ .

Для того чтобы произвести расчет по уравнению (3.14), необходимо знать величину  $s$ . Дело в том, что для монослоя в состоянии двумерного газа, жидкой пленки и твердой разупорядоченной фазы величина «посадочной» площадки  $s$  будет разная. Карлес и Скэллэн в своем методе определения внутренней удельной поверхности используют величину  $s = 0,09 \text{ нм}^2$  [Carles, Scallan, 1973]. Фляте и Грунин полагают  $s = 0,104 \text{ нм}^2$  [Фляте, Грунин, 1974], наиболее часто встречающаяся в литературе величина  $s$  равна  $0,108 \text{ нм}^2$ . Для древесины величина  $s$  пока неизвестна.

Подставляя значение  $s = 0,108 \text{ нм}^2$ ,  $U_{\text{м}} = 0,05$  (см. рис. 3.14) и  $N_{\text{ОН}} = 2$  в уравнение (3.14), получаем величину внутренней условной поверхности древесины лиственницы, равную  $362 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , погрешность измерения  $S_{\text{уд}}$  составляет 2 % [Колосовская, Трофимов, 1981].

### 3.5. ФРАКЦИИ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ, НАБЛЮДАЕМЫЕ МЕТОДАМИ ЯМР

В заключение главы, посвященной ЯМР воды в древесине и целлюлозе, обсудим вопрос о количестве различных состояний воды, наблюдаемых методом ЯМР в древесине и целлюлозе и о физических свойствах воды в каждом из этих состояний. Поскольку метод ЯМР наиболее чувствителен к микроскопическому окружению и динамике протонов, входящих в состав ОН-групп древесинного вещества и молекул воды, физические свойства будут рассмотрены на молекулярном уровне, что является важным дополнением к макроскопическому описанию, например, на языке термодинамики.

В одной из ранних работ по исследованию методом ЯМР свойств воды в целлюлозе [Tanaka, Yamagata, 1955] был сделан вывод о том, что сорбционный слой воды в целлюлозе имеет характер мультислоев в противоположность картине сорбции воды углеродом. Такой вывод был сделан на основании наблюдаемого резкого изменения формы и параметров у. к. ЯМР-спектра с изменением влагосодержания целлюлозы по сравнению с аналогичным графиком для углерода.

Данные по фазовому составу воды, сорбированной целлюлозой, полученные методом ЯМР высокого разрешения, в некоторых работах сравнивали с данными диэлектрической спектроскопии [Odajima et al., 1959; Odajima, 1959].

В соответствии с диэлектрическими измерениями [Takeda, 1951; Windle, Shaw, 1956] состояние сорбированной воды группируют по содержанию воды в образце на три категории: 0—5, 5—20 и выше 20 %. Состояние воды в области от 0 до 5 % было названо локализованным, два остальных — подвижным, причем подвижное состояние в области 5—20 % было названо также промежуточным.

Локализованное состояние в работе Одадзимы с соавторами не было зарегистрировано из-за того, что линия воды в области от 0 до 5% оказалась слишком широка для прибора высокого разрешения ЯМР, которым пользовались авторы статьи. По разной зависимости ширины линии сигнала воды от влажности целлюлозы было выявлено два состояния подвижной воды. Граница между этими состояниями  $\approx 20\%$ .

Исследуя методами диэлектрической спектроскопии воду в системе вода — вата (вата более чем на 80 % аморфна) и сравнивая молекулярную поляризацию каждого состояния сорбированной воды, Вайндл и Шоу [Windle, Shaw, 1954, 1956] пришли к выводу, что молекулы локализованной воды ограничены в движении так, что имеют малое свободное вращение (не могут вращаться в электрическом поле микроволновой частоты). Поэтому авторы работы называют локализованное состояние состоянием невращающихся молекул воды. Молекулярная поляризуемость подвижной воды получена меньшей величины, чем свободной воды, но большей величины, чем у локализованной. Таким образом, по подвижности она занимает промежуточное состояние между локализованной и действительно свободной.

Из того факта, что время корреляции подвижности [Odajima et al., 1959] методом ЯМР из значения ширины линии воды по формуле Кубо — Томита и Соломона  $\tau_c$  оказалось намного длиннее времени корреляции реориентации диполей молекул воды  $\tau_d$ , измеренного диэлектрическим методом, авторы делают заключение о том, что вращение молекул подвижной воды не является сферически симметричным, как в обычной воде.

Предполагая, что молекулы подвижной воды осаждаются на монослой (на слой локализованной воды) в некристаллических областях волокна, авторы статьи объясняют результаты своих измерений таким же свободным вращением молекул подвижной воды, как вращение молекул обычной воды, в плоскости сорбционного слоя, но связанным в вертикальном направлении. Механизм подвижности не был установлен окончательно.

Два одновременно существующих времени продольной релаксации  $T_1$  молекул воды обнаружено Сасаки с сотрудниками [Sasaki et al., 1960] и был сделан вывод о двухфазном составе сорбированной воды в целлюлозе. Авторы называют каждую из фаз локализованной и подвижной. Молекулы локализованной воды ( $T_1$  изменяется от 15 до 30 мс при изменении влажности от 12 до 148%; резонансная частота 25 МГц) образуют водородные связи с ОН-группами целлюлозы, а молекулы подвижной воды ( $T_1$  изменяется от 150 до 250 мс) не прямо связаны с целлюлозой, но, вероятно, образуют Н-связи с другими молекулами воды. Время корреляции подвижности, измеренное из значений  $T_1$  с использованием формул Кубо — Томита и Соломона, оказалось  $\sim 10^{-10}$  и  $10^{-11}$  с для локализованной и подвижной фаз соответственно.

Сасаки с сотрудниками отмечают, что между фазами существует обмен, который увеличивается с ростом температуры. Среднее время

«жизни» (нахождения) молекул воды в локализованном состоянии оценено в несколько десятков миллисекунд; оно убывает с ростом температуры.

Несмотря на то, что найдено одновременно два  $T_1$ , время поперечной релаксации  $T_2$  однозначно для каждого значения влагосодержания и температуры ( $T_2$  изменяется от 0,5 до 4,5 мс в зависимости от влагосодержания). Механизмы релаксации  $T_1$  и  $T_2$  в работе окончательно не выяснены, однако авторы предполагают, что за  $T_1$  и  $T_2$  ответственны разные механизмы релаксации, что объясняет несоответствие двух  $T_1$  и одного  $T_2$  (каждой спиновой фазе должна соответствовать пара времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  [Чернышев, 1968]).

Модели подвижности молекул воды, которые соответствовали бы наблюдаемым спектрам качественно и количественно, были проанализированы Дел [Dehl, 1968]. Он наблюдал трехлинейчатые спектры воды и  $D_2O$  в ориентированных волокнах вискозы типа Fortisan. Центральная линия спектра принадлежит воде в макрокапиллярах; она оказалась не такая узкая, как линия от объемной воды и отличалась значением  $T_1$ . Спектры подтвердили предположение о том, что вода в больших каналах вращается более свободно, чем связанная вода.

Боковые линии спектра ЯМР принадлежат связанной воде (влажность образцов изменялась от 10 до 40%). Сопоставляя и выбирая модели подвижности молекул связанной воды, которые соответствовали бы как наблюдаемому спектру молекул  $H_2O$ , так и спектру  $D_2O$ . Дел пришел к выводу, что обоим спектрам удовлетворяет модель очень свободного, но слегка анизотропного вращения молекул связанной воды, которые «чувствуют» кристаллическое поле ориентированных волокон лишь слегка асимметричным. Модель анизотропного вращения молекул связанной воды оказалась неподходящей.

Из результатов работы [Pittman, Tripp, 1970] предполагается существование пяти групп протонов в системе: протоны в кристаллической части целлюлозы ( $M_2 \approx 17$  Гс<sup>2</sup>); протоны в аморфных областях целлюлозы ( $M_2 \approx 14$  Гс<sup>2</sup>); обменивающиеся протоны воды и целлюлозы со временем спин-спиновой релаксации от  $\sim 10$  до 35 мкс; протоны воды, главным образом ответственные за у. к. наблюдаемого спектра и имеющие время спин-решеточной релаксации от 2,5 до 11 мс (в зависимости от типа целлюлозы); протоны воды с временем спин-решеточной релаксации короче, чем в состоянии (4), которые входят в состав более плотно связанной воды.

Кимура с сотрудниками [Kimura et al., 1972] в своей работе исходили из следующих представлений о порядке возрастания подвижности при взаимодействии воды и целлюлозы. Сначала молекулы воды образуют водородные связи с ОН-группами некристаллических областей целлюлозы; затем появляется мультислойная вода, капиллярный конденсат и «объемная» вода. Авторы статьи также предполагают, что межмолекулярные расстояния в некристаллических областях целлюлозы резко разделяются на две группы: сравнительно широкие (А область) и узкие (В область). Первые порции воды сна-



чала сорбируются в А областях (связанная вода А) и далее — с расклиниванием Н-связей в областях (связанная вода В). Именно вода В, по мнению авторов работы, значительно уменьшает межмолекулярные силы и снижает температуру перехода — стеклования.

Кимура с сотрудниками также считают, что в целлюлозе, как и в целлофане, содержание воды в образце 6 % — заметная граница (скачок ряда физических свойств) между связанной водой А и связанной водой В. Так, модуль эластичности и  $T_g$  (температура стеклования) резко уменьшаются для образцов, содержащих более 6 % воды. Объемная вода (вода в макрополостях), по мнению Кимура, тоже подвергается влиянию целлюлозных волокон, которое затормаживает движение протонов воды.

Скачок в свойствах при низком влагосодержании целлюлозы обнаружил Чилд [Child, 1972]. Он наблюдал острый минимум на графике зависимости  $T_1$  воды от  $W_p$ . Минимум на значения от 5,5 до 13% в зависимости от типа целлюлозы. Исследуя в своей работе импульсными методами ЯМР образцы целлюлозы с влажностью от 3 до 25 %, он предположил, что слева от минимума  $T_1$  (см. рис. 3.29) идет процесс заполнения первичных ц. с. монослоя. К первичным ц. с. он относит ОН-группы ангидроглюкозидного кольца и атомы кислорода глюкозидной связи. Справа от минимума происходит вторичная сорбция с меньшей энергией связи молекул воды. Что конкретно понимается под вторичной сорбцией, Чилд не уточняет.

В области первичной сорбции, по мнению Чилда, происходит также заполнение «центров высокой энергии связи», количество которых по отношению к обычным первичным ц. с. составляет несколько процентов. Центры высокой энергии, по предположению Чилда, являются глубокими потенциальными ямами в кристаллических областях целлюлозы, тогда как обычные центры первичной сорбции находятся в аморфных областях. Центры высокой энергии имеют широкое распределение высот энергетических барьеров. Из подобного характера минимума  $T_1$  на кривой зависимости  $T_1$  от температуры, Чилдом сделан вывод о существовании распределения времен корреляции подвижности молекул воды, взаимодействующих с обычными первичными ц. с.

В своей работе Карлес и Скэллэн [Carles, Scallan, 1973] предложили новый способ измерения количества воды методом ЯМР (см. разд. 3.4). Для образцов хлопкового линтера эта величина составляет 0,15 г/г. Полагая, что на одну молекулу воды приходится одна ОН-группа и что доля доступных ОН-групп в хлопке равна 0,4, авторы статьи посчитали количество монослойной воды по формуле  $0,4 \cdot 3 \cdot 18 / 162 = 0,14$  г/г, где 18 и 162 — молекулярная масса воды и ангидроглюкозидного кольца. Поскольку значение 0,14 близко к измеренному ими количеству связанной воды (0,15 г/г), Карлес и Скэллэн заключили, что вся связанная вода — монослойная, и по количеству связанной воды рассчитали внутреннюю удельную доступную поверхность для сорбции воды (величина «посадочной» площади одной молекулы воды была взята  $0,09 \text{ нм}^2$ ). Для древесины  $S_{уд}$  оценено как  $690 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , для хлопка —  $450 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , хотя

обычно считается, что  $S_{уд}$  для целлюлозных и древесных тканей не превышает  $400 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$  [Муращенко, Эриньш, 1972].

Карлес и Скэллэн отмечают, однако, что их оценки количества монослойной воды, которое они отождествляют с максимальным количеством связанной воды в клеточной стенке, не согласуются (значительно превышают) с данными по количеству монослойной воды в других работах. Так, количество монослойной воды у Карлеса и Скэллэна 0,3; 0,15 и 0,23 кг/кг для древесной пульпы, хлопкового линтера и древесины соответственно. Тогда как эта величина равна 0,06 кг/кг для пульпы, 0,04 — для хлопка [Neal, Goring, 1969; и др.]. Если к тому же учесть, что химический сдвиг сорбированной воды относительно резонансной линии ЯМР обычной воды, который указывает на водородную связь, отличающуюся от Н-связи между молекулами воды, наблюдается для влажности древесины и целлюлозы меньше 10 % [Колосовская, Трофимов, 1981], то вряд ли количество монослойной сорбированной воды превышает 10 % (для разных типов целлюлозы). Таким образом, концепция Карлеса и Скэллэна о том, что вся связанная вода в клеточной стенке является монослойной и образующей связи с ц. с., вряд ли является правильной.

Помимо связанной воды Карлес и Скэллэн предполагают существование еще одной фракции воды: объемной, молекулы которой не находятся вблизи сорбирующей поверхности; предполагается быстрый обмен между двумя фракциями.

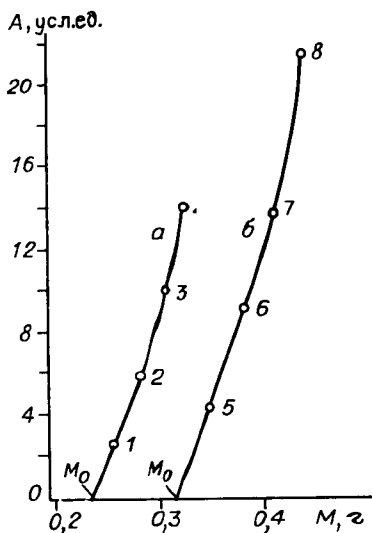
Нэнэсси и Дизай [Nanassy, Desai, 1978] в своих исследованиях системы вода — древесина стационарным методом ЯМР исходят из представления о слабо связанной и сильно связанной фазах сорбированной воды (область влажности от 0 до 40 %): две фазы воды присутствуют одновременно при каждом значении влажности.

Молекулы воды, сильно связанные с сорбированными центрами твердой структуры древесины и образующие неподвижную водную фазу, дают вклад, по их мнению, только в широкую компоненту ЯМР-спектра; вклад имеет ширину линии около 0,9 мкТл (9 Гс). Влажность древесины, при которой все возможные ц. с. древесины заняты, Нэнэсси [Nanassy, 1978] определяет как КВС (критическое влагосодержание). Иначе КВС — влагосодержание, при котором интегральная интенсивность (площадь под кривой) ш. к. ЯМР-спектра достигает своего максимального значения.

Молекулы слабо связанной воды удалены от ц. с., занимают пустоты (voides) в древесине, образуют подвижную фазу воды, которая дает у. к. спектра ЯМР шириной около 10 мкТл (0,01 Гс). Какие именно пустоты или полости занимает подвижная фаза в клеточной стенке или вне ее, Нэнэсси не уточняет.

Нэнэсси интерпретирует свои экспериментальные данные, исходя из приведенной выше концепции. Увеличение угла наклона графика зависимости площади у. к. спектра ЯМР  $A$  от массы влажной древесины (рис. 3.36) при значении  $W_p \approx 22\%$  он объясняет тем, что при возрастании влажности до 22 % добавляемая вода частично дает вклад в ш. к. («неподвижная» вода). При  $W_p = 22\%$  количество

Рис. 3.36. Зависимость площади под кривой у. к. ЯМР-спектра от массы влажной древесины пихты Дугласии (а) и березы (б) при комнатной температуре [Nanassy, 1978]. 1 — 9,9 %, 2 — 19,9, 3 — 30,3, 4 — 39, 5 — 40,8, 6 — 21,9, 7 — 30,3, 8 — 40,2 %.  $M_0$  — масса сухой древесины.



«неподвижной» воды достигает максимального значения и добавляемая сверх 22 % вода дает вклад только в у. к. Таким образом, значение  $W_p \geq 22$  %, по мнению Нэнэсси, является суммой максимального количества неподвижной (сильно связанной) воды и воды в пустотах древесины.

Поскольку экстраполяция линейного графика до нулевого значения А дает величину  $M_0$  — сухой массы образца, то надо полагать, что вся сильно связанная вода удаляется сушкой.

Если, как считает Нэнэсси, у. к. образуется только за счет воды, находящейся в пустотах древесины, то становится непонятным, почему рис. 3.16 не отражает фазового перехода замерзания, особенно для образцов с  $W_p = 40$  %, в то время как калориметрические исследования обнаруживают фазовый переход у воды в полостях клеток (см. гл. 6). Вероятно, всю воду, дающую сигнал в виде у. к. спектра ЯМР, нельзя отождествлять с водой в полостях клеток; иными словами, вклад в у. к. должна давать незамерзающая вода, которая относится к категории связанной воды. Сам Нэнэсси считает, что снижение точки замерзания «подвижной» воды, образующей у. к., относительно температуры замерзания чистой воды связано с концентрацией нерастворимых примесей и с природой микропор древесины.

В работе [Riggin et al., 1979] одновременно наблюдались два времени  $T_2$  воды; более короткое  $T_2$  авторы статьи связывают с молекулами воды, сорбированными в клеточной стенке древесины, и относительно длинное  $T_2$  относят к более подвижным молекулам воды в полостях клеток. Протоны молекул воды, имеющие более короткое  $T_2$ , занимают ц. с. в клеточной стенке и составляют наибольшее количество при низкой влажности. Нэнэсси [Nanassy, 1974] показал, что 38 % протонов в древесине обмениваются с протонами воды, но обмен этот относительно медленный.

Риггин с соавторами предполагали также, что сначала заполняются ц. с. на поверхности клеточной стенки, прежде чем появляются «свободные» молекулы воды. Так, количество воды в полостях клеток равно практически нулю для влажности ниже т. н. в. (т. н. в. здесь  $\approx 33$  %). Выше т. н. в. время  $T_2$  «свободной» воды зависит от скорости обмена молекулами воды с фазой связанной воды. Хоро-

шо согласуется с экспериментальными данными ЯМР предположение о том, что ниже, т. н. в. вся вода образца находится в клеточной стенке.

Система древесина — вода очень сложна, и наивно предполагать, что трехфазная модель (протоны ОН-групп, протоны связанной воды и протоны «свободной» воды), использованная ими в работе, есть лучшее приближение к реальности. Однако оценка скоростей обмена протонами между фазами представляется им правильной по порядку величины ( $350 \text{ с}^{-1}$  — между первой и второй группой протонов и  $90 \text{ с}^{-1}$  — между второй и третьей фазой молекул воды). Измерения  $T_2$  и относительного количества связанной и свободной воды в древесине и пульпе могут быть применены для изучения природы т. н. в. более детально, но вблизи этой точки возникает трудность, заключающаяся в том, что наблюдаемые скорости релаксации в связанной и «свободной» фазах примерно одинаковы и разделимы экспериментально пока лишь для  $W_p \geq 40-50 \%$ .

Из приведенного в настоящем разделе краткого обзора литературы можно сделать вывод о том, что многие основные вопросы интерпретации экспериментальных данных ЯМР неясны. Нет однозначного отнесения наблюдаемых параметров ЯМР к конкретным состояниям воды и к месту их локализации в древесине и целлюлозе. Названия и трактовка состояний воды различны.

Однако, сопоставляя все эти работы, можно выделить основные и общие для проведенных исследований свойства сорбированной воды в разных состояниях. По влиянию на параметры ЯМР-спектров можно предположить существование шести групп протонов в системе вода — древесина или вода — целлюлоза. Первые две группы составляют протоны древесинного вещества, протоны аморфных и кристаллических областей. Третья группа включает протоны ОН-групп, обменивающиеся с протонами воды; скорость обмена порядка нескольких сотен протонов в секунду, доля обменивающихся протонов древесины и целлюлозы может доходить до 0,4 от всего количества протонов материала. Сигнал от протонов третьей группы, по-видимому, входит в состав ш. к. спектра ЯМР и имеет ширину линии порядка нескольких гаусс.

В зависимости от места расположения ц. с. в аморфных или кристаллических областях, взаимодействующие с ними молекулы воды находятся в более или менее глубоких потенциальных ямах; создается рельеф энергетической поверхности с неоднородным распределением высот потенциальных барьеров с образованием областей «центров высокой энергии», «обычных центров» и т. д. Распределение высот потенциальных барьеров приводит к распределению времени корреляции подвижности молекул сорбированной воды, так как, согласно теории активированного состояния химической кинетики, время между молекулярными прыжками  $\tau_c = \tau_0 \cdot \exp(H_a/kBT)$ , где  $H_a$  — высота энергетического барьера или энтальпия активации.

Протоны четвертой группы, входящие в состав молекул воды, образуют водородные связи с ц. с. древесины и целлюлозы: с ОН-группами и кислородом глюкозидной связи. Сигнал ЯМР от прото-

нов этой группы имеет х. с. по отношению к сигналу обычной воды, это указывает на изменение в распределении электронной плотности Н-связей, образуемых молекулами воды этой группы, по сравнению с Н-связями молекул свободной (объемной) воды, причем х. с., не равный нулю, относительно линии от свободной воды, наблюдается для влажности древесины меньше 10 %. Ширина линии от протонов четвертой группы, измеренная стационарными методами ЯМР, порядка нескольких десятых гаусс (например, 0,3 Гс при  $W_p = 4$  % и  $t = 20$  °С [Колосовская, 1983а]). В некоторых работах область от 0 до 5—13 % (в зависимости от типа целлюлозы; [Child, 1972]) называют областью первичной сорбции.

По степени подвижности воду в области от 0 до 5—13 % характеризуют как локализованную, «неподвижную», с невращающимися в микроволновом электрическом поле молекулами воды. Вместе с тем время корреляции подвижности молекул воды в этом состоянии не менее чем на четыре порядка короче, чем молекул во льду, и, таким образом, они на несколько порядков величины подвижнее, чем молекулы льда. Время жизни (нахождения) молекул воды в рассматриваемой фазе около нескольких десятков миллисекунд: одного порядка с величиной  $T_1$ . Эту фазу воды иногда называют моно-слойной.

Молекулы воды, содержащие протоны пятой группы, характеризуются как более подвижные, образующие водородные связи только друг с другом, но не с ц. с., поскольку характер распределения электронной плотности водородной связи, в которой они участвуют, такой же, по данным х. с., как у молекул обычной воды. Время корреляции подвижности молекул воды этой фракции на порядок короче, чем молекул воды четвертой группы, и на порядок длиннее, чем молекул свободной воды.

Модель анизотропного вращения не подходит для объяснения картины расщепления в спектрах ЯМР молекул воды пятой группы в ориентированных образцах целлюлозы, но свойства спектров удовлетворительно можно объяснить моделью очень свободного, но слегка анизотропного вращения  $H_2O$ . Область сорбции, в которой наблюдается изменяющийся с изменением  $W_p$  сигнал ЯМР от протонов воды пятой группы: от 5—13 до 20—25 % в зависимости от типа целлюлозного материала; для образцов древесины от 5—6 до 20—23 %. Эту область сорбции в некоторых работах называют вторичной.

При переходе от первичной сорбции к вторичной (от сорбции четвертой группы молекул к пятой) наблюдается скачок различных физических свойств: плотности рентгеновских лучей, индекса рефракции, энтропии. Здесь же происходит блокирование подвижности в системе вода — целлюлоза.

Первичная и вторичная сорбции происходят в клеточной стенке древесины. Между молекулами воды четвертой и пятой групп наблюдается обмен, однако он достаточно медленный для того, чтобы эти фазы могли регистрироваться раздельно импульсными методами ЯМР. Время «жизни» молекул воды четвертой группы — не менее нескольких десятков миллисекунд, пятой — не менее нескольких

сотен миллисекунд (напомним, что время «жизни» молекулы в фазе есть время нахождения ее в этой фазе, после чего молекула воды покидает ее и переходит в другую фазу).

Шестая группа протонов входит в состав фазы молекул воды, которую по данным ЯМР можно охарактеризовать как «свободную». Время корреляции подвижности молекул воды в ней имеет тот же порядок, что у молекул обычной, несорбированной воды, однако времена релаксации ЯМР более чем на порядок величины короче, чем у обычной воды, для которой  $T_1 = T_2 = 3,7$  с [Абрагам, 1963].  $T_2$  «свободной» воды в полостях клеток древесины зависит от скорости обмена молекулами воды между фазами [Riggin et al., 1979]. Окончательно этот вопрос пока не выяснен.

Появление «свободной» воды можно заметить на спаде индуцированного сигнала или спинового эха ЯМР уже при  $W_p$  вблизи т. н. в., однако времена релаксации фаз «свободной» и связанной воды примерно одинаковы вблизи т. н. в. и трудно разделимы экспериментально. Разделение фаз и измерение их времен релаксации становится возможным при  $W_p$  больше т. н. в. примерно на 10—20 %. Разделение фаз капиллярного конденсата и более «объемной» воды по этой же причине затруднено. Однако можно однозначно заключить, наблюдая за характером спада сигнала в импульсных методах ЯМР при разном влагосодержании древесины [Колосовская, 1983а], что появление «свободной» воды наблюдается лишь после образования основной массы связанной воды. Поскольку импульсные методы ЯМР являются более надежными в вопросе разделения фаз сорбированной воды, чем стационарные методы ЯМР (метод широких линий и высокого разрешения), то вряд ли можно согласиться с мнением Нэнэсси [Nanassy, 1976] о том, что вода, занимающая пустоты древесины и обладающая растворяющими свойствами свободной воды, накапливается в образце, начиная с 0 % влажности в той же мере, как и сильно связанная вода.

Также вполне определенно можно заключить, опираясь на данные по химическому сдвигу (х. с.) резонансных линий ЯМР воды, что непосредственно с ц. с. целлюлозы и древесинного вещества взаимодействуют молекулы воды только в начальной области сорбции от 0 до 10 % (верхняя граница зависит от типа материала). В области сорбции от 5—10 % до образования капиллярного конденсата молекулы воды взаимодействуют только друг с другом, поскольку на спектрах высокого разрешения ЯМР для этой области влажности уже не наблюдается сдвига центра линии сорбированной воды относительно ЯМР линии свободной воды (см. разд. 3.2.2). Это означает, что характер распределения электронной плотности Н-связей в пятой группе молекул воды такой же, как у молекул обычной воды.

## РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИКО-СТАТИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ

### 4.1. МОНОСЛОИ ВОДЫ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ

В этом разделе, как и везде в книге, под монослоем подразумевается слой адсорбата (в данном случае воды), непосредственно взаимодействующий с внешней и внутренней поверхностями адсорбента, т. е. первый слой при адсорбции. При этом молекулы воды могут взаимодействовать не только с центрами сорбции (ц. с.), но и с участками поверхности через силы Ван-дер-Ваальса.

В настоящее время многие вопросы, касающиеся динамики поведения молекул воды и характера их взаимного расположения в монослое, связанные с величиной энергии взаимодействия молекул воды между собой и с каркасом древесины, остаются дискуссионными. Вместе с тем решение перечисленных вопросов важно для химии древесины и целлюлозы в аспектах понимания природы адгезии, факторов, ответственных за ее реакционную способность, механизмов изменения надмолекулярной структуры клеточной стенки на начальной стадии ее разбухания и образования в ней системы непостоянных капилляров. Решение вопроса о взаимном расположении и динамике молекул воды в первом слое важно для выбора моделей структуры последующих слоев во всей области гигроскопичности — области, ответственной за физико-механические свойства древесины.

#### 4.1.1. Проникновение молекул воды в клеточную стенку древесины

Окончательно вопрос о процессе проникновения молекул в клеточную стенку древесины остается нерешенным. Считают, что вода поглощается всей массой клеточной стенки. Проникая внутрь клеточной стенки древесины, обладающие полярными свойствами молекулы воды локально компенсируют поля поверхностных макромолекул компонентов древесины и, ослабляя силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса между ними и их ассоциатами, разрывают межмолекулярные водородные связи. В результате образуются новые сорбционные центры, которые заполняются молекулами воды, и новое сорбционное пространство: происходит набухание клеточной стенки.

Различают межструктурное и внутрискруктурное (имеется в виду надмолекулярная структура) набухание полимерных систем [Фролов, 1982]. При межструктурном набухании молекулы сорбата занимают прежде всего свободное пространство между элементами надмолекулярных структур, в том числе и в аморфных участках.

При внутримолекулярном набухании молекулы сорбата проникают внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, затем и целиком длинные полимерные цепи: набухание переходит в растворение. Вода не дает внутримолекулярного набухания древесины и целлюлозы, так как целлюлоза и древесина в воде не растворяются.

С точки зрения коллоидной химии набухание — осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул воды в высокомолекулярное вещество [Фролов, 1982]. Здесь диффузия является процессом, при котором молекулы воды должны сами прокладывать себе путь через материал. Энергия активации такой диффузии обычно больше теплоты адсорбции на плоской поверхности или на стенках открытых капилляров и поэтому больше, чем энергия активации диффузии в структурах с открытыми капиллярами [де Бур, 1962]. Работа, производимая молекулами воды против сил, связывающих структурные элементы сорбата, осуществляется за счет кинетической энергии их теплового движения.

Капиллярность абсолютно сухой клеточной стенки древесины и целлюлозы ничтожна [Муращенко и Эриньш, 1972]. В абсолютно сухом состоянии клеточная стенка древесины и целлюлоза являются непористым застеклованным телом [Чудинов, 1984]. С проникновением воды внутрь клеточной стенки путем диффузии образуется система микрокапилляров и внутренняя поверхность клеточной стенки и целлюлозы: целлюлоза и клеточная стенка переходят в коллоидное состояние. На межфазной поверхности (поверхности раздела твердого адсорбента и жидкого или газообразного адсорбента) происходит адсорбция; в результате образуется избыточная концентрация молекул на внутренней поверхности по сравнению с их концентрацией в трехмерной газовой фазе вне образца. Процесс адсорбции следует за процессом первичной диффузии, который можно назвать гетерогенной адсорбцией по мере образования новой внутренней поверхности клеточной стенки с ростом внешнего давления  $P$  паров воды извне образца (с ростом увлажнения древесины), и происходит параллельно с адсорбцией на уже образованной поверхности. Оба эти процесса происходят совместно и не являются логически противоречащими друг другу, как иногда полагают [Муращенко и Эриньш, 1972].

Характер зависимости между величиной образующейся внутренней поверхности клеточной стенки древесины и целлюлозы и влагосодержанием нельзя считать установленным, так как для решения этого вопроса изучалась не сорбция воды древесиной и целлюлозой, а сорбция паров гексана и бензола [Одинцов, Эриньш, 1961, 1964].

Данные химического сдвига резонансной линии воды в древесине [Колосовская, Трофимов, 1981] указывают на то, что количество молекул воды, непосредственно взаимодействующих с активными центрами древесины, достигает своей наибольшей величины при влагосодержании древесины около 5 % и дальнейшее увеличение количества таких молекул с ростом влагосодержания можно считать практически незначительным. Отсюда можно сделать вывод



о том, что при увеличении влагосодержания древесины выше 5 % новой внутренней поверхности в клеточной стенке уже не образуется в значительной мере, а происходит только расширение имеющихся капилляров (каналов между микрофибриллами [Чудинов, 1984]), т. е. увеличение объема клеточной стенки без изменения величины поверхности. Конечно, при этом не отрицается возможность образования очень небольшой доли внутренней поверхности при влагоудержании вплоть до предела гигроскопичности и даже выше.

Возможен и другой вариант проникновения молекул воды в сухую клеточную стенку. Согласно де Бурю [1962], молекулы воды сначала адсорбируются на внешней поверхности (в данном случае на поверхности полостей клеток древесины) и образуют на ней двумерную пленку воды. Смачивание поверхности обусловлено движением молекул пленки в двух измерениях. Образование пленки является необходимым условием для проникновения жидкой воды между волокнами, кристаллитами клеточной стенки. Если поверхность полостей клеток покрыта другими молекулами, которые предотвратят или сильно уменьшат адсорбцию воды на этой поверхности, то в клеточную стенку будут поступать отдельные молекулы воды, но не жидкая вода. Таким образом, в этом варианте в клеточную стенку будут поступать не отдельные молекулы воды, а жидкая вода: в виде двумерных пленок, затем по мере роста влагосодержания образуются трехмерные жидкие пленки.

Подсчитаем, при каком примерно влагосодержании древесины можно ожидать образования двумерной жидкой пленки на поверхности полостей клеток (ее площадь составляет  $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$  древесины [Мураченко, Эриньш, 1972]):

$$\frac{1 \cdot 10^3 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{A_0} = \frac{10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-26}}{10^{-19}} = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{кг воды}}{\text{кг древесины}},$$

или 0,03 %. Здесь  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — масса молекулы воды, кг;  $A_0$  — величина посадочной площадки одной молекулы воды (см. разд. 3.4),  $\text{м}^2$ . На самом деле величина  $A_0$  несколько больше, а для образования двумерной пленки достаточно степени заполнения поверхности  $\Theta_1$  не больше  $1/3$  (см. разд. 4.1.7). Следовательно, для конденсации молекул воды в двумерную пленку на поверхность полостей клеток требуется меньше сотой доли процента влагосодержания древесины. Это значение соответствует очень низким относительным давлениям паров воды  $\phi$ : меньше тысячной доли процента.

Если в области таких низких значений  $\phi$  вода, конденсируясь на поверхности полостей клеток, уже в жидком виде (в виде двумерной жидкой пленки) поступает в клеточную стенку, то на экспериментальных изотермах адсорбции ( $\phi < 0,001$ ) мы можем и не обнаружить начального линейного участка, который соответствует области Генри (см. разд. 4.1.6). Ответ на этот вопрос может дать только эксперимент. В настоящее время область таких низких значений  $\phi$  достижима [Хобсон, 1970]. Если же линейная начальная область изотермы адсорбции воды древесиной существует, то в начале сорбции в

клеточную стенку проникают отдельные молекулы воды, т. е. в виде газа, но не жидкой воды. От того, в каком виде проникает вода в клеточную стенку, зависит построение моделей сорбции при дальнейшем увлажнении древесины.

#### 4.1.2. О характере адсорбции воды на внутренней поверхности древесины

В литературе часто встречается предположение, что взаимодействие между молекулами воды и активными центрами компонентов древесины (водородные связи) является хемосорбцией.

Как отмечает Адамсон [1979], большинство экспериментаторов стремятся отнести характер адсорбции либо к физической адсорбции, либо к хемосорбции. Хотя в предельных случаях они различаются легко, в переходной области резкой границы между этими двумя типами адсорбции не существует. Поэтому в переходной области разграничение физической и хемосорбции — не более чем условность, отражающая практические интересы или субъективные взгляды автора. Большая часть теории адсорбции газов и паров на твердых телах применима в равной степени к химической и физической адсорбциям [Там же]. Поскольку это разграничение вызывает интерес, рассмотрим, к какому типу адсорбции ближе принадлежит взаимодействие молекул воды с компонентами древесины.

Согласно физико-химической классификации (процессы адсорбции классифицируют в соответствии с типом взаимодействия атомов адсорбата с адсорбентом), различают физическую (молекулярную) адсорбцию, хемосорбцию (химическое присоединение атома, молекулы) и ионный обмен [Фролов, 1982]. При физической адсорбции сохраняется индивидуальность адсорбированной молекулы и атомов, образующих поверхность. Если же молекула или атом при адсорбции отдает или получает от поверхности электрон, распадается на атомы или радикалы, которые связываются с поверхностью по отдельности, то индивидуальность молекул (атомов) адсорбата и адсорбента исчезает — это хемосорбция [де Бур, 1962; Адамсон, 1979; Фролов, 1982]. Энергия взаимодействия атомов адсорбата и адсорбента при хемосорбции (40—400 кДж/моль) на 1—2 порядка больше этой величины для физической адсорбции (10—40 кДж/моль) [Адамсон, 1979; Фролов, 1982]. Нередко физическая адсорбция предшествует хемосорбции; при низких температурах практически наблюдается лишь физическая адсорбция, а скорость хемосорбции очень мала; при высоких температурах физическая адсорбция почти незаметна вследствие низкой энергии адсорбции и имеет место лишь хемосорбция [Адамсон, 1979]. Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия, большей чувствительностью к химической природе адсорбента и адсорбата. Для физической адсорбции характерно взаимодействие молекул адсорбента и адсорбата за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей [Фролов, 1982]. Хемосорбция протекает лишь в монослое (химические силы являются короткодействующими). Физическая адсорбция может протекать по-

верх физически или химически адсорбированного монослоя и параллельно с хемосорбцией [Адамсон, 1979]. Сильная хемосорбция не обратима, истинное равновесие при хемосорбции недостижимо.

Многочисленными исследованиями, в том числе и методом ИК-спектроскопии (ИК-спектроскопия является одним из наиболее достоверных методов обнаруживания Н-связей [Пиментал, Мак-Клеллан, 1964]), установлено, что молекулы воды, непосредственно взаимодействующие с древесинным веществом и целлюлозой, в частности, образуют Н-связи с активными группами компонентов древесины. Известно, что Н-связь не меняет (сохраняет индивидуальность) молекул воды при взаимодействии их между собой [Kume, 1960].

Измерения химического сдвига резонансной линии воды в древесине и применение к экспериментальным данным теории И. В. Александрова и Н. Д. Соколова [1959] показывают, что молекулы воды, образуя Н-связи с активными центрами древесины, сохраняют свою индивидуальность [Колосовская, Трофимов, 1981] (см. разд. 3.2.2).

Как показано квантово-механическим расчетом [Ремко, Полчин, 1982], полярные группы целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина образуют межмолекулярные Н-связи средней силы в пределах 3,3—4,8 ккал/моль (767—1118 кДж/кг). Спектроскопические и различные физико-химические методы дают для этих же связей значения от 4 до 8 ккал/моль [Кленкова и др., 1976]. Такие по величине связи являются преимущественно электростатическими, а вклад ковалентности составляет лишь несколько процентов [Пиментал, Мак-Клеллан, 1964].

Согласно М. Ремко и Я. Полчину [1982], межмолекулярное взаимодействие активных центров целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз находится в узком интервале значений (от 3,3 до 4,8 ккал/моль), что говорит о практической однородности свойств поверхности древесинного вещества по этому параметру. Данные диэлектрических спектров [Бенькова, 1981] воды в древесине с влажностью 7 % (законченный монослой) также показывают слабую энергетическую неоднородность молекул воды на внутренней поверхности древесины при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$  и тем более при положительных температурах (неоднородность уменьшается с увеличением температуры).

Поведение спектров ЯМР (широких линий) воды в искусственном шелке, древесине и хлопке одинаково [Swanson et al., 1962]. Все это говорит о неспецифической адсорбции воды в этих материалах, т. е. о физической адсорбции.

Таким образом, хотя сорбция воды древесинной, а именно непосредственное взаимодействие воды с поверхностью древесинного вещества, принадлежит к промежуточной области между физической и химической адсорбцией, по ряду основных признаков, перечисленных выше, ее следует относить ближе к физической адсорбции.

Островковая или однослойная двумерная структура воды образуется в начале адсорбции воды, на внутренней поверхности древесины зависит от соотношения энергии взаимодействия молекул воды между собой  $E_{\text{в-в}}$  и с ц. с. целлюлозы  $E_{\text{в-ц}}$ . Если  $E_{\text{в-в}} > E_{\text{в-ц}}$ ,

то образуется островковая структура из молекул воды; если  $E_{в-в} < E_{в-ц}$ , то образуются слои воды. Поскольку  $E_{в-в} \approx 3,3 \div 4,5$  ккал/моль при температуре от 100 до 0 °C [Пиментал, Мак-Клеллан, 1964], а  $E_{в-ц} \leq E_{ц-ц} \approx 4-8$  ккал/моль, то вероятнее реализуется структура в виде слоя воды.

#### 4.1.3. Динамические модели адсорбции в двумерном слое. Модели двумерных газов \*

Благодаря гетерогенной абсорбции, молекулы воды образуют внутреннюю поверхность в клеточных стенках древесины, на которой происходит адсорбция воды (см. разд. 4.1.1). Для описания движения молекул воды на этой поверхности в неспостоянных капиллярах с характерным размером (диаметром или толщиной) меньше 1 нм можно применить модели двумерных газов или конденсированной двумерной пленки (см. разд. 4.1.8 и 4.1.3). Когда степень заполнения внутренней поверхности меньше 1/3 или 1/4 или температура выше критической температуры двумерной конденсации  $T_{c2}$  (см. разд. 4.1.7), применяются модели двумерных идеальных и неидеальных газов. При температурах ниже критической температуры двумерной конденсации  $T_{c2}$  и при больших степенях заполнения поверхности молекулами адсорбата (воды) применяется модель конденсированной двумерной пленки.

Движение молекул воды в начальной стадии увлажнения древесины и целлюлозы внутри клеточной стенки в аморфных областях можно рассматривать как диффузионное неупорядоченное перемещение, т. е. как процесс случайных блужданий. Однако применение теории случайных блужданий к диффузии молекул воды внутри аморфных твердых тел, характеризующихся неупорядоченным расположением атомов вообще и в клеточной стенке в частности, необычайно трудно [Маннинг, 1971]. Между тем эта теория использует как основную модель, в которой каждый диффундирующий атом (молекула) совершает ряд скачков между различными равновесными положениями в структуре (внутри аморфного тела); эти скачки обуславливают диффузионную миграцию атомов через твердое тело. Аналогичная модель будет использована для описания квазилокализованной сорбции в настоящем разделе.

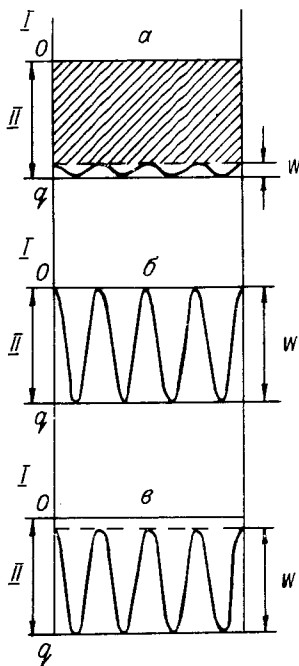
Модели двумерных газов рассматривают для того, чтобы выяснить, что происходит с молекулами за время их пребывания на межфазной поверхности (открытой или в капиллярах). Названия моделей «подвижная» и «локализованная сорбция» были введены Кемболом [1955].

Двумерная поверхностная подвижность. Известно, что определенное расположение атомов поверхности сорбента приводит к соответствующему чередованию участков с различной сорбционной активностью. Теплота адсорбции отсчитывается от нулевого уровня,

\* Рассмотрение общезначимых вопросов разделов 4.1.3—4.1.7 основано на материале и идеях де.Бура [1962].

Рис. 4.1. Кривые потенциальной энергии сорбата для различных моделей сорбированной пленки [Ross, Olivier, 1964].

I — газовая фаза; II — сорбционная; 0 — минимум потенциальной энергии молекул газа;  $q$  — наимизший энергетический уровень молекул сорбционной фазы (энергия десорбции при  $T = 10$  K);  $W$  — энергетический барьер при движении молекул вдоль поверхности;  $a$  — «подвижная сорбционная пленка»;  $b$  — «локализованная сорбционная пленка»;  $c$  — промежуточный случай.



соответствующего энергии молекулы в газовой фазе, и равна по величине расстоянию по шкале энергии от нулевой линии до кривой потенциальной энергии (рис. 4.1 и 4.4). Для перемещения молекулы из одной потенциальной ямы в среднюю ей необходимо преодолеть потенциальный барьер  $W$ , равный разности энергии адсорбции, например, в точках А и В и который можно рассматривать как энергию активации, необходимую для перехода молекулы из точки А в точку В. Таким образом,  $\Delta q = W$  — энергия активации поверхностной подвижности, которая на неоднородной поверхности может иметь разное значение. Однако всегда  $W$  меньше или равна энергии адсорбции  $q$  (см. рис. 4.1). Различие между  $q$  и  $W$  может быть и не очень велико, когда адсорбированные молекулы удерживаются химическими силами (хемосорбция); при хемосорбции величина  $W$  больше или значительно больше 10 ккал/моль — 2324 кДж/кг [де Бур, 1962].

Для физической адсорбции энергия активации поверхностной диффузии  $W$  может составлять  $2/3 \div 1/2$  от величины  $q$  [де Бур, 1962] или еще меньшую часть, например, для некоторых металлических поверхностей. Для воды в древесине, находящейся в пределах монослоя, как показывают измерения,  $W = 6 \div 8$  ккал/моль (1394 ÷ 1859 кДж/кг), что составляет около половины значения  $q$ .

Адсорбированная молекула находится в поверхностном слое  $e$ , пока за счет флуктуации теплового движения не получит энергию, достаточную для преодоления удерживающих ее сил. Если молекуле будет сообщен импульс, составляющая которого, перпендикулярная к поверхности, будет настолько велика, что превысит энергию адсорбции  $q$ , то молекула улетит с открытой поверхности. Если же перпендикулярная к поверхности составляющая импульса недостаточно велика для преодоления сил адсорбции, а составляющая полученного импульса вдоль поверхности окажется больше энергии активации поверхностной подвижности  $W$ , тогда молекулы смогут двигаться вдоль поверхности, сохраняя контакт с ней (см. рис. 4.1). Таким образом, вместо испарения (удаления молекулы от поверхности на «бесконечность», т. е. в трехмерную газовую фазу макророблема, которую не следует смешивать с газовой фазой в поверх-

ностном слое) молекулы будут двигаться по поверхности в поверхностном слое.

Движение молекул адсорбата в капиллярах будет происходить только в пределах поверхностного слоя, если поперечный размер капилляра не превышает максимально возможной для данной системы толщины поверхностного слоя: все молекулы адсорбата (например, воды) находятся в поле действия поверхностных сил. В непостоянных капиллярах капиллярно-пористых тел, таких как древесина, трехмерной газовой фазы вообще не может быть [Чудинов, 1984].

Вероятность приобретения энергии, необходимой для преодоления барьера  $W$ , пропорциональна фактору  $\exp(-W/RT)$ . Этот процесс перехода можно описать способом, аналогичным тому, который используется для определения времени адсорбции [де Бур, 1962]. Адсорбированная в точке  $A$  молекула колеблется относительно атомов поверхности. За интервал времени  $\tau$  она приобретает энергию, равную или большую  $W = \Delta q$ , и тогда переходит на другой участок поверхности. Заметим, что при физической адсорбции мономолекулярную адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента и как ван-дер-ваальсовское взаимодействие с участком поверхности адсорбента, на котором не обязательно присутствует активный центр. Среднее время пребывания молекулы на одном сорбционном центре или участке поверхности  $\tau$  связано с температурой и энергией активации поверхностной трансляционной подвижности уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp(W/RT). \quad (4.1)$$

В этом уравнении и в уравнении [Адамсон, 1979]

$$\tau_s = \tau_{s0} \exp(q/RT) \quad (4.1a)$$

константы  $\tau_0$  и  $\tau_{s0}$  близки по порядку величины. Если бы поверхность была изотропна по свойствам, то обе константы были бы равны [де Бур, 1962].

При движении атомов поверхности и адсорбированных молекул происходит непрерывный обмен энергией посредством соударений. Если время адсорбции  $\tau_s$  достаточно велико (например, в микрокапиллярах «толщиной» в несколько адсорбционных слоев), то за время  $\tau_s$  происходит много таких соударений благодаря тому, что при физической адсорбции всегда  $W < q$  и осуществляется полный теплообмен. В результате устанавливается динамическое равновесие адсорбированных молекул с трехмерным газом. Более того, такое равновесие возможно только при интенсивном движении молекул по поверхности. И наоборот, в тех условиях, в которых можно говорить об изотерме адсорбции, т. е. в равновесных условиях, всегда существует поверхностная подвижность [де Бур, 1962]. Учет поверхностной подвижности приводит к другой форме изотермы мономолекулярной адсорбции. Здесь следует еще отметить, что поверхностная подвижность становится ограниченной как только наступает двумерная конденсация (см. разд. 4.1.7).

До тех пор, пока двумерная конденсация не произошла, число адсорбированных на единице площади поверхности молекул  $\sigma$  не слишком велико и на поверхности будут находиться отдельные молекулы, ведущие себя подобно двумерному газу. Двумерные газы, конечно, не являются двумерными в полном смысле этого термина. Во-первых, атомы поверхности участвуют в возбуждении поверхностной миграции, а это означает, что молекулы двумерного газа испытывают воздействие сил, возникающих в третьем измерении. Однако многие важные заключения, подтверждаемые экспериментально, выводятся из представлений о двумерном газе.

В зависимости от соотношения величин  $W$ ,  $q$  и энергии теплового движения  $k_B T$  рассматривают в качестве моделей двумерного газа две предельные ситуации и промежуточный случай [Кембол, 1955; де Бур, 1962; Ross, Olivier, 1964]: 1 —  $W = q$  — адсорбируемые молекулы находятся либо на центре адсорбции (в потенциальной яме), либо в трехмерной газовой фазе. Двумерный газ отсутствует, так же как отсутствует поверхностная подвижность адсорбированных молекул (см. рис. 4.1, б), такая модель называется локализованной адсорбцией [Кембол, 1955]; 2 —  $k_B T < W < q$  — прыгающие через барьер высотой  $W$  молекулы двумерного газа; модель квазилокализованной адсорбции (промежуточный случай); энергетические барьеры отчетливо выражены (см. рис. 4.1, в); доля подвижных молекул в двумерной фазе мала, поэтому состояние ближе к локализованной адсорбции; 3 —  $W < k_B T \ll q$  — беспрепятственное скольжение молекул двумерного газа по поверхности; поверхность является энергетически гладкой ( $W < k_B T$ ); модель подвижной адсорбции на рис. 4.1, а.

Состояние, соответствующее модели (1), экспериментально наблюдалось для хемосорбции. Поскольку поверхностной подвижности адсорбированных молекул в данном случае нет, межфазовое равновесие может быть достигнуто только через десорбцию и адсорбцию, причем в состоянии адсорбции молекулы удерживаются долгое время. Поэтому достижение динамического равновесия здесь крайне медленный процесс.

В модели (2), которой соответствует, согласно неравенству  $k_B T < W < q$ , адсорбция воды в древесине в области малых влагодержаний (см. разд. 4.1.3), доля подвижных молекул в двумерной фазе мала по сравнению с долей неподвижных молекул в потенциальных ямах. Поэтому это состояние ближе к локализованной адсорбции, но оно не является действительно локализованным, поскольку интенсивное скачкообразное перемещение молекул по поверхности существует и равновесие (равновесное распределение) может быть достигнуто в пределах двумерной фазы. Таким образом, при квазилокализованной адсорбции кинетические свойства адсорбционного слоя близки к свойствам локализованной адсорбции, но механизм установления равновесия другой.

Остановимся отдельно на моделях «скользящих молекул» и «прыгающих молекул», поскольку физические представления, применяемые в этих моделях, в дальнейшем будут часто использоваться.

Скользящее движение молекулы двумерного газа. Модель подвижной адсорбции. В модели «подвижной адсорбции» (см. рис. 4.1, а)  $W$  меньше или даже пренебрежимо мало по сравнению с энергией теплового движения молекул  $k_B T$ , чем обеспечивается беспрепятственное движение молекул по поверхности: молекулы скользят по поверхности. Поверхность как бы совершенно не мешает этому движению, и молекула перемещается до столкновения с другой адсорбированной молекулой. Но даже при отсутствии влияния структуры поверхности тепловое движение поверхностных атомов, их колебание, вызывает флуктуации положения атомов как вдоль поверхности, так и по нормали к ней, которые дают толчок адсорбированной молекуле, изменяя ее направление и скорость.

Если время адсорбции  $\tau$  не слишком мало, то даже при низких давлениях  $P$  трехмерного газа извне образца количество адсорбированных молекул значительно и скользящие по поверхности молекулы очень часто сталкиваются между собой. На поверхности возникает совершенно хаотичное движение в двух измерениях. Это соответствует модели двумерного газа. Средняя кинетическая энергия хаотически движущихся молекул определяется только температурой. Средняя длина свободного пробега гораздо меньше, чем в трехмерном газе, с которым находится в равновесии адсорбированный слой, так как двумерная плотность гораздо выше плотности трехмерного газа, а также вследствие участия атомов поверхности.

Сочетание свободного скольжения и колебаний ( $v \approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) приводит к медленному волнообразному движению: перемещению над поверхностью, сопровождаемому колебанием перпендикулярно поверхности с большой амплитудой. Таким образом, хотя поступательное движение происходит в двух измерениях, свобода колебательного движения в третьем измерении велика [де Бур, 1962]. Кембол предложил термин «сверхподвижная адсорбция». Этот тип движения характеризует состояние двумерного газа, который лишь слабо связан с поверхностью. Примеров такой адсорбции на твердой поверхности известно немного. Одним из наилучших приближений к энергетически «гладкой» поверхности можно считать поверхность жидкости.

Скачкообразное движение молекул двумерного газа. Модель квазилокализованной адсорбции. Скачкообразная поверхностная подвижность молекул соответствует неравенству (см. рис. 4.1, в);

$$k_B T < W < q. \quad (4.2)$$

Это означает, что энергетическая «поверхность» для этого класса систем сорбент — сорбат значительно более рельефна по сравнению с плоской «поверхностью» для движения в модели скользящих молекул.

В модели «квазилокализованная адсорбция» имеются довольно высокие барьеры  $W$ , препятствующие движению молекулы, но для физической адсорбции высота этих барьеров по величине остается меньше (или значительно меньше) энергии удаления молекулы от поверхности на бесконечность  $q$ .



Неравенство (4.2) также показывает, что время задержки молекулы на одном месте  $\tau$  превышает период колебаний адсорбированной молекулы  $\tau_{s0} \approx \tau_0$ , но будет заведомо меньше времени адсорбции  $\tau_s$  (см. уравнения (4.1а) и (4.1)). За интервал времени  $\tau$  колеблющаяся относительно атомов поверхности молекула приобретает за счет тепловых флуктуаций атомов поверхности энергию, равную или большую  $W$ , и перескакивает на другой участок и т. д. Чем больше энергия активации диффузии (высота барьера), тем дольше молекула задерживается на месте и быстрее проходит промежуточные участки. Отношение числа передвигающихся молекул двумерного газа вдоль поверхности адсорбента  $n_1$  к числу закрепленных на месте  $n_2$  можно подсчитать по формуле [Ross, Olivier, 1964]

$$n_1/n_2 = \frac{[\exp(-W/RT) - \exp(-q/RT)]}{[1 - \exp(-W/RT)]} \quad (4.3)$$

и для  $T=300$  К они равны:

$W$ , кДж/моль	24	12	9,6	7,2	6,0	4,8	2,4
$n_1/n_2 \cdot 100$ %	0,005	0,6	1,8	5,2	8,9	15,6	58,2

Для  $q \geq 10$  ккал/моль член  $\exp(-q/RT)$  мал по сравнению с  $\exp(-W/RT)$  при  $W \leq 8$  ккал/моль и им можно пренебречь. Если  $W \approx 6 \div 8$  ккал/моль, что соответствует энергии активации переноса воды в первом слое на внутренней поверхности клеточной стенки древесины (см. разд. 4.1.8), то доля передвигающихся молекул воды по поверхности составляет меньше 0,005 %.

Большинство физически адсорбирующихся веществ сорбируется по типу промежуточной или квазилокализованной адсорбции, обнаруживая ограниченную свободу поступательного и вращательного движения [де Бур, 1962]. Для состояния промежуточной адсорбции доля молекул, передвигающихся вдоль поверхности и составляющих фазу двумерного газа, мала, поэтому это состояние ближе к локализованной адсорбции. В разд. 4.1.8 будет показано, что адсорбция первого слоя воды на внутренней поверхности клеточной стенки древесины тоже соответствует модели квазилокализованной адсорбции с  $q \approx 2W \gg k_B T$ .

Таким образом, в рассматриваемой модели квазилокализованной адсорбции трансляционное движение молекул становится ограниченным; одновременно может ограничиваться вращательное движение. В масштабе коротких времен создается впечатление, что всякое движение адсорбированных молекул, кроме колебательного, как бы прекратилось. Поэтому для такой модели был предложен термин неподвижной адсорбции. Однако этот термин может ввести в заблуждение, так как в масштабе длинных отрезков времени молекулы, совершая скачкообразное движение, ведут себя как двумерный газ [де Бур, 1962]. При достаточно малой плотности этот газ подчиняется законам двумерного идеального газа, а при большой плотности — уравнению Ван-дер-Ваальса для двумерного газа (см. разд. 4.1.6).

#### 4.1.4. Энтропия адсорбции и двумерный газ

Согласно принципам термодинамики, процесс, в том числе и адсорбция, может происходить самопроизвольно только при уменьшении свободной энергии системы, т. е. если

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0, \quad (4.4)$$

где  $\Delta G = G^r - G^a$ ;  $\Delta H = H^r - H^a$ ;  $\Delta S = S^r - S^a$ , индексы «г» и «а» указывают на газовую и адсорбционную фазу. Неравенство (4.4) означает, что либо  $\Delta H > 0$  (выделение теплоты при адсорбции), либо  $\Delta S < 0$  (энтропия системы возрастает), либо имеет место и то и другое.

Если трехмерный газ находится в равновесии с двумерным газом, то в последнем молекулы имеют меньшую свободу движения (более плотный газ). Поэтому адсорбция молекул из газовой фазы извне образца на поверхность всегда сопровождается уменьшением энтропии и происходит только с выделением тепла (экзотермический процесс)

$$\Delta S > 0; \Delta H > 0; |\Delta H| > |T\Delta S|. \quad (4.5)$$

Напротив, перенос молекул из жидкой или твердой трехмерной фазы в адсорбированный слой, образующий двумерный газ, в большинстве случаев сопровождается увеличением энтропии  $\Delta S < 0$ , так как свобода движения молекул двумерного газа, как правило, больше, чем в жидкости. Отсюда вытекает, что даже если теплота адсорбции  $q$  меньше теплоты конденсации или скрытой теплоты испарения трехмерной жидкой фазы  $q_0$ , адсорбция все же может происходить при давлениях более низких, чем давление насыщенного пара  $P_{\text{нас}}$ , т. е. при  $\phi < 1$ , за счет более высокой энтропии адсорбированного состояния. Таким образом, интенсивное двумерное движение очень важно для осуществления адсорбции.

В растворе движение молекул менее свободно, чем в газе. Тем не менее при адсорбции из растворов ожидаются те же соотношения, что и при адсорбции из газовой фазы (соотношения (4.4)). В растворе молекулы двигаются поступательно в трех направлениях, а в адсорбированном состоянии — в двух. Поэтому адсорбция должна привести к уменьшению энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

Измеряя экспериментально величину изменения дифференциальной энтропии при адсорбции, можно получить ценные сведения о степенях свободы адсорбированных молекул и в ряде случаев охарактеризовать состояние адсорбированного слоя путем сравнения теоретических значений энтропии адсорбции с опытными значениями [де Бур, 1962].

Процедура сводится к расчету отдельных вкладов степеней свободы молекулы в энтропию адсорбированного состояния и сравнения расчетного значения изменения энтропии при адсорбции  $\Delta S$  с экспериментальным значением. Энтропия рассчитывается в соответствии со своим определением: энтропия есть натуральный логарифм

рифм числа допустимых состояний системы [Киттель, 1977]

$$S(N, H) = \ln f(N, H), \quad (4.6)$$

где  $N$  — число частиц в системе;  $H$  — энергия системы.

В трехмерной газовой фазе молекулы имеют все поступательные, вращательные и колебательные степени свободы. При адсорбции (при переходе в состояние двумерного газа) по крайней мере одна поступательная степень свободы утрачивается, вращательные степени свободы могут сохраниться полностью или частично утратиться. Колебательные степени свободы могут сохраниться, но свобода колебаний в каком-либо направлении (например, в перпендикулярном к поверхности) в случае сильной связи с активным центром может стать ограниченной (возникнут малые амплитуды колебаний).

Рассмотрим поочередно вклады поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы в энтропию адсорбированного состояния, представляющего собой двумерный газ. Такая фаза может образоваться на поверхности при температуре выше критической температуры конденсации двумерного газа  $T_{c2}$  (см. разд. 4.1.7) молекул воды или при достаточно низкой концентрации молекул воды на поверхности (область низких давлений  $P$  — начало изотермы адсорбции).

Потеря при адсорбции воды одной поступательной степени свободы приведет к изменению энтропии на величину (согласно статистической механике [Адамсон, 1979; Глестон и др., 1948])

$$\Delta S_{\text{пост}} = R \ln \left( \sqrt[3]{2\pi m_{\text{H}_2\text{O}} k_B T e} \cdot a / h \right) = 34,743 + R \ln (\sqrt[3]{T} \cdot a), \quad (4.7)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, выраженная в энтропийных единицах:  $R = 1,987$  э. ед. =  $1,987$  кал/(К·моль) =  $= 8,31$  Дж/(К·моль);  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — масса молекулы воды, равная  $2,99 \times 10^{-26}$  кг;  $k_B$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $e$  — основание натурального логарифма;  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $a$  — длина одномерного пространства, в котором происходит движение. Множитель  $e$  под корнем введен, чтобы каждый активный центр не учитывался дважды. Для трехмерного газа (идеального)  $a$  в уравнении (4.7) заменяют при расчетах на  $a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{RT/P}$ . Для адсорбированного состояния  $a = \sqrt{s_{\text{ц}}}$  в случае локализованной адсорбции ( $s_{\text{ц}}$  — площадь, занимаемая одним центром адсорбции). Для подвижной адсорбции  $a = S_{\text{уд}}$  ( $S_{\text{уд}}$  — общая удельная площадь поверхности), при адсорбции одного моля газа ( $N_A$  частиц)  $S_{\text{уд}} = N_A s_{\text{ц}} / \Theta$ .

При утрате одной вращательной степени свободы энтропия одного моля газа изменится на величину

$$\Delta S_{\text{вр}} = R \ln \frac{2\pi^{2/3} \sqrt{2\pi k_B T e} (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3)^{1/6}}{h}, \quad (4.8)$$

где  $I_1, I_2, I_3$  — моменты инерции молекулы, которые для молекулы воды равны  $10^{-47}$ ;  $1,92 \cdot 10^{-47}$ ;  $2,95 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>.

Вклад одной колебательной степени свободы в энтропию

$$S_{\text{кол}} = R \left[ \frac{h\nu/k_B T}{e^{h\nu/k_B T} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-h\nu/k_B T} \right) \right]. \quad (4.9)$$

Для подвижного и сверхподвижного состояний двумерного газа (этот газ лишь слабо связан с поверхностью)  $h\nu \ll k_B T$  — относительно низкочастотное колебание; тогда (4.9) переходит в уравнение [де Бур, 1962; Адамсон, 1979]

$$S_{\text{кол}} = R \left( 1 - \ln \frac{h\nu}{k_B T} \right). \quad (4.10)$$

Энтропия колебательного движения в этом случае может быть велика, а изменение колебательного вклада в энтропию (относительно той же величины для трехмерной газовой фазы) мало. Свобода колебательного движения мало ограничена, молекулы колеблются с большими амплитудами.

Если энергия связи молекулы с участком поверхности (активным центром), напротив, очень велика, то колебания ее относительно поверхности существуют, но амплитуда их мала, свобода колебаний может быть пренебрежимо мала. Здесь  $h\nu > k_B T$  (или  $h\nu \gg k_B T$  — высокочастотные колебания, зависящие от частоты колебаний атомов поверхности).

При  $h\nu = k_B T$   $S_{\text{кол}} = 1,0$ . Уравнение (4.9) для колебаний с частотами  $10^{13}$ ,  $5 \cdot 10^{13}$  Гц дает значения энтропии, равные 1,25 и 0,011 э. ед., а для больших частот — 0. Таким образом, в случае  $h\nu > k_B T$  (локализованная и квазилокализованная адсорбции) энтропия колебательного движения адсорбированной молекулы  $S_{\text{кол}}^a$  равна нулю, а величина изменения энтропии при адсорбции из газовой фазы  $\Delta S_{\text{кол}} = S_{\text{кол}}^r - S_{\text{кол}}^a \cong S_{\text{кол}}^r$  максимальна. Подставляя величину частоты колебательного движения молекулы воды в трехмерном газе  $\nu = 3 \cdot k_B T/h$  в формулу (4.9), получим  $S_{\text{кол}}^r = 0,41$  э. ед.  $= \Delta S_{\text{кол}}$ .

Расчеты  $\Delta S_{\text{пост}}$ ,  $\Delta S_{\text{вр}}$  по формулам (4.7) и (4.8) дают для значений  $T = 300$  К и  $a = 0,27 \div 0,30$  нм (разд. 1.2) величины  $5,8 \div 6,0$  и  $3,9$  э. ед. в случае потери при адсорбции одной поступательной и вращательной степеней свободы соответственно.

Для модели неподвижного (локализованного) адсорбционного слоя, а иногда и для промежуточной (квазилокализованной) адсорбции утрачиваются при адсорбции три поступательные и три вращательные степени свободы [Адамсон, 1979]. В противоположной ситуации (очень подвижная адсорбция) утрачивается только одна поступательная степень свободы. Кроме этих предельных случаев возможны другие ситуации с частичной или полной потерей различных степеней свободы.

Изменение энтропии при локализованной адсорбции может меняться в широких пределах в зависимости от того, что собой представляет центр адсорбции: место образования сильной адсорбционной связи с незначительной энтропией или же двумерную ячейку

со слабым адсорбционным полем. В последнем случае изменение энтропии при адсорбции примерно равно изменению энтропии при образовании подвижной адсорбции, так что по величине  $\Delta S$  не всегда удается различить даже предельные ситуации: локализованную и подвижную адсорбции и однозначно охарактеризовать состояние адсорбированного слоя. Тогда необходимы дополнительные сведения о поверхностной подвижности, полученные независимыми способами: например, сведения об энергии активации трансляционной диффузии [Адамсон, 1979].

#### 4.1.5. Колебание адсорбированной молекулы; константа $\tau_{s0}$

В уравнении для времени (длительности) адсорбции (4.1а)  $\tau_s = \tau_{s0} \exp(q/RT)$ , где величина  $\tau_{s0}$  была определена как период перпендикулярных к поверхности ( $z$  — составляющая) колебаний молекул в адсорбированном состоянии [де Бур, 1962]. Поскольку величина  $\tau_{s0}$  постоянно используется для многих расчетов, остановимся на вопросе, от чего она зависит и как ее определять экспериментально.

Из литературы известно, что значение  $\tau_{s0}$  меняется в широких пределах — от  $10^{-12}$  до  $10^{-14}$  с [Межфазовая граница..., 1970; Адамсон, 1979] для разных систем сорбент — сорбат. Логично было бы думать, что в случае локализованной адсорбции (см. разд. 4.1.3), когда адсорбированные молекулы прочно связаны с определенными центрами на поверхности, и для квазилокализованной адсорбции в моменты времени, когда молекула находится в потенциальной яме, колебание адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности, будет определяться частотой колебаний атомов поверхности адсорбента. Частота колебаний молекул поверхности в свою очередь связана с их молекулярной массой, молярным объемом и температурой плавления обратной зависимостью с первыми двумя величинами и прямой зависимостью с последней величиной [де Бур, 1962]. Частота этих колебаний соответствует высоко-частотной области указанного выше интервала для  $\tau_{s0}$ ; их период обычно порядка  $10^{-13} \div 10^{-14}$  с, а частота соответствует неравенству  $h\nu \geq k_B T$ . Колебания такой частоты не дают вклада в энтропию адсорбированных молекул (вклад пренебрежимо мал; см. уравнение (4.18)) и они, действительно, не обнаруживаются экспериментально при измерении энтропии. Свобода перпендикулярного к поверхности колебания адсорбированной молекулы таким образом ограничена и практически все адсорбированные молекулы колеблются, находясь на основном колебательном уровне. Поскольку энтропия этого ограниченного колебательного движения практически равна нулю, изменение энтропии колебательного движения при переходе молекулы из трехмерного газа в адсорбированное состояние  $\Delta S_{\text{кол}} = S_{\text{кол}}^r - S_{\text{кол}}^a = S_{\text{кол}}^r - 0$  будет максимально.

Для подвижной адсорбции, когда молекулы слабо связаны с поверхностью,  $\tau_{s0}$  определяется не периодом колебаний атомов поверх-

ности, а низкочастотным  $z$ -колебанием самой адсорбированной молекулы над поверхностью  $v_z$ . Величина  $\tau_{s0}$  относится к низкочастотной части интервала, приведенного выше, и составляет  $10^{-12}$  с; она больше периода колебаний атомов поверхности на один-два порядка. Вклад в энтропию адсорбции колебания адсорбированных молекул для модели подвижная адсорбция (скользящие молекулы двумерного газа) можно подсчитать по формуле (4.9), полагая в ней  $h\nu_z \ll k_B T$ . Вклад в общую энтропию адсорбированного состояния от  $z$ -колебаний адсорбированных молекул относительно велик и может быть измерен экспериментально: изменение же энтропии при переходе молекул в адсорбированное состояние  $\Delta S_{\text{кол}}$  соответственно мало; свобода колебательного движения адсорбированных молекул в перпендикулярном  $z$ -направлении к поверхности велика (ограничена мало).

Таким образом, величина  $\tau_{s0}$  принимает разное значение для подвижного, квазилокализованного и локализованного состояний двумерного газа. Для подвижной адсорбции  $\tau_{s0} \approx 10^{-12}$  с и больше — низкочастотное колебание, для квазилокализованной  $\tau_{s0} \approx 10^{-13} \div 10^{-14}$  с — высокочастотное колебание. Точное значение  $\tau_{s0}$  может быть рассчитано методами статистической механики.

Статистическая механика дает для  $\tau_{s0}$  выражение [де Бур, 1962]

$$\tau_{s0} = \frac{h}{k_B T} f_{\text{кол},z}^a \cdot \left( \frac{f_{\text{пост}}^a}{f_{\text{пост,ид}}^a} \cdot \frac{f_{\text{вр}}^a}{f_{\text{вр}}^r} \right), \quad (4.11)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $f_{\text{кол}}^a$  — сумма по состояниям  $z$ -колебаний (перпендикулярных к поверхности) адсорбированной молекулы;  $f_{\text{пост}}^a$  и  $f_{\text{пост,ид}}^a$  — сумма по состояниям поступательного движения адсорбированной молекулы реального двумерного и идеального двумерного газов;  $f_{\text{вр}}^a$  и  $f_{\text{вр}}^r$  — сумма по состояниям вращательного движения молекулы в адсорбированном состоянии и в трехмерной газовой фазе. Таким образом,  $\tau_{s0}$  связано с изменением энтропии поступательных, колебательных и вращательных степеней свободы при переходе молекулы из газовой фазы в состояние адсорбции.

Для сверхподвижного двумерного газа выражение в скобках уравнения (4.11) равно единице. Сумма по состояниям колебательного движения (гармонический осциллятор) [Адамсон, 1979] равна

$$f_{\text{кол},z}^a = \frac{e^{h\nu_z/2k_B T}}{(e^{h\nu_z/k_B T} - 1)}, \quad \text{которая при } h\nu_z \ll k_B T \text{ (слабая адсорб-}$$

ционная связь) переходит в  $f_{\text{кол},z}^a = k_B T / (h\nu_z)$ , а выражение (4.11) для  $\tau_{s0}$  переходит в  $\tau_{s0} = 1/\nu_z$ , т. е. действительно  $\tau_{s0}$  определяется частотой собственных колебаний адсорбированной молекулы над поверхностью адсорбента. Для свободного двумерного газа выражение в скобках по-прежнему равно единице,  $f_{\text{кол},z}^a = 1$ , так как  $h\nu_z \approx \approx k_B T$ . Откуда  $\tau_{s0} = h/k_B T$ .

Для квазилокализованного состояния двумерного газа  $\tau_{s0}$  соответствует частоте  $z$ -колебаний атомов поверхности. Поскольку адсорбция воды на внутренней поверхности клеточной стенки древесины относится к квазилокализованному (промежуточному) варианту, как показано в разд. 4.1.8, необходимо выяснить среднюю величину  $z$ -колебаний молекул древесинного вещества.

Если наше предположение о квазилокализованном характере адсорбции для монослоя воды в древесине верно, то эксперименты, позволяющие измерять зависимость времени адсорбции от температуры (см. формулу (4.1а)), и измерения частоты колебаний активных групп древесинного вещества дадут одинаковую величину  $\tau_{s0}$ .

Величину  $\tau_{s0}$  можно получить из измерений адсорбции при различных температурах, используя уравнение (4.1а) в области низких давлений  $P$ , для физической адсорбции  $\alpha \approx 0$  [Адамсон, 1979]. При использовании уравнения (4.1а) надо знать величину внутренней удельной поверхности  $S_{уд}$ , чтобы по количеству адсорбированных молекул рассчитать из изотермы адсорбции  $\sigma$  — число молекул адсорбированных на единице площади поверхности. Поскольку  $S_{уд}$  в начальной стадии адсорбции (в области применения уравнения (4.1а)) зависит от числа адсорбированных молекул, то для расчета из экспериментальных изотерм величины  $\sigma$  необходимо знать эту зависимость. До настоящего времени не было еще применено надежного метода получения этой зависимости, что является серьезной проблемой.

ИК-спектры колебаний ОН-групп целлюлозы разных сортов дают период валентных колебаний (колебаний вдоль связи О—Н)  $1 \cdot 10^{-14}$  с [Блэквел, Маршессо, 1974], а плоскостных деформационных колебаний —  $(2,3 \div 2,8) \cdot 10^{-14}$  с. ИК-спектр адсорбированной воды на целлюлозе I и II дает полосу поглощения  $1635 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует периоду колебаний  $2,05 \cdot 10^{-14}$  с ( $2,99 \cdot 10^{10} \text{ см/с} \cdot 1635 \text{ см}^{-1} = 4,883 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ; период равен  $1/4,883 \cdot 10^{13} = 2,05 \cdot 10^{-14}$  с). Для дальнейших расчетов будем считать  $\tau_{s0} \approx 2 \cdot 10^{-14}$  с, что верно с точностью до порядка величины.

#### 4.1.6. Уравнение состояния двумерного газа

**Уравнение состояния идеального двумерного газа.** Можно ожидать, что двумерный газ подобно трехмерному оказывает давление. Если трехмерный газ оказывает давление  $P$  на поверхность (стенку) в трехмерном пространстве, то двумерный будет оказывать давление  $F$  на линию, лежащую в плоскости движения молекул двумерного газа. Величина давления трехмерного газа измеряется в  $\text{Н/м}^2$ , величина двумерного давления — в  $\text{Н/м}$  (сила, действующая на единицу длины).

Соотношение между числом молекул, адсорбированных на единице поверхности  $\sigma$ , двумерным давлением  $F$  и трехмерным давлением  $P$  газовой фазы, находящейся в равновесии с двумерным газом на поверхности, дает уравнение адсорбции Гиббса, которое можно

записать в форме

$$\sigma = \frac{P}{k_B T} \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_{S_{\text{уд}}=\text{const}}. \quad (4.12)$$

Предположим, что между двумерным давлением  $F$  и трехмерным давлением  $P$  фаз, находящихся в состоянии динамического равновесия, существует прямая пропорциональная зависимость

$$F = kP. \quad (4.13)$$

Откуда  $(\partial F / \partial P) = k = F/P$ . Если подставить это соотношение в уравнение адсорбции Гиббса (4.12), получим  $\sigma = F/k_B T$ . Обозначив площадь поверхности, приходящуюся на 1 моль газа, через  $A_m$  ( $A_m = N_A/\sigma$ , где  $N_A$  — число Авогадро, так как  $1/\sigma$  — площадь, приходящаяся на одну молекулу), получим

$$N_A/A_m = F/k_B T \text{ или } F A_m = R T. \quad (4.14)$$

Уравнение (4.14) — уравнение состояния идеального двумерного газа, аналогичное уравнению состояния идеального трехмерного газа

$$PV = RT. \quad (4.15)$$

Подставляя соотношение  $\partial F / \partial P = k$  в уравнение Гиббса (4.12), получим

$$\sigma = kP/k_B T. \quad (4.16)$$

При постоянной температуре

$$\sigma = k' P, \quad (4.17)$$

где  $k' = k/k_B T$  — постоянная. Последнее соотношение (4.17) выражает изотерму адсорбции в виде прямой линии. Таким образом, пропорциональная зависимость между давлением  $F$  двумерного газа и давлением трехмерного газа  $P$  в состоянии динамического равновесия фаз приводит к двум важным следствиям: двумерный газ подчиняется уравнению состояния идеального газа; изотерма адсорбции представляет собой прямую линию. Поскольку двумерный газ обладает свойствами идеального газа в начале процесса адсорбции, то область прямолинейной зависимости количества адсорбированного газа от давления  $P$  соответствует начальному участку любой изотермы адсорбции. В этой же области двумерное давление  $F$  прямо пропорционально трехмерному давлению  $P$  находящихся в равновесии фаз [де Бур, 1962]. Иными словами, там, где изотерма адсорбции линейна, а адсорбированные молекулы ведут себя как двумерный газ, там этот газ по свойствам является идеальным, т. е. подчиняется уравнению состояния идеального двумерного газа (4.14).

Сопоставить величины двумерного и трехмерного давлений можно, вычисляя  $F$  и  $P$  для одинакового среднего расстояния между молекулами в двумерной и трехмерной фазах. Например, в трехмерном газе при одной атмосфере и  $0^\circ\text{C}$  среднее расстояние между молекулами составляет 3,34 нм. Такому расстоянию между молекулами в дву-



мерном газе соответствует двумерное давление  $0,2 \text{ дин/см}$ , или  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}$ . Двумерное давление в отличие от трехмерного направлено вдоль поверхности.

Соответствие между давлением двумерного газа  $F$  и давлением  $P$  трехмерного газа, находящегося в динамическом равновесии с двумерным, можно установить и по другому принципу [де Бур, 1962; Адамсон, 1979]. Если обозначить толщину двумерного слоя через  $d$  (в непостоянных капиллярах коллоидных пористых тел  $d$  является и характерным размером капилляра), то  $P = F/d$ . Если  $P = 1 \text{ атм}$  ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ),  $d \approx 10^{-9} \text{ м}$ , то  $F = 1,013 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}$  ( $0,1 \text{ дин/см}$ ). Давление  $F$  в несколько дин на сантиметр или в несколько десятых дин на сантиметр соответствует давлению  $P$  в несколько десятков или сотен атмосфер применительно к эффекту сжатия на молекулярном уровне [Адамсон, 1979]. Установление соответствия между  $F$  и  $P$  может быть полезным при рассмотрении физической природы различных состояний монослоев.

Состояние двумерного идеального газа достигается при достаточно больших площадях, приходящихся на молекулу. Но практически иногда даже при таких низких давлениях  $F$ , как  $10^{-6} \text{ Н/м}$  ( $10^{-3} \text{ дин/см}$ ), это состояние может и не реализоваться [Там же].

Важно было бы обнаружить прямолинейные участки в начальной области изотерм адсорбции воды в древесине при температурах ниже критической температуры двумерной конденсации  $T_{c2}$  (см. разд. 4.1.1). Ясно, что если такие участки и существуют, их надо искать при давлениях  $\varphi \approx 10^{-2}$  и ниже. По изотермам адсорбции в области таких низких давлений  $\varphi$  можно найти ряд важных величин, позволяющих дать полное описание адсорбции не только в области первого адсорбционного слоя, но и при дальнейшем увлажнении.

Уравнение состояния неидеального двумерного газа. С увеличением концентрации адсорбированных молекул на поверхности все большую роль начинают играть силы взаимодействия между молекулами двумерного газа и наблюдаются отклонения от идеального состояния.

По аналогии с уравнением состояния для трехмерного газа, отклонения от закона идеального двумерного газа можно записать как [де Бур, 1962; Адамсон, 1979]

$$FA/(RT) = 1 + B/A, \quad (4.18)$$

где  $B$  аналогично второму вириальному коэффициенту для газов зависит от сил притяжения и отталкивания молекул газа. При данном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, определяя тем самым эффективные размеры молекул, обусловленные их взаимодействием, т. е. величину занимаемой поверхности в двумерном газе.

Вместо коэффициента  $B$  вводят два поправочных коэффициента: один для учета сил притяжения  $a_2$ , другой для учета собственных размеров молекул  $b_2$ . В соответствии с этим уравнение Ван-дер-Ваальса для двумерного газа по аналогии с уравнением для трех-

мерного газа имеет вид

$$[F + (a_2/A^2)] \cdot (A - b_2) = k_B T \quad (4.19)$$

в расчете на молекулу, или

$$[F + (a_2/A_m^2)] (A_m - b_2) = RT \quad (4.20)$$

в расчете на моль газа. Существует много вариантов уравнения состояния неидеального двумерного газа [Адамсон, 1979], которые приводят к более сложным уравнениям изотерм адсорбции, чем уравнение (4.19), однако общий вид этих уравнений изотерм подобен друг другу.

Отклонения от законов идеального газа удобно изучать методом, аналогичным тому, который используется в случае трехмерных газов: анализируют форму графика  $(FA)$  от  $F$  при  $T = \text{const}$  (рис. 4.2). Для анализа этих графиков запишем уравнение (4.19) в виде

$$FA = k_B T + Fb_2 - \frac{a_2}{A} \left(1 - \frac{b_2}{A}\right). \quad (4.21)$$

Горизонтальная прямая 1 соответствует уравнению состояния идеального двумерного газа  $FA = k_B T = \text{const}$ . Отклонения от этой прямой показывают отклонения от закона идеального газа. Линия 2 соответствует уравнению  $FA = k_B T + Fb_2$ , ( $a_2 = 0$ ) — это прямая линия с тангенсом угла наклона, равным  $b_2$ . Линии 3, 4, 5 построены при одинаковом  $b_2$  (тангенс угла их наклона в правой части, т. е. при больших  $F$ , одинаков и равен  $b_2$ ), но с постепенно увеличивающимися значением  $a_2$ . Видно, что с увеличением  $a_2$  «глубина ямы» на графике увеличивается (третий член уравнения (4.21) уменьшает произведение  $FA$  тем больше, чем больше  $a_2$ ). При малых значениях  $F$  член уравнения (4.21), содержащий  $a_2$ , преобладает над членом  $Fb_2$ ; при больших  $F$ , наоборот, влияние члена  $a_2(1 - b_2/A)/A$  перестает сказываться на тангенсе угла наклона графика  $FA$  от  $F$ , но располагает линейные участки тем ниже, чем сильнее притяжение. В точках пересечения линий графика  $FA$  от  $F$  с прямой 1 (см. рис. 4.2) оба члена (второй и третий в правой части уравнения (4.21)) компенсируют друг друга (см. горизонтальный отрезок прямой на линии 3). Экспериментально наблюдаются случаи, когда  $Fb_2 = a_2(1 - b_2/A)/A$  в широкой области изменения  $F$  [де Бур,

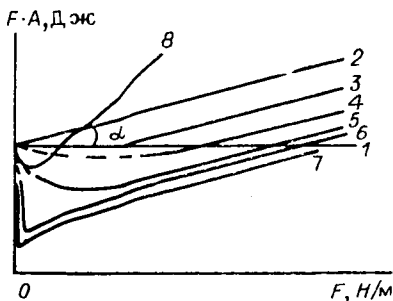


Рис. 4.2. Схема зависимости  $F \cdot A$  и  $F$ , соответствующей уравнению Ван-дер-Ваальса для двумерного газа при постоянной температуре [де Бур, 1962].

1 —  $F \cdot A = k_B T$ ; 2 —  $F \cdot A = k_B T + Fb_2$ ,  $\tan \alpha = b_2$ ; 3—7 построены при одинаковом  $b_2$ , но при соответственно увеличивающемся  $a_2$ , 8 — при других значениях  $a_2$  и  $b_2$ .

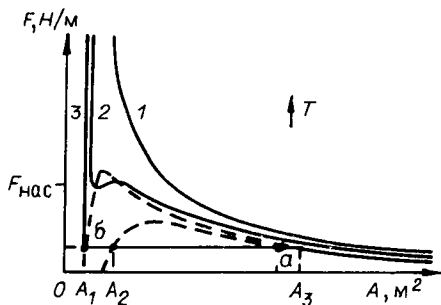


Рис. 4.3. Семейство кривых  $F$  от  $A$ , рассчитанных по уравнению Ван-дер-Ваальса для двумерного газа [де Бур, 1962], при разных  $a_2$  и при постоянной температуре (схема).

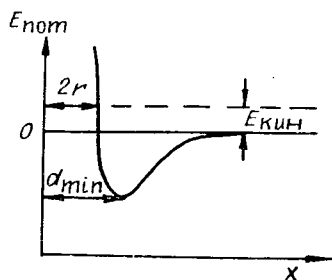


Рис. 4.4. Энергия системы, состоящей из двух молекул, как функция расстояния между ними [де Бур, 1962].

1962], тогда наблюдаемая на эксперименте горизонтальная прямая обязана компенсационному эффекту, рассмотренному выше, а не идеальному состоянию двумерного газа. Поэтому подобная ситуация может ввести в заблуждение.

Для построения экспериментальных графиков зависимости  $FA$  от  $F$  можно воспользоваться изотермой сорбции [де Бур, 1962]. Из изотерм определяют  $\sigma$  — количество молекул, адсорбированных на единице площади поверхности, в зависимости от  $P$  — давления трехмерного газа. Строится график  $\sigma/P$  от  $P$  и графически вычисляют интеграл  $\int_0^P (\sigma/P) dP$ , затем по уравнению адсорбции Гиббса в интегральной форме

$$F = RT \int_0^P (\sigma/P) dP \quad (4.22)$$

можно определить двумерное давление  $F$ . Величина  $A$  — площадь, приходящаяся на одну молекулу или моль, определяется из формул

$$A = 1/\sigma \text{ или } A_M = N_A/\sigma. \quad (4.23)$$

Если истинная удельная поверхность адсорбента неизвестна, то значения  $F$  и  $A$ , рассчитанные из изотерм сорбции, будут пропорциональными истинным ее значениям. Поэтому данное обстоятельство не влияет на форму кривых  $F$  от  $A$  и  $FA$  от  $F$ . Это же обстоятельство позволяет найти значение критической температуры двумерной конденсации из графика  $F$  от  $A$ , даже если истинная величина  $S_{уд}$  неизвестна (рис. 4.3). Экстраполяция графиков  $F$  от  $A$  на нулевое значение  $F$  позволяет определить состояние монослоя (газообразная, жидкая, твердая) [Адамсон, 1979]. Таким образом, графики  $FA$  от  $F$  и  $F$  от  $A$  оказываются чрезвычайно полезными для выяснения состояния адсорбированного вещества.

Константа  $b_2$  в уравнении Ван-дер-Ваальса для двумерного газа (4.19), учитывающая поверхность, занятую молекулой (или

расстояние между двумя молекулами газа), в 2 раза больше площади круга радиуса  $r$  — радиуса сферической молекулы или среднего радиуса несферической молекулы [де Бур, 1962]:

$$b_2 = 2\pi r^2. \quad (4.24)$$

Для системы из двух молекул величина  $d_{\min}$  — равновесное расстояние между молекулами, которое наблюдается при их максимальном притяжении друг к другу и вычисляется из плотности жидкости [де Бур, 1962]

$$\frac{1}{3} \pi d_{\min}^3 = 0,74M/(N_A \rho), \quad (4.25)$$

и величина  $2r$  — расстояние, на которое могут сблизиться молекулы, обладая кинетической энергией, отмеченной горизонтальной пунктирной линией. Величина  $2r$  может быть вычислена по уравнению Ван-дер-Ваальса. Для молекулы воды  $d_{\min} = 0,348$  нм,  $2r = 0,289$  нм (рис. 4.4). Отметим, что площадь, приходящаяся на молекулы воды, при максимальном их количестве в слое  $A_0 \equiv 1/\sigma_0$  близка к величине  $b_2$ . Соотношение

$$A_0 \equiv 1/\sigma_0 \approx b_2 \quad (4.26)$$

эмпирически найдено [де Бур, 1962].

Константа  $a_2$  уравнения Ван-дер-Ваальса для двумерного газа учитывает три вклада во взаимодействие между молекулами газа (ван-дер-ваальсово взаимодействие): дисперсионные силы (эффект Лондона), возникающие вследствие движения электронов в атомах; взаимодействие постоянного диполя одной молекулы с индуцированным ею диполем в другой молекуле (эффект Дебая); взаимодействие постоянных диполей молекул, обладающих электрической асимметрией. Если эффекты Лондона и Дебая всегда вызывают притяжение между молекулами газа, то третий вид взаимодействия может в двумерных газах привести как к притяжению и увеличению  $a_2$  (при антипараллельном расположении диполей), так и к отталкиванию и уменьшению  $a_2$  (параллельная ориентация диполей). При этом отталкивание в ряде случаев может даже превосходить притяжение, вызываемое всеми другими причинами. Во многих случаях можно ожидать, что адсорбент будет поляризовать адсорбированные атомы или молекулы, превращая их в диполи, которые одинаково ориентируются по отношению к поверхности, располагаясь параллельно друг к другу. В таких случаях  $a_2$  может уменьшаться, даже если молекулы сами по себе и не обладают диполями.

Молекулы трехмерных газов всегда вращаются; на это вращение влияют силы дипольного взаимодействия, в результате чего обычно возникает взаимное притяжение (эффект Кизома) [де Бур, 1962]. Потеря вращательных степеней свободы при адсорбции также может привести к уменьшению  $a_2$ .

Поскольку величина  $a_2$  входит в формулу для определения величины критической температуры двумерной конденсации адсорбата  $T_{c2}$  (формула (4.32)), то все перечисленные причины, приводящие

к изменению  $a_2$ , будут вызывать и изменение  $T_{c2}$ . Кроме того, в процессе адсорбции может происходить перестройка взаимного расположения молекул, обладающих диполями, что вызовет изменение  $a_2$  и  $b_2$  и приведет к зависимости  $a_2$ ,  $b_2$ , а вместе с ними и  $T_{c2}$  от  $\sigma$  — числа молекул на единице площади поверхности [де Бур, 1962]. Это необходимо учитывать при рассмотрении критических явлений конденсации в двумерном (первом) слое и в последующих (втором и т. д.) слоях (см. разд. 4.1.7).

#### 4.1.7. Двумерная конденсация адсорбированных молекул

Если силы притяжения между молекулами двумерного газа достаточно велики, то следует ожидать не только существенных отклонений от закона идеального газа, но, начиная с некоторой поверхностной концентрации, также и двумерной конденсации. На рис. 4.2 кривая  $b$  резко снижается и имеет разрыв монотонного изменения. Такой ход кривой не только указывает на отклонение от закона идеального двумерного газа, но и на наступление двумерной конденсации. Это явление хорошо известно и подробно исследовалось [де Бур, 1962].

Кривые  $F$  от  $A$  для разных  $T$ , но при  $a_2 = \text{const}$  аналогичны (см. рис. 4.3): чем выше  $T$ , тем выше идут кривые. Кривые в координатах  $F$  от  $A$ , рассчитанные по уравнению (4.19) [де Бур, 1962], отличаются только поправочным членом  $a_2$  ( $T = \text{const}$ ). Кривая 1 соответствует линии 3 (см. рис. 4.2) и описывает состояние двумерного газа, отклоняющееся от законов идеального газа и находящегося при температуре выше критической температуры конденсации  $T_{c2}$  (в дальнейшем следуя за де Буром будет показано, что  $T_{c2}$  всегда меньше критической температуры конденсации трехмерного газа  $T_{c3}$ ).

Кривая 2 на рис. 4.3 соответствует кривой  $b$  на рис. 4.2 и изображает состояние газа, находящегося при температуре немного ниже критической  $T_{c2}$ . При давлении  $F_{\text{нас}}$  наступает конденсация (соответствующая кривая  $b$  на рис. 4.2 имеет вблизи точки минимума небольшой вертикальный участок). Кривая 3, рассчитанная по уравнению (4.19), изображена сплошной линией, начиная от больших значений  $A$  до точки  $a$ , далее до точки  $b$  показана пунктирной линией (она проходит через небольшой максимум и через очень глубокий минимум, где, согласно уравнению (4.19), давление должно иметь значительную отрицательную величину). С уменьшением  $A$  кривая резко поднимается вверх и от точки  $b$  снова показана сплошной линией.

Участок кривой 3, показанный прерывистой линией, описывает неустойчивые (метастабильные) состояния. Площади, ограниченные пунктирной линией, выше и ниже горизонтальной линии равны.

Если исходить из очень разреженного двумерного газа и сжимать его или увеличивать его концентрацию, то при достижении давления  $F_{\text{нас}}$ , при котором площадь, приходящаяся на молеку-

лу, составит  $A_3$ , произойдет конденсация и образуется двумерная конденсированная фаза с площадью, приходящейся на одну молекулу, равной  $A_1$ .

Введение новых молекул в адсорбированный слой при адсорбции или сжатие этого слоя означает конденсацию все большего числа молекул, в то время как давление  $F$  обеих фаз остается постоянным, равным  $F_{\text{нас}}$  — давлению насыщенного двумерного пара.

Чем больше силы притяжения между молекулами (величина  $a_2$ ), тем при больших значениях  $A$  начнется двумерная конденсация (точка  $A_3$  отодвинется вправо) и тем меньше будет давление насыщенного двумерного газа (см. рис. 4.2, кривая 7), площадь, приходящаяся на молекулу в конденсированном состоянии будет тем меньше, чем больше  $a_2$  (точка  $A_1$  на графике 4.3 отодвинется влево). Так, экстраполяция линейной части кривой  $F$  от  $A$  на нулевое поверхностное давление дает площадь  $A$  в случае твердых мономолекулярных пленок меньшую, чем для конденсированных и растянутых жидких пленок [Адамсон, 1979].

Таким образом, согласно де Буру, уравнение Ван-дер-Ваальса для двумерного газа (так же как и для трехмерного) при температуре  $T < T_{c2}$  соответствует кривой с максимумом и минимумом; одному и тому же значению давления  $F_{\text{нас}}$  отвечают три значения площади  $A$ : промежуточное значение  $A_2$  относится к неустойчивому состоянию, два других  $A_1$  и  $A_3$  — к устойчивым конденсированному и газообразному состояниям соответственно. При этом с позиций этого уравнения несущественно, является ли конденсированное состояние двумерным твердым телом или двумерной жидкостью, поэтому в целом по уравнению Ван-дер-Ваальса различают только два состояния: газообразное и конденсированное.

Для двумерного состояния, так же как и для трехмерных газов, экспериментально обнаружено существование критической температуры, выше которой никакая скачкообразная конденсация невозможна [де Бур, 1962]. Выше этой температуры подвижность молекул настолько велика, что силы притяжения между молекулами перестают играть существенную роль и конденсации не происходит.

При температуре, равной критической, на кривой, построенной по уравнению Ван-дер-Ваальса (4.19) (см. рис. 4.3), максимум и минимум сливаются в точку перегиба. Для точки перегиба (критической точки)

$$\left. \frac{dF}{dA} \right|_T = 0, \quad \left. \frac{d^2F}{dA^2} \right|_T = 0. \quad (4.27)$$

Будем пока считать, что  $a_2$  и  $b_2$  не зависят от  $A$  (или от степени заполнения поверхности  $\Theta$ ), и найдем координаты критической точки  $A_c$ ,  $F_c$  и критическую температуру двумерной конденсации  $T_{c2}$ , приравнявая нулю первую и вторую производную  $F$  по  $A$  уравнения Ван-дер-Ваальса

$$F = \frac{k_B T}{(A - b_2)} - \frac{a_2}{A^2}. \quad (4.28)$$

Первая и вторая производные равны при  $T = \text{const.}$

$$\frac{dF}{dA} = -\frac{k_B T}{(A - b_2)^2} + \frac{2a_2}{A^3}, \quad \frac{d^2 F}{dA^2} = \frac{2k_B T}{(A - b_2)^3} - \frac{6a_2}{A^4}. \quad (4.29)$$

Приравнявая производные нулю, получим соотношения

$$k_B T_{c2} = \frac{2a_2}{A_c^3} (A_c - b_2)^2, \quad \frac{2k_B T_{c2}}{(A_c - b_2)^3} = \frac{6a_2}{A_c^4}. \quad (4.30)$$

Подставляя  $k_B T_{c2}$  из первого равенства (4.30) во второе, получим

$$A_c = 3b_2. \quad (4.31)$$

Подставим  $A_c = 3b_2$  в первое из равенств (4.30) и найдем

$$T_{c2} = \frac{8}{27k_B} \cdot \frac{a_2}{b_2}. \quad (4.32)$$

Интересно, что критическая температура трехмерного газа  $T_{c3}$  выражается через константы Ван-дер-Ваальса для трехмерного газа  $a$  и  $b$  формулой, аналогичной (4.32):

$$T_{c3} = \frac{8}{27k_B} \frac{a}{b}.$$

Подставляя (4.31) и (4.32) в (4.28), получим

$$F_c = a_2 / (27b_2^2). \quad (4.33)$$

Равенство (4.31) можно записать иначе, подставляя в него  $A_c = 1/\sigma_c$ ,  $b_2 = 1/\sigma_0$  (см. уравнение (4.26)) и  $\Theta_c = \sigma_c/\sigma_0$  ( $\Theta$  — критическая степень заполнения поверхности)

$$\Theta_c = 1/3. \quad (4.34)$$

Для дальнейшего важно, что формулы (4.31) — (4.34) получены только из уравнения Ван-дер-Ваальса для двумерного состояния и при условии, что  $a_2$  и  $b_2$  не зависят от степени заполнения поверхности (величины адсорбции). Значения  $T_{c2}$  и  $F_c$  зависят от конкретных значений  $a_2$  и  $b_2$ , а критическая степень заполнения  $\Theta_c$  не зависит от  $a_2$  и  $b_2$  и равна  $1/3$  для различных газов. Конденсация газов для температур ниже критической начинается при  $F < F_c$  и  $\Theta < 1/3$ , а заканчивается при  $\Theta > 1/3$ .

Перестройка взаимного расположения диполей молекул газа с ростом степени заполнения  $\Theta$  (адсорбции) может привести к зависимости  $a_2$  и  $b_2$  от  $\Theta$  (и от  $A = A_0/\Theta$ ). Перестройка может происходить в процессе двумерной конденсации, под влиянием адсорбции молекул вышележащего слоя (при образовании второго слоя) или неоднородностей поверхности адсорбента. В таких случаях  $a_2$  и  $b_2$  в уравнении Ван-дер-Ваальса не являются уже постоянными и при взятии производных (4.27) необходимо учитывать их зависимость от  $A$ . При этом могут получиться другие закономерности, отличающиеся от (4.31) — (4.34). Критическая степень заполнения  $\Theta_c$  может оказаться более низкой, чем  $1/3$ . Однако двумерная конденсация

будет наступать при определенных давлениях и критическая температура  $T_{c2}$  по-прежнему имеет определенное значение, которое в любом случае меньше критической температуры трехмерного газа [де Бур, 1962].

Сведения об изменении характера взаимной ориентации молекул воды в первом слое на внутренней поверхности древесины в зависимости от степени ее заполнения  $\Theta$  могли бы дать ЯМР и диэлектрическая спектроскопия, но такие эксперименты с образцами древесины в начальной стадии адсорбции воды  $0 < \varphi < 10^{-2}$  ( $\varphi = P/P_{\text{нас}}$ ), насколько известно, еще не проводились. Таким образом, вопрос о зависимости  $a_2$  и  $b_2$  от  $\Theta$  для воды в древесине остается открытым. Теоретически вряд ли можно ответить на этот вопрос из-за крайней сложности объекта исследования. Для дальнейшего изложения предположим (в первом приближении), что  $a_2$  и  $b_2$  не зависят от степени увлажнения образца (или от  $\Theta$ ).

Для молекул, которые не обладают электрической асимметрией (сферические, изотропные молекулы), взаимное притяжение будет обусловлено только дисперсионными силами (силы Лондона) и константы Ван-дер-Ваальса  $a_2$  и  $b_2$  можно выразить через константы Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  для трехмерного газа по формулам [де Бур, 1962]

$$a_2 = 3a/(8 \cdot 2r), \quad b_2 = 3b/(4 \cdot 2r). \quad (4.35)$$

Откуда

$$a_2/b_2 = a/2b. \quad (4.36)$$

Подставляя (4.36) в формулу для  $T_{c2}$  (4.32), получим

$$T_{c2} = \frac{4a}{27k_B b}. \quad (4.37)$$

Если учесть, что критическая температура трехмерного газа  $T_{c3}$  выражается через  $a$  и  $b$  по формуле

$$T_{c3} = \frac{8a}{27k_B b}, \quad (4.38)$$

то, сопоставляя (4.37) и (4.38), получим

$$T_{c2} = 0,5 T_{c3}. \quad (4.39)$$

Следовательно, строгое применение уравнения Ван-дер-Ваальса приводит к результату, согласно которому критическая температура двумерного состояния вдвое меньше критической температуры трехмерного состояния газа.

Уравнение (4.39) выведено для сферически-изотропной молекулы и строго применимо только к молекулам инертных газов. Критическая температура двумерного состояния  $T_{c2}$  остальных газов может быть несколько выше или несколько ниже  $0,5 T_{c3}$ , но  $T_{c2}$  всегда существенно ниже, чем обычная критическая температура  $T_{c3}$  [де Бур, 1962]. Во всяком случае, пока выполняется уравнение (4.32) для  $T_{c2}$  и соотношение  $a_2/b_2 = a/2b$ , будет справедливо и соотношение (4.39).



Для молекул воды  $T_{c3} = 647,3$  К [Краткая химическая энциклопедия, т. 1],  $0,5 \cdot T_{c3} = 323,6$  К ( $50,5^\circ\text{C}$ ). Однако критическая температура двумерной конденсации воды  $T_{c2}$ , адсорбированной на открытой поверхности или в капиллярах, может несколько отличаться от значения  $323,6$  К не только из-за того, что молекулы воды не являются сферическими и изотропными, но также из-за влияния поверхности на взаимное расположение молекул воды. Поверхность, обладая активными центрами одного знака заряда, может ориентировать диполи адсорбированных молекул параллельно друг другу и тем самым уменьшить силу их притяжения и величину  $a_2$ . Антипараллельная ориентация постоянных диполей, обусловленная поочередным расположением активных центров противоположного знака заряда, увеличит межмолекулярное притяжение молекул воды и величину  $a_2$ .

При адсорбции молекул, не являющихся постоянными диполями, сама поверхность может индуцировать диполи сорбируемых молекул и тем самым приводить к увеличению или уменьшению влияния этих молекул друг на друга, к изменению  $a_2$  (за счет эффекта ориентации) по сравнению со значением  $a_2$ , обусловленным только дисперсионными силами (формула (4.35)) [де Бур, 1962].

Для поверхностей, сильно взаимодействующих с сорбируемыми молекулами, величина  $b_2$  может определяться не столько природой этих молекул, их размерами, сколько расстояниями между центрами адсорбции. В этих случаях величина  $b_2$  будет отличаться от значения, рассчитанного по формуле (4.24) или по (4.35). Таким образом,  $a_2$  и  $b_2$  из-за влияния поверхности могут отличаться от величин, получаемых по (4.35). Поэтому и значение  $T_{c2}$  может быть несколько выше или ниже  $323$  К для воды.

Для адсорбции воды на внутренней поверхности непостоянных капилляров древесины, из общих соображений о строении древесинного вещества и компонентов древесины не получается однозначного ответа в настоящее время на вопрос о взаимной ориентации молекул воды и о расстояниях между ними. Действительно, согласно литературным данным (см. гл. 1), центрами сорбции древесинного вещества являются положительные заряды ОН-групп (доноры протонов) целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина и отрицательные заряды кислородных атомов пиранового кольца и глюкозидной связи целлюлозы. Расстояние между центрами сорбции варьирует для различных компонентов древесины, среднее значение его не установлено. Чередование знаков зарядов различное для неоднородной по составу внутренней поверхности клеточной стенки древесины. Нет единого мнения и о том, какую долю воды сорбируют разные компоненты древесины.

Экспериментальный ответ на вопрос о взаимном расположении диполей молекул воды в двумерном слое и при дальнейшей сорбции на внутренней поверхности древесины могли бы дать измерения дипольных моментов молекул воды диэлектрическим методом [Шапаров, 1963].

Экспериментальное значение критической температуры можно получить построением по изотермам сорбции для разных температур

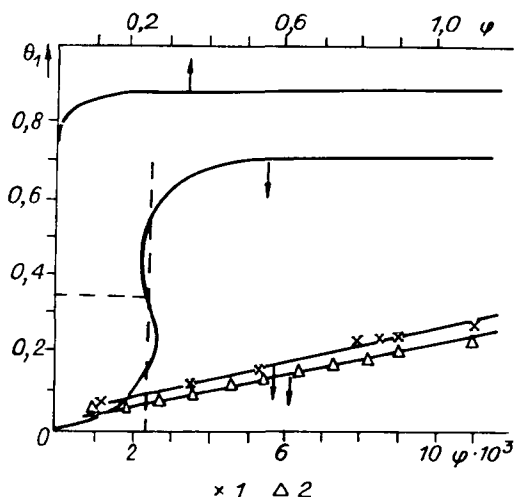


Рис. 4.5. Изотерма мономолекулярной сорбции воды, рассчитанная по уравнению (4.40а) для  $T = 293$  К,  $\tau_0 = 10^{-13}$  с,  $q = 10$  ккал/моль, и экспериментальные изотермы сорбированной воды в древесине по данным [Лоскутов, 1984] для  $62^\circ\text{C}$  (1) и  $76^\circ\text{C}$  (2),  $\phi = P/P_{\text{нас}}$ .

серии графиков  $F$  от  $A$  (см. уравнения (4.22) и (4.23)) так, как это описано выше и у де Бура [1962]. Для построения этих графиков требуется знание величины внутренней удельной

поверхности древесины, которая точно не известна. Если истинная величина поверхности, допустим, в  $f$  раз больше значения, используемого при обработке данных опытов, то найденное в результате значение  $F$  по уравнению (4.22) будет в  $f$  раз превышать истинное, а значение  $A$  (уравнение (4.23)) будет в  $f$  раз меньше истинного его значения. Поскольку  $F$  и  $A$  пропорциональны истинным их значениям, это не отразится на величине критической температуры, полученной из этих данных.

Однако дело осложняется тем, что величина внутренней удельной поверхности древесины в начальной стадии сорбции зависит, как известно, от степени увлажнения образца и, вероятно, от температуры. Поэтому, если не учитывать эти зависимости при расчете  $\sigma$  (величины сорбции на единице поверхности сорбента), можно получить кривые  $F$  от  $A$  для разных  $T = \text{const}$  точку, обладающую всеми признаками, характерными для критической температуры. Итак, для расчетов необходимы изотермы сорбции воды древесиной в области низких давлений  $\phi = P/P_{\text{нас}}$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$ , которые можно получить, например, методом, газодсорбционной хроматографии (методом Глюкауфа) [Киселев, Яшин, 1967; Лоскутов, 1984]. В последней работе разработан вариант метода Глюкауфа применительно к древесине и получены изотермы сорбции воды древесиной для температур  $62$  и  $76^\circ\text{C}$  и ее влажности от  $0,02$  до  $0,4\%$ ;  $\phi$  изменялось от  $10^{-3}$  до  $20 \cdot 10^{-3}$ . Изотермы сорбции в указанной области аппроксимируются прямыми (рис. 4.5), которые не проходят через начало координат. Это означает, что либо двумерная конденсация уже произошла в области еще более низких влажностей, либо изотермы находятся при температуре выше критической, т. е.  $T_{c2} < 335$  К; и конденсации в первом слое не может быть.

Конденсация двумерного слоя при температурах ниже критической  $T_{c2}$  наступает при  $\theta < 1/3$ , а для критической температуры  $T_{c2}$  — при  $\theta = \theta_c = 1/3$  (уравнение (4.34)) (см. рис. 4.3). В разделе

4.1.1 было подсчитано, что даже при самой плотной упаковке молекул воды в двумерном слое, когда  $\Theta = 1$ , а площадь, приходящаяся на молекулу, равна  $0,095 \text{ нм}^2$  (такая же как в жидкой воде), для заполнения поверхности постоянных капилляров (полостей клеток древесины и межклетников) монослоем требуется  $0,03 \%$  воды. При плотной гексагональной упаковке молекул воды в двумерном слое (молекулы находятся в центрах треугольников) площадь, приходящаяся на молекулу,  $\sim 0,105 \text{ нм}^2$  [де Бур, 1962] (см. уравнения (4.24) и (4.26)). В наших приближенных расчетах везде можно брать  $A_0 = 0,10 \text{ нм}^2$ . Соответственно для степени заполнения  $\Theta = 1/3$  нужно  $\sim 0,01 \%$  воды. Таким образом, для температуры ниже  $T_{c2}$  конденсация в двумерном слое воды на поверхности полостей клеток (площадь  $\sim 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$  древесины) начнется при влажности древесины меньшей или порядка  $0,01 \%$  и закончится при влажности  $\sim 0,03 \%$  при наиболее плотной упаковке в жидкой пленке.

Свойства жидкой двумерной пленки отличаются от свойств обычной жидкой воды. Жидкая пленка обладает сильным расклинивающим действием. Не исключено, что проникновение молекул воды внутрь сухой клеточной стенки осуществляется в виде жидкой пленки, а не отдельных газообразных молекул воды. Оба варианта возможны, остается выяснить экспериментально какой именно. Для решения этого вопроса нужна серия экспериментальных изотерм сорбции для температур ниже  $60^\circ\text{C}$  и влажности древесины  $0,01 \%$  и выше.

Максимальная внутренняя удельная поверхность набухшей древесины и целлюлозы, оцененная разными экспериментальными методами по сорбции воды и полярных веществ, находится в пределах  $200 \cdot 10^3 - 400 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$  [Муращенко, Эринш, 1972]. Критической степени заполнения  $\Theta = 1/3$  поверхности при  $A_0 = 0,10 \text{ нм}^2$  соответствует влажность древесины и целлюлозы:

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{S_{\text{уд}}}{A_0} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} 100 \% = \frac{1}{3} \cdot \frac{(200 \cdot 10^3 \div 400 \cdot 10^3) \cdot 3 \cdot 10^{-26}}{10 \cdot 10^{-20}} \cdot 100 \% = (2 \div 4) \%.$$

Значению  $\Theta = 1$  для жидкого состояния двухмерного слоя максимальной величине  $S_{\text{уд}} = (200 \div 400) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$  соответствует влажность древесины и целлюлозы  $6 \div 12 \%$ .

В заключение сделаем расчет относительного давления паров воды  $\varphi = P/P_{\text{нас}}$ , при котором возможна двумерная конденсация в сорбированном слое, применяя изотерму сорбции, полученную теоретически де Буром [1962]. Для начального участка изотермы им было использовано уравнение сорбции Гиббса совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Полученное де Буром уравнение сорбции

$$\varphi = k_2 \frac{\Theta(1-\varphi)^2}{1-\Theta+\Theta\varphi} e^{\Theta(1-\varphi)/(1-\Theta+\Theta\varphi)} e^{-k_1\Theta}, \quad (4.40)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — безразмерные константы уравнения;  $\Theta$  — степень заполнения единицы площади поверхности;  $\varphi$  — относительное давление паров воды;  $P_{\text{нас}}$  — давление насыщенного пара воды.

Для малых значений  $\varphi$  это уравнение переходит в

$$\varphi = k_2 \frac{\theta}{(1-\theta)} e^{\theta/(1-\theta)} e^{-k_1 \theta}. \quad (4.40a)$$

Константы обоих уравнений равны [де Бур, 1962]

$$k_1 = 2a_2/RT \cdot b_2, \quad (4.40б)$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{2\pi MRT}}{P_{\text{нас}} b_2 N_A \tau}, \quad (4.40в)$$

где  $\tau = \tau_0 \exp(q/RT)$ ;  $\tau$  — время сорбции;  $\tau_0$  — период колебания молекул и атомов поверхности сорбента, составляющий от  $10^{-13}$  до  $10^{-12}$  с [Адамсон, 1979];  $a_2$  — константа двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывающая силы притяжения молекул;  $b_2$  — константа двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса, равная площади, занимаемой одной молекулой в слое с наиболее плотной упаковкой при равновесии сил притяжения и отталкивания.

Константа  $k_1$ , выраженная через константы Ван-дер-Ваальса  $a_2$  и  $b_2$ , зависит от природы сорбируемого вещества, от температуры и взаимного расположения молекул воды (от ориентации и расстояния между ними). Константа  $k_2$  зависит от температуры и теплоты сорбции молекул воды, т. е. характеризует силу сорбции или силу взаимодействия молекул воды с древесиной.

Для двумерного газа молекул воды без учета их взаимного расположения константы  $a_2$  и  $b_2$  равны соответственно:  $a_2 = 19,6 \times 10^{-40}$  Дж·м<sup>2</sup>,  $b_2 = 13,1 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/молекулу [де Бур, 1962]. Подставляя в формулы (4.40б) и (4.40в) эти значения и значения молекулярной массы воды, числа Авогадро, получим  $k_1 = 2,17 \cdot 10^3/T$ ;

$k_2 = \frac{1}{P_{\text{нас}}} \cdot 9,2 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{\tau}$ . Изотерма (см. рис. 4.5) рассчитана для  $T = 293$  К и  $\tau_0 = 10^{-13}$  с,  $q = 10$  ккал/моль. При этом величина  $k_1 = 7,4$  соответствует относительно большой величине взаимодействия молекул воды между собой, а  $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-2}$  соответствует сильной сорбции (слабая сорбция — при  $k_2 > 1$ ). Скачок, соответствующий наступлению двумерной конденсации, происходит при  $\varphi = 2,4 \cdot 10^{-3}$ . Для сорбции воды в древесине  $q > 10$  ккал/моль, а это значит, что процесс двумерной конденсации первого сорбционного слоя наступает при еще более низких  $\varphi$  (на несколько порядков величины). Может вызвать сомнение взятая для расчета величина  $\tau_0 = 10^{-13}$  с для древесинного вещества. В литературе по древесине величина  $\tau_0$  не приводится; по сорбции различными сорбентами считается, что эта величина варьирует в пределах  $10^{-12}$  —  $10^{-13}$  с [Адамсон, 1979]. Подстановка значения  $\tau_0 = 10^{-12}$  с в (4.40а) еще больше (на порядок) уменьшает величину  $k_2$  и сдвигает начало двумерной конденсации в область более низких значений  $\varphi$ .

Усложняющими решение вопроса являются и следующие обстоятельства. Существенная разница в толщине непостоянных капилляров, в которых находится основная масса связанной воды, могла бы привести к различающимся теплотам сорбции (вследствие аддитивности сил Ван-дер-Ваальса при большем числе поверхност-

ных атомов, окружающих сорбированные молекулы, больше величина теплоты сорбции), а следовательно, и к различным значениям  $k_2$ . Это означало бы, что на разных участках поверхности древесины двумерная конденсация наступала бы при разных значениях  $\varphi$ . Наблюдаемая в эксперименте изотерма монослойной сорбции была бы суммой кривых вида (4.40а) с разными значениями  $k_2$ . К изотермам с разными  $k_2$  может привести и сорбция молекул воды на различных участках поверхности, где расстояние между ц. с. отличается.

Квантово-механические расчеты, [Ремко, Полчин, 1982] показали, что энергия межмолекулярных Н-связей, образованных группами целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, находится в узких пределах — 3,3—4,8 ккал/моль (Н-связи средней силы). Молекулы воды, разрывая эти связи, должны образовывать с активными группами целлюлозы и древесины связи меньшей величины. Так как водородные связи между молекулами воды равны 3,3—3,4 ккал/моль, то молекулы воды «охотнее» будут взаимодействовать с ц. с., чем между собой, что, вероятнее всего, приведет к образованию двумерного слоя воды, чем к островковой сорбции. Коллоидные свойства древесины (эластичность стенок непостоянных капилляров) также должны способствовать сорбции слоя равномерной толщины (поперечного размера непостоянных капилляров).

Можно предполагать, суммируя сказанное, что наблюдаемой изотерме монослойной сорбции воды в древесине соответствует сумма изотерм с не слишком отличающимися значениями  $k_2$  и с переходами (двумерной конденсацией), расположенными в узком интервале значений  $\Delta\varphi$  с  $\varphi_{ср}$ , значительно меньшим 0,1. Молекулы воды в первом слое при температуре ниже критической  $T_{с2}$  образуют двумерную конденсированную пленку, а при температуре выше  $T_{с2}$  — двумерный газ, соответствующий модели «квазилокализованная сорбция», для которого энергия взаимодействия с ц. с. древесины на порядок больше  $k_в T$  — энергии теплового движения молекул. Поэтому молекулы воды значительную долю времени «проводят» на ц. с., совершая относительно редкие перескоки, и подчиняются уравнению двумерного газа. Квазилокализованный характер сорбции двумерного газа дает возможность молекулам воды из второго слоя взаимодействовать с молекулами первого слоя и образовывать второй и последующие слои связанной воды в клеточной стенке древесины.

#### 4.1.8. Расчет коэффициентов диффузии и вязкости двумерного газа и жидкой двумерной пленки воды на внутренней поверхности клеточной стенки древесины

К методам, позволяющим установить состояние адсорбированного слоя, относятся методы исследования поверхностной подвижности. Возможность установления фазового состояния может быть основана на сравнении времени корреляции подвижности  $\tau_c$  молекул в сорбированном состоянии с величиной  $\tau_c$  тех же молекул в твердом, жидком и газообразном состоянии. По аналогии с теку-

чеством объемной фазы более прямым критерием подвижности сорбата является коэффициент поверхностной диффузии [Адамсон, 1979].

Коэффициент диффузии связан с временем корреляции формулой Эйнштейна

$$D = \frac{\overline{X^2}}{2\tau_c}, \quad (4.41)$$

где  $\overline{X^2}$  — средний квадрат единичного смещения молекул (проекция на ось  $X$ ). Если в качестве смещения брать не проекцию, а радиус — вектор  $\vec{r}$ , то уравнение (4.41) преобразуется для трехмерного случая в

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{\overline{r^2}}{\tau_c}, \quad (4.41a)$$

а для двумерного

$$D = \frac{1}{4} \cdot \frac{\overline{r^2}}{\tau_c}. \quad (4.41b)$$

Коэффициент сопротивления течению жидкости или газа называют вязкостью  $\eta$  жидкости или газа. При диффузии молекул вязкость проявляется как мера сопротивления диффузионному движению. Эти процессы связаны друг с другом, в основе обоих лежит единая природа теплового движения молекул.

Вязкость можно выразить через коэффициент трения, который в свою очередь является обратной величиной подвижности  $\mu$  молекул

$$\mu = \tau/m, \quad (4.42)$$

где  $\tau$  — время между столкновениями;  $m$  — масса молекулы. Взаимосвязь между коэффициентом диффузии и подвижностью нашел Эйнштейн:

$$D = \mu k_B \cdot T \sim \frac{k_B T}{\eta}. \quad (4.43)$$

Последнее уравнение выражает физический смысл коэффициента диффузии: отношение величины тепловой энергии молекул к величине сопротивления диффузии; оно определяет, насколько легко диффундирует молекула.

Если перемещение молекул в капиллярах можно рассматривать как диффузию [де Бур, 1962], то можно рассчитать коэффициент диффузии для моделей поверхностной подвижности в капилляре локализованной и подвижной сорбций и сравнить эти значения с экспериментальными данными по коэффициентам диффузии воды в клеточных стенках древесины. Различные предположения о характере подвижности молекул воды в непостоянных капиллярах древесины делались давно, например, Стамм [Stamm, 1964] предполагал скачкообразную подвижность молекул воды. Но расчетов коэффициентов  $D$  для моделей локализованной и подвижной сорбций до сих пор сделано не было.

Расчет слагаемых формулы (4.45) :  $(2d\bar{u}_2)^{-1}$  (1) и  $\tau_s/2d^2$  (2) для различных значений «радиуса» капилляров  $d/2$  (нм) и теплоты испарения  $q$  (кДж/кг) молекул сорбированной воды

$d/2, \text{нм}$	$q=3486$		$q=2324$		$q=1394$	
	1	2	1	2	1	2
1	$4,3 \cdot 10$	$0,9 \cdot 10^{11}$	$4,3 \cdot 10$	$2,1 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10$	$2,8 \cdot 10^4$
5	$0,8 \cdot 10$	$3,6 \cdot 10^9$	$0,8 \cdot 10$	$0,8 \cdot 10^6$	$0,8 \cdot 10$	$1,1 \cdot 10^3$
$10^3$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^3$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^3$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$0,8$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Расчет коэффициента диффузии двумерного газа молекул воды в непостоянном капилляре. По аналогии с формулой Эйнштейна (4.41) коэффициент диффузии молекул в капилляре может быть рассчитан по формуле [де Бур, 1962]

$$D = l^2/6\bar{\tau}, \quad (4.44)$$

где  $l$  — длина капилляра;  $\bar{\tau}$  — среднее время прохождения молекул через капилляр, которое равно

$$\bar{\tau} = l^2 \left[ \frac{1}{2d\bar{u}_2} + \frac{\tau_s}{2d^2} \right], \quad (4.45)$$

где  $d$  — характерный размер капилляра (диаметр или толщина);  $\bar{u}_2$  — средняя скорость молекул;  $\tau_s = \tau_{s0} \cdot \exp(q/RT)$  — время адсорбции. Первый член в этом уравнении выражает перенос Кнудсена (в дальнейшем увидим, что для воды в клеточной стенке древесины этот член учитывать не надо), второй — задержку, обусловленную временем адсорбции  $\tau_s$ .

Общие закономерности изменения первого и второго членов (4.45) обусловлены изменением теплоты сорбции  $q$  и характерного размера капилляра  $d$  (табл. 4.1). Для воды в непостоянном капилляре клеточной стенки древесины  $q > 10$  ккал/моль (2324 кДж/кг),  $d < 10$  нм. Для этих значений  $q$  и  $d$  второй член на много порядков величины превышает первый, поэтому в дальнейшем кнудсеновским членом пренебрегаем. Таким образом, о кнудсеновском переносе воды в непостоянных капиллярах клеточной стенки древесины речи быть не может. Время прохождения молекул через капилляр определяется вторым членом уравнения (4.45), то есть поверхностной подвижностью в адсорбционной фазе.

Для модели двумерных газов «подвижная сорбция» (поверхностное скольжение) среднее время прохождения через капилляр единичной длины можно рассчитать по формуле [Clausing, 1930]

$$\bar{\tau}_n = \left( \frac{1}{2d\bar{u}_2} + \frac{\tau_s}{2d^2} \right) \cdot \left( 1 + \frac{3L_2\bar{u}_2\tau_s}{2d^2} \right)^{-1}, \quad (4.46)$$

где  $L_2$  — длина свободного пробега молекулы;  $\bar{u}_2$  — средняя скорость молекул двумерного газа, которую можно вычислить по формуле [Рейф, 1972]

$$\bar{u}_2 = \sqrt{2k_B T / m_{H_2O}}. \quad (4.47)$$

Рассчитаем член в знаменателе формулы (4.46) для монослоя воды в непостоянном капилляре ( $d = 1$  нм) при минимально возможных для воды в древесине значениях величин  $L_2 \approx 0,3$  нм,  $q = 10$  ккал/моль. Величина  $\tau_0 = 10^{-14}$  с (см. разд. 4.1.5). После подстановки всех этих величин и  $T = 300$  К, получим  $3L_2\bar{u}_2r_s/2d^2 \approx 4 \cdot 10^4$ , что значительно больше 1. Если  $L_2 > 0,3$  нм и  $q > 10$  ккал/моль, рассчитываемая величина будет и подавно больше 1, поэтому для двумерного газа молекул воды на внутренней поверхности древесины можно пренебречь единицей в знаменателе формулы (4.46) и первым (кнудсеновским) членом в числителе. В итоге формула (4.46) переходит в

$$\bar{\tau}_n / l^2 = 1 / (3L_2\bar{u}_2). \quad (4.48)$$

После подстановки (4.48) в (4.44) получим коэффициент диффузии двумерного газа в непостоянных капиллярах древесины для модели подвижной сорбции

$$D_n = l^2 / 6\bar{\tau} = L_2\bar{u}_2 / 2. \quad (4.49)$$

Возможные величины  $L_2$  и  $\tau_{s0}$  для модели подвижной сорбции неизвестны, но минимальное значение  $L_2$  равно 0,3 нм,  $\tau_{s0} \approx 10^{-14}$  с. При  $T = 300$  К,  $\bar{u}_2 = \sqrt{2k_B T / m_{H_2O}} = 525,4$  м/с. Таким образом, минимально возможное значение  $D_{n \min} = 0,788 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с.

Сравним это значение с экспериментальным коэффициентом диффузии воды в клеточной стенке древесины, полученным Стаммом [Stamm, 1959, 1960], который измерял коэффициент диффузии воды в древесине восьми пород (лиственных и хвойных), полости клеток которой были заполнены металлом, что гарантировало передвижение молекул воды только в клеточных стенках древесины. Коэффициенты диффузии  $D$  были рассчитаны двумя способами: по скорости сорбции воды и по скорости набухания древесины в интравале влагосодержания ее от 2 до 28 %. Значения  $D$ , полученные обоими методами, находятся в хорошем согласии друг с другом. Стамм установил, что вариация измеренного им коэффициента диффузии слабо зависит от породы и мало отличается для ядра и заболони древесины \* с низким содержанием водорастворимых экстрактивных веществ (последние, по мнению Стамма, действуют как увеличивающие объем агенты). Для влажности древесины 2—6 % Стаммом было получено значение коэффициента диффузии воды вдоль волокна  $D \approx (2 \div 5) \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. Эта величина на пять порядков меньше по сравнению с минимально воз-

\* Необъяснимый факт в рамках теории твердого раствора воды в древесине (см. гл. 2).



можным  $D_{\text{п}}$ , рассчитанным выше для предполагаемой модели подвижной сорбции воды в непостоянных капиллярах древесины. Следовательно, «подвижная» адсорбция воды в клеточной стенке древесины исключена.

В модели квазилокализованной сорбции подвижность определяется «прыжками» молекул воды. Время прохождения молекулы через капилляр единичной длины можно рассчитать по формуле [де Бур, 1962]

$$\frac{\bar{\tau}}{l^2} = \left[ \frac{1}{2du_2} + \frac{\tau_s}{2d^2} \right] \cdot \left[ 1 + \frac{3}{4} \cdot \frac{\tau_s}{\tau} \cdot \frac{\Lambda^2}{d^2} \right]^{-1}, \quad (4.50)$$

где  $\tau$  — время задержки молекулы на активном центре или среднее время пребывания молекулы на активном центре; см. уравнение (4.1);  $\Lambda$  — длина прыжка, приблизительно равная расстоянию между активными центрами. Минимальное расстояние между ними 0,27 нм (см. разд. 1.2). Величину  $\tau$  рассчитаем по формуле (4.1), полагая  $\tau_0 \approx \tau_{s0}$  и  $W \approx 6 \div 8$  ккал/моль [Серговский, 1952; Choong, 1965; Yao, 1966]. Итак, для  $T = 300$  К,  $\tau_{s0} \approx 10^{-14}$  с,  $q = 10$  ккал/моль (2324 кДж/кг),  $W = 8$  ккал/моль (1859 кДж/кг),  $d = 0,1$  нм,  $\Lambda \approx 0,27$  нм получим второй член в знаменателе уравнения (4.50), равный 1,5. Если  $q = 11$  ккал/моль (остальные величины те же), то  $3\tau_s\Lambda^2/4\tau d^2 = 8,1$ ; для  $q = 12$  ккал/моль он равен 43,0. Поскольку для воды в первом слое на внутренней поверхности древесины и целлюлозы  $q > 12$  ккал/моль [Stamm, 1964; Skaar, 1972], единицей в знаменателе уравнения (4.50) можно пренебречь. В результате (4.50) переходит в

$$\bar{\tau}/l^2 = 2\tau/(3\Lambda^2). \quad (4.51)$$

Подстановка (4.51) в уравнение (4.44) дает уравнение Френкеля

$$D_{\Lambda} = \frac{l^2}{6\bar{\tau}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\Lambda^2}{\tau}. \quad (4.52)$$

Для модели прыжков молекул воды по внутренней поверхности древесины  $\tau_{s0} = 10^{-14}$  с (см. разд. 4.1.5). Если считать для двумерного газа молекул воды в древесине и целлюлозе  $\tau_0 \approx \tau_{s0} \approx 10^{-14}$  с,  $W = 6-8$  ккал/моль,  $\Lambda \approx 0,27 \div 1,03$  нм [Клеточная стенка..., 1972], получим для  $D_{\Lambda}$  величину  $0,8 \cdot 10^{-10} \div 1,2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с для  $W = 6$  ккал/моль (1394 кДж/кг) и  $3,0 \cdot 10^{-12} \div 4,3 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с для  $W = 8$  ккал/моль (1859 кДж/кг).

Полученные выше значения коэффициента диффузии воды в непостоянном капилляре клеточной стенки древесины для модели квазилокализованной сорбции на два-пять порядков меньше минимального значения коэффициента диффузии, рассчитанного для модели подвижной сорбции. Поэтому коэффициент диффузии для состояния, промежуточного между квазилокализованным и подвижным, вычисляемый по формуле

$$D_{\text{пл}} = l^2/[6(\bar{\tau}_{\text{п}} + \bar{\tau}_{\Lambda})], \quad (4.53)$$

сведется в данном случае к  $D_{\text{пл}} \approx D_{\Delta}$ , определяемому формулой (4.52).

Хорошо известно, что измеряемый коэффициент диффузии воды в образцах древесины толщиной, на три-четыре порядка превышающей толщину клеточных стенок, определяется (лимитируется) и близок к коэффициенту диффузии воды в клеточной стенке древесины [Stamm, 1964; Клеточная стенка..., 1972]. Поэтому рассчитанные коэффициенты диффузии в клеточных стенках древесины можно сравнить не только с приведенным выше экспериментальным значением  $D$ , полученным Стаммом для воды в древесине, полости клеток которой заполнены металлом (фактически — это экспериментальное значение коэффициента диффузии воды в клеточных стенках), но и с коэффициентами диффузии воды вдоль волокна в нативной древесине. Напомним, что направление непостоянных капилляров в клеточной стенке древесины в основном совпадает с направлением волокна, поэтому экспериментальные значения коэффициентов диффузии воды через клеточные стенки вдоль волокна в 2—3 раза больше [Stamm, 1960] коэффициентов диффузии в тангенциальном и радиальном направлении. Экспериментальные данные по коэффициенту диффузии вдоль волокна для древесины, заполненной металлом, с влажностью от 2 до 5 % имеют порядок  $(2 \div 5) \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с [Stamm, 1959]. Согласно Серговскому [1952], во всей области гигроскопичности  $D \approx 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с,  $W = 8$  ккал/моль (1859 кДж/кг). Данные Яо [Yao, 1966]:  $D \approx 2 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с,  $W = 8,2$  ккал/моль. Экспериментальные данные в других исследованиях такие же по порядку величины.

Все перечисленные экспериментальные значения коэффициента диффузии воды в древесине по порядку величины находятся в тех же пределах, что и расчетные значения  $D$  для модели квазилокализованной сорбции, и на несколько порядков величины отличаются от  $D$  в модели подвижной сорбции.

Важно отметить, что полученный вывод не требует точного значения поперечного размера капилляра, теплоты испарения  $q$ , величин  $W$  — энергии активации диффузии,  $\bar{u}_2$  — скорости молекул двумерного газа,  $L_2$  — средней длины свободного пробега в модели подвижной сорбции и  $\Lambda$  — длины прыжка в модели квазилокализованной сорбции. Требуется лишь, чтобы эти величины находились в интервале значений:  $d < 10^4$  нм,  $q \equiv q_0 + q_L \geq 6$  ккал/моль (1394 кДж/кг),  $W \geq 3$  ккал/моль (697 кДж/кг),  $L_2 \geq 0,3$  нм  $\bar{u}_2 > 10^2$  м/с,  $\Lambda \geq 0,27$  нм,  $\tau_{s0} \geq 10^{-14}$  с,  $\tau_0 \approx 10^{-13} \div 10^{-14}$  с, что, несомненно, выполняется для воды в древесине, как показывают все имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные.

При температуре образцов выше критической температуры двумерной конденсации  $T_{c2}$  вода в двумерном слое ни при каких давлениях не перейдет из состояния двумерного газа в двумерный конденсат. Одной из таких температур  $T > T_{c2}$  может быть, например, температура 343 К (70 °С) (см. разд. 4.1.7), при которой изотермы сорбции воды в древесине не показывали характерного скачка конденсации в области очень низких давлений ( $\phi \approx 10^{-3}$  и выше). Если повторить расчеты, сделанные выше с единственной разницей:  $T = 300$  К

заменить на  $T = 343$  К, все выводы останутся прежними. Так, минимальное значение  $D_{\Pi} = 0,8 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. Для  $\Lambda = 0,27 \div 1,03$  нм получим  $D_{\Pi} = 2,9 \cdot 10^{-10} \div 4,2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с (если  $W = 6$  ккал/моль) и  $D_{\Lambda} = 1,6 \cdot 10^{-11} \div 2,3 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с (если  $W = 8$  ккал/моль). Таким образом, коэффициент диффузии  $D_{\Lambda}$  увеличивается соответственно в 3 и 6 раз для  $W = 6$  и 8 ккал/моль при замене температуры 300 К на 343 К. Экспериментальный коэффициент диффузии воды в древесине зависит от температуры по закону [Stamm, 1964]

$$D_s = D_0 \exp(-W/RT) \quad (4.54)$$

и при изменении температуры от 300 до 343 К увеличится, согласно формуле (4.54), в 3,5 раза ( $W = 6$  ккал/моль) и в 5,3 раза ( $W = 8$  ккал/моль). Таким образом, отмеченное выше соответствие между расчетными по модели квазилокализованной сорбции и экспериментальными данными сохраняется, и выводы остаются прежними.

Применение теории активированного состояния к сорбированным газам [Глестон и др., 1948] позволяет оценить коэффициент вязкости сорбированной воды  $\eta$  как меру сопротивления диффузии молекул, если известен коэффициент диффузии  $D$ . Для этого может быть использована формула

$$\eta_0 = \frac{k_B T \lambda_1^2}{D_0 d \lambda_2 \lambda_3} = \frac{k_B T \lambda_1^2}{D_0 V}, \quad (4.55)$$

где  $\lambda_1$  — толщина монослоя;  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  — расстояние между соседними молекулами воды в плоскости монослоя поперек и вдоль направления движения соответственно;  $d$  — поперечный размер капилляра;  $V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  — эффективный объем, занимаемый одной молекулой воды;  $D_0$  и  $\eta_0$  — предэкспоненциальные множители в формуле (4.54) и в формуле

$$\eta = \eta_0 \exp(W_{\text{вяз}}/RT). \quad (4.56)$$

Если считать энергию активации вязкого течения  $W_{\text{вяз}}$  равной по величине энергии активации диффузии, как это наблюдается у обычной воды [Гуриков, 1964], то из (4.55) получим формулу

$$\eta = \frac{k_B T \lambda_1^2}{D d \lambda_2 \lambda_3} = \frac{k_B T \lambda_1^2}{D V}. \quad (4.57)$$

Для двумерного газа молекул воды в непостоянных капиллярах древесины  $D \approx D_{\Lambda} \approx 1/4 \cdot \Lambda^2/\tau \approx 3 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с ( $T = 300$  К,  $\Lambda = 0,27$  нм,  $W = 8$  ккал/моль,  $\tau_0 = 10^{-14}$  с). Подставляя значение  $D$ ,  $\lambda_1 \approx d \approx 1$  нм,  $V = \Lambda^2 d$  в (4.57), получим  $\eta = 18,9$  Н·с/м<sup>2</sup> (189 дин × с/см<sup>2</sup>) и из формулы (4.56) найдем  $\eta_0 = 3,02 \cdot 10^{-5}$  Н·с/м<sup>2</sup> (табл. 4.2).

Расчет коэффициента диффузии и вязкости жидкой монослойной пленки воды в древесине. Если в двумерном слое воды произошла конденсация и образовалась жидкая пленка, расчеты коэффициентов диффузии и вязкости нужно делать по формулам, пригодным для жидкого двумерного состояния. Традиционное для жидкостей в макророботах применение формул Стокса — Эйнштейна здесь вряд ли

## Термодинамико-статистические параметры воды

Параметр	Лед	Связанная вода в древесине		Жидкая полислоиная пленка ( $W_p = 6 \div 30\%$ )	Свободная вода
		Монослой воды ( $W_p = 0 \div 5\%$ )			
		Двумерный газ	Жидкая пленка		
1	2	3	4	5	6
$D, \text{м}^2/\text{с}$	$10^{-14}$ ; $-7^\circ \text{C}$ [Гуриков, 1964; Naas, 1962; цит. по: Гуриков, 1964] $2 \cdot 10^{-14}$ ; $-7^\circ \text{C}$ [Dengel, 1963; цит. по: Гуриков, 1964] $2,5 \cdot 10^{-13}$ ; $-3^\circ \text{C}$ [Квливидзе, Ушакова, 1972]	$(2 \div 5) \cdot 10^{-12}$ ; $40^\circ \text{C}$ [Stamm, 1959] $(1,0 \div 1,8) \cdot 10^{-11}$ ; $30^\circ \text{C}$ [Choong, 1963] $(1,9 \div 2,3) \cdot 10^{-11}$ ; $20^\circ \text{C}$ [Yao, 1966] $10^{-10} \div 10^{-11}$ ; $30 \div 60^\circ \text{C}$ [Серговский, 1952] $3 \cdot 10^{-12}$ ; $27^\circ \text{C}$ , ур. (4.52)	$(4 \div 2) \cdot 10^{-11}$ ; $27^\circ \text{C}$ , ур. (4.64)	$1,5 \cdot 10^{-10}$ ; др. $W_p = 28\%$ , $20^\circ \text{C}$ [Stamm, 1959] $4 \cdot 10^{-11}$ ; др. $W_p = 28\%$ , $20^\circ \text{C}$ [Stamm, 1959] $0,76 \cdot 10^{-10}$ ; $27^\circ \text{C}$ , ур. (4.68)	$2,4 \cdot 10^{-9}$ ; $30^\circ \text{C}$ [Мифтахудинова, Анисимов, 1976] $2,5 \cdot 10^{-9}$ ; $30^\circ \text{C}$ [Simpson, Carr, 1958] $1 \cdot 10^{-9}$ ; $0^\circ \text{C}$ [Гуриков, 1964; Simpson, Carr, 1958] $0,8 \cdot 10^{-9}$ ; $-10^\circ \text{C}$ [Prupich, 1972; цит. по: Мифтахудинова, Анисимов, 1976] $0,4 \cdot 10^{-9}$ ; $-20^\circ \text{C}$ [Prupich, 1972; цит. по: Мифтахудинова, Анисимов, 1976] $0,2 \cdot 10^{-9}$ ; $-38^\circ \text{C}$ [Fripin, 1977]
$D_0 = D \cdot \exp \frac{W}{RT}$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$ ; $D$ по [Гуриков, 1964; Naas, 1962; цит. по: Гуриков, 1964] $1,2 \cdot 10^{-3}$ ; $D$ по [Dengel, 1963] $-7^\circ \text{C}$ , $W = 13,2$	$(1,5 \div 2) \cdot 10^{-5}$ [Yao, 1966] $0,67 \cdot 10^{-4}$ ; $30^\circ \text{C}$ [Серговский, 1952] $1,8 \cdot 10^{-6}$ ; $27^\circ \text{C}$ , $W = 8$ , ур. (4.54)	$(2,5 \div 1,1) \cdot 10^{-5}$ ; $27^\circ \text{C}$ , $W = 8$ , ур. (4.64)	$4,9 \cdot 10^{-9}$ ; $27^\circ \text{C}$ , $W = 2,5$ , ур. (4.54)	$2,6 \cdot 10^{-6}$ ; $D$ по [Simpson, Carr, 1958] $30^\circ \text{C}$ , $W = 4$
Энергия активации подвижности $W$ , ккал/моль	$W \approx \Delta H_e$ [Гуриков, 1964; Naas, 1962; цит. по: Гуриков, 1964]	$\Delta H_e = 7,9 \div 4,3$ ; др. $W = 2 \div 4,7\%$ , $10 \div -50^\circ \text{C}$ [Белькова, 1983] $W = 8$ ; др. $20^\circ \text{C}$ [Серговский, 1952] $W = 8,2$ ; др. [Yao, 1966]		$W = 2 \div 3$ ; др. $W_p = 32 \div 44\%$ ; $-50 \div -80^\circ \text{C}$ , ЯМР, $T_1$ [Колосовская, 1983a]	$W = \Delta H_{\text{вяз}} = \Delta H_e$ [Wang, 1951; цит. по: Гуриков, 1964; Saxton, 1958; цит. по: Гуриков, 1964]

	$W_{\text{вяз}} = W_{\text{вр}} \approx W_{\text{пост}}$ [Гуриков, 1964] $W = 10,2; 0 \div -50^\circ\text{C}.$ ЯМР, $T_1$ [Kume, 1960] $W = 13,5$ [Гуриков, 1964] $\Delta H_g = 13,4; -3 \div -40^\circ\text{C}$ [Auty, Cole, 1952; цит. по: Kume, 1960] $\Delta H_g = 11,8; \text{ выше } -40^\circ\text{C}$ [Debye, 1930; цит. по: Kume, 1930] $\Delta H_g = 13,2; \text{ выше } -40^\circ\text{C}$ [Глестон и др., 1948] $\Delta H_{\text{провод}} = 13,8; -3 \div -40^\circ\text{C}$ [Steinmann, Gramcher, 1957; цит. по: Kume, 1960]			$\Delta H_g = 1; \text{ др.}$ $W_p = 20\%, -16 \div -50^\circ\text{C}$ [Бенькова, 1983] $W = 2,3; \text{ цел. } W_p = 16\%; 20 \div 70^\circ\text{C},$ ЯМР [Sasaki et al., 1960] $W = 2,5; \text{ цел. } W_p = 9\%, 20 \div 50^\circ\text{C},$ ЯМР [Child, 1972]	Simpson, Saar, 1958; Гуриков, 1964] $W = 3,37; 40 \div 100^\circ\text{C},$ ЯМР, $D$ по [Hausser, 1964 цит. по: Krynicki, 1966] $W = 4,6$ [Самойлов, 1954] $\Delta H_g = 3,2 \div 3,7; 0 \div 60^\circ\text{C}$ [Haggis, 1951; цит. по: Krynicki, 1966] $\Delta H_{\text{вяз}} = 4,2; 30^\circ\text{C}$ [Гуриков, 1964] $\Delta H_{\text{вяз}} = 5,1; 0^\circ\text{C}$ [Глестон и др., 1948] $\Delta H_{\text{вяз}} = f(T)$ [Глестон и др., 1948]
$\eta, \text{H} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	—	18,9; $27^\circ\text{C}, \text{ ур. (4.57)}$	$(1,2 \div 2,8) \cdot 10^{-1}; 27^\circ\text{C}, \text{ ур. (4.63)}$	$3,8 \cdot 10^{-4}; 27^\circ\text{C}, \text{ ур. (4.69)}$	$8 \cdot 10^{-4}; 30^\circ\text{C}$ [Innes, 1956]
$\eta_0, \text{H} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	—	$3 \cdot 10^{-5}; 27^\circ\text{C},$ $W_{\text{вяз}} = W = 8, \text{ ур. (4.56)}$	$(2,0 \div 4,5) \cdot 10^{-7}; 27^\circ\text{C},$ $W_{\text{вяз}} = W = 8, \text{ ур. (4.56)}$	$5,9 \cdot 10^{-6}; 27^\circ\text{C},$ $W_{\text{вяз}} = W = 2,5, \text{ ур. (4.58)}$	$7,8 \cdot 10^{-7}; 30^\circ\text{C}, \eta \text{ по [Innes, 1956]}$ $H_{\text{вяз}} \text{ по [Гуриков, 1964]}$
$\Delta G_{\text{вяз}}, \text{ккал/моль}$	—	—	$5,9 \div 6,4; 27^\circ\text{C},$ $q_L = 4,2 \div 5,4, \text{ ур. (4.61)}$	—	$4,07; 0^\circ\text{C}, q_0 = 10,18, \text{ ур. (4.61)}$
$\Delta S_{\text{вяз}}, \text{энтр. ед.}$	0,82; $-263^\circ\text{C}$ [Giaucie, Ashley, 1933; цит. по: Kume, 1960] [Long, Kemp, 1936; цит. по: Kume, 1960]	—	$7,0 \div 5,3; 27^\circ\text{C},$ $q_L = 4,2 \div 5,4, \text{ ур. (4.62)}$	—	$-3,6; 0^\circ\text{C}, \Delta H = 5,0$ [Глестон и др., 1948]

1	2	3	4	5	6
$q_L$ , ккал/моль	—	4,2÷5,4; др. [Колосовская, 1983а] 4,8; др. 62÷76 °C [Лоскутов, 1984]		0÷1; др. 20÷40 °C [Колосовская, 1983а]	$q_L = 0$ ; $q_0 = 10,2$ , 0÷40 °C
Постоянная времени $\tau$ , с	$\tau_{с, \text{пост}} \approx \tau_d$ [Гуриков, 1964] $\tau_c \approx \tau_d$ [Kume, 1960] $\tau_{с, \text{пост}} = 10^{-5}$ [Адамсон, 1979] $\tau_{с, \text{пост}} = 3,7 \cdot 10^{-5}$ ; —24 °C, ЯМР [Bruno, Pinter, 1973] $\tau_d = 8,6 \cdot 10^{-7}$ ; —0,7 °C [Глессстон и др., 1948] $\tau_d = 10^{-4}$ ; —46 °C [Глессстон и др., 1948]	$\tau_d = 6,4 \cdot 10^{-8}$ ; др. $W_p = 3$ %, 20 °C [Trapp, Pung, 1956; цит. по: Skaar, 1972] $\tau_d = 5,2 \cdot 10^{-9}$ ; др. $W_p = 5$ %, 20 °C [Skaar, 1972] $\tau_d = 1,6 \cdot 10^{-7}$ ; др. $W_p = 5$ %, —23 °C [Бенькова, 1984] $\tau_d = 1,6 \cdot 10^{-6}$ ; др. $W_p = 3$ %, —40 °C [Tsumumi, 1967; цит. по: Торговников, 1986] $\tau_d = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ; др. $W_p = 3$ %, —70 °C [Tsumumi, 1967; цит. по: Торговников, 1986]	$\tau \approx \tau_{\text{вяз}}$ ур. (4.66) $\tau_{\text{вяз}} = (3 \div 7) \times 10^{-9}$ , 27 °C, ур. (4.65)	$\tau_d = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ; др. $W_p = 20$ %, 20 °C [Skaar, 1972; Торговников, 1986] $\tau_d = 16 \cdot 10^{-9}$ ; др. $W_p = 19$ %, —50 °C [Бенькова, 1981а] $\tau_c = (1,4-1,9) \cdot 10^{-9}$ ; др. $W_p = 32 \div 44$ %, 27 °C, ЯМР, $T_1$ [Колосовская, 1983а] $\tau_c = 6 \cdot 10^{-9}$ ; др. $W_p = 32$ %, —50 °C, ЯМР, $T_1$ [Колосовская, 1983а] $\tau_c = (0,6 \div 0,8) \cdot 10^{-9}$ ; цел. $W_p = 7 \div 9$ %, 27 °C, ЯМР, $T_1$ [Child, 1972]	$\tau_c \approx \tau_d$ [Гуриков, 1964; Haas, 1962; цит. по: Гуриков, 1964] $\tau_c$ по ур. (4.41а) $\tau_{с, \text{пост}} = 0,5 \cdot 10^{-11}$ , 25 °C [Hertz, 1967] $\tau_c = 1,1 \cdot 10^{-11}$ ; 20 °C [Гуриков, 1964] $\tau_c = 2,7 \cdot 10^{-12}$ ; 20 °C, ЯМР, $T_1$ [Hertz, 1967] $\tau_{\text{вр}} = 1,5 \cdot 10^{-12}$ ; 0 °C, нейтроногр. [Krynicky, 1966] $\tau_{с, \text{вр}} = 0,75 \cdot 10^{-11}$ ; 0 °C, ЯМР, $T_1$ [Гуриков, 1964] $\tau_{с, \text{вр}} = (0,8 \div 4,7) \cdot 10^{-12}$ ; 0÷75 °C, ЯМР, $T_1$ [Krynicky, 1966] $\tau_{с, \text{вр}} = (4 \div 8) \cdot 10^{-12}$ ; 25 °C [Hertz, 1967] $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$ [Самойлов, 1954] $\tau_d = 0,75 \cdot 10^{-11}$ ; 30 °C [Saxton, 1952; цит. по: Гуриков, 1964] $\tau_d = 0,96 \cdot 10^{-11}$ ; 20 °C

$$\tau_0 = \tau \times \exp(-E/RT)$$

х. с., млн<sup>-1</sup>

ε

>6, -12 °C [Akitt, Lilley, 1967; цит. по: Clifford, 1967]  
~2 [Auty, Cole, 1952, цит. по: Kume, 1960]

$\tau_{s0} = 2 \cdot 10^{-14}$ ; цел. 25 °C, ИК [Блэквелл, Мершессо, 1974]

4,5; 20÷25 °C [Колосовская, Трофимов, 1981]

2,5; 0 °C [Бенькова, 1983]  
3,0; 20 °C [Long, Kemp, 1936, цит. по: Kume, 1960]

$\tau_{c0} = 10^{-11}$ ; цел.  $W_p = 7 \div 9 \%$ , 20÷50 °C, ЯМР,  $T_1$  [Child, 1972]  
 $\tau_{c0} = (0,8 \div 2,6) \times 10^{-11}$ ; др.  $W_p = 32 \div 44 \%$ , -50÷80 °C, ЯМР,  $T_1$  [Колосовская, 1983a]  
х. с. = 0; 20—25 °C [Колосовская, Трофимов, 1981]  
8; 0 °C [Бенькова, 1983]

[Krynicky, 1966]  
 $\tau_d = 1,9 \cdot 10^{-11}$ ; 0 °C [Saxton, 1952; цит. по: Гуриков, 1964]

$\tau_d/\tau_c = 3,7$ ; 0—80 °C [Krynicky, 1966]

$\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$  [Самойлов, 1954]

х. с. = 0; 20÷25 °C [Колосовская, Трофимов, 1981]

$\epsilon_0 = 80,34$ ; 20 °C [Ахадов, 1972]  
 $\epsilon_0 = 87,3$ ; 0 °C [Owen et al., 1961]  
 $\epsilon_0 = 65,5$ ; 70 °C [Ахадов, 1972]  
 $\epsilon_\infty = 5,5$  [Collie et al., 1948; цит. по: Торговников, 1986]

Примечание. Др.—древесина; цел — целлюлоза;  $H_2$  —  $H_{дизл}$ , ---

возможно, поскольку они основаны на допущении о среде, подчиняющейся законам классической гидродинамики, в которой диффундирующие частицы имеют значительно большие размеры, чем молекулы среды.

Едва ли не единственной в настоящее время теорией, пригодной для расчетов параметров подвижности молекул в тонких жидких пленках (толщиной от одного до нескольких слоев молекул) является теория активированного состояния С. Глестона и др. [1948], использующая статистико-термодинамический подход. В этой теории диффузия и вязкость рассматриваются как процессы, имеющие активированный характер. Скорость процесса выражается формулой [Глестон и др., 1948]

$$k = k_B T / h \exp(-\Delta G / RT), \quad (4.58)$$

где  $\Delta G$  — стандартная свободная энергия активации процесса;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — число переходов молекул через энергетический барьер в единицу времени в любом направлении для совершения поступательного или вращательного движения. Обратную величину  $k$  можно связать с временем корреляции подвижности молекулы воды  $\tau_c$  с точностью до порядка величины

$$\tau_c \approx 1/k. \quad (4.59)$$

Величину  $\tau_c$  можно экспериментально определить, например, методами ЯМР и диэлектрической спектроскопии. Так, среднее время, необходимое для одного поворота молекулы на случайный угол, равно примерно  $1/k$ , и оно может быть отождествлено с постоянной времени диэлектрической релаксации  $\tau_d$ , соответствующей максимуму диэлектрических потерь [Глестон и др., 1948].

Свободная энергия активации подвижности  $\Delta G$  может быть выражена через высоту энергетического барьера при 0 К: энтальпию активации подвижности и через энтропию активации подвижности по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.60)$$

Для жидкой монослойной пленки, согласно С. Глестону и др. [1948], могут быть записаны формулы

$$\Delta G_{\text{вяз}} = q/2,45 = (q_0 + q_L)/2,45; \quad (4.61)$$

$$\Delta S_{\text{вяз}} = (\Delta H_{\text{вяз}} - \Delta G_{\text{вяз}})/T; \quad (4.62)$$

$$\eta = (h/V) \cdot \exp(\Delta G_{\text{вяз}}/RT); \quad (4.63)$$

$$D = \frac{k_B T \lambda_1^2}{\eta V} \equiv D_0 \exp(-W/RT); \quad (4.64)$$

$$\tau_{\text{вяз } 0} \exp(W_{\text{вяз}}/RT) \equiv \frac{1}{k_{\text{вяз}}} \approx \tau_{\text{вяз}} = \frac{\eta V}{k_B T} = \frac{h}{k_B T} \exp(\Delta G_{\text{вяз}}/RT); \quad (4.65)$$

$$\frac{1}{k_{\text{диф}}} = \frac{\lambda^2}{D} \approx \tau. \quad (4.66)$$



В формулах, написанных выше, кроме прежних обозначений, введены:  $\Delta G_{\text{вяз}}$ ,  $\Delta H_{\text{вяз}}$ ,  $\Delta S_{\text{вяз}}$  — свободная энергия активации, энтальпия активации и энтропия активации вязкого течения двумерной пленки,  $\tau_{\text{вяз}}$  — время между переходами молекулы через энергетический барьер при вязком течении,  $\lambda$  — расстояние между двумя положениями равновесия молекул в пленке,  $\lambda_1$  — расстояние между двумя слоями, скользящими друг относительно друга,  $V$  — объем, занимаемый отдельной молекулой в жидкой пленке. Формула (4.64) совпадает с формулой Эйнштейна (4.43), если считать подвижность молекул равной  $\mu = \lambda_1^2/(\eta \cdot V)$ . В формуле Стокса — Эйнштейна подвижность  $\mu = 1/(6\pi\eta r)$ , где  $r$  — радиус диффундирующей молекулы.

За исходные для расчетов по формулам (4.61)–(4.66) данные примем следующие величины:  $T = 300$  К,  $q_0 = 2375$  кДж/кг (10,22 ккал/моль),  $q_L = 976 \div 1255$  кДж/кг (4,2 ÷ 5,4 ккал/моль) — дифференциальная теплота сорбции воды непосредственно на поверхности древесинного вещества [Колосовская, 1983а],  $\Delta H_{\text{вяз}} = W_{\text{вяз}} \approx W = 18\,595$  кДж/кг (8 ккал/моль),  $d = 1$  нм,  $\lambda = 0,348$  нм (по расчету из плотности воды [де Бур, 1962]),  $\lambda_1 \approx \lambda$ ,  $V = A_0 d = 0,1$  нм<sup>2</sup> · 1 нм = 0,1 нм<sup>3</sup> (см. разд. 4.1.7).

Необходимо заметить, что все формулы, по которым сделаны вычисления в разд. 4.1.8 и в последующих, получены для предельно упрощенных представлений и без строгого вычисления средних величин, поэтому в них не следует придавать большое значение числовым множителям: они могут иметь и несколько другое значение. Вместе с тем физический смысл и порядок рассчитываемых величин остаются правильными. Осложняет положение и то, что многие необходимые для расчетов величины, такие как  $q_L$ ,  $\Delta H_{\text{вяз}}$ ,  $W$  и особенно  $d$ ,  $\lambda$ ,  $A_0$ ,  $V$  (объем, приходящийся на молекулу воды), остаются до сих пор достаточно точно не известными для сорбции воды в непостоянных капиллярах. Литературные экспериментальные данные существенно расходятся в разных работах или вообще отсутствуют. Что же касается формул, то ввиду сложности объекта исследования уточнение их скорее всего приведет к более сложным полуэмпирическим уравнениям (с эмпирическими коэффициентами), но физическая их основа может быть разработана из простейших уравнений, подобных тем, что использованы выше.

Основными для правильного выбора моделей и теоретических расчетов являются величины:  $d$  — толщина (или характерный размер) непостоянных капилляров как функция влагосодержания древесины (или как функция  $\phi = P/P_{\text{нас}}$ ), особенно значения  $d$  при заполненном первом слое и при максимальном насыщении клеточной стенки и величина  $A_0$  — площадь, приходящаяся на молекулу воды (среднее значение) при насыщении первого сорбционного слоя. Эти величины интересно получить экспериментально, так как в разных теоретических моделях они существенно разные. Например, островковая модель и модель равномерного заполнения всей внутренней поверхности сорбента дают при одинаковой экспериментальной степени заполнения поверхности  $\theta$  ( $\theta$  — условная величина) значения  $d$  порядка нескольких (больше двух) диаметров молекул воды или

одного-двух диаметров соответственно. По экспериментальному значению  $d$  можно судить о форме непостоянного капилляра (щелевидный, цилиндрический и т. д.), которая до сих пор является предметом дискуссии [Чудинов, 1984; Кленкова и др., 1976], а значит и о количестве водородных связей, которые может образовывать одна молекула воды в таком капилляре (это зависит от формы капилляра и от размещения активных центров), и далее о теоретической величине теплоты сорбции, энергии активации подвижности молекул воды в первом слое и т. д. [де Бур, 1962].

Измерение времени корреляции трансляционной диффузии  $\tau_c$  для молекул воды в монослое (область низких влагосодержаний образцов) на внутренней поверхности древесины и целлюлозы позволило бы по формуле (4.66) независимо оценить величину коэффициента диффузии  $D$ . Здесь можно было бы рассчитывать на метод ЯМР с соответствующим накопительным устройством.

Расчет в предыдущем разделе коэффициента диффузии для модели «квазилокализованной» сорбции дал величину  $D \approx 3 \cdot 10^{-12} \div 4 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с для  $W = 8$  ккал/моль; расчет  $D$  для жидкой двумерной пленки в настоящем разделе — величину  $D \approx 1,5 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с; экспериментальное значение  $D$  для воды в клеточной стенке древесины по Стамму  $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, в других работах  $10^{-10} \div 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с [Сергоровский, 1952; Yao, 1966]. Таким образом, коэффициенты диффузии для состояний квазилокализованной сорбции и жидкой двумерной пленки не различаются между собой настолько, чтобы можно было при сравнении с экспериментальным значением отдать предпочтение одной из этих двух моделей и тем самым сделать вывод о состоянии воды в двумерном слое воды в древесине при данной температуре. Можно лишь предполагать, что молекулы воды в первом слое на внутренней поверхности древесины при температуре ниже критической  $T_{c2} = 323 \pm 20$  К могут образовывать двумерную конденсированную пленку, а при температуре выше  $T_{c2}$  — только двумерный газ, соответствующий модели «квазилокализованной» сорбции. И в том и другом случае молекулы воды значительную долю времени проводят на активных центрах древесинного вещества или целлюлозы, совершая относительно редкие перескоки.

Вообще говоря, конденсированное двумерное состояние может быть жидким, твердым упорядоченным, твердым разупорядоченным, жидкокристаллическим. По данным ЯМР, второй и четвертый варианты представляются маловероятными, а жидкое и твердое разупорядоченное состояние не удастся различить (см. гл. 3).

#### 4.2. ЖИДКАЯ ТРЕХМЕРНАЯ ПЛЕНКА ВОДЫ В НЕПОСТОЯННЫХ КАПИЛЛЯРАХ ДРЕВЕСИНЫ

Для коллоидных капиллярно-пористых тел, типичным представителем которых является древесина и целлюлоза, существование трехмерной тазовой фазы в непостоянных капиллярах невозможно принципиально [Чудинов, Андреев, 1978; Чудинов, 1984].

Непостоянные капилляры при положительных температурах ниже 100 °С заполняются ожиженной трехмерной фазой (тонкая жидкая пленка) при достаточно больших  $\phi$  ( $\phi > 0,2$ ).

Перенос молекул сорбата в области полислоистой сорбции в коллоидных капиллярно-пористых телах должен описываться уравнением для вязкого течения ожиженной сорбционной фазы. При этом возникают трудности, заключающиеся в том, что в литературе по сорбции отсутствует удобная для практического применения (расчетов) теория течения жидких полислоев, которая бы в предельном случае очень толстых по сравнению с размерами молекул слоев переходила бы в теорию вязкого течения Пуазейля (подобно тому, как кнудсеновский механизм переноса тонких слоев газа переходит в перенос, описываемый кинетической теорией газов в макрообъемах). В данной ситуации для расчета коэффициентов диффузии и вязкости тонких жидких пленок (толщиной порядка десятка молекулярных диаметров) полезной может оказаться теория активированного состояния [Глестон и др., 1948].

Теория активированного состояния, в частности, развита ее авторами для характеристики жидкого состояния с помощью статистико-термодинамического подхода для объемов жидкости с характерными размерами, близкими к размеру молекул, когда формулы Стокса (табл. 4.3) для вычисления коэффициентов диффузии и вязкости уже не могут быть применимы качественно и тем более количественно.

В формулах табл. 4.3  $D_{\text{пост}}$  и  $D_{\text{вр}}$  — коэффициенты диффузии молекул жидкости для поступательного и вращательного движения соответственно;  $\tau_{\text{с,пост}}$  и  $\tau_{\text{с,вр}}$  — время корреляции поступательного и вращательного движения соответственно;  $\eta_{\text{пост}}$  и  $\eta_{\text{вр}}$  — коэффициенты вязкости для поступательного и вращательного движения в жидкости;  $\mu$  — подвижность (формула 4.43);  $r$  — радиус вращающейся сферы (для вращательного движения) или половина минимального расстояния, на которое могут сблизиться молекулы при поступательном движении;  $\lambda_1$  — расстояние между двумя слоями жидкости, скользящими один относительно другого;  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  — расстояние между соседними молекулами жидкости в плоскости пленки вдоль и поперек направления движения соответственно;  $V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  — эффективный объем, занимаемый одной молекулой;  $\lambda$  — расстояние между двумя положениями равновесия молекул в жидкой пленке.

В отличие от формул Стокса для коэффициента диффузии, вязкости и времени корреляции подвижности (4.72)–(4.77) (табл. 4.4), при выводе формул (4.67)–(4.69) предполагается, что диффундирующие молекулы и молекулы среды имеют близкие размеры. Формула (4.67) выполняется точно для самодиффузии [Глестон и др., 1948]. Для самодиффузии в обычной воде  $\lambda_2 \lambda_3 / \lambda_1 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ .

Формула (4.67) не содержит в явном виде зависимости  $D$  от толщины жидкой пленки. Для очень тонких пленок толщиной в несколько молекулярных диаметров такая зависимость должна

## Формулы для расчета коэффициента диффузии

По теории Глестона, Лейдлера, Эйринга	По Эйнштейну	По Стоксу
$D = \frac{\lambda_1^2}{V} \cdot \frac{k_B T}{\eta} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} \cdot \frac{k_B T}{\eta}; \quad (4.67)$	$D = k_B T \mu; \quad (4.43)$	$\mu = \frac{1}{6\pi r \eta}; \quad D_{\text{пост}} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}; \quad (4.72)$
		$\mu = \frac{1}{8\pi r \eta}; \quad D_{\text{вр}} = \frac{k_B T}{8\pi r \eta}; \quad (4.73)$
		$(4.71)$
$D = \lambda^2 / \tau_c; \quad (4.68)$		$D_{\text{пост}} = 2r^2 / \tau_{c, \text{пост}}; \quad (4.74)$
		$D_{\text{вр}} = r^2 / 6 \tau_{c, \text{вр}}; \quad (4.75)$
$\eta = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} k_B T \tau_c = \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2 V} k_B T \tau_c; \quad (4.69)$		$\eta_{\text{пост}} = \frac{1}{12\pi r^3} k_B T \tau_{c, \text{пост}}; \quad (4.76)$
		$\eta_{\text{вр}} = \frac{3}{4\pi r^3} k_B T \tau_{c, \text{вр}}; \quad (4.77)$

быть:  $D$  с ростом толщины пленки увеличивается, а  $\eta$  убывает. В тех случаях, когда произведение  $D \cdot \eta$  остается постоянным с увеличением толщины жидкой пленки, формула зависимости  $D$  от  $\eta$  может и не содержать параметр толщины пленки, хотя в неявном виде такая зависимость имеется. Так, дифференциальная теплота сорбции  $q_L$  является функцией толщины сорбционной пленки (см. разд. 2.2.5) и входит в формулу (4.61) для свободной энергии активации вязкого течения, которая в свою очередь связана с  $\eta$  (формула (4.63)).

В формуле (4.67) параметр  $D \cdot \eta / T$  не зависит от температуры. С ростом температуры увеличивается подвижность молекул, но до тех пор, пока сохраняются ближний порядок и средние расстояния между молекулами, остается постоянной и величина  $D \cdot \eta / T$ , согласно формулам (4.67) и (4.72). Иными словами, параметр  $D \cdot \eta / T$  определяется только особенностями геометрической упаковки молекул [Гуриков, 1964]. По теории значащих структур Эйринга (теория жидкости), основанной на принципах статистической механики, средние расстояния между молекулами остаются примерно теми же самыми и при переходе из твердого состояния в жидкое; изменение общего объема при этом фазовом переходе происходит по другой причине [Чанг, 1980]. Поэтому значение  $D \cdot \eta / T$  не должно меняться и при переходе из твердого состояния в жидкое, поскольку и в этом случае мера ближнего порядка и взаимное расположение молекул остаются неизменными.

В сорбированном состоянии на характер расположения молекул сорбата может влиять геометрия расположения атомов поверхности

твердого тела, и величина  $D \cdot \eta / T$  может стать несколько другой, чем для молекул в макрообъеме жидкости. Таким образом, по величине  $D \cdot \eta / T$ , измеренной экспериментально ( $D$  и  $\eta$  измеряются независимыми методами), можно судить, насколько влияет поверхность сорбента на структуру жидкой сорбированной пленки. Отметим, что величина  $\lambda_1 / (\lambda_2 \lambda_3)$  для самодиффузии молекул обычной воды равна  $0,7 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$  [Глессон и др., 1948], значит величина  $\lambda_1 k_B / (\lambda_2 \lambda_3) = 0,97 \cdot 10^{-14} \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{м})$ . Особенно интересно определить  $D \cdot \eta / T$  для монослоя сорбированных молекул.

Расчеты ожидаемых величин  $D$  и  $\eta$  для тонких жидких пленок воды на внутренней поверхности древесины (в ее непостоянных капиллярах) можно сделать, пользуясь формулами теории активированного состояния. Если из эксперимента известно время корреляции поступательного и вращательного движения  $\tau_c$  (см. разд. 3.3.4), то можно воспользоваться формулами (4.68) и (4.69) из табл. 4.3, но для этого необходимо знать величины  $\lambda, \lambda_1$  и  $V$ .

Если измерить  $D$  и  $\eta$  независимыми методами, то можно определить параметр  $D \cdot \eta / T = (\lambda_1 / \lambda_2 \lambda_3) \cdot k_B = (\lambda^2 / V) \cdot k_B$ . Подставляя это значение в (4.69), можно подсчитать величину  $\lambda$ . К сожалению, коэффициент вязкости для связанной воды в древесине, так же как и экспериментальные значения  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  и  $\lambda$ , неизвестен, поэтому проверка экспериментом формул (4.67) — (4.69) — дело будущего.

Предположим, что эти формулы верны и что величина  $\lambda$  и параметра  $D \cdot \eta / T$  для жидкой пленки толщиной, превышающей монослой, такая же, как и для обычной жидкой воды (это нуждается в экспериментальной проверке). Тогда, подставляя  $\lambda = 0,348 \text{ нм}$  [де Бур, 1962],  $\lambda_1 / \lambda_2 \lambda_3 = 0,7 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$  и экспериментальное значение  $\tau_c$  из табл. 3.3 (см. разд. 3.3.4) в формулы (4.68) и (4.69), получим расчетные (полуэмпирические) значения коэффициентов диффузии и вязкости для тонких жидких трехмерных пленок воды в непостоянных капиллярах древесины и целлюлозы (см. табл. 4.3). В этой же таблице приведены данные Стамма, который измерил  $D$  по скорости сорбции воды и набухания древесины [Stamm, 1959, 1960].

Хотя некоторые параметры, характеризующие динамическое поведение молекул трехмерного сорбированного слоя (например, энергия активации подвижности), близки по величине к тем же характеристикам обычной воды и капиллярного конденсата, другие параметры подвижности: время корреляции  $\tau_c$ , коэффициент диффузии  $D$ , коэффициент вязкости  $\eta$ , отличаются на несколько порядков величины от тех же параметров для свободной воды (см. табл. 4.3). Вместе с тем диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  связанной воды во всей области гигроскопичности значительно ближе к  $\epsilon$  льда, чем воды. Отсюда можно заключить, что сорбированную воду, находящуюся в непостоянных капиллярах клеточных стенок древесины и целлюлозы, по свойствам нельзя отождествлять ни со льдом, ни со свободной водой даже при насыщенном водой состоянии клеточной стенки в области температур по крайней мере от  $80$  до  $-50^\circ \text{C}$ .

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСАЦИОННОЙ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ

### 5.1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ (КАПИЛЛЯРНЫХ) ЯВЛЕНИЙ ПРИ ИСКРИВЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗРЫВА

При исследовании влажной древесины, как и любых капиллярных систем ( $W_p < W_{пр}$ ), приходится иметь дело с проявлением по крайней мере трех тесно связанных и действующих совместно капиллярных эффектов: увеличение поверхности при раздроблении водной фазы, искривление поверхности разрыва, взаимодействие поверхностных слоев. Все они учитываются термодинамикой: первый отражается величиной поверхности; второй — учетом зависимости термодинамических параметров от кривизны поверхности разрыва, а третий — совместным рассмотрением фундаментальных уравнений взаимодействующих поверхностных слоев [Русанов, 1967].

Наиболее последовательно и полно, по нашему мнению, вопросы теории термодинамики микрогетерогенных систем (или систем с искривленными межфазными поверхностями) изложены в фундаментальных трудах [Русанов, 1967; Hill, 1963, 1964]. В работе [Русанов, 1967] развит метод поверхностного слоя конечной толщины, практически более удобный, так как он оперирует с величинами, имеющими простой физический смысл. Подход Хилла в «Термодинамике малых систем» [1963, 1964] не связан с поверхностным натяжением, но принципиально эквивалентен методу, в основе которого лежит концепция поверхности натяжения. Последний более удобен при изучении микрогетерогенных систем с взаимно превращающимися фазами. Именно этот вариант представляет интерес в связи с изучением капиллярных эффектов во влажной древесине. Величина малого объекта в этом случае определяется по размеру геометрической фигуры, ограниченной разделяющей поверхностью и, следовательно, микроскопическим и субмикроскопическим строением древесины.

Будем считать, что жидкая фаза воды не содержит растворенного вещества и, что согласно модели капиллярной системы древесины [Чудинов, 1984], кривизна менисков воды равна  $r^{-1}$ . С учетом последнего обстоятельства и при условии, что поверхность разрыва обращена вогнутой частью к пару, уравнение Кондо для поверхности натяжения, отвечающей минимальной величине поверхностного натяжения, принимает вид

$$dP^{(B)} = dP^{(n)} - d\sigma/r + \sigma dr/r^2, \quad (5.1)$$

где  $P^{(B)}$  — давление внутри объемной жидкой фазы;  $P^{(n)}$  — давле-

ние пара;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $r$  — радиус кривизны поверхности разрыва фаз. В связи с принятым ограничением относительно водорастворимых веществ, а также при отсутствии внешних полей система фундаментальных уравнений, связывающих величины  $\sigma$ ,  $T$ ,  $P^{(b)}$  и  $P^{(n)}$ , имеет вид

$$\begin{cases} a d\sigma = -s_{в\sigma} dT + (v_{в\sigma} - v_{п}^{(\sigma)}) dP^{(b)} + v_{п}^{(\sigma)} dP^{(n)}, \\ a d\sigma = (s_{вп} - s_{в\sigma}) dT + (v_{в\sigma} - v_{вп} - v_{п}^{(\sigma)} + v^{(n)}) dP^{(b)} + (v_{п}^{(\sigma)} - v^{(n)}) dP^{(n)}, \end{cases} \quad (5.2)$$

где величины  $v_{в}^{(\sigma)}$  и  $v_{п}^{(\sigma)}$  определяются соотношениями

$$v_{в}^{(\sigma)} \equiv V_{в}^{(\sigma)} / m^{(\sigma)}; \quad v_{п}^{(\sigma)} \equiv V_{п}^{(\sigma)} / m^{(\sigma)} \quad (5.3)$$

и являются взаимно дополняющими друг друга частями среднего молярного объема поверхностного слоя

$$v^{(\sigma)} = v_{в}^{(\sigma)} + v_{п}^{(\sigma)}. \quad (5.4)$$

Величины  $s_{в\sigma}$ ,  $s_{вп}$ ,  $v_{в\sigma}$ ,  $v_{вп}$  соответствуют молярным энтропийным и объемным эффектам соответствующих переходов,  $v^{(n)}$  — молярный объем пара;  $a$  — поверхность, приходящаяся на 1 моль поверхностного слоя; индекс  $\sigma$  обозначает принадлежность термодинамических параметров к поверхностному слою.

Уравнения (5.1) и (5.2) могут быть использованы для вывода основных соотношений термодинамики поверхностных явлений при наличии искривленных поверхностей разрыва (каждое уравнение содержит три из пяти независимых переменных:  $\sigma$ ,  $T$ ,  $P^{(b)}$ ,  $P^{(n)}$  и  $r$ ). Заметим, что при описании микрогетерогенных систем поверхностное натяжение и радиус кривизны поверхности натяжения выступают как независимые термодинамические параметры, в то время как для «больших» систем кривизна равна нулю ( $r \rightarrow \infty$ ), а вклад поверхностной энергии в полную энергию системы пренебрежимо мал.

Рассмотрим в качестве примера вывод уравнения, связывающего величины  $T$ ,  $P^{(b)}$  и  $r$ . Для этого из уравнения (5.1) определим  $dP^{(n)}$  и, подставив его в систему (5.2), найдем после почленного вычитания второго уравнения из первого

$$s_{вп} dT - v_{вп} dP^{(b)} - v^{(n)} d\sigma / r + v^{(n)} \sigma dr / r^2 = 0, \quad (5.5)$$

отсюда

$$d\sigma = \frac{s_{вп} r}{v^{(n)}} dT - \frac{v_{вп} r}{v^{(n)}} dP^{(b)} + \frac{\sigma dr}{r}. \quad (5.6)$$

Из первого уравнения системы (5.2) находим

$$\left( a - \frac{v_{п}^{(\sigma)}}{r} \right) d\sigma = -s_{в\sigma} dT + v_{в\sigma} dP^{(b)} - v_{п}^{(\sigma)} \frac{\sigma}{r^2} dr. \quad (5.7)$$

Исключая  $d\sigma$  из (5.6) и (5.7), получаем

$$s_{\text{вп}} \left[ a + \left( \frac{s_{\text{в}\sigma} v^{(\text{n})}}{s_{\text{вп}}} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) \frac{1}{r} \right] dT - v_{\text{вп}} \left[ a + \right. \\ \left. + \left( \frac{v_{\text{в}\sigma} v^{(\text{n})}}{v_{\text{вп}}} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) \frac{1}{r} \right] dP^{(\text{в})} + \frac{v^{(\text{n})} a \sigma}{r^2} dr = 0. \quad (5.8)$$

Аналогичным способом могут быть получены остальные девять уравнений, связывающих оставшиеся тройки независимых переменных. Опуская несложные преобразования, можно записать

$$s_{\text{вп}} \left\{ a + \left[ v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} + \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} (v^{(\text{n})} - v_{\text{вп}}) \right] \frac{1}{r} \right\} dT - \\ - v_{\text{вп}} \left[ a + \left( \frac{v_{\text{в}\sigma} v^{(\text{n})}}{v_{\text{вп}}} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) \frac{1}{r} \right] dP^{(\text{n})} + \frac{\sigma (v^{(\text{n})} - v_{\text{вп}}) a}{r^2} dr = 0, \quad (5.9)$$

$$\left\{ a + \left[ v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} + \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} (v^{(\text{n})} - v_{\text{вп}}) \right] \frac{1}{r} \right\} dP^{(\text{в})} - \\ - \left[ a + \left( \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} v^{(\text{n})} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) \frac{1}{r} \right] dP^{(\text{n})} - \frac{a \sigma dr}{r^2} = 0, \quad (5.10)$$

$$a d\sigma = \left( s_{\text{вп}} \frac{v_{\text{п}}^{(\sigma)}}{v^{(\text{n})}} - s_{\text{в}\sigma} \right) dT - \left( v_{\text{вп}} \frac{v_{\text{п}}^{(\sigma)}}{v^{(\text{n})}} - v_{\text{в}\sigma} \right) dP^{(\text{в})}, \quad (5.11)$$

$$a d\sigma = \left( s_{\text{вп}} \frac{v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)}}{v_{\text{вп}} - v^{(\text{n})}} - s_{\text{в}\sigma} \right) dT + \left( v_{\text{п}}^{(\sigma)} - \frac{v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)}}{v_{\text{вп}} - v^{(\text{n})}} v^{(\text{n})} \right) dP^{(\text{n})}, \quad (5.12)$$

$$\left[ a + \frac{1}{r} \left( \frac{v_{\text{в}\sigma}}{v_{\text{вп}}} v^{(\text{n})} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) \right] d\sigma = \left( s_{\text{вп}} \frac{v_{\text{в}\sigma}}{v_{\text{вп}}} - s_{\text{в}\sigma} \right) dT + \\ + \frac{\sigma}{r^2} \left( \frac{v_{\text{в}\sigma}}{v_{\text{вп}}} v^{(\text{n})} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) dr, \quad (5.13)$$

$$\left[ a + \frac{1}{r} \left( \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} v^{(\text{n})} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) \right] d\sigma = \left( v_{\text{в}\sigma} - \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} v_{\text{вп}} \right) dP^{(\text{в})} + \\ + \frac{\sigma}{r^2} \left( \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} v^{(\text{n})} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} \right) dr, \quad (5.14)$$

$$\left\{ a + \frac{1}{r} \left[ (v^{(\text{n})} - v_{\text{вп}}) \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} + (v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)}) \right] \right\} d\sigma = \left( v_{\text{в}\sigma} - \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} v_{\text{вп}} \right) dP^{(\text{n})} - \\ - \frac{\sigma}{r^2} \left[ (v_{\text{вп}} - v^{(\text{n})}) \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} - (v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)}) \right] dr, \quad (5.15)$$

$$a d\sigma = \left[ v_{\text{в}\sigma} - v_{\text{п}}^{(\sigma)} - \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} (v_{\text{вп}} - v^{(\text{n})}) \right] dP^{(\text{в})} + \\ + \left( v_{\text{п}}^{(\sigma)} - \frac{s_{\text{в}\sigma}}{s_{\text{вп}}} v^{(\text{n})} \right) dP^{(\text{n})}, \quad (5.16)$$



$$s_{\text{вп}} dT = (v_{\text{вп}} - v^{(n)}) dP^{(в)} + v^{(n)} dP^{(n)}. \quad (5.17)$$

Уравнения (5.8)–(5.17) являются основными термодинамическими соотношениями, характеризующими двухфазное равновесие жидкость — пар для принятой эквивалентной модели капиллярной системы. В том случае, когда в равновесии находятся три фазы (например, лед — вода — пар), система разбивается на две двухфазные подсистемы, и относящиеся к ним уравнения рассматриваются совместно. При этом необходимо сделать соответствующую замену индексов с учетом знака перед  $r$  и перейти к сферической межфазной поверхности в уравнениях (5.8)–(5.17).

При изменениях в системе древесина — вода, приводящих к уменьшению «объемной» фазы воды до размеров поверхностного слоя \*, возникает необходимость в выводе соответствующих термодинамических уравнений. Вырождение объемной фазы приводит к образованию адсорбционной пленки, которая рассматривается как часть «нового» поверхностного слоя на границе двух фаз и в этом случае используются соотношения для всей поверхности разрыва, включая поверхностный слой вещества сорбента [Русанов, 1967]. Опуская детальное рассмотрение этого специального случая, приведенного в цитируемой работе, укажем лишь соотношение, требующееся в дальнейшем, которое характеризует фазовый переход в адсорбционных пленках. Скачок производной поверхностного натяжения по температуре, при изобарических условиях определяемый соотношением

$$a^{(\omega)} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_P^{(\omega)} - a^{(\varepsilon)} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_P^{(\varepsilon)} = \tilde{s}^{(\varepsilon)} - \tilde{s}^{(\omega)}, \quad (5.18)$$

будет выражен тем резче, чем больше разность величин  $\tilde{s}^{(\varepsilon)}$  и  $\tilde{s}^{(\omega)}$ . Индексы  $\varepsilon$  и  $\omega$  относятся к различным фазовым состояниям пленки.

Аналогичный вывод следует из теоретических и экспериментальных исследований систем биополимер — вода: вблизи точки плавления вместо разрыва теплоемкости, характерного для фазового перехода первого рода, имеется просто максимум теплоемкости [Привалов, Мревлишвили, 1966; Сырников, 1973, 1974; Мревлишвили и др., 1978], который снижается по мере уменьшения воды в системе и при некотором влагосодержании исчезает. Однако последнее не является столь малым, чтобы считать причиной вырождения фазового перехода число частиц (молекул воды). Зародыши новой фазы могут содержать около 30 молекул [Rasmussen, MacKenzie, 1972], поэтому исчезновение фазового перехода первого рода следует объяснять взаимодействием воды с биополимером и влиянием его на ее структуру. При большой концентрации биополимера (при гидратации в пределах 0,30 — 0,68 г  $\text{H}_2\text{O}$ /г сухого вещества [Мревлишвили, Привалов, 1967]) воду можно рассматривать как подсистему с высокоразвитой поверхностью и, следовательно,

\* Предполагается, что действие адсорбционных сил не распространяется за пределы поверхностного слоя.

со значительным вкладом поверхностной энергии в общую энергию системы. А для таких систем резкий фазовый переход первого рода исчезает [Hill, 1963, 1964] (см. разд. 3.3 и уравнение (5.18)).

Фазовое превращение воды в высококонцентрированных растворах биополимеров Ю. П. Сырников [1973] рассматривает на молекулярном уровне (имеется в виду, что молекулы воды взаимодействуют между собой направленными насыщающимися водородными связями, образуя Н-сетку). Кроме того, предполагается, что возникающие структуры имеют преимущественно максимально возможное число циклов при данном числе связей. Анализируя конформационную статистическую сумму, автор приходит к выводу, что фазовый переход первого рода происходит только в том случае, когда достаточно велика разница в энтропиях двух состояний — упорядоченного и разупорядоченного. При высоких концентрациях биополимера часть водородных связей будет «расходо­ваться» на образование Н-сетки с биополимером. При этом энтропия сетки будет возрастать. В то же время молекулы воды, не входящие в Н-сетку, будут взаимодействовать с растворенным веществом и энтропия этого состояния будет уменьшаться. Кроме того, молекулы растворенного вещества, как дефекты структуры, будут снижать кооперативность построения структуры льда.

## 5.2. О ВАРИАНТНОСТИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

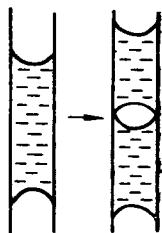
Один из важных вопросов термодинамики гетерогенных систем — правило фаз. На его основе изучаются диаграммы состояния, фазовые превращения, мембранные равновесия и т. п. Вывод формулы для расчета вариантности системы — задача непростая. При ее решении необходимо учитывать степень материальной изоляции системы, наличия в ней химических реакций, числа объемных фаз, числа поверхностей разрыва и их тип [Hill, 1964; Русанов, 1967; Мариничев и др., 1973; Современная теория..., 1980]. Вариантность \* микрогетерогенных систем может отличаться от рассчитываемой по классической формуле Гиббса. В частности, если рассматривать систему древесина — вода ( $W_p \rightarrow W_{пг}$ , массивный образец) при фиксированной температуре и давлении (или кривизне межфазных поверхностей) как частично открытую термодинамическую систему, то при наличии лишь искривленных поверхностей разрыва эта система инвариантна. Однако полная вариантность, показывающая число независимых переменных с учетом не только параметров состояния, но и масс фаз, отлична от нуля. Это означает что в данной системе может протекать объемно-поверхностный процесс, например, при раздроблении жидкости (рис. 5.1).

Капиллярные эффекты, о которых идет речь, связаны с изменением радиуса кривизны межфазных поверхностей (например,

---

\* Максимальное число независимо изменяющихся интенсивных свойств [Русанов, 1967].

Рис. 5.1. Объемно-поверхностный фазовый переход при наличии искривленной поверхности [Русанов, 1967].



жидкость — пар, жидкость — твердое тело) от 1,5–1,6 до 100–200 нм. Физический смысл ограничения относительно величины  $r$ , с одной стороны, заключается в том, что конденсированные тела с эквивалентными размерами еще обладают свойствами фаз [Русанов, 1967; Hill, 1963, 1964,] с другой стороны, они отличаются от массивных образцов существенной зависимостью этих свойств от  $r$  в указанных пределах.

По классификации М. М. Дубинина [Современная теория..., 1980], поры с указанными размерами называются мезопорами. Адсорбция в них сводится к образованию последовательных адсорбционных слоев на поверхности и завершается заполнением пор по механизму капиллярной конденсации.

При измерении  $r$  от 1,5–1,6 нм в сторону уменьшения фазовые свойства включений (жидкостей, пустот, твердых частиц) постепенно вырождаются и их описание нельзя связать с физическим образом межфазной поверхности (см. разд. 2.3). Малые размеры этих включений позволяют рассматривать систему (например, сорбент — сорбат) как приближающуюся по своим свойствам к однофазной [Адсорбция..., 1983].

## ГЛАВА 6

### СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 0 °C

Целью данной главы является анализ некоторых следствий уравнений (5.8)—(5.17) и результатов экспериментального исследования влажной древесины при отрицательных температурах. Дело в том, что степень взаимодействия древесины с водой может быть выявлена путем изучения особенностей ее фазового перехода, а термодинамические уравнения (5.8)—(5.17) указывают на то, какие именно физические величины подлежат экспериментальному определению.

Практическая ценность такого подхода заключается, например, в возможности определения форм связи воды и анализа гигроскопичности древесины при отрицательных температурах. Эти вопросы будут также рассмотрены в настоящей главе.

## 6.1. ДТА И СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ВЛАЖНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Основная идея использования высокочувствительных методов ДТА и ДСК\* в исследовании влажной древесины состоит в том, что с их помощью можно измерять важнейшие, зависящие от радиуса кривизны термодинамические характеристики фазовых превращений в системе древесина — вода при  $t < 0^\circ\text{C}$ . Так, уравнение (5.1) для сферической поверхности разрыва принимает вид

$$dP^{(л)} = dP^{(в)} + 2d\sigma/r - 2\sigma dr/r^2. \quad (6.1)$$

Индекс «л» относится к внутренней фазе, располагающейся с вогнутой стороны поверхности разрыва. Используя это уравнение и систему уравнений (5.2), можно получить изложенным в гл. 5 способом уравнение

$$s_{вл} \left[ a + \left( \frac{s_{в\sigma}}{s_{вл}} v^{(л)} - v_{л}^{(\sigma)} \right) \frac{2}{r} \right] dT - v_{вл} \left[ a + \left( \frac{v_{в\sigma}}{v_{вл}} v^{(л)} - v_{л}^{(\sigma)} \right) \frac{2}{r} \right] dP + \frac{2v^{(л)}\sigma}{r^2} dr = 0. \quad (6.2)$$

Случай, соответствующий равновесию фаз лед — вода, расположенных в капиллярной системе древесины при исходной — до снижения температуры — влажности около  $W_{пт}$ . Для двухфазного равновесия вода — пар используем уравнение (5.17), в котором, а также в уравнении (6.2), принято  $P \equiv P^{(п)} = P^{(в)}$ . Рассматривая эти уравнения совместно, получаем

$$\begin{aligned} s_{вп} dT - v_{вп} dP &= 0, \\ s_{вл} \left[ a + \left( \frac{s_{в\sigma}}{s_{вл}} v^{(л)} - v_{л}^{(\sigma)} \right) \frac{2}{r} \right] dT - s_{вп} \left[ a + \left( \frac{v_{в\sigma}}{v_{вл}} v^{(л)} - v_{л}^{(\sigma)} \right) \frac{2}{r} \right] \times \\ &\times \frac{v_{вл}}{v_{вп}} dT + 2v^{(л)}\sigma a \frac{dr}{r^2} = 0, \end{aligned} \quad (6.3)$$

характеристику равновесия трех фаз пар — вода — лед, расположенных в древесине с исходной влажностью около  $W_{пт}$ , что соответствует условию  $P^{(п)} = P^{(в)}$ . Заметим также, что  $\sigma$  и  $r$  относятся к поверхности разрыва вода — лед.

Исключая из системы уравнений (6.3)  $dP$ , найдем производную  $dT/dr$  для больших радиусов кривизны

$$\frac{dT}{dr} = \frac{2\sigma v^{(л)}}{r^2 [(v_{вл}/v_{вп}) \cdot s_{вп} - s_{вл}]}. \quad (6.4)$$

\* ДТА — дифференциальный термический анализ; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия [Уэндландт, 1978].

а в интегральной форме

$$T - T_{\infty} = \frac{2\sigma v^{(л)} T_{\infty}}{r \left( Q_{вл} - Q_{вп} \frac{v_{вл}}{v_{вп}} \right)}. \quad (6.5)$$

Здесь  $T$  — температура трехфазного равновесия данной системы;  $T_{\infty}$  соответствует тройной точке массивного образца лед — вода — пар;  $Q_{вл} = s_{вл} \cdot T_{\infty}$  и  $Q_{вп} = s_{вп} T_{\infty}$  — теплоты превращения вода — лед и вода — пар соответственно. Напомним, что уравнение (6.5), выведенное для сравнительно больших  $r$ , соответствует условию  $W_p \approx W_{пг}$ . Поскольку  $v_{вп} \gg v_{вл}$ , соотношение (6.5) преобразуется в

$$\Delta T = T - T_{\infty} = \frac{2\sigma v^{(л)} T_{\infty}}{r Q_{вл}}. \quad (6.6)$$

Отсюда видно, что направление изменения температуры трехфазного равновесия определяется знаком  $Q_{вл}$ . Поскольку кристаллизация — процесс экзотермический ( $Q_{вл} < 0$ ), из уравнения (6.6) находим  $T_{\infty} - T > 0$ , т. е. температура трехфазного равновесия смещается в область более низких значений по сравнению с массивным образцом обратно пропорционально радиусу кривизны разделяющей поверхности. Его величина ( $r$ ) обусловлена капиллярной системой сорбента и в этом смысле  $\Delta T$  отражает влияние структуры на состояние сорбата. Этот же результат получается из уравнения типа (5.9) при  $P^{(в)} = \text{const}$ , но выведенного с использованием уравнения (6.1) и системы уравнений (5.2). Таким образом, измерению подлежит понижение температуры плавления в системе древесина — вода при  $W_p \leq W_{пг}$ .

В формуле (6.6)  $\sigma$ , строго говоря, зависит от  $r$ . Например, для двухфазной системы жидкость — пар из уравнения (5.13) при  $T = \text{const}$  можно получить

$$\sigma = \sigma_{\infty} [1 - \delta/r]^{-1}, \quad (6.7)$$

а для сферической поверхности разрыва

$$\sigma = \sigma_{\infty} [1 - 2\delta/r]^{-1}. \quad (6.8)$$

Заметим, что если «внутренней» фазой является лед, то в уравнении (6.8) знак минус следует заменить на плюс.

Учет зависимости  $\sigma = f(r)$  при изучении пористых сорбентов осуществлен М. М. Дубининым (усовершенствование метода Дерягина, Брукгофа и де Бура) [Современная..., 1980]. Это привело к заметному смещению кривых распределения объемов мезопор в сторону больших размеров, чем нельзя пренебречь даже в грубом приближении. Исходя из положения [Ahn et al., 1972] о том, что из статистической теории жидкости выведены уравнения вида (6.7) и (6.8) (уравнения Толмана), и приводятся зависимости  $\sigma/\sigma_{\infty} = f(\delta/r)$  для азота, циклогексана, бензола и воды. Надежных данных о межфаз-

Таблица 6.1

Зависимость понижения температуры плавления бензола, расположенного в порах силикагеля, от радиуса пор

$m_s$	$T_{пл}, K$	$\Delta T, K$	$r_{п}, nm$	$m_s$	$T_{пл}, K$	$\Delta T, K$	$r_{п}, nm$
189	...	...	2,8	740	257,7	26,6	6,0
378	223,7	50,6	4,3	1404	263,2	21,1	6,0
568	257,0	27,3	5,9				

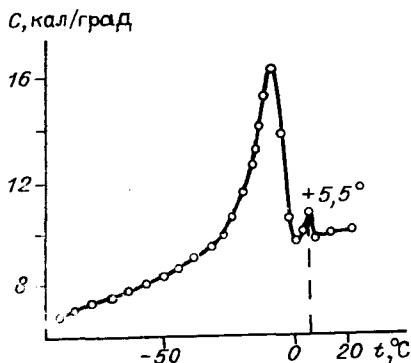
П р и м е ч а н и е.  $r_{п}$  — радиус пор;  $\Delta T$  — понижение температуры плавления бензола;  $T_{пл}$  — температура плавления бензола в порах силикагеля (по максимуму эндотермы);  $m_s$  — масса сорбированного бензола, мг/г силикагеля.

ной поверхностной энергии в системе твердое тело — расплав при диспергировании твердой фазы обнаружить не удалось. Например, Rasmussen, MacKenzie [1972] приводят подборку величин  $\sigma$  для системы лед — расплав, найденных различными методами при идентичных условиях:  $\sigma$  изменяется в пределах 6,4—32,1 мДж/м<sup>2</sup>. Таким образом, даже зная эффективные размеры (удвоенная площадь поперечного сечения, деленная на периметр) «диспергированного» капиллярной системой древесины льда, нельзя достоверно рассчитать  $\Delta T$ . Неточность в расчете понижения температуры плавления закристаллизовавшегося капиллярного конденсата будет вноситься также и в том случае, если принять  $Q_{вл}$  равной теплоте перехода массивного образца. Кроме того,  $\sigma$  и  $Q_{вл}$  зависят от температуры. Следовательно, наиболее приемлемый путь определения  $\Delta T$  — это непосредственное измерение в эксперименте.

Результатами экспериментальной проверки соотношения типа (6.6) [Higuti, Iwagami, 1952] установлена связь  $\Delta T$  с величиной заполнения пор силикагеля бензолом (табл. 6.1). Прямые доказательства понижения температуры плавления сорбата в порах приведены также в книге [Экспериментальные методы..., 1973]. Силикагель насыщался бензолом сверх количества нужного для заполнения пор, а затем проводился калориметрический опыт. Избыток бензола плавился при 5,5 °С, в то время как бензол, расположенный в порах, имел температуру плавления —7 °С (рис. 6.1).

По данным электронной микроскопии [Frommer, Lancet, 1972] мембраны на основе ацетата целлюлозы имеют капилляры различного диаметра: до 50 нм и в интервале от 50 до 100 нм. Как отмечают авторы, понижение температуры замерзания воды в этих мембранах составляет 5—10 °С. Однако приводят ДСК-кривые нагревания, причем температуры, соответствующие максимумам эндотерм, лежат в интервале от +5 до +7 °С. Отклонение ДСК-кривой от базовой линии, связанное с плавлением, хорошо заметно при температурах —5 ÷ —3 °С. То, что авторам не удалось зарегистрировать плавление льда, размещенного в капиллярной системе мембран, объясняется, по-видимому, следующим. Во-первых, исходное содержание воды в образцах составляло 1,7—3,1 г H<sub>2</sub>O/г СВ (СВ — сухое вещество мембран),

Рис. 6.1. Зависимость теплоемкости системы силикагель — бензол (для предельной емкости пор  $> 1$ ) от температуры [Экспериментальные методы..., 1973].



поэтому для записи всего пика плавления льда приходилось, вероятно, работать при невысокой чувствительности прибора. Во-вторых, образование большого количества льда при околонулевых отрицательных температурах в процессе охлаждения образцов могло

привести к оттоку значительного количества капиллярной влаги к месту образования «массивного» льда [Чудинов, 1984]. Кроме того, при массе образца  $\sim 1,5$  мг и влагосодержании около 2 г  $H_2O$ /г СВ доля капиллярной воды очень мала, чтобы надежно зарегистрировать ее фазовый переход.

Аналогичные исследования выполнили С. Деодор и Ф. Лунер [Вода..., 1984]. Объектами исследования были пульпа из отбеленной древесины литвенных пород и отбеленный еловый крафт. Определялся критический размер поры, которая на 100 % содержит незамерзающую воду. Для расчета понижения температуры замерзания в капиллярах радиусом от 1 до 20 нм применялось уравнение Кельвина. Авторы не учитывали что радиус капилляра (принята эквивалентная модель с цилиндрическими капиллярами) складывается из радиуса кривизны мениска и толщины адсорбционного слоя. Поэтому фактически в работе фигурирует радиус кривизны мениска сферической формы, а не радиус капилляров. Поскольку расчеты проведены для  $1 < r < 20$  нм, следовало бы учесть зависимость  $\sigma = f(r)$ . Этого тоже не было сделано, в связи с чем расчетные данные, которые приведены в цитируемой работе, нельзя считать вполне корректными. Результаты измерений температуры замерзания или плавления капиллярной воды не приводятся. Кроме того, вызывает сомнение сама возможность получения таких данных из ДСК-анализа образцов с влагосодержанием от 13,4 до 1,26 г  $H_2O$ /г СВ.

Опубликованы интересные данные о влиянии величины пор на температуру замерзания и плавления воды, водных растворов глюкозы, сахарозы, глицина и KCl, расположенных в этих порах [Бакеев и др., 1959; Ashworth, Abeles, 1984]. В последней работе исследовались стеклянные фильтры, насыщенные водой, с порами различного диаметра. Зависимость температуры плавления порового льда от диаметра пор установлена в опытах ДТА (рис. 6.2). Лед, размещенный в порах диаметром 70—80 нм, плавится уже при температуре ниже  $0^\circ C$ , а при дальнейшем уменьшении диаметра пор до 10 нм понижение  $t_{пл}$  достигает  $10^\circ C$  по сравнению с массивным образцом льда (рис. 6.3). Необходимо отметить, что фазовый переход воды в порах стеклянных фильтров изучался при низких скоростях охлаждения

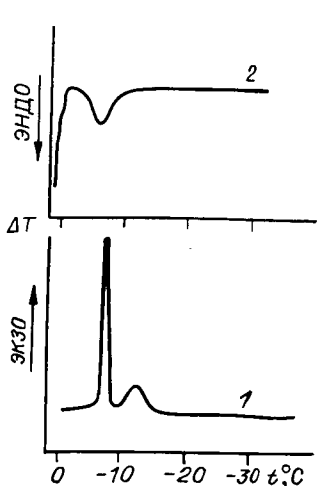
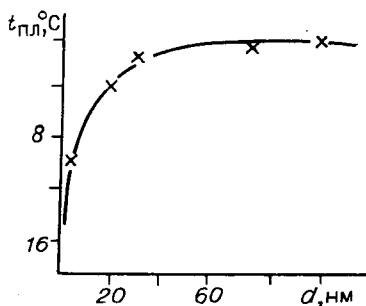


Рис. 6.3. Зависимость температуры фазового перехода воды от диаметра пор [Ashworth, Abeles, 1984].

Рис. 6.2. ДТА-запись замораживания (1) и плавления (2) воды в порах стеклянных фильтров [Ashworth, Abeles, 1984].  
d пор 7,5 нм [Ashworth, Abeles, 1984].



и нагревания (около  $0,17^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), поэтому состояние исследованной системы можно считать близким к равновесному.

Несколько ранее нами исследовалось образование льда в древесине лиственницы с различным влагосодержанием [Лоскутов, Левин, 1984]. Дифференциальной сканирующей калориметрии влажной древесины предшествовало определение ее предела гигроскопичности и количества капиллярно-конденсационной воды. Для определения эффективных размеров конденсированной фазы воды (под этим мы понимаем величину радиуса кривизны менисков) при различных уровнях влажности древесины использовали изотермы десорбции и результаты ОВГ-анализа \*. Названные характеристики были получены следующим образом. Из уравнения (5.9)

$$\left(\frac{dP^{(n)}}{dr}\right) = \frac{\sigma(v^{(n)} - v_{\text{вп}})a}{r^2} \cdot \frac{1}{v_{\text{вп}} \{a + [(v^{(n)}v_{\text{вс}}/v_{\text{вп}}) - v_{\text{п}}^{(\sigma)}](1/r)\}}, \quad (6.9)$$

при условии, что  $W_p \rightarrow W_{\text{пг}}$ , получаем

$$\left(\frac{dP^{(n)}}{dr}\right)_T = \frac{\sigma v^{(B)}}{r^2(v^{(n)} - v^{(B)})}. \quad (6.10)$$

В силу того, что  $v^{(n)} \gg v^{(B)}$ , и при условии, что пар подчиняется законам идеального газа, получаем в результате интегрирования уравнения (6.10) от плоской поверхности разрыва до поверхности с радиусом кривизны  $r$

$$\ln(P_0/P) = \sigma v^{(B)}/(rRT) \quad (6.11)$$

уравнение Кельвина для принятой эквивалентной модели капиллярной системы древесины [Чудинов, 1984]. Учет зависимости поверх-

\* ОВГ — обнаружение выделенного газа [Уэндландт, 1978].



постного натяжения от радиуса кривизны мениска [Современная..., 1980] осуществляется подстановкой уравнения (6.7) в соотношение (6.11)

$$r = \sigma_{\infty} r v^{(b)} / (r - \delta) RT \ln (P_0/P). \quad (6.12)$$

Параметр  $\delta$  можно рассчитать по формуле [Ahn et al., 1972]

$$\delta = 0,9165(v^{(n)}/N_A)^{1/3}, \quad (6.13)$$

где  $v^{(n)}$  — объем одного моля воды в твердом состоянии;  $N_A$  — число Авогадро. Он равен 0,296 нм и совпадает с расстоянием между атомами кислорода в линейном кластере [Адсорбция..., 1983].

Заметим, что в формуле (6.12)  $r$  — радиус кривизны мениска воды. Его нельзя отождествлять с радиусом каких-либо капилляров. Если бы нас интересовали величины радиусов капилляров, опорожняющихся при изотермической десорбции, а не «эффективный размер капиллярного конденсата», то для анализа капиллярного испарения следовало бы воспользоваться уравнением вида [Современная..., 1980]:

$$\lg(P_0/P) - \frac{C}{t^2} + D(t) - \frac{\sigma_{\infty} v^{(b)}}{2,30RT(r_k - t_e - \delta)} = 0, \quad (6.14)$$

где  $C$  — постоянный параметр;  $D(t)$  — корректирующий член в зависимости от природы адсорбционной системы является константой системы либо слабо зависящей от  $t$  функцией;  $t_e$  — измененная под действием адсорбционного поля толщина адсорбционного слоя.

По уравнению (6.12) были рассчитаны исходные данные  $\sigma$  и  $P/P_0$  в зависимости от  $r$  ( $4 \leq r \leq 20$  нм). С привлечением данных об изотермической десорбции воды из древесины при 20 °С построена

зависимость  $W_p = f\left(r, \frac{P}{P_0}\right)$  (рис. 6.4). Ее использовали для определения максимальной гигроскопической влажности древесины  $W_{\text{пг}}$  путем экстраполяции  $W_p = f(r^{-1})$  к плоской поверхности разрыва вода — пар (рис. 6.5). Принимая  $W_{\text{пг}} = 33,2$  %, находим, что на долю капиллярно-конденсационной воды приходится  $W_{\text{пг}} - W_A = 6,8$  %. Таким образом по изотермам десорбции определены интервалы влажности древесины, в которых вода представлена либо двумя основными формами ( $0 < W_p \leq W_{\text{пг}}$ ), либо одной ( $W_p \leq W_A$ ).

По результатам ДКК-анализа \* образцов влажной древесины (рис. 6.6, а) построен график  $t_{\text{пл}} = f(m_{\text{св}})$  (рис. 6.7). Из сопоставления зависимостей  $W_p = f(r, P/P_0)$  и  $t_{\text{пл}} = f(m_{\text{св}})$  видно, что температура плавления закристаллизовавшегося капиллярного конденсата изменяется симбатно его количеству и, следовательно, эффективному размеру фазовых включений льда, что находится в качественном соответствии с (6.6). Проверка (6.6) путем подстановки экспериментально найденных значений  $\Delta T_{\text{пл}}$  затруднена по изложенным выше причинам, главной из которых является, по-видимому, неопределенность отношения  $\sigma/r$ .

\* ДКК — дифференциальная калориметрия Кальве [Шестак, 1987].

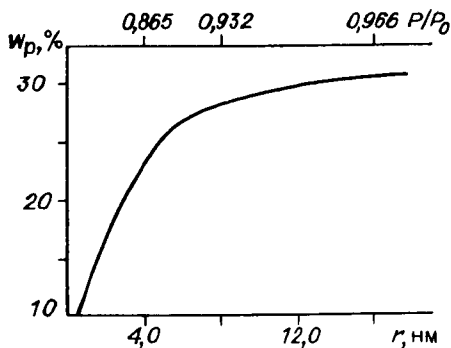


Рис. 6.4. Связь равновесной влажности древесины с  $r$  и  $P/P_0$ .

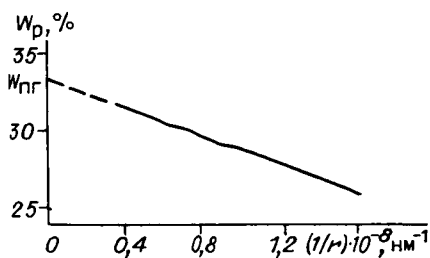


Рис. 6.5. Связь равновесной влажности древесины с кривизной менисков капиллярно-конденсационной воды.

Обращает на себя внимание относительно широкий температурный интервал эндотермического процесса в исследованных образцах (см. рис. 6.6, а). Это может быть вызвано рядом причин, среди которых главными, действующими совместно, являются, по-видимому, следующие. Во-первых, увеличение толщины слоя сорбированной воды, разделяющего гидрофильную поверхность вещества древесины и лед при нагревании образца (этот эффект был установлен и в экспериментах по замораживанию — отогреванию водных дисперсий гидрофильных тел [Квливидзе, Курзаев, 1979]). Другой причиной может быть появление жидкоподобной пленки и рост ее толщины на свободной поверхности льда при повышении температуры [Fletcher, 1962]. В-третьих, на ширину температурного интервала эндотермы

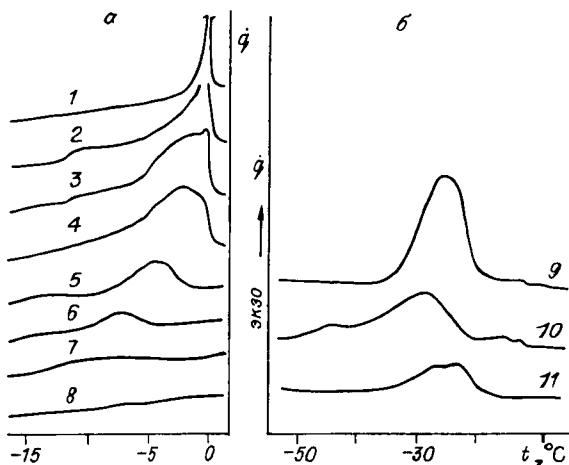
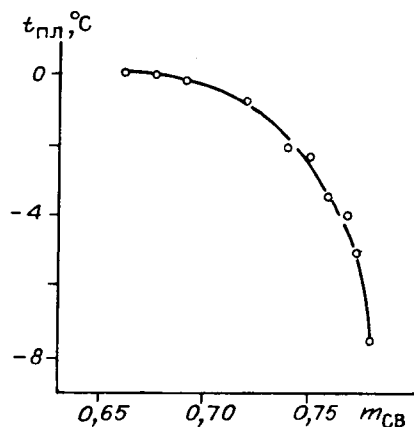


Рис. 6.6. Кривые ДКК образцов древесины лиственницы различной влажности и воды, полученные в режимах нагревания (а) и охлаждения (б).

1 — вода; влажность древесины %: 2 — 45, 3 — 37, 4 — 34, 5 — 30, 6 — 27, 7 — 14, 8 — 8, 9 — 36, 10 — 30, 11 — 28.

Рис. 6.7. Зависимость температуры плавления (по максимуму эндотермы) закристаллизовавшегося капиллярного конденсата от массовой доли сух. вещества древесины.



может влиять степень полидисперсности затвердевшего капиллярного конденсата, «раздробленного» капиллярной системой древесины. Высокая полидисперсность льда может быть обусловлена течением объемно-поверхностных процессов в древесине до ее охлаждения, как это следует из анализа вариантности системы древесина — вода (см. гл. 5, рис. 5.1). Наконец, рост теплоемкости образца может быть вызван температурным переходом целлюлозного компонента древесины [Kreittuss et al., 1983]. Утверждать какой-либо механизм уширения температурного интервала эндотермы было бы неправильно, так как в настоящее время нет исчерпывающих данных о вкладе каждого из названных факторов в регистрируемый процесс изменения теплоемкости влажной древесины в области фазового перехода воды.

В образцах влажной древесины, не содержащей капиллярно-конденсационной воды, наблюдается растянутое по температуре фазовое превращение, о чем свидетельствуют слабо выраженные максимумы на ДКК-кривых (см. рис. 6.6,а). Определение температурного интервала процесса сопряжено с большой погрешностью при интерполяции экспериментальной базовой линии в этот интервал. Однако установлено, что при влажности древесины  $W_p < 5 \div 8 \%$  никаких фазовых превращений в ней не происходит в широкой температурной области — от  $-150$  до  $0^\circ\text{C}$  [Лоскутов, Левин, 1984] (см. разд. 3.3).

Экспериментальных исследований процесса кристаллизации воды в капиллярно-пористых коллоидных системах с невысоким влагосодержанием довольно мало. Обычно фазовый переход воды в таких системах исследовался путем измерения тех или иных характеристик (теплоемкости, электропроводности, подвижности молекул воды, объема системы и др.) в процессе нагревания предварительно замороженных образцов. Между тем известно, что вода, как и все жидкости, может переохлаждаться, переходя в метастабильное состояние, и в этом случае образование льда происходит на десятки градусов ниже температуры плавления. Поэтому в зависимости от направления изменения температуры в области ниже  $0^\circ\text{C}$  состояние воды в системе может быть существенно различным при достижении одинаковой температуры. Степень переохлаждения зависит от большего числа случайных и плохо изученных факторов [Скрипов, Коверда, 1984], определяющих процесс зародышеобразования, поэтому

априорное описание кристаллизации воды в капиллярно-пористых коллоидных системах вряд ли возможно. Для «чистых» систем, таких, например, как тонкие эмульсии воды в масле (при условии, что в водной фазе отсутствуют примеси) удается достичь максимального переохлаждения. По современным данным [Wood, Walton, 1970; Rasmussen, MacKenzie, 1973; Скрипов, Коверда, 1984] температура спонтанного образования зародышей льда внутри жидкой фазы воды лежит в интервале от  $-38$  до  $-40$  °С (гомогенное зародышеобразование). В связи с этим утверждать можно только следующее. При известном переохлаждении активационный барьер образования ядер новой фазы преодолевается системой флуктуационным путем, а величина этого барьера может снижаться при наличии центров гетерогенного зародышеобразования, это, в свою очередь, приводит к повышению температуры кристаллизации, т. е. к снижению степени переохлаждения.

Изложим некоторые результаты экспериментального исследования процесса замерзания воды в древесине, имеющей исходную влажность  $W_p \leq W_{пт}$ , проведенного в проблемной лаборатории Сибирского технологического института и в лаборатории физики древесины Института леса и древесины им. В. Н. Сукачева СО АН СССР методом ДКК (см. сноску с. 169).

Для того чтобы исключить влияние водорастворимых веществ на температуру кристаллизации, образцы древесины (лиственница, фракция опилок  $\sim 0,35$  мм) предварительно экстрагировали деионизированной водой при  $40$  °С, а затем доводили до равновесного влагосодержания при относительном давлении пара от  $0,750$  до  $0,995$  и температуре  $20$  °С. Подготовленные таким способом образцы подвергались ДКК-анализу в режиме охлаждения до  $-60$  °С со скоростью  $0,3$  °С/мин.

Экзотермы, соответствующие кристаллизации капиллярно-конденсационной воды, расположены в области температуры от  $-18 \div -21$  до  $-35 \div -50$  °С (по началу и концу экзотермы (рис. 6.6, б)), в то время как температура плавления капиллярного конденсата лежит в интервале от  $0$  до  $-7 \div -10$  °С (см. рис. 6.7). По мере снижения влажности образца от  $W_{пт}$  до  $W_A$  положение максимумов экзотермы, хотя и менялось, но все же не выходило за пределы указанного температурного интервала. Суммарный тепловой эффект изменялся симбатно массе кристаллизовавшегося капиллярного конденсата. В некоторых случаях имели место слабо выраженные экзотермы при  $-45$  °С (по максимуму), что на  $5-7$  °С ниже установленной температуры гомогенной нуклеации в чистой воде [Wood, Walton, 1970; Rasmussen, MacKenzie, 1973]. Это объясняется, по-видимому, следующим. Между слоями клеточных стенок древесины лиственницы обнаружены (по данным электронной микроскопии) разрывы размером приблизительно  $700$  нм [Москалева, Брянцева, 1971], соединенные с внутренней и наружной поверхностями клеток узкими капиллярами. Содержащиеся в этих полостях вещества (возможно, это низкомолекулярные углеводы) растворялись, когда разрывы заполнялись водой при смачивании, а при охлаждении образ-

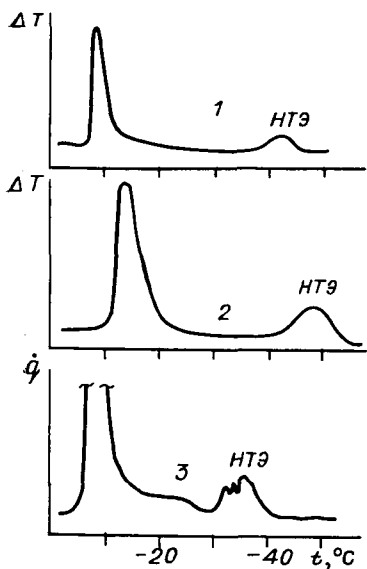


Рис. 6.8. ДТА- и ДСК-кривые отрезков побегов.  
1 — яблони [Quamme et al., 1972]; 2 — дуба [Gusta et al., 1983]; 3 — лиственницы [Миронов и др., 1985]. Влагосодержание образцов естественное, режим записи — охлаждение. НТЭ — низкотемпературная экзотерма,

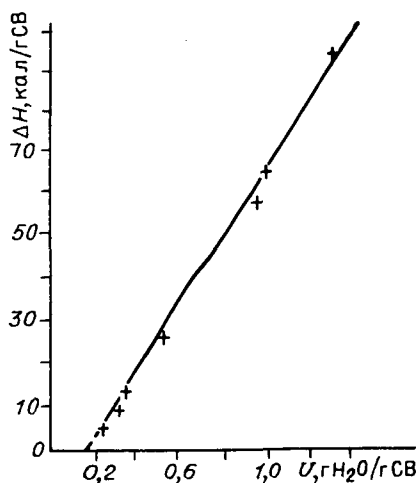


Рис. 6.9. Зависимость теплоты плавления от общего содержания воды в хлопковом линтере [Nelson, 1977].

ца раствор замерзал. Экстрагировать растворяющиеся вещества межслоевых разрывов не удалось, вероятно, из-за малого диаметра капилляров, соединяющих эти полости с наружной и внутренней поверхностями клеточной стенки.

Замерзание капиллярного конденсата при более высоких температурах, чем температура гомогенной нуклеации, и отсутствие закономерности положения максимумов экзотерм при изменении влажности древесины — это убедительные доказательства гетерогенного механизма кристаллизации данной формы воды.

Необходимо отметить, что изучение переохлаждения воды в отдельных органах и нативных тканях растений (в том числе и древесных) является предметом многочисленных исследований, направленных на выявление механизмов устойчивости растений к низким температурам (рис. 6.8) [Красавцев, 1972; Quamme et al., 1972, 1973; Burke et al., 1976; George et al., 1977; Gusta et al., 1983; Пасечный и др., 1980; Миронов и др., 1985].

Одной из важнейших характеристик фазового перехода воды в древесине является изменение энтальпии в этом процессе. По величине теплового эффекта, отнесенного к единице массы воды, претерпевающей фазовый переход, можно судить о влиянии древесины на состояние воды. Практически это осуществляется следующим образом. Готовят образцы древесины с различной влажностью, например, от 0 до 100 %. Важно, чтобы в этом наборе были образцы с  $W_p \leq W_{пт}$  и с  $W > W_{пт}$ . ДСК проводят в режиме нагрева предвари-

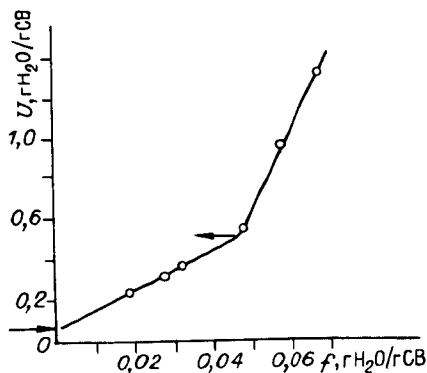


Рис. 6.10. Связь между общим содержанием воды и фракцией свободной воды в хлопковом линтере [Nelson, 1977].

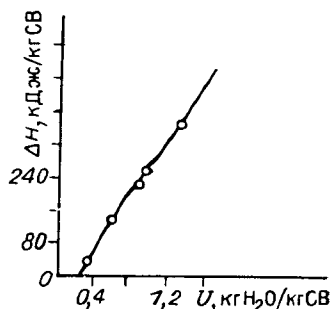


Рис. 6.11. Зависимость энтальпии фазового перехода воды от влагосодержания древесины [Лоскутов, Левин, 1984].

тельно замороженных образцов. Обычно в измерительную ячейку заливают жидкий азот и выдерживают некоторое время (15—30 мин) при низкой температуре ( $t < -80 \div -100^\circ\text{C}$ ). После этого го осуществляют запись ДСК-кривой со скоростью сканирования от 0,3 до  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Необходимо позаботиться о том, чтобы во время манипуляций с образцом не было потери влаги. После проведения калориметрического опыта определяют влажность образца. По результатам ДСК находят зависимость теплового эффекта плавления  $\Delta H$  (путем интегрирования выходной зависимости  $\dot{q} = f(t)$ ), отнесенного к единице массы сухого вещества образца, от влагосодержания  $U$ . Производная  $d(\Delta H)/dU$  дает величину энтальпии фазового превращения воды в системе.

Этот метод исследования взаимодействия воды с гидрофильными телами хорошо известен [Simatos et al., 1975; Nelson, 1977; Лесиньш и др., 1982; Вода в полимерах, 1984; Лоскутов, Левин, 1984; Миронов, Левин, 1985; и др.]. Так, в работе [Лесиньш и др., 1982] делается попытка выявить корреляцию между массой невымораживаемой воды ( $\Delta H = 0$ ) в сульфитной целлюлозе и реакционной способностью целлюлозы к вискозобразованию. (Дело в том, что количество некристаллизующейся воды должно отражать состояние целлюлозной структуры, степень ее разрыхленности. Эти факторы играют важную роль в проявлении целлюлозой реакционной способности в тех или иных реакциях, протекающих в гетерогенных условиях.) Такая корреляция была установлена путем ДСК-анализа влажных образцов целлюлозы различных партий. Показано также, что длительное выдерживание целлюлозы в воздушно-сухом состоянии приводит к изменению количества невымораживаемой воды. Например, после хранения образцов из партий № 520 и 533 в течение года количество некристаллизующейся воды в них уменьшалось с  $(0,35 \pm 0,03)$  до  $(0,25 \pm 0,02)$  кг  $\text{H}_2\text{O}/\text{кг}$  СВ и с  $(0,28 \pm 0,02)$  до  $(0,24 \pm 0,02)$  кг  $\text{H}_2\text{O}/\text{кг}$  СВ соответственно.

Аналогичное исследование хлопкового линтера было проведено Р. Нельсоном [Nelson, 1977]. Из серии экспериментов ДСК путем экстраполяции зависимости  $\Delta H = f(U)$  к  $\Delta H = 0$  было установлено общее количество связанной воды (0,18 кг  $H_2O$ /кг СВ) в предположении, что теплота плавления льда не зависит от исходного влагосодержания и равна 333,9 кДж/кг (рис. 6.9). Из экспериментально найденной зависимости температуры максимума эндотермы от влагосодержания автором были определены точка насыщения волокна и минимальный уровень влагосодержания, соответствующий полностью пластифицированному состоянию хлопкового линтера (рис. 6.10, указаны стрелкой).

Исследование древесины показало, что для образцов с высоким влагосодержанием ( $U > U_{\text{пр}}$ )  $d(\Delta H)/dU = \text{const} = 333$  кДж/кг (рис. 6.11). В области влагосодержания от ( $U_{\text{пр}} - U_k$ ) до  $U_{\text{пр}}$  наблюдается некоторое уменьшение  $d(\Delta H)/dU$  в среднем на величину порядка 5 % от теплоты плавления массивного льда. Тепловой эффект растянутого по температуре фазового превращения воды в древесине с исходным влагосодержанием от 0,05—0,07 кг  $H_2O$ /кг СВ до ( $U_{\text{пр}} - U_k$ ) установить не удалось по изложенным выше причинам. Однако область влагосодержания, при котором в системе древесины — вода отсутствуют какие-либо фазовые превращения, выявляется достаточно надежно по ДСК-кривым: по переходу зависимости  $\dot{q} = f(t)$  от экстремальной к монотонной (см. рис. 6.6, а).

Снижение теплоты фазового превращения воды в гидрофильных дисперсиях с невысокой концентрацией водного компонента объясняется с термодинамических позиций (см. гл. 5). Имеются также экспериментальные подтверждения (кроме изложенного выше относительно системы древесина — вода) такой тенденции изменения теплового эффекта фазового превращения воды. Так, при калориметрическом исследовании полимолекулярных адсорбционных пленок воды на поверхности частиц кварца показано, что теплота фазового перехода воды в лед снижается на 12 %, по сравнению с теплотой плавления «объемного» льда, при уменьшении толщины пленки до 6 нм [Plooster, Gitlin; цит. по: Дерягин, Чураев, 1984]. В работе [Ter-Minassian-Saraga, Madelmont, 1982], где с применением метода ДСК (режим нагревания от —65 до +25 °C) исследовался фазовый переход воды в полностью гидратированных многослойных фосфолипидных мембранах, было установлено, что тепловой эффект перехода составляет менее 50 % от теплоты плавления массивного льда.

По единодушному мнению многих исследователей, понижение теплоты фазового превращения воды в гидрофильных системах (в том числе и древесине) объясняется существованием граничных слоев жидкости с измененной по сравнению с объемной структурой. Протяженность этих слоев превосходит толщину монослоя и возрастает с повышением гидрофильности твердого тела и понижением температуры [Поверхностные силы..., 1979; Ter-Minassian-Saraga, Madelmont, 1982; Поверхностные силы..., 1983; Дерягин, Чураев, 1984; и др.].

## 6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СВЯЗИ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ

Классификация форм связи влаги различными материалами дается обычно в увязке с их технологическими характеристиками [Гинзбург, 1973], влияющими на процессы (и изменяющимися в этих процессах) сушки и увлажнения, различных видов механической обработки, химического воздействия, процессы ферментации и т. п. Основоположителем классификации форм связи влаги материалами на термодинамической основе является Н. А. Ребиндер [1958]. Его идеи применительно к пищевым продуктам были широко развиты в трудах А. С. Гинзбурга 1973; [Ginzburg, 1981 и др.], Л. Б. Цимерманиса [1985] применительно к капиллярно-пористым телам.

Есть удобный способ определения форм связи влаги древесиной, имеющим термодинамическое обоснование, и легко увязываемым с технологическими потребностями является, по нашему мнению, способ, в основе которого лежит анализ результатов ДКК (или ДСК) серии влажных образцов древесины.

Фазовый переход лед — вода наблюдается во влажной древесине при  $W_p > (W_{\text{пл}} - W_{\text{к}})$ . Об этом мы судим по теплоте фазового перехода и по найденной зависимости температуры плавления от влажности древесины. Резкое уменьшение  $d(\Delta H)/dU$  свидетельствует о вырождении фазового перехода первого рода и одновременно о переходе влажной древесины в новое состояние. Экстраполяция  $\Delta H \rightarrow 0$  (см. рис. 6.14) дает нам верхний уровень влагосодержания древесины в этом новом состоянии. С другой стороны, понижение температуры плавления в системе термодинамически обусловлено ростом кривизны межфазной поверхности лед — вода, поэтому при  $(\Delta T)^{-1} \rightarrow 0$  по экспериментальным данным (см. рис. 6.7) можно найти нижний предел влагосодержания, при котором в системе древесина — вода лед уже не образуется. Понятно, что уровни влагосодержания, найденные по первому и второму способам, должны быть одинаковыми. Действительно, расхождение невелико и составляет 2—3 %. Практически более удобным и экспрессным способом является первый (см. рис. 6.14).

С помощью методов ЯМР (см. рис. 3.12), термогравиметрии [Кулосовская, 1981], микрокалориметрии в изотермических условиях [Лоскутов, Левин, 1985] ОВГ-анализа и по изотермам десорбции [Лоскутов и др., 1984] установлен уровень влагосодержания древесины, который интерпретирован как верхняя граница формирования монослойного адсорбата: 5—10 % (такой разброс величины обусловлен, по-видимому, различными возможностями применяемых методов и способом подготовки образцов древесины). Результаты ДКК древесины влажностью менее 8 % свидетельствуют о том, что в температурном интервале от  $-150$  до  $+5^\circ\text{C}$  в системе не происходит никаких фазовых превращений (см. рис. 6.6, а). Все это дает нам основание считать, что уровень влажности 7,5 % (значение по-



лучено путем усреднения по методам) является пограничным между двумя различными состояниями влажной древесины.

Итак, при увлажнении древесины от «абсолютно» сухого состояния можно выделить следующие основные этапы. Сначала образуется система, близкая по своим свойствам к однофазной, — образование твердого раствора, мономолекулярная адсорбция, т. е. такая система, в которой молекулы воды не взаимодействуют друг с другом (или это взаимодействие очень слабое), в то время как энергия их взаимодействия с веществом древесины максимальна. Постепенное прибавление воды к этой системе приводит к появлению полимолекулярного адсорбционного слоя. Молекулы этого слоя находятся под действием сорбционных сил и взаимодействуют друг с другом.

Вода капиллярной конденсации обладает некоторым избытком внутренней энергии (по сравнению с массивным образцом жидкости), обусловленным искривлением поверхности разрыва жидкости — пар. Энергетическое состояние этой фазы в изэнтропизохорических условиях определяется величинами поверхностного натяжения и радиуса кривизны поверхности разрыва. При влагосодержании древесины, близком к  $W_{\text{гг}}$ , и постоянстве интенсивных переменных рассмотренные формы влаги (воды) находятся в равновесии друг с другом, которое устанавливается посредством соответствующих поверхностей разрыва. Физические свойства фаз, расположенных по обе стороны от них, существенно неодинаковы.

Возвращаясь к методу определения форм связи воды в древесине, следует сказать, что в его основе лежат термодинамические предпосылки и поэтому он может быть распространен на любые капиллярно-пористые коллоидные системы,

### **6.3. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Обстоятельный разбор этого вопроса и терминология изложены в монографии [Чудинов, 1984]. Здесь же мы рассмотрим его с позиций термодинамики микрогетерогенных систем [Русанов, 1967] (см. гл. 5), используя качественно результаты исследования влажной древесины при отрицательных температурах методом ДКК (см. разд. 6.1). Вывод о гигроскопичности древесины при отрицательных температурах будет тот же, что и у Чудинова [1984], но желание продемонстрировать возможности термодинамического подхода с использованием концепции поверхностного слоя конечной толщины [Русанов, 1967] побудило нас вновь обратиться к этому вопросу.

Известно, что последней стадией сорбции воды древесиной является капиллярная конденсация. В связи с этим при определении характера зависимости  $W_{\text{гг}}$  от  $T$  необходимо обратиться к анализу функции  $T(r)$ . Здесь  $r$  — радиус кривизны межфазной поверхности вода — пар, который однозначно связан с температурой, поверхностным натяжением и давлением в фазах (см. гл. 5). В частности, для капиллярно-конденсационной воды, размещенной в древесине,

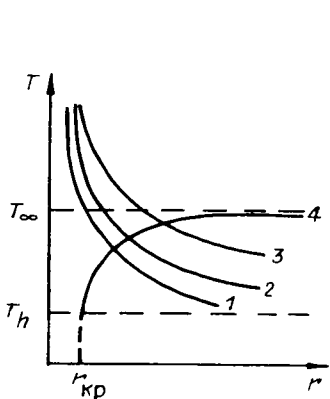


Рис. 6.12. Зависимость  $W_{\text{пл}}$  от температуры.  
1—3 — изобары; 4 —  $T_{\text{пл}} = f(r)$ .

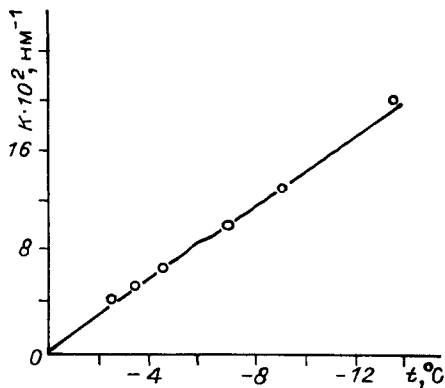


Рис. 6.13. Зависимость минимальной кривизны менисков воды, находящейся в равновесии со льдом, от температуры (предполагается, что лед находится вне системы древесина — вода).

из уравнения (5.9) получаем

$$(dT/dr)_{P(n)} = -\sigma v^{(B)} / r^2 s_{\text{вп}}. \quad (6.15)$$

Отсюда следует, что знак производной  $(dT/dr)_{P(n)}$  определяется теплотой  $Q_{\text{вп}} = s_{\text{вп}} T$ . В силу того, что процесс испарения эндотермический ( $Q_{\text{вп}} > 0$ ), находим

$$(dT/dr)_{P(n)} < 0. \quad (6.16)$$

Ввиду того, что при определении  $T_{\text{пл}} = f(W_p)$  в опытах по ДСК древесина подвергалась быстрому замораживанию, а при нагревании рекристаллизация не наблюдалась [Лоскутов, Левин, 1984], нанесение кривой  $T_{\text{пл}} = f[W_p(r)]$  на схему рис. 6.12 является корректным. В связи с тем, что в системе древесина — вода — пар возможно переохлаждение, под кривой  $T_{\text{пл}} = f(r)$  будут располагаться фигуративные точки метастабильных состояний воды (при охлаждении системы). Все возможные кривые  $T'_{\text{пл}} = f(r)$  будут располагаться между линиями  $T_0 = 273 \text{ K}$  и  $T = T_h$  — температура гомогенной нуклеации [Скрипов, Коверда, 1984].

Поскольку  $W_p$  симбатно зависит от  $P^{(n)}$  и  $r$ , можно проанализировать гигроскопические свойства древесины вблизи  $W_{\text{пл}}$ . Когда радиус кривизны мениска воды меньше радиуса критического зародыша новой фазы, лед не образуется. Для любого давления  $P^{(n)}$  имеем при  $T_2 < T_1$ ,  $r_2 > r_1$  хорошо известный факт: повышение температуры при постоянном давлении пара вызывает уменьшение равновесного влагосодержания  $W_p$  и, следовательно,  $W_{\text{пл}}$ . Если температура  $T'_1$  и  $T'_2$  ниже 273 K и  $T'_1 > T'_2$ , то соответствующие рав-

новесные значения радиусов кривизны менисков воды будут симбатны давлению пара. Однако следует подчеркнуть, что такая тенденция изменения  $W_{\text{пг}}$  в зависимости от температуры будет наблюдаться, по-видимому, в том случае, когда система древесина — вода проходит через все состояния при бесконечно медленном изменении интенсивных параметров (начальное влагосодержание  $W \gg W_{\text{пг}}$ ), достигая истинного равновесия в каждой фигуративной точке. В остальных случаях симбатная зависимость  $W_{\text{пг}}$  от температуры (при  $T < 273$  К) может нарушаться. Это зависит от термической предыстории образца, направления изменения  $W_p$ , структуры капиллярной системы (например, наличия в клеточной стенке древесины бутылкообразных микроемкостей с гидрофобной внутренней поверхностью) и степени переохлаждения конденсированной жидкой фазы, отделенной от всех остальных фаз преимущественно искривленными поверхностями разрыва.

Если в среде, внешней по отношению к сорбирующей системе, имеется лед (нормальное внешнее давление,  $T < 273$  К), то относительное давление пара однозначно задается температурой льда. Такая ситуация чаще всего имеет место на практике. Способ расчета наименьшей кривизны менисков воды, которая может достигаться в древесине при заданной температуре (рис. 6.13), аналогичен приведенному в работе С. Р. Лоскутова, Э. Д. Левина [1984]. Отличие состоит лишь в том, что здесь потребовался учет зависимости поверхностного натяжения воды не только от кривизны менисков, но и от температуры [Ahn et al., 1972], а также введена поправка на изменение молярного объема воды в связи с понижением температуры [Rasmussen, 1973]. При наличии льда в сорбирующей системе ситуация изменяется [Чудинов и др., 1978; Дерягин, Чураев, 1983; Чудинов, 1984].

В заключение главы отметим, что подход к влажной древесине ( $W_p \rightarrow W_{\text{пг}}$ ) с позиций термодинамики микрогетерогенных объектов позволил выявить ряд таких закономерностей изменения состояния системы древесина — вода при варьировании ее состава и интенсивных параметров, которые не трактуются в рамках «традиционной» термодинамики больших (с бесконечными по протяженности фазами) систем. Речь идет, в частности, о зависимостях  $t_{\text{пл}} = f(m_{\text{св}})$ ,  $\Delta H = f(U)$  и  $d(\Delta H)/dU = f(U)$  (см. разд. 6.1). Из анализа этих зависимостей вытекает удобный для практического использования метод определения форм связи влаги древесинной (см. разд. 6.2). Его использование совместно с методом, изложенным в гл. 3, позволяет получать уникальную информацию о состоянии влажной древесины и других материалов капиллярно-пористой природы, содержащих воду.

В рамках осуществленного подхода находит объяснение и такое важное свойство влажной древесины, как ее гигроскопичность при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ , а общность данного подхода позволяет распространить реализованную схему исследования влажной древесины методами ДТА и ДСК на другие капиллярно-пористые коллоидные системы.

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ  
НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ

Представленные здесь расчеты, относящиеся к физике взаимодействия древесины с водой, опираются на изложенные выше представления о коллоидной природе влажного древесинного вещества и являются продолжением разработанных нами ранее [Чудинов, 1984] расчетов показателей свойств древесины. Как и прежние расчеты, они базируются на тех же основополагающих допущениях. Поскольку недавно в литературе представлены отличные от наших допущения [Siau, 1984], основные из них следует подтвердить.

Плотность древесинного вещества  $\rho_s$ , отождествленного нами с клеточной стенкой, независимо от породы древесины принята равной  $1,53 \text{ г/см}^3$ , а не  $1,50 \text{ г/см}^3$  — значение, рекомендованное для клеточной стенки [Siau, 1984], поскольку именно  $\rho_s = 1,53 \text{ г/см}^3$  характерно при взаимодействии древесинного вещества с водой.

Влажностные деформации древесины происходят при ее взаимодействии не со всей гигроскопической влагой, а лишь с адсорбционно связываемой, максимальное содержание которой  $W_A$  при температуре  $0^\circ\text{C}$ , (независимо от породы древесины), принято равным 26,7, а не 30 % (при температуре  $20^\circ\text{C}$ ), как это рекомендовано в [Siau, 1984]. Рассчитанный по принятым значениям  $\rho_s$  и  $W_A$  предел объемного разбухания древесинного вещества  $Q_{sv} = 40,8 \%$ , но не 45 % [Siau, 1984]. Обоснование принятых значений  $W_A$  и  $Q_{sv}$  см. [Чудинов, 1984].

## 7.1. РАСЧЕТ БАЗИСНОЙ ПЛОТНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

Поскольку термин «условная плотность» древесины недавно официально заменен на другой — «базисная плотность» (ГОСТ 16483.1-84), в последующем мы будем пользоваться новым термином, хотя его определение осталось прежним. Базисная плотность  $\rho_b$  — это масса абсолютно сухого древесинного вещества в единице объема максимально набухшей древесины, т. е. его концентрация в  $\text{г/см}^3$ . Как показатель базисная плотность общепризнана одним из фундаментальных свойств древесины и широко используется в теоретических и практических расчетах. Базисная плотность  $\rho_b$ , как и плотность древесины в абсолютно сухом состоянии  $\rho_0$ , определяется сейчас исключительно экспериментально. Показатели  $\rho_b$  имеются в табл. 3 Руководящих технических материалов [РТМ-62] — нормативном документе Госстандарта СССР, регламентирующим показатели основных свойств древесины. Но в литературе отмечается неточность помещенных в РТМ-62 значений  $\rho_b$  [Уголев, 1986].

Между  $\rho_6$  и  $\rho_0$  обычно соблюдается качественная закономерность:  $\rho_6 < \rho_0$ , но прямая функциональная связь между ними типа  $\rho_6 = f(\rho_0)$  не встречается, так как считается, что вследствие различной способности древесины разных пород к разбуханию каждой из них присуща своя количественная связь между  $\rho_6$  и  $\rho_0$ , не распространяемая на древесину других пород. Поэтому сейчас считается, что возможность общего для древесины большинства пород расчета функции  $\rho_6 = f(\rho_0)$  исключена. Однако мы такую возможность допускаем на том основании, что предел объемного разбухания древесины  $Q_v$  функционально связан с  $\rho_0$  [Skaar, 1972; Siau, 1984] соотношением

$$Q_v = f_0 \rho_0 \%, \quad (7.1)$$

где  $f_0$  — коэффициент пропорциональности между  $Q_v$  и  $\rho_0$ . В указанной литературе отмечается, что теоретически  $f_0 = W_{\text{пн}}$ , т. е. пределу насыщения клеточных стенок, который для древесины большинства пород рекомендуется принимать одинаковым и равным 30 %. Многочисленные эксперименты показали, однако, что для большинства пород  $f_0 = 26-27 \%$ . В наших расчетах принято  $f_0 = W_A = 26,7 \%$  при температуре  $0^\circ\text{C}$  [Чудинов, 1984].

Примем объем абсолютно сухой древесины равным  $1 \text{ см}^3$ . Согласно дефиниции, базисная плотность  $\rho_6$  рассчитывается по формуле

$$\rho_6 = \rho_0 / (1 + 0,01 Q_v) \text{ г/см}^3. \quad (7.2)$$

Подставив  $Q_v$  из (7.1) в (7.2) и заменив  $f_0$  на  $W_A$ , получим

$$\rho_6 = \rho_0 / (1 + 0,267 \rho_0) \text{ г/см}^3, \quad (7.3)$$

где  $0,01 Q_v$  — относительное приращение объема абсолютно сухой древесины после ее полного разбухания, приравненное объему (массе) поглощенной при этом воды —  $0,267 \rho_0$ . Формула (7.3) совпадает с аналогичной формулой для клеточной стенки [Skaar, 1972], однако в ней принят  $f_0 = W_{\text{пн}} = 30 \%$ .

Численное соотношение между  $\rho_6$  и  $\rho_0$ :

$\rho_0$	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,53
$\rho_6$	0,190	0,360	0,516	0,651	0,788	0,910	1,020	1,087
$\rho_0/\rho_6$	1,052	1,111	1,163	1,230	1,274	1,318	1,373	1,408

зависит от значений  $\rho_0$ : с увеличением  $\rho_0$  от нуля до  $\rho_s$  ( $1,53 \text{ г/см}^3$ ) значение  $\rho_6$  возрастает от нуля до базисной плотности древесинного вещества  $\rho_{s6} = 1,087 \text{ г/см}^3$  соответственно, а отношение  $\rho_0/\rho_6$  от единицы до  $\rho_s/\rho_{s6} = 1,408$ , показывающее относительное приращение объема сухого древесинного вещества при его полном разбухании. Зависимость  $\rho_6 = f(\rho_0)$  (ур. (7.3)) нелинейная (рис. 7.1).

Расчетные значения  $\rho_6$  по (7.3) исходят из допущения, что влажностные деформации древесины происходят свободно, т. е. в отсутствие заметных внешних и внутренних сил, способных существенно воспрепятствовать или наоборот способствовать ее деформациям. Сравнение их с экспериментальными значениями  $\rho_6$  для древесины

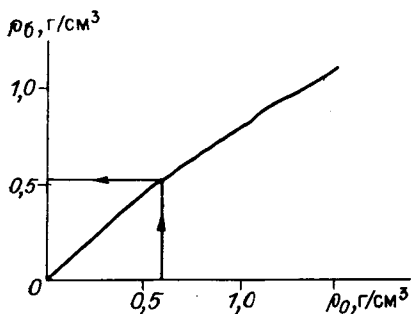


Рис. 7.1. Зависимость базовой плотности древесины от ее плотности.

в диапазоне  $\rho_0$  от 0,35 до 0,92 г/см<sup>3</sup> в табл. 3 РТМ-62 показывает, что вычисленные по (7.3) значения  $\rho_b$  при  $\rho_0 < 0,65$  г/см<sup>3</sup> на 3—5 % выше экспериментальных, а при  $\rho_0 > 0,65$  г/см<sup>3</sup> они на 2—4 % ниже. Возможно, эти расхождения обусловлены неправильным расчетом

$\rho_b$  в РТМ-62 [Уголев, 1986]. Следовательно, для древесины большинства пород  $\rho_b$  можно рассчитывать по экспериментальным значениям  $\rho_0$ , не прибегая к дополнительным опытам.

Аналогичный расчет базисной плотности древесины отличается от (7.3) тем, что кроме  $\rho_0$  в него включен коэффициент объемного разбухания древесины, умноженный на 30,— предел насыщения клеточных стенок в процентах. Но это предполагает, что независимо от  $\rho_0$  древесина разбухает при поглощении ею всей гигроскопической влаги (30 %), включая капиллярную  $W_k$ , поглощение которой, как известно, не вызывает ее разбухания.

## 7.2. РАСЧЕТ ПРЕДЕЛА НАСЫЩЕНИЯ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК ДРЕВЕСИНЫ

Известный термин «точка насыщения волокна» в последние годы (ГОСТ 23431-79) в СССР преобразован в два самостоятельных термина — «предел насыщения клеточных стенок»  $W_{пн}$  и «предел гигроскопичности древесины»  $W_{пг}$ , принципиальное различие между которыми мы отмечали ранее [Чудинов, 1984]. Напомним, что  $W_{пн}$ , в отличие от  $W_{пг}$ , не зависит от температуры. Поэтому их численные значения совпадают лишь при одной температуре — 0° С. Как  $W_{пн}$ , так и  $W_{пг}$  состоят из суммы двух компонентов гигроскопической влаги — адсорбционной воды  $W_A$  и капиллярно-конденсационной (капиллярной)  $W_k$ . Специальных методов прямого экспериментального определения  $W_{пн}$ , отличных от метода определения  $W_{пг}$ , сейчас нет. Поскольку  $W_{пн}$  — одна из фундаментальных характеристик древесины, разработка его аналитического расчета актуальна как в теоретическом, так и в практическом отношении. Так как при температуре 0° С  $W_{пг} = W_{пн}$ , то аналитический расчет  $W_{пг}$  при этой температуре является одновременно и расчетом  $W_{пн}$ , хотя ранее мы на этом внимание не акцентировали [Чудинов, 1984].

Одновременно с нашим появился другой расчет  $W_{пн}$ , основанный на идее, что разность объемов древесины в максимально набухшем и абсолютно сухом состоянии, определяемая через  $\rho_b$  и  $\rho_0$ , равна объему насыщающей клеточные стенки воды, который численно выражает величину  $W_{пн}$  [Уголев и др., 1984]:

$$W_{пн} = 100(1/\rho_b - 1/\rho_0)\rho_v \%, \quad (7.4)$$

где  $\rho_v$  — плотность насыщающей клеточные стенки воды в г/см<sup>3</sup>.

Чтобы подтвердить адекватность расчета  $W_{\text{пн}}$  по (7.4), авторы экспериментально определили  $W_{\text{пн}}$  по методу, основанному на допущении, что  $W_{\text{пн}}$  равен такой максимальной влажности древесины, при которой фиксируется начало ее усушки (косвенный метод). Начало усушки определялось оптическим методом на поперечных микросрезах древесины. Полученные опытные данные аппроксимировались, однако, эмпирической формулой

$$W_{\text{пн}} = 1035\rho_0^{-0,545} \%, \quad (7.5)$$

в которой влияние предела разбухания (или усушки) древесины на  $W_{\text{пн}}$  в явном виде не отражено, как в (7.4). Размерность  $\rho_0$  в формуле (7.5), в отличие от (7.4),  $\text{кг/м}^3$ .

Анализ показал, что при изменении  $\rho_0$  от 0,2 до 1,5  $\text{г/см}^3$  величина  $W_{\text{пн}}$  по (7.4) остается почти постоянной, свидетельствуя о независимости  $W_{\text{пн}}$  от  $\rho_0$ , тогда как по (7.5) значение  $W_{\text{пн}}$  при этом уменьшается в три раза — с 57,7 до 19,3 %, обнаруживая сильное влияние  $\rho_0$  на  $W_{\text{пн}}$ . Мы имеем возможность проверить корректность лишь теоретической формулы (7.4). Расчет по (7.4) при любых значениях  $\rho_0$  от нуля до  $\rho_s$  дает  $W_{\text{пн}} = 26,3\text{—}27,5 \%$ . Причина постоянства  $W_{\text{пн}}$  выясняется из анализа размерностей (7.4):  $W_{\text{пн}}$  в ней определяется по объему воды, поглощенной 1 г древесинного вещества, но не древесины, при его полном разбухании, который действительно не зависит от  $\rho_0$ , поскольку плотность  $\rho_s$  не зависит от  $\rho_0$ . Так как пористость сухого древесинного вещества принята равной нулю, то даже в максимально набухшем состоянии в нем полностью отсутствует один из компонентов  $W_{\text{пн}}$  — капиллярная вода ( $W_{\text{к}} = 0$ ), а присутствует только адсорбционная  $W_{\text{А}}$ , содержание которой не зависит от  $\rho_0$ . Следовательно, если для древесинного вещества  $W_{\text{пн}} = W_{\text{А}}$ , то для древесины  $W_{\text{пн}} = W_{\text{А}} + W_{\text{к}}$ . Очевидно, в (7.4) учтен объем лишь адсорбционной воды, что подтверждается численными значениями  $W_{\text{пн}}$  по (7.4), почти совпадающими с принятым нами значением  $W_{\text{А}}$ .

Заметим, что определение  $W_{\text{пн}}$  по объему воды в клеточной стенке древесины затруднено также тем, что объем другого компонента  $W_{\text{пн}}$  — капиллярной воды  $W_{\text{к}}$  — однозначно не определяется. Объем некоторой части  $W_{\text{к}}$ , которую с уверенностью можно отнести к насыщающей клеточные стенки воде, методами прямого измерения (порометрия) определить невозможно. Определение ее объема затруднено также неопределенностью границы, отделяющей ее от свободной воды. В качестве такой границы мы приняли радиус капилляра равным 0,1 мкм (100 нм), признанный условной границей между микро- и макрокапиллярами. Предполагается, что в микрокапиллярах располагается преимущественно связанная вода, а в макрокапиллярах почти свободная. Понижение давления пара над мениском воды в таком капилляре приближается к нулю (относительное давление пара над ним равно 0,9946), что обеспечивает отнесение к  $W_{\text{пн}}$  максимального количества влаги.

Установлено, что максимальное содержание  $W_{\text{А}}$  и  $W_{\text{к}}$  в древесине возможно лишь при одной температуре — 0 °С, при которой

$W_{\text{пг}} = W_{\text{пн}}$  [Чудинов, 1984]. Термодинамический анализ показывает, однако, что вся эта вода относится к насыщающей клеточные стенки не только при  $0^\circ\text{C}$ , но и при более высоких температурах. Основанием к такому утверждению является то, что хотя при повышении температуры от нуля до  $100^\circ\text{C}$  вся капиллярная вода в древесине становится полностью свободной и даже некоторая часть адсорбционной воды переходит в свободное состояние, но вся она при этом в соответствии с законами термодинамики остается на своем месте и поэтому по-прежнему входит в состав насыщающей клеточные стенки воды  $W_{\text{пн}}$ . Следовательно, при температурах выше  $0^\circ\text{C}$   $W_{\text{пн}}$ , в отличие от  $W_{\text{пг}}$ , состоит из трех компонентов —  $W_{\text{А}}$ ,  $W_{\text{К}}$  и некоторого количества свободной воды, входившей в состав гигроскопической при  $0^\circ\text{C}$ . Количество этой воды с повышением температуры возрастает, но величина  $W_{\text{пн}}$  древесины при этом сохраняется постоянной. По этой причине  $W_{\text{пн}}$  не зависит от температуры в ее интервале  $0-100^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении.

Поскольку расчет  $W_{\text{пн}}$  исходит из условия  $W_{\text{пн}} = W_{\text{пг}}$  при  $0^\circ\text{C}$ , необходимость определения содержания в древесине свободной воды, входящей в  $W_{\text{пн}}$  при температурах выше  $0^\circ\text{C}$ , отпадает. Это весьма существенно, так как экспериментальных или аналитических методов определения количества такой воды еще нет. Мы исходили также из представления, что влияние породы древесины или  $\rho_0$  на  $W_{\text{пн}}$  проявляется в основном на его составляющей  $W_{\text{К}}$ , тогда как  $W_{\text{А}}$  при этом сохраняется постоянным. Следовательно,

$$W_{\text{пн}} = W_{\text{А}} + W_{\text{К}} = 26,7 + W_{\text{К}} \%. \quad (7.6)$$

Зависимость  $W_{\text{К}} = f(\rho_0)$  была установлена исходя из зависимости от  $\rho_0$  поверхности стенок клеток в древесине, на которой локализуется капиллярная вода [Чудинов, 1984], что позволяет формулу (7.6) конкретизировать

$$W_{\text{пн}} = 26,7 + (2,98 \sqrt{1,53 - \rho_0}) / \rho_0 \%. \quad (7.7)$$

Для древесины с плотностью  $\rho_0 = 0,2$  и  $1,0 \text{ г/см}^3$  значения  $W_{\text{пн}}$  равны 43,9 и 28,9 % соответственно (рис. 7.2), тогда как по (7.5) они равны 56,0 и 23,2 %. Очевидно, что расчеты  $W_{\text{пн}}$  по (7.5) и (7.7) заметно отличаются, совпадая лишь для эталонной древесины ( $\rho_0 = 0,6 \text{ г/см}^3$ ), когда по обеим формулам  $W_{\text{пн}} = 31,5 \%$ . Расхождение значений  $W_{\text{пн}}$  при низких  $\rho_0$  (рис. 7.2) обусловлено различием учитываемого в (7.5) и (7.7) количества капиллярной воды в древесине  $W_{\text{К}}$ , а расхождение при высоких значениях  $\rho_0$  — различием содержания в ней адсорбционной воды  $W_{\text{А}}$ . Последнее удобно рассмотреть на древесинном веществе (при  $\rho_0 = \rho_s$ ), так как в нем заведомо  $W_{\text{К}} = 0$  и поэтому  $W_{\text{пн}} = W_{\text{А}}$ . Подставив в (7.4)  $\rho_0 = \rho_s = 1,53$  и  $\rho_{\text{сб}} = 1,087 \text{ г/см}^3$ , получим  $W_{\text{пн}} = W_{\text{А}} = 26,7 \%$ , что полностью совпадает с расчетом  $W_{\text{пн}}$  по (7.7).

Как видим, теоретические формулы (7.4) и (7.7) дают одинаковые значения  $W_{\text{пн}}$  для древесинного вещества, тогда как по эмпирической формуле (7.5) для него  $W_{\text{пн}} = 19 \%$ . Столь низкое значение  $W_{\text{пн}}$  означает, что базисная плотность древесинного вещества  $\rho_{\text{сб}}$



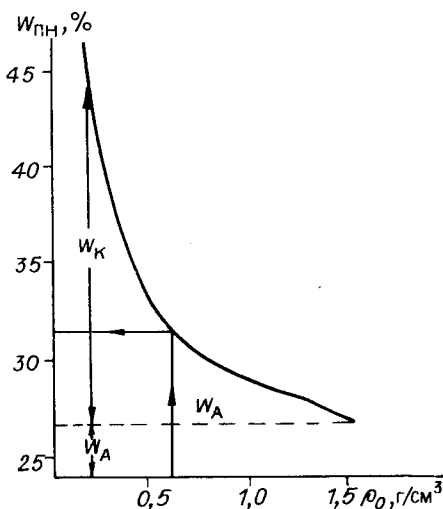
Рис. 7.2. Зависимость предела насыщения клеточных стенок от плотности древесины.

должна быть равной 1,2, но не 1,087 г/см<sup>3</sup>, а предел его объемного разбухания  $Q_{sv} = 29,1$ , но не 40,8 %, что не согласуется с их значениями, встречаемыми в литературе [Skaar, 1972; Siau, 1984; Чудинов, 1984]. Впрочем, нам встречалась формула Форрейтера, аналогичная (7.7), по которой для древесинного вещества при температуре 20 °С  $W_{пн} = W_A = 16$  %. Однако столь низкое значение  $W_{пн}$ , как мы отмеча-ли ранее, вызвало резкую критику.

Одновременно с работой Б. Н. Уголева и др. [1984] появилась работа О. И. Полубояринова [1984], в которой по пределу объемного разбухания древесины вычислялся, видимо,  $W_{пн}$ , а не  $W_{пг}$ , так как полное разбухание образцов определялось после их выдержки в воде, а не в воздухе. Эти эксперименты не обнаружили, однако, определенной функциональной зависимости  $W_{пн}$  от  $\rho_0$ : при близких значениях  $\rho_0$  (0,660 и 0,594 г/см<sup>3</sup>) наблюдалось существенное различие  $W_{пн}$  (соответственно 18,12 и 36,76 %) и наоборот — при больших различиях  $\rho_0$  (0,338 и 0,735 г/см<sup>3</sup>) близкие значения  $W_{пн}$  (соответственно 27,28 и 28,18 %).

Анализ показывает, что экспериментальное определение  $W_{пн}$  косвенными методами, в частности по разбуханию и усушке древесины, может оказаться неточным, так как влажностные деформации в ней вызывает не вся насыщающая клеточные стенки влага. Поэтому формула (7.4), корректная для древесинного вещества, некорректна для древесины, особенно при низкой ее плотности  $\rho_0$ . Более корректно определение  $W_{пн}$  прямым методом — по пределу ее гигроскопичности при температуре 0 °С, показавшее, что  $W_{пн}$ , как и  $W_{пг}$ , зависит от плотности древесины, возрастая с уменьшением  $\rho_0$  за счет увеличения  $W_K$  в составе  $W_{пн}$ . Кстати, детальный анализ методов определения  $W_{пн}$  [Siau, 1984], включая пять косвенных и один прямой (по изотермам сорбции), показал, что значения  $W_{пн}$  древесины по всем методам колеблются преимущественно между 27 и 31 %, причем минимальное значение  $W_{пн}$  (24 %) получено именно по усушке, тогда как прямой метод дает  $W_{пн} = 31$  %, хотя при этом не оговорено, при каких значениях  $\rho_0$  получена данная цифра. По нашим расчетам [Чудинов, 1984], для древесины с  $\rho_0 = 0,6$  г/см<sup>3</sup>  $W_{пн} = 31,5$  %, т. е. (7.7) дает значения  $W_{пн}$ , наиболее близкие к получаемым прямым методом другими исследователями.

Поскольку зависимость  $W_{пн} = f(\rho_0)$  функциональная, она позволяет рассчитывать  $W_{пн}$ , не прибегая к трудоемким дополнитель-



ным экспериментам. Индивидуальные особенности строения и химического состава древесины разных пород не учитываются в (7.7) и поэтому возможны ошибки, но в приближенных расчетах, используемых в технологических расчетах ее обработки, они допустимы.

### 7.3. РАСЧЕТ ПОЛНОЙ ПОРИСТОСТИ ВЛАЖНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Пористость определяется сейчас лишь для абсолютно сухой древесины ( $P_0$ ) по известной формуле [Уголев, 1986]

$$P_0 = (1 - \rho_0/\rho_s) 100 \%, \quad (7.8)$$

исходящей из допущений, что пористость клеточных стенок равна нулю, а поры в древесине заполнены только воздухом, объемная доля которого в ней и есть пористость. Однако в практике всегда имеют дело с более или менее влажной древесиной и поэтому некоторые поры в ней могут быть также заполнены водой. В связи с ограниченностью показателя  $P_0$  недавно в дополнение к нему введен новый показатель — воздухоемкость [Уголев, 1986], также определяемый как объемная доля воздуха во влажной древесине. Но воздухоемкость также не отражает ее полную пористость, так как в нее не включены поры, заполненные водой. Мы полагаем, что полная пористость также является фундаментальным показателем свойств древесины, позволяющим моделировать ее эффективную пористость, т. е. долю в ней пор, по которым возможен перенос жидкостей, пара или газа, разумеется, если известны форма, размеры и взаимосвязь между порами. Поэтому этот показатель может приобрести практическое значение в технологии сушки, пропитки и других видов обработки древесины.

Пористость сухой клеточной стенки для упрощения расчета принята равной нулю, как это предусмотрено в (7.8), хотя в литературе отмечается, что ее пористость составляет от 1,2 % [Siau, 1984] до 2—3 % по другим данным, но в приближенных расчетах ею можно пренебречь. Пористость влажной клеточной стенки нам представляется как объемная доля в ней непостоянных капилляров, обязанных своим существованием адсорбционной пленочной воде, толщина пленок которой обычно не превышает 5—6 нм. Максимальная пористость клеточных стенок (древесинного вещества)  $P_s$  достижима, очевидно, при влажности  $W_{\text{пн}}$  и определяется как отношение объема связанной воды к объему максимально набухшей клеточной стенки. Для расчета  $P_s$  выделим мысленно в ней объем, равный 1 см<sup>3</sup>, объемная доля древесинного вещества в котором  $V_{\text{д}} = \rho_{\text{сб}}/\rho_s = 0,71$  и объемная доля связанной воды  $V_{\text{в}} = 1 - V_{\text{д}} = 0,29$ . Поскольку среднюю плотность связанной воды при влажности  $W_{\text{пн}}$  без большой погрешности можно принять равной 1 г/см<sup>3</sup> [Чудинов, 1984], то пористость древесинного вещества в максимально набухшем состоянии определится по формуле

$$P_s = (1 - \rho_{\text{сб}}/\rho_s) \cdot 100 = (\rho_{\text{сн}} - \rho_{\text{сб}}) \cdot 100 = 29 \%, \quad (7.9)$$

Рис. 7.3. Зависимость полной пористости древесины от ее плотности.

где  $\rho_{сн}$  — плотность древесинного вещества в максимально набухшем состоянии

$$\begin{aligned}\rho_{сн} &= \rho_{сб} + (1 - \rho_{сб}/\rho_s)\rho_B = \\ &= 1,377 \text{ г/см}^3. \quad (7.10)\end{aligned}$$

Полную пористость древесины  $\Pi_H$  при влажности  $W_{пн}$ , при которой макропоры заполнены воздухом, а микрокапилляры водой, определим, приняв допущение, что размеры полостей клеток (макрокапилляры) одинаковы в сухом и влажном состоянии [Siau, 1984; Чудинов, 1984]. Тогда обусловленная макропорами пористость древесины  $\Pi'_H$  определится по объему набухшего древесинного вещества в 1 см<sup>3</sup> древесины, равному отношению его массы к плотности при той же влажности

$$(\rho_б + 0,267\rho_б)/\rho_{сн} = 0,92\rho_б \text{ см}^3/\text{см}^3,$$

где  $0,267 = W_A/100$  — масса воды в г, насыщающей 1 г сухого древесинного вещества. Следовательно,

$$\Pi'_H = (1 - 0,92\rho_б) \cdot 100 = 100 - 92\rho_б \%. \quad (7.11)$$

Обусловленная микрокапиллярами пористость  $\Pi''_H$  определится по  $\Pi_s$  (7.9) и  $\Pi'_H$  (7.11)

$$\Pi''_H = 0,01 \cdot \Pi_s (100 - \Pi'_H) = W_A \rho_б = 26,7\rho_б \%. \quad (7.12)$$

Тогда полную пористость древесины  $\Pi_H$  при ее влажности, равной или выше  $W_{пн}$ , можно представить как сумму  $\Pi'_H$  и  $\Pi''_H$

$$\Pi_H = \Pi'_H + \Pi''_H = 100 - 65,3\rho_б \%. \quad (7.13)$$

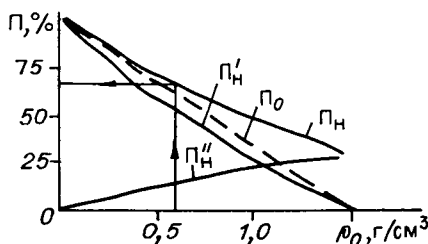
Воспользовавшись (7.3), выразим  $\Pi_H$  через  $\rho_0$

$$\Pi_H = \frac{100 - 38,6\rho_0}{1 + 0,267\rho_0} \%. \quad (7.14)$$

При влажности древесины  $W_{пн}$  численные значения  $\Pi'_H$  по (7.11) должны совпадать с воздухоемкостью [Уголев, 1986]. Однако полностью они не совпадают, так как в обоих расчетах приняты разные значения максимального количества воды, вызывающей разбухание древесинного вещества: в (7.11)  $W_A = 26,7 \%$ , а в расчете воздухоемкости  $W_{пн} = 30 \%$ . Поэтому если формулу воздухоемкости привести к виду (7.11), то получится несколько отличная формула

$$\Pi'_H = 100 - 95,3\rho_б \%. \quad (7.15)$$

Расчет  $\Pi_H$  (рис. 7.3) по (7.13) и (7.14) не претендует на высокую точность, так как исходит из ряда упрощающих его допущений.



Поэтому его следует рассматривать лишь как первую попытку рассчитать полную пористость влажной древесины, включающую также пористость водонасыщенной клеточной стенки.

#### 7.4. РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ И ВЛАЖНОСТИ ВОДОНАСЫЩЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Представленные здесь свойства древесины не относятся к столь же фундаментальным, как рассмотренные выше, и редко используются в расчетах. Однако рассмотреть их следует потому, что в табл. 18 РТМ-62 по некоторым позициям встречаются либо ошибочные, либо явно несогласованные друг с другом значения плотности и соответствующие им показатели влажности древесины, находящейся в состоянии, близком к водонасыщенному. Возможно, это следствие того, что расчеты плотности древесины в водонасыщенном состоянии отсутствуют и поэтому полученные показатели не с чем было сравнить.

Плотность древесины в водонасыщенном состоянии  $(\rho_w)_{\max}$ , когда в ней полностью отсутствует воздух и содержится лишь древесинное вещество и вода, рассчитаем приняв ее объем равным  $1 \text{ см}^3$ . Объемные доли в ней древесинного вещества  $V_d$  и воды  $V_v$  составят

$$V_d = \rho_b / \rho_s = 0,653 \rho_b \text{ см}^3 / \text{см}^3, \quad (7.16)$$

$$V_v = (1 - \rho_b / \rho_s) \rho_v = 1 - 0,653 \rho_b \text{ см}^3 / \text{см}^3. \quad (7.17)$$

Тогда по правилу смешения искомая плотность  $(\rho_w)_{\max}$  равна отношению суммы произведений объема каждого компонента на его плотность к сумме объемов обоих компонентов, равной  $1 \text{ см}^3$ :

$$(\rho_w)_{\max} = (\rho_b / \rho_s) \rho_s + (1 - \rho_b / \rho_s) \rho_v \text{ г/см}^3. \quad (7.18)$$

После подстановки в (7.18) значений  $\rho_s$  и  $\rho_v$  получим

$$(\rho_w)_{\max} = 1 + 0,347 \rho_b \text{ г/см}^3. \quad (7.19)$$

Для удобства расчета  $(\rho_w)_{\max}$  можно представить как функцию  $\rho_0$ , воспользовавшись формулой (7.3):

$$(\rho_w)_{\max} = \frac{1 + 0,613 \rho_0}{1 + 0,267 \rho_0} \text{ г/см}^3. \quad (7.20)$$

Результаты расчетов по (7.20), видно, свидетельствуют (рис. 7.4), что  $(\rho_w)_{\max}$  возрастает с повышением  $\rho_0$  и достигает предельной величины при  $\rho_0 = \rho_s$ , когда  $(\rho_w)_{\max} = \rho_{\text{сн}} = 1,377 \text{ г/см}^3$ , согласно (7.10). Обратившись к табл. 18 РТМ-62, обнаруживаем, что древесина нескольких пород при влажности 100 % имеет плотность от 1,31 до 1,35  $\text{г/см}^3$ . Согласно рис. 7.4, столь высокие значения  $(\rho_w)_{\max}$  возможны лишь у древесины, плотность которой  $\rho_0$  не ниже 1,15 и 1,33  $\text{г/см}^3$  соответственно. Но по табл. 3 РТМ-62 значение  $\rho_0$  у этой древесины не превышает 0,76  $\text{г/см}^3$ , при которой  $(\rho_w)_{\max}$  не может быть выше 1,22  $\text{г/см}^3$ . Следовательно, в табл. 18

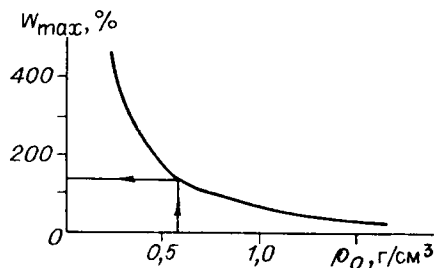
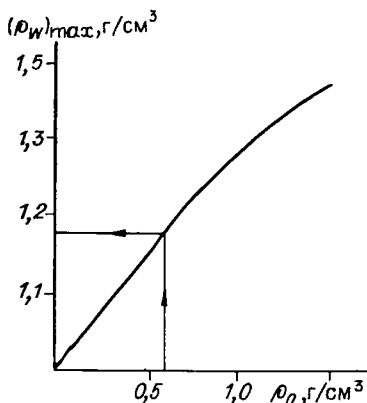


Рис. 7.5. Зависимость влажности водонасыщенной древесины от ее плотности.

Рис. 7.4. Зависимость плотности водонасыщенной древесины от ее плотности.

РТМ-62 либо недостоверны показатели плотности этой древесины при влажности 100 %, либо недостоверна ее влажность 100 %.

Б. Н. Уголев [1975] высказал на первый взгляд парадоксальное предположение, что при высоких значениях  $\rho_0$  плотность древесины при влажности  $W_{\text{пн}}$ , которую обозначим  $\rho_{\text{пн}}$ , может оказаться даже ниже  $\rho_0$ , т. е. что возможно неравенство  $\rho_{\text{пн}} < \rho_0$ , хотя в общем случае соблюдается противоположное неравенство:  $\rho_{\text{пн}} > \rho_0$ . Такая возможность очевидна из приведенной выше  $\rho_{\text{сн}}$  для древесинного вещества при влажности  $W_{\text{пн}}$ : если  $\rho_0 = \rho_s = 1,53 \text{ г/см}^3$ , то  $\rho_{\text{пн}} = \rho_{\text{сн}} = 1,377 \text{ г/см}^3$ , т. е. для него действительно  $\rho_{\text{пн}} < \rho_0$ . Следовательно, существует такое единственное значение  $\rho_0$ , при котором  $\rho_0 = \rho_{\text{пн}}$ . Причем если  $\rho_0$  ниже этого значения, то  $\rho_{\text{пн}} > \rho_0$ , а если выше, то  $\rho_{\text{пн}} < \rho_0$ . Найдём такое значение  $\rho_0$ .

В  $1 \text{ см}^3$  древесины с влажностью  $W_{\text{пн}}$  масса древесинного вещества составляет  $\rho_6 \text{ г}$  и масса воды в клеточных стенках и на их поверхности  $0,01 W_{\text{пн}} \rho_6 \text{ г}$ , т. е.

$$\rho_{\text{пн}} = (1 + 0,01W_{\text{пн}})\rho_6 \text{ г/см}^3. \quad (7.21)$$

Расчеты по (7.21) и (7.3) показывают, что условие  $\rho_0 = \rho_{\text{пн}}$  соблюдается при  $\rho_0 = 1,07 \text{ г/см}^3$ , которой соответствует  $W_{\text{пн}} = 28,6 \%$  (см. рис. 7.2). Следовательно, при  $\rho_0 < 1,07 \text{ г/см}^3$   $\rho_{\text{пн}} > \rho_0$ , а при  $\rho_0 > 1,07 \text{ г/см}^3$   $\rho_{\text{пн}} < \rho_0$ , что подтверждает приведенное выше предположение Б. Н. Уголева.

Формулу (7.21) можно использовать также для расчета плотности древесины при влажности  $W < W_{\text{пн}}$ , которую обозначим  $\rho_W$ :

$$\rho_W = (1 + 0,01W)\rho_6 \text{ г/см}^3. \quad (7.22)$$

Если известны значения не  $\rho_6$ , а  $\rho_0$ , то, пользуясь (7.3), получим

$$\rho_W = \frac{(1 + 0,01W)\rho_0}{1 + 0,267\rho_0} \text{ г/см}^3. \quad (7.23)$$

Расчеты влажности водонасыщенной древесины  $W_{\text{мах}}$ , в отличие от плотности  $(\rho_W)_{\text{мах}}$ , имеются [Skaar, 1972; Уголев, 1986].

В них  $W_{\max}$  определяется по  $W_{\text{пн}}$  и  $\rho_0$ . Источник неточности этих расчетов в том, что независимо от плотности древесины  $\rho_0$  в них принято  $W_{\text{пн}} = 30 \% = \text{const}$ . Поэтому недавно предложен расчет  $W_{\max}$  по значениям  $\rho_6$  [Уголев, 1986], косвенно связанных с  $W_{\text{пн}}$ , аналогичный расчету  $W_{\max}$  [Skaar, 1972]:

$$W_{\max} = \frac{(\rho_s - \rho_6) \rho_v}{\rho_s \rho_6} 100 \%. \quad (7.24)$$

Наш расчет  $W_{\max}$  исходит из полной пористости влажной древесины  $\Pi_n$  по формуле (7.13), определяющей объем всех пор в 1 см<sup>3</sup> древесины с влажностью  $W_{\text{пн}}$ , заполненных полностью водой, что обеспечивает ее водонасыщенное состояние. По объему всех пор в древесине рассчитывается масса заполняющей их воды, т. е.

$$W_{\max} = \Pi_n \rho_v / \rho_6 = 100 / \rho_6 - 65,3 \%. \quad (7.25)$$

Сравнение (7.25) с (7.24) показывает, что после подстановки в (7.24) принятых значений  $\rho_s$  и  $\rho_v$  получится формула (7.25). Поскольку расчет  $W_{\max}$  надежнее вести не по  $\rho_6$ , значения которой в РТМ-62 недостаточно точны, а по  $\rho_0$ , воспользуемся функциональной связью между ними в соответствии с (7.3)

$$W_{\max} = 100 / \rho_0 - 38,6 \%. \quad (7.26)$$

Результаты расчета  $W_{\max}$  по (7.26) представлены на рис. 7.5, сопоставление которых со значениями влажности в табл. 18 РТМ-62 обнаруживает, что по некоторым позициям они оказались в ней выше максимально возможной при данном значении  $\rho_0$ . Например, если плотность влажной древесины равна 1,35 г/см<sup>3</sup>, то ее влажность при такой плотности не может превысить  $W_{\max} = 35 \%$  (см. рис. 7.4 и 7.5), но в табл. 18 РТМ-62 она указана равной 100 %.

## 7.5. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛАЖНОСТНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ДРЕВЕСИНЫ

В соответствии с определением терминов «коэффициент линейного (или объемного) разбухания (или усушки) древесины» коэффициенты ее влажностных деформаций ( $K_{\text{вд}}$ ) вычисляются сейчас делением величины соответствующей полной влажностной деформации, выраженной в процентах от начального размера (или объема) древесины, на максимальное содержание в ней связанной воды, также выраженное в процентах от массы абсолютно сухого древесинного вещества. Следовательно, физически  $K_{\text{вд}}$  равны величине влажностной деформации древесины при изменении содержания связанной воды в ней на 1 % влажности [Уголев, 1986]. Определение влажностных деформаций древесины достаточно просто, оно регламентировано и дает вполне сопоставимые результаты. Но определение количества связанной воды в ней не регламентировано, что вызывает сомнения как в соответствии между методом вычисления  $K_{\text{вд}}$  и определением этих терминов, так и в сопоставимости получаемых при вы-

числении значений  $K_{вд}$  для древесины разных пород в широком диапазоне плотности  $\rho_0$ .

Сомнения вызваны тем, что максимальное количество связанной воды в древесине приравнено пределу насыщения клеточных стенок  $W_{пн}$ . Поэтому при вычислении  $K_{вд}$  полная влажностная деформация делится на  $W_{пн}$ , который независимо от  $\rho_0$  рекомендуется принимать постоянным, равным 30 %. В связи с этим возникает мысль, что при расчете  $K_{вд}$  деформацию древесины следует делить не на одинаковый для древесины всех пород  $W_{пн}$ , а на  $W_{пн}$  данной конкретной древесины. Анализ показывает, однако, что такой метод вычисления  $K_{вд}$  не улучшит расчет, а даже ухудшит его, так как достоверность его уменьшится. Значения  $W_{пн}$  варьируют и существенно при больших значениях  $\rho_0$ , но не за счет связанной воды  $W_A$ , вызывающей влажностные деформации древесины, что регламентировано в определении  $K_{вд}$ , а за счет капиллярной воды  $W_k$ , не имеющей к ним отношения (см. рис. 7.2). Причем при низких значениях  $\rho_0$  капиллярной воды в составе  $W_{пн}$  может быть почти столько же, как связанной  $W_A$ . Отсюда очевидно несоответствие между такими методами вычисления  $K_{вд}$  и их определением, которое станет еще большим, если при вычислении  $K_{вд}$  заменить  $W_{пн} = 30 \% = \text{const}$  на  $W_{пн}$  данной древесины, особенно при низких значениях  $\rho_0$ .

Максимальное количество связанной воды на единицу массы древесинного вещества (сухих клеточных стенок)  $W_A$  варьирует незначительно в древесине широкого диапазона  $\rho_0$ , достигая по литературным данным 26—27 %, тогда как  $W_{пн}$  варьирует от 27 до 55 %, например по данным Кэллога и Вангаарда. Поэтому, если заменить  $W_{пн} = 30 \% = \text{const}$  на  $W_{пн} = f(\rho_0)$  данной древесины, то результаты вычислений  $K_{вд}$  будут еще более несопоставимыми друг с другом и особенно в широком диапазоне значений  $\rho_0$ .

Установим предельные значения  $K_{вд}$  древесинного вещества и идеализированной древесины, определяемых как отношение величины их полных влажностных деформаций к максимальному содержанию связанной воды  $W_A = 26,7 \%$ , с которыми можно сравнивать (для контроля) получаемые экспериментальные значения  $K_{вд}$ . Пределы объемного разбухания и усушки идеализированной древесины ( $Q_v$ ,  $S_v$ ) и древесинного вещества ( $Q_{sv}$ ,  $S_{sv}$ ) соответственно равны [Чудинов, 1984]

$$Q_v = W_A \rho_0 \%, \quad Q_{sv} = W_A \rho_s = 40,8 \%, \quad (7.27)$$

$$S_v = W_A \rho_6 \%, \quad S_{sv} = W_A \rho_{s6} = 29,0 \%. \quad (7.28)$$

После деления пределов влажностных деформаций на  $W_A$  получаем коэффициенты объемного разбухания ( $K_v$ ) и усушки ( $K'_v$ ) идеализированной древесины и древесинного вещества ( $K_{sv}$  и  $K'_{sv}$  соответственно)

$$K_v = \rho_0, \quad K_{sv} = \rho_s = 1,53, \quad (7.29)$$

$$K'_v = \rho_6, \quad K'_{sv} = \rho_{s6} = 1,087. \quad (7.30)$$

Как видим, коэффициент объемного разбухания численно равен плот-

ности древесины  $\rho_0$ , а коэффициент ее объемной усушки —  $\rho_6$ , на что еще ранее обратил внимание Скаар [Skaar, 1972].

Для контроля полезно также знать соотношение между  $Q_v$  и  $S_v$  или между  $K_v$  и  $K'_v$  древесины. Из (7.27) и (7.28) получаем, используя (7.3):

$$Q_v/S_v = K_v/K'_v = \rho_0/\rho_6 = 1 + 0,267\rho_0. \quad (7.31)$$

Следовательно,

$$Q_v = (1 + 0,267\rho_0)S_v \%, \quad (7.32)$$

т. е. численно  $Q_v > S_v$  в  $(1 + 0,267\rho_0)$  раз.

Выше было показано, что с изменением  $\rho_0$  от нуля до  $\rho_s$  отношения  $\rho_0/\rho_6$ , а поэтому и  $Q_v/S_v$ , согласно (7.31), повышаются от единицы до 1,408. Очевидно, приведенные нами ранее [Чудинов, 1984] численные соотношения между  $Q_v$  и  $S_v$  относятся исключительно к древесинному веществу, но не к древесине, как мы ошибочно считали. В соответствии с (7.32), определится соотношение между коэффициентами объемного разбухания  $K_v$  и усушки  $K'_v$

$$K_v = (1 + 0,267\rho_0)K'_v. \quad (7.33)$$

Пределы линейного разбухания  $Q_{sL}$  и усушки  $S_{sL}$  древесинного вещества поперек волокон определяются по формулам

$$Q_{sL} = (\sqrt{1 + 0,01Q_{sv}} - 1) \cdot 100 = 18,66 \%, \quad (7.34)$$

$$S_{sL} = (1 - \sqrt{1 - 0,01S_{sv}}) \cdot 100 = 15,74 \%. \quad (7.35)$$

Прежний наш расчет  $S_{sL} = 13,6 \%$  [Чудинов, 1984] ошибочен, так как он определялся относительно объема древесинного вещества не в набухом, а в абсолютно сухом состоянии. Предельные значения коэффициентов линейного разбухания  $K_{sL}$  и усушки  $K'_{sL}$  древесинного вещества поперек волокон соответственно равны 0,699 и 0,588.

Коэффициенты линейных влажностных деформаций идеализированной древесины хвойных и лиственных пород определяются по пределам ее линейного разбухания и усушки в радиальном ( $Q_R$ ,  $S_R$ ) и тангенциальном ( $Q_T$ ,  $S_T$ ) направлении [Чудинов, 1984]. С пределами ее объемных деформаций они состоят в следующих соотношениях:

$$Q_R + Q_T = (2Q_{sL}/Q_{sv})Q_v = 0,914Q_v, \quad (7.36)$$

$$S_R + S_T = (2S_{sL}/S_{sv})S_v = 1,087S_v, \quad (7.37)$$

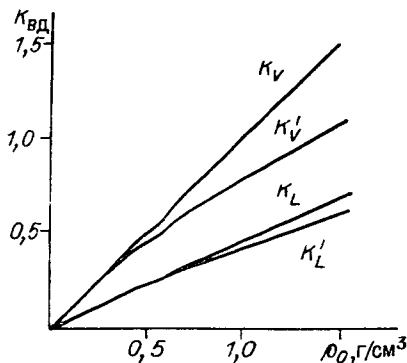
из которых следует принципиальная закономерность

$$Q_R + Q_T < Q_v, \quad S_R + S_T > S_v. \quad (7.38)$$

Заметим, что сумма пределов разбухания и усушки древесины в радиальном и тангенциальном направлении приблизительно равна пределам соответствующих объемных деформаций [Skaar, 1972; Siau, 1984], но Скаар при этом отмечает, что при более точном расчете



Рис. 7.6. Зависимость коэффициентов влажностных деформаций древесины от ее плотности.



$S_R + S_T > S_v$  и это подтверждается нашим расчетом по (7.37) и (7.38).

Так как все перечисленные пределы влажностных деформаций древесины приняты прямо пропорциональными ее плотности  $\rho_0$  или  $\rho_6$ , согласно (7.27) и (7.28), то соотношения (7.36) и (7.37) можно отнести также к соответствующим  $K_{вд}$ :

$$K_R + K_T = 0,914K_v, \quad (7.39)$$

$$K'_R + K'_T = 1,087K'_v. \quad (7.40)$$

Результаты расчетов  $K_{вд} = f(\rho_0)$  показывают, что при разбухании древесины они прямо пропорциональны  $\rho_0$ , тогда как при усушке зависимость между ними нелинейная вследствие нелинейности зависимости  $\rho_6 = f(\rho_0)$  (рис. 7.6). Вместо коэффициентов  $K_R$ ,  $K'_R$ ,  $K_T$ ,  $K'_T$ , которые зависят не только от плотности древесины  $\rho_0$ , но и от ее строения [Чудинов, 1984], на рис. 7.6 представлены среднеарифметические значения коэффициентов линейного разбухания  $K_L$  и усушки  $K'_L$  идеализированной древесины в радиальном и тангенциальном направлении, т. е.

$$K_L = (K_R + K_T)/2, \quad K'_L = (K'_R + K'_T)/2. \quad (7.44)$$

Из сравнения найденных по (7.29) значений  $K_v$  с приведенными в табл. 3 РТМ-62 видно, что в диапазоне  $\rho_0$  от 0,35 до 0,76 г/см³ в последних совсем не обнаруживается зависимости  $K_v$  от  $\rho_0$  и это вызывает сомнение в достоверности показателей  $K_L$  в табл. 3 РТМ-62. Сопоставление значений  $K_v$  по (7.41) с аналогичными показателями в той же табл. 3 РТМ-62 обнаружило в ней лишь слабую зависимость  $K_L$  от  $\rho_0$ , причем при  $\rho_0 > 0,55$  г/см³ они в основном на 10—20 % ниже рассчитанных по (7.41), тогда как при  $\rho_0 < 0,55$  г/см³ все они оказались на 30—40 % выше даже предельных значений  $K_L$ , вызывая сомнение в достоверности соответствующих показателей в табл. 3 РТМ-62.

Таким образом, некоторые из полученных качественных закономерностей влажностных деформаций древесины, например (7.38), подтверждаются известными экспериментальными данными в литературе, в том числе и в РТМ-62. Что касается полученных количественных соотношений  $K_{вд}$ , то они часто существенно отличаются

от экспериментальных. Основной причиной этих расхождений мы считаем неправильный расчет  $K_{\text{вд}}$ , по которому вычислялись их значения. Другой причиной расхождений могло быть то, что в реальной древесине влажностные деформации происходят не свободно, как в идеализированной, а в стесненных условиях. Это подтверждается тем, что при значениях  $\rho_0 > 0,6 \text{ г/см}^3$  величина  $K_{\text{вд}}$  в РТМ-62 ниже рассчитанной по (7.29). Но странным представляется то, что при низких значениях плотности древесины ( $\rho_0 < 0,6 \text{ г/см}^3$ ) значения  $K_{\text{вд}}$  по многим позициям РТМ-62 оказались выше предельно возможных. В связи с этим полагаем, что расчеты  $K_{\text{вд}}$  и соотношения между ними по (7.29), (7.30), (7.33), (7.39) и (7.40) могут быть полезными для их сравнения с получаемыми экспериментально значениями  $K_{\text{вд}}$  для поиска причин больших расхождений между ними.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Собранный в книге экспериментальный и расчетный материал показывает, что вода в целлюлозе и древесине во многих отношениях занимает «промежуточное» положение по свойствам: между жидкостью и твердым телом; по типу сорбции молекул воды при непосредственном контакте с молекулами древесины и целлюлозы: между физической и химической сорбцией, между локализованной и подвижной адсорбцией (в предположении существования большой внутренней поверхности в клеточной стенке), между абсорбцией и адсорбцией на начальной стадии поглощения воды аморфными областями; по типу образования системы воды с целлюлозой и древесиной: между истинно коллоидной системой и истинным раствором в аморфных областях клеточных стенок древесины и целлюлозы.

Не случайно для объяснения этих свойств делались и делаются попытки использовать различные, а иногда и противоречащие друг другу теории, успешно применяемые в других областях науки. Так, для описания структуры целлюлозы применяли теорию дефектов в металлах. Для описания свойств системы вода — целлюлоза или вода — древесина применяли теорию диэлектриков, теории физики поверхностных явлений и коллоидных капиллярно-пористых тел, твердых растворов, процессов переноса в пористых телах, классическую термодинамику, теории капиллярных явлений, электрических цепей (для моделирования процессов переноса воды в капиллярах древесины), закономерностей адсорбции в неколлоидных капиллярно-пористых телах, жидкостей и газов для описания свойств сорбированной воды. Результатом явилась путаница в терминологии и острые дискуссии сторонников противоположных теорий.

Однако этот процесс естествен и необходим, так как приводит к возникновению новых идей на стыке нескольких научных областей, тем более, что, учитывая «промежуточный» характер свойств воды в клеточной стенке, мы неизбежно попадаем на стык научных теорий, например, коллоидной химии и теории растворов. Не случайно в книге введен новый термин «гетерогенная абсорбция», который подчеркивает, что в аморфных областях целлюлозы и клеточной стенки древесины при сорбции воды процессы абсорбции (поглощения воды массой сорбента) и образования новой внутренней поверхности не исключают, а, наоборот, «поддерживают» друг друга в общем процессе сорбции: абсорбция дает возможность образованию внутрен-

ней поверхности в аморфных областях, которая обнаруживается, например, в экспериментах с инклюдированием, а адсорбция на этой вновь образованной поверхности приводит к дальнейшей абсорбции в более глубокие области по принципу расслоения аморфных областей.

Перечисленные выводы являются следствием результатов экспериментов, выполненных методами ЯМР, диэлектрической спектроскопии, термического анализа (ТГ, ТГП, ДСК), ОВГ-анализа в области положительных и отрицательных температур.

В литературе часто смешивают понятия предела гигроскопичности (ПГ) и предела насыщения (ПН) волокна даже при экспериментальном их определении, запутан вопрос о зависимости этих показателей от температуры и породы (плотности  $\rho_0$ ) древесины. Нами эти вопросы рассмотрены, учтено, что в состав ПГ, как и ПН древесины, входят адсорбционно-связанная (АС) и капиллярно-конденсированная (КК) вода, а ПН древесинного вещества состоит только из АС воды, количество которой не зависит от температуры и плотности (породы) древесины; количество АС и КК воды достигает максимума при 0 °С; при этой температуре ПГ равен ПН древесины, что дает возможность, измеряя первый показатель, тем самым определить второй в области обычно используемых температур. В гл. 7 также показано, что влияние породы (плотности) древесины сказывается только на количестве КК и свободной воды — составляющих ПГ и ПН древесины, что и приводит к наблюдаемой экспериментальной зависимости ПГ и ПН древесины от ее плотности  $\rho_0$ .

Полагая, что КК вода большей своей частью локализуется вне клеточных стенок, а именно на их поверхности [Чудинов, 1984], зависимость количества КК, ПГ и ПН древесины от  $\rho_0$  установлена, исходя из зависимости площади поверхности клеточных стенок от  $\rho_0$ . Выводы находятся в соответствии с экспериментальными результатами, полученными разными методами как на молекулярном, так и на макроуровне (ЯМР, ОВГ, ДСК).

Такой совместный подход к системе древесина — вода позволил вскрыть неизвестные ранее закономерности взаимодействия древесины с водой.

Авторы надеются, что настоящая книга, являясь этапом в общем процессе исследования, приведет к развитию новых плодотворных идей и накоплению экспериментального материала для понимания свойств и роли воды в растительных тканях.

## Приложение

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ПРОВЕДЕННЫХ В ИНСТИТУТЕ ЛЕСА И ДРЕВЕСИНЫ им. В. Н. СУКАЧЕВА СО АН СССР \*

Измерены: времена  $T_1$  и  $T_2$  протонов сорбированной воды в зависимости от температуры и влажности образцов древесины; химический сдвиг линии ЯМР сорбированной воды в зависимости от влажности древесины; записаны спектры широких линий ЯМР протонов при комнатной температуре для образцов древесины с разной влажностью.

Образцы: заболонь лиственницы (Якутия, БАМ, Тимптонский район, бассейн р. Алдан) нарезалась в форме цилиндров с осью вдоль направления волокна.

Область  $W_p$ : от 0 до влажности свежесрубленной древесины.

Область температур:  $-70 \div +100^\circ\text{C}$ .

Приборы и методика измерений: Время релаксации ЯМР протонов воды в образцах измерялось на релаксометре типа ЯМР (производство Казанского завода средств автоматики) с рабочей частотой 16 МГц, с программой Хана для измерения времени поперечной релаксации  $T_2$  и четырехимпульсной программой для измерения продольной релаксации  $T_1$ . Относительная погрешность измерения  $T_1$  и  $T_2$  — 10 %.

Химический сдвиг (х. с.) линии ЯМР сорбированной воды измеряли на спектрометре высокого разрешения РЯ-2310 (рабочая частота по протонам 60 МГц) с ядерной стабилизацией резонансных условий и со специальным приспособлением для увеличения развертки магнитного поля. Погрешность при измерении х. с. не превышала  $0,2 \text{ млн}^{-1}$  (миллионных долей). В качестве внешнего стандарта для измерения положения линии ЯМР был использован сигнал ГМДС.

Спектры широких линий ЯМР системы вода — древесина записаны с использованием приставки широких линий по схеме [Трофимов, Лисин, 1976] к спектрометру высокого разрешения РЯ-2310. Регистрируемый спектр представляет собой производную сигнала поглощения и состоит из двух компонент. Частота модуляции приставки 78 Гц. Амплитуда модуляции была прокалибрована сигналом от бидистиллированной воды, ширина которого является модуляционной шириной. Узкий компонент спектра был записан с помощью приставки широких линий с амплитудой модуляции, не превышающей  $1/3$ — $1/4$  ширины компоненты, и без приставки на спектрометре

\* См. подробнее [Колосовская, 1983а; Колосовская, Трофимов, 1981].

высокого разрешения РЯ-2310. В последнем случае сигнал воды в древесине, особенно для влажности образцов меньше 10 %, превышал величину максимальной развертки прибора и был записан с помощью изготовленного устройства, увеличивающего развертку в 4 раза. Скорость развертки удовлетворяла условию стационарного прохождения [Слоним, Любимов, 1966]:  $dH_0/d\tau = 0,05 \cdot 10^{-4} \ll \gamma(a^2) = 417 \cdot 10^{-4}$ , где  $a$  — ширина узкого компонента  $\approx 0,1 \cdot 10^4$  Тл;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\tau$  — время.

Ширина компонент резонансной линии измерялась как расстояние между пиками производной сигнала поглощения. Расчет второго момента экспериментальных резонансных линий был произведен по

$$\text{формуле [Слоним, Любимов, 1966]} M_2 = \frac{c^2}{3} \cdot \frac{\sum_{-\infty}^{\infty} n^3 f_n}{\sum_{-\infty}^{\infty} n f_n}, \text{ где } n — \text{номер}$$

отрезка на оси абсцисс,  $c$  — цена деления на оси абсцисс,  $f_n$  — ордината экспериментальной кривой, соответствующая этому номеру. Суммирование проводили на ЭВМ.

Поправки к величине второго момента широкого компонента рассчитывались по формулам [Слоним, Любимов, 1966]:

на конечную амплитуду модуляции  $-H_m^2/4 = -0,25 \cdot 10^{-8}$ ; Тл<sup>2</sup>;

на конечную скорость прохождения резонанса  $(RC \cdot dH_0/d\tau)^2 = 0,25 \cdot 10^{-12}$  Тл<sup>2</sup>. Поскольку величина измеренного второго момента широкого компонента была не меньше  $8 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>, то этими поправками можно пренебречь. Поправки к величине второго момента узкого компонента, который по величине был не меньше  $0,4 \cdot 10^{-10}$  Тл<sup>2</sup>, составили  $0,06 \cdot 10^{-10}$  и  $2,5 \cdot 10^{-13}$  Тл<sup>2</sup> соответственно.

Максимальная ошибка измерения ширины линии и второго момента узкого компонента на приставке широких линий составила 15 %, а в режиме высокого разрешения 7 %. Максимальная ошибка измерения ширины линии и второго момента широкого компонента не превышала 12 %.

Термостат прибора устанавливал температуру образца с точностью  $\pm 1^\circ$  в интервале  $-70 \div +100^\circ \text{C}$ . Потери влаги в образцах устранялись герметизацией образца в стеклянной ампуле с малым свободным объемом. Образцы древесины в виде цилиндров диаметром 4 и 10 мм и высотой 10 мм увлажнялись в эксикаторах с насыщенными растворами солей. Установление равновесной влажности контролировалось периодическим взвешиванием. После эксперимента влажность каждого образца определялась взвешиванием и сушкой при  $100^\circ \text{C}$ .

Применение теста Пфайфера к исследуемым образцам лиственницы показало, что спектр сорбата при налитывании древесины смесью  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  в 2,5 раза уже, чем спектр образцов, налитанных водой; следовательно, из спектров ЯМР протонов воды, сорбированной древесиной лиственницы, можно делать расчеты параметров подвижности молекул сорбированной воды.

Определялось количество связанной воды по методике Карлеса и Скэллана с использованием общего содержания воды в образце и значений  $T_2$  протонов воды [Кельман и др., 1978].

Образцы: хвойная целлюлоза с различной степенью делигнификации (с содержанием лигнина от 2 до 9 %); образцы подвергались бисульфитной варке; количество лигнина и зольность в образцах после кислотной обработки не более 0,2 %. Влажность образцов определялась взвешиванием после сушки в вакууме при 105 °С в течение 5 ч. Наличие парамагнитных примесей контролировали путем сравнения спектров систем целлюлоза —  $H_2O$  и целлюлоза —  $D_2O$ . Целлюлозу диспергировали на дезинтеграторе, выдерживали в дистиллированной воде в течение 2 сут и затем набивали в ампулы.

Область  $W_p$ : достигалась в равновесии с влажностью окружающей среды, равной 50—70 %.

Область температур: 23 °С.

Приборы, методика измерений: ЯМР высокого разрешения, диаметр ампул 5 мм.

Измерялось  $T_2$  протонов воды в целлюлозе в зависимости от влажности, определялось количество моно- и полимолекулярной воды [Фляте, Грунин, 1973].

Образцы: целлюлоза хвойной древесины (сульфатная) и хлопок; образцы сушили в сушильном шкафу и увлажнялись до нужной влажности, затем герметично закупоривались в стеклянных ампулах. Степень измельчения соответствовала 45 °Шр.

Область температур: комнатная.

Приборы и методика измерений: импульсный спектрометр «спинового эха»; рабочая частота прибора не указана.  $T_2$  протонов воды измерялось методом Хана и Карра-Перселла. Относительная ошибка проведенных измерений  $T_2$  не превышала 2 %.

Получены графики зависимости ширины линии у. к. от влажности для различных образцов целлюлозы; предложен метод определения количества связанной воды на базе этих данных [Carles, Scallan, 1973].

Образцы: древесина ели тонкого помола, никогда не сушившаяся; сульфитная-(выход 76,5 %) и крафт-(выход 63,8 %) пульпы; хлопковый линтер. Все образцы были замочены в дистиллированной воде в течение двух дней, затем тщательно промыты в дистиллированной воде для удаления растворенного материала и особенно парамагнитных примесей. Образцы сначала были пропитаны водой до очень мокрого состояния и подсушены до нужной влажности путем выдерживания в атмосфере соответствующей влажности воздуха. Для достижения очень низкой влажности целлюлозы образец центрифугировали. Образцы требуемой влажности помещали как можно плотнее в ампулы, которые затем герметизировали. Установлено, что разница в уплотнении не изменяла ширину линии ЯМР (у. к.), но при лучшем уплотнении достигался более интенсивный сигнал и повышалась точность измерений. После экспериментов образцы взвешивали, высушивали в термостате при 105 °С и определяли их влажность.

Область температур: комнатная.

Приборы и методика измерений: ЯМР-спектрометр Т60 с рабочей частотой 60 МГц; радиочастотная мощность 0,05 Дб, скорость развертки 1 Гц/с, частота вращения образца 30 с<sup>-1</sup>. Внутренний диаметр ампул 4,3 мм.

Измерены: 1) зависимость  $T_1$  и  $T_2$  протонов воды, сорбированной целлюлозой Whatman,  $W_p = 7,3$  % от температуры; 2)  $T_3$ ,  $T_1$  и  $T_2$  протонов воды образцов хлопкового линтера,  $W_p = 8,9$  %; 3)  $T_1$  и  $T_2$  протонов воды от влажности при 25 °С для образцов пяти сортов целлюлозы; 4)  $T_1$  протонов целлюлозы от влажности целлюлозы при 25 °С [Child, 1972].

Образцы: три образца беленой сульфитной древесной целлюлозы: № 1 СП-525, доступность воды (ДВ) = 77 %; № 2 СП-1450, ДВ = 69 %; № 3 СП-100, ДВ = 62 %. Образец № 4 Whatman: СП-250, ДВ = 32 %. Образец № 5 хлопковый линтер: СП-1950, ДВ = 50 %.

Область  $W_p$ : от 3 до 25 %.

Область температур: от -50 до +50 °С.

Приборы и методика измерений: импульсный ЯМР-спектрометр фирмы Брукер типа В-КР-302. Рабочая частота 60 МГц. Диаметр пробирки не указан. Измерение  $T_1$  протонов воды с помощью 90°—90° импульсной программы; измерение  $T_2$  протонов воды с помощью импульсной последовательности Карра и Перселла с модификацией Мейбума—Гилла. Измерение  $T_1$  протонов цепочек целлюлозы с помощью 90—90° последовательности с накопителем типа box car. Погрешность измерений в пределах 5 % (и точнее для образцов с высокой влажностью). Температурный контроль в газовом потоке термостата  $\pm 1$  К.

Исследованы спектры протонов  $H_2O$  и  $D_2O$  в ориентированных образцах целлюлозы в зависимости от угла между направлением ориентации волокна и магнитного поля  $H_0$  для образцов с разной влажностью [Dehl, 1968].

Образцы: искусственный шелк типа Fortisan 36 (продукт Национального бюро стандартов США) — регенерированное целлюлозное волокно, имеющее близкий к кристаллическому порядок фибрилл.

Область  $W_p$ : от 10 до 40 %.

Область температур: комнатная.

Приборы и методика измерений: спектрометр ЯМР широких линий с частотой модуляции 80 Гц; рабочая частота прибора не указана. Параллельные пучки спрямленных нитей протянуты через маленькую прямоугольную стеклянную трубку, упакованы наиболее плотно и обрезаны длиной 1 см. Образец вставлен поперек в 15-миллиметровую испытательную трубку; в вершину испытательной трубки помещена маленькая втулка, содержащая раствор соли для сохранения постоянной влажности воздуха.  $D_2O$  использовали 99,5 %-ной чистоты.

Измерены  $T_3$  широкого компонента (ш. к.) спектров ЯМР влажной и сухой целлюлозы: 1)  $T_3$  ширины линии и второго момен-



та  $M_2$  ш. к. ЯМР-спектра; 2) зависимости  $M_2$  ш. к. ЯМР-спектра от влажности линтер целлюлозы при фиксированных температурах (в том числе и при  $-173$ ,  $-83$  и  $+37$  °C) [Kimura et al., 1972].

Образцы: все образцы, за исключением № 2, были экстрагированы смесью спирт — бензол (1 : 2). № 1 — линтер целлюлоза, высушенная при 418 К,  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 3 ч; этот образец признан абсолютно сухим (авторы считают, что невозможно высушить образец до абсолютно сухого состояния в обычных условиях при  $378 \div 383$  К). № 2 — аморфная целлюлоза, высушенная при комнатной температуре,  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 70 ч; образец был приготовлен обработкой триацетатцеллюлозы 1%-ным раствором этилата натрия в ангидроэтаноле; омыление проводили при комнатной температуре два дня. № 3 — линтер целлюлоза, высушенная при комнатной температуре,  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 3 ч; этот образец содержал очень малое количество воды (примерно 0,5 %). № 4 — воздушно-сухая линтер целлюлоза с  $W_p = 4,6$  %. № 5 — линтер целлюлоза с  $W_p = 24,2$  %. № 6 — линтер целлюлоза с  $W_p = 47$  %.

Область  $W_p$ : от 0 до 47 %.

Область температур: от 100 до 430 К.

Приборы и методика измерений: спектрометр ЯМР JNM-W-40. Рабочая частота 40 МГц. Диаметр ампул 10 мм. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,1$  К.

Получены графики зависимости интегральной интенсивности у. к. спектра ЯМР протонов от температуры при различных значениях влажности образцов древесины и от массы влажных образцов при комнатной температуре. Построены графики зависимости ширины линии и  $\sqrt{M_2}$  у. к. спектра ЯМР протонов от температуры при различных значениях влажности образцов древесины [Nanassy, 1978].

Образцы: сделаны из ядра древесины желтой березы и пихты Дугласа.

Область  $W_p$ : от 0 до 40 %.

Область температур: от  $-60$  до  $+100$  °C.

Приборы и методика измерений: тип прибора не указан; диаметр ампулы 7 мм. Температура образцов в эксперименте измерялась ступенчато через 10 °C от  $+30$  до  $-60$  °C, затем повышалась до  $+100$  °C и снижалась до  $+30$  °C. Образцы как можно плотнее помещали в контейнер держателя образцов. Образец герметизировали в держателе. Температурное равновесие образца проверялось сравнением трех записей спектра через интервал около 20 мин после 1 ч нагрева или охлаждения.

Измерена ширина линии у. к. в зависимости от влажности целлюлозы [Odajima, 1958; Odajima et al., 1959].

Образцы: нативная целлюлоза, бумажная шелковица.

Область  $W_p$ : от 10 до 180 %.

Область температур: комнатная.

Приборы и методика измерений: спектрометр ЯМР высокого разрешения фирмы Varian. Рабочая частота не указана. Диаметр ампул 6 мм. Разброс магнитного поля в пределах образца до 0,9 мГс.

Записаны спектры широких линий ЯМР протонов целлюлозных материалов (ш. к. и у. к.) разной степени кристалличности. Из спектров рассчитаны второй момент  $M_2$  и время спин-спиновой релаксации. Измерено время спин-решеточной релаксации. Построены графики зависимости  $M_2$  ш. к. спектра ЯМР от степени кристалличности целлюлозы. Предложена методика разделения спектра ЯМР сухого образца на кривые гауссовой формы [Pittman, Tripp, 1970].

Образцы: исследована серия образцов целлюлозы: 1) очищенная и отбеленная хлопковая ткань; 2) мерсеризованная хлопковая пряжа (присутствуют I и II типы решетки целлюлозы); 3) гидратцеллюлоза, приготовленная из очищенного хлопка (хлопок помещали в 2,5-нормальный раствор HCl на 1 ч, затем промывали десятикратно в дистиллированной воде с добавлением 1 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  после 5-го промывания, высушивали при 80 °C; 4) гидратцеллюлоза, приготовленная из полностью мерсеризованной хлопковой пряжи (решетка целлюлозы только II типа) так же, как образец № 3, 5) нити Fortisan; 6) ткань из пряжи вискозного шелка; 7) ацетатцеллюлоза (некристаллическая целлюлоза); 8) очищенная клеточная стенка морской водоросли *Valonia ventricosa* (продукт с высокой упорядоченностью в микроструктуре), приготовленная обработкой 1 %-ным раствором NaOH в течение 5 ч, промыванием, вымачиванием в 0,05-нормальном растворе HCl при комнатной температуре в течение трех дней, промыванием и воздушной сушкой. Образцы массой примерно 1 г помещали в ампулы, высушивали при 110 °C и закупоривали — таким образом были получены сухие образцы. После записи спектров сухих образцов микрошприцем было введено в образец определенное количество дистиллированной воды для получения влажности образцов 7 %; образцы были закупорены и выдержаны для достижения равновесного состояния.

Область  $W_p$ : 0 и 7 %.

Область температур: комнатная.

Приборы и методика измерений: спектрометр широких линий ЯМР протонов Varian Model 16B; рабочая частота 15 МГц; амплитуда модуляции 3,5 Гс для записи ш. к. и 0,152 Гс для записи у. к. Скорость развертки 1 Гс/мин. Для расчета второго момента считывание спектральной линии проводили через 1 Гс. Ширину линии определяли как расстояние между пиками первой производной сигнала поглощения. Время спин-спиновой релаксации протонов воды определяли из ширины линии на половине высоты сигнала поглощения. Время спин-решеточной релаксации протонов воды определяли из кривой насыщения по методу Бломбергера, Перселла и Паунда. Диаметр ампул 15 мм.

## ЛИТЕРАТУРА

- Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 551 с.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей.— М.: Мир, 1979.— 568 с.
- Адсорбция в микропорах/Под ред. М. М. Дубинина, В. В. Серпинского.— М.: Наука, 1983.— Вып. 2.— 213 с.
- Александров И. В. Теория магнитной релаксации.— М.: Наука, 1975.— 399 с.
- Александров И. В., Соколов Н. Д. Водородная связь и ПМР // Докл. АН СССР.— 1959.— Т. 124, № 1.— С. 115—117.
- Ананян А. А. О взаимосвязи между содержанием незамерзающей воды в тонкодисперсных мерзлых породах и водными свойствами этих пород // Мерзлотные исследования.— М., 1961.— Вып. 1.— С. 184—189.
- Ананян А. А. Содержание незамерзающей воды в мерзлом тяжелом суглинке в интервале температур // Там же.— М., 1970.— Вып. 10.— С. 267—270.
- Ананян А. А. О границах фазовых переходов воды в лед в незамерзающих тонкодисперсных горных породах // Криогенные процессы.— М.: Изд-во МГУ, 1978.— С. 189—196.
- Ахатов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей.— М.: Изд-во стандартов, 1972.— 412 с.
- Бакаев В. А., Киселев В. Ф., Красильников Г. К. Понижение температуры плавления воды в капиллярах пористых тел // Докл. АН СССР.— 1959.— Т. 125, № 4.— С. 831—834.
- Баркер Р. Х., Питтман Р. А. Ядерный магнитный резонанс // Целлюлоза и ее производные.— М.: Мир, 1974.— Т. 1.— С. 182—214.
- Бенькова В. Е. К вопросу о состоянии связанной воды в древесине по данным диэлектрической спектроскопии // Современные проблемы древесиноведения.— Воронеж, 1981.— С. 91—93.
- Бенькова В. Е. Исследование свойств связанной воды в древесине диэлектрическим методом // Химия древесины.— 1981а.— № 3.— С. 96—98.
- Бенькова В. Е. Диэлектрическая релаксация во влажной древесине. I. Термодинамические характеристики связанной воды в древесине // Химия древесины.— 1983.— № 5.— С. 108—112.
- Бенькова В. Е. Диэлектрические и термодинамические характеристики связанной воды в древесине // Совершенствование методов, режимов сушки пиломатериалов с целью повышения их качества, снижения брака и производственных потерь.— Красноярск, 1984.— С. 35—37.
- Блэквел Дж., Маршессо Р. Исследование структуры целлюлозы и ее производных. Инфракрасная спектроскопия // Целлюлоза и ее производные.— М.: Мир, 1974.— Т. 1.— С. 9—42.
- Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул.— М.: Мир, 1977.— 456 с.
- Браунинг Б. Л. Химия древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1969.— 415 с.
- Валиев К. А., Иванов Е. Н. Вращательное броуновское движение // УФН. 1973.— Т. 109, вып. 1.— С. 31—64.
- Вода в пищевых продуктах/Пер. с англ. под ред. А. С. Гинзбурга.— М.: Пищевая пром-сть, 1980.— 376 с.
- Вода в полимерах/Пер. с англ. под ред. Г. И. Заикова.— М.: Мир, 1984.— 555 с.
- Воларович М. П., Гамаюнов Н. И., Васильева Л. Ю. Исследование сорбции воды методом спин-эхо на импульсном ЯМР-спектрометре // Коллоид. журн.— 1971.— Т. 33, № 6.— С. 922—923.

- Габуда С. П. Связанная вода.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982.— 160 с.
- Габуда С. П., Ржавин А. Ф. ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978.— 160 с.
- Гиббс Дж. В. Термодинамические работы.— М.: Госхимиздат, 1950.— С. 288—421.
- Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов.— М.: Пищевая пром-сть, 1973.— 528 с.
- Глазков В. И. Исследование молекулярного движения в амилозе, лигнине и целлюлозе методом ЯМР // Докл. АН СССР.— 1962.— Т. 142, № 2.— С. 387—388.
- Глазков В. И. Исследование влияния кристалличности, разветвленности и содержания воды на форму линий ЯМР некоторых полисахаридов // Высокомолекулярные соединения.— 1963.— Т. 5, № 1.— С. 120—122.
- Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 583 с.
- Грунин Ю. Б. Возможности изучения надмолекулярных характеристик органических адсорбентов методом ЯМР // Лесн. журн.— 1985.— № 1.— С. 88—92.
- Гуриков Ю. В. О механизме самодиффузии в воде // Журн. структур. химии.— 1964.— Т. 5, № 2.— С. 188—192.
- Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР.— М.: Мир, 1984.— 478 с.
- Дебай П. Полярные молекулы.— М.; Л.: ГОНТИ, 1931.— 217 с.
- де Бур Я. Х. Динамический характер адсорбции.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 291 с.
- Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки.— М.: Наука, 1984.— 158 с.
- Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз.— М.: Мир, 1984.— 269 с.
- Достовалов Б. Н., Кудрявцев В. А. Общее мерзлотоведение.— М.: Изд-во МГУ, 1967.— 412 с.
- Ефимов С. С. Влага гигроскопических материалов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.— 160 с.
- Жунке А. ЯМР в органической химии.— М.: Мир, 1974.— 176 с.
- Закис Г. Ф., Крейнберг З. Н., Можейко Л. Н., Сергеева В. Н. Лигнин // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.— Рига: Зинатне, 1972.— С. 136—242.
- Зеленев Ю. Б., Глазков В. П. Релаксационные процессы в целлюлозе и ее производных // Высокомолекулярные соединения.— 1972.— Т. 14, № 1.— С. 16—22.
- Иоргенсоне Б. Природные органические молекулы.— М.: Изд-во иностр. лит., 1965.— 67 с.
- Каткевич Р. Г. Гемипеллюлозы. Пектиновые вещества // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.— Рига: Зинатне, 1972.— С. 103—136.
- Каткевич Ю. Ю., Милютин С. В. Образование и строение стенки древесной клетки // Там же.— С. 7—72.
- Каткевич Ю. Ю., Одинцов П. Н. Изменение лигнина древесины, облученной во время роста гамма-лучами // Химия древесины.— 1968.— № 1.— С. 121.
- Квливидзе В. И. ЯМР протонов при 93 К в воде, адсорбированной на силикагеле // Докл. АН СССР.— 1964.— Т. 157, вып. 1.— С. 158—161.
- Квливидзе В. И., Курзаев А. Б. Свойства тонких слоев воды по данным метода ЯМР // Поверхностные силы в тонких пленках.— М.: Наука, 1979.— С. 211—215.
- Квливидзе В. И., Ушакова Л. А. Роль жидкоподобного слоя в процессе метаморфизма снега // Связанная вода в дисперсных системах.— М.: Изд-во МГУ, 1972.— С. 168—174.
- Кельман Е. В., Милов Б. Г., Зеленев З. Ф. и др. Определение количества связанной воды в целлюлозе // Тр. ин-та/ВНИПИЭИлеспром.— М., 1978.— Вып. 28.— С. 10—11.
- Кельман Е. В., Милов Б. Г. Влияние условий приготовления образцов целлюлозы при определении количества связанной воды методом ЯМР высокого разрешения // Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой.— Рига: Зинатне, 1979.— С. 47—51.

- Киселев А. В. Примечание к русскому изданию // Межфазовая граница газ — твердое тело.— М.: Мир, 1970.— Т. 1.— С. 425.
- Киселев А. В., Яшин Я. П. Газо-адсорбционная хроматография.— М.: Наука, 1967.— 256 с.
- Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1971.— 424 с.
- Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. К вопросу о структуре целлюлозы I // Высокомолекулярные соединения.— 1959.— Т. 1, № 2.— С. 269—279.
- Киттель Ч. Статистическая термодинамика.— М.: Мир, 1977.— 336 с.
- Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л.: Наука, 1976.— 367 с.
- Кленкова Н. И. Роль воды в структурных превращениях целлюлозы // Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой.— Рига: Зинатне, 1979.— С. 30—33.
- Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.— Рига: Зинатне, 1972.— 507 с.
- Колосовская Е. А. Термический анализ десорбции капиллярно-пористых тел (на примере древесины).— Красноярск, 1980.— 40 с. (Препринт/ИЛиД СО АН СССР).
- Колосовская Е. А. Исследование форм связи влаги с древесиной методом термического анализа // Химия древесины.— 1981.— № 5.— С. 7—12.
- Колосовская Е. А. Применение спин-решеточной релаксации протонов системы целлюлоза — вода для определения числа доступных для воды ОН-групп // Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем.— Красноярск, 1982.— С. 126—131.
- Колосовская Е. А. Термический анализ и ЯМР-спектроскопия воды в древесине: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Красноярск, 1983а.— 22 с.
- Колосовская Е. А. Измерение количества связанной воды и удельной внутренней поверхности древесины лиственницы методом ЯМР // Лиственница.— Красноярск, 1983б.— С. 122—127.
- Колосовская Е. А. Зависимость между температурой пика ТГП и энергией активации в неізотермической термогравиметрии // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— 1985.— Вып. 4.— С. 96—98.
- Колосовская Е. А., Трофимов В. П. Химический сдвиг в спектрах ЯМР высоко-го разрешения воды, сорбированной древесиной // Химия древесины.— 1981.— № 5.— С. 3—6.
- Красавцев О. Я. Калориметрия растений при температуре ниже нуля.— М.: Наука, 1972.— 117 с.
- Краткая химическая энциклопедия.— М.: Химия, 1963.— Т. 4.— С. 983.
- Кречетов И. В. Исследование гиротермической характеристики древесины.— Химки.: Изд-во ЦНИИМОД, 1958.— 48 с.
- Лесиньш А. Я., Плотников О. В., Раявее Э. Л. Определение количества кристаллизующейся воды в целлюлозах различных технологических партий // Химия древесины.— 1982.— № 2.— С. 37—39.
- Леше А. Ядерная индукция.— М.: Изд-во иностр. лит, 1963.— 684 с.
- Лоскутов С. Р., Левин Э. Д. Образование льда в древесине лиственницы с различным содержанием воды // Химия древесины.— 1984.— № 2.— С. 106—111.
- Лоскутов С. Р., Левин Э. Д. Теплоемкость древесины лиственницы при гигроскопическом влагосодержании // Лиственница и комплексная переработка.— Красноярск, 1985.— С. 138—143.
- Лоскутов С. Р., Левин Э. Д., Миронов П. В. Водоудерживающие свойства вегетативных органов и тканей лиственницы сибирской // Лесн. журн.— 1984.— № 1.— С. 98—102.
- Лундин А. Г., Михайлов Г. М. Определение влажности древесины методом ЯМР // Тр. ин-та/СибТИ.— Красноярск, 1959.— С. 30—36.
- Лундин А. Г., Федин Э. И. Ядерный магнитный резонанс.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980.— 192 с.
- Лыков А. В. Теория сушки.— М.: Энергия, 1968.— 471 с.
- Манинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах.— М.: Мир, 1971.— 277 с.

- Манк В. В. Ширина линии и химические сдвиги ЯМР адсорбированных молекул // Магнитный резонанс.— Красноярск, 1977.— С. 174—179.
- Манк В. В., Кучерук Д. Д., Овчаренко Ф. Д. Химические сдвиги воды в полупроницаемых мембранах из ацетилцеллюлозы // Докл. АН СССР.— 1971.— Т. 199, № 6.— С. 1347—1349.
- Мариничев А. Н., Жарков В. Т., Сторонкин А. В. О применении правила фаз к гетерогенным системам различного типа // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1973.— С. 3—20.
- Максимов Э. А., Прудко В. В., Ибрагимов Ч. И. Аномальное поведение воды в линиях ПМР воды в полисахаридовых гелях // Изв. АН АзССР физ.-техн. и мат. наук.— 1979.— № 1.— С. 109—115.
- Межфазовая граница газ — твердое тело/Под ред. Э. Ф. Флада.— М.: 1970.— Т. 1.— С. 440 с.
- Миронов П. В., Левин Э. Д. Переохлаждение и обезвоживание хвойных почек в зимующих почках лиственницы сибирской // Физиология растений.— 1985.— Т. 32, вып. 4.— С. 695—701.
- Миронов П. В., Лоскутов С. Р., Левин Э. Д. О фазовом переходе воды в эвтектических побегах лиственницы сибирской // Лесн. журн.— 1985.— № 9.— С. 9—12.
- Михайлов Г. П., Артюхов А. И., Шевелев В. А. Исследование локальных форм теплового движения, обуславливающих спин-решеточную релаксацию в полимерах // Высокомолекулярные соединения.— 1967.— Т. 9, серия А, № 11.— С. 2442—2450.
- Мифтахутдинова Ф. Г., Анисимов А. В. Исследование незамерзающей воды растительных тканей методом ЯМР // Физиология растений.— 1976.— Т. 23, вып. 4.— С. 799—804.
- Москалева В. Е. Строение древесины и его изменения при физических и механических воздействиях.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— 159 с.
- Москалева В. Е. Строение клеточной стенки древесины // Строение и физические свойства древесины.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962.— С. 12—33.
- Москалева В. Е., Бриццева З. Е. Некоторые данные об ультраструктуре клеточной стенки древесины лиственницы // Исследование древесины и материалов на ее основе.— Красноярск, 1971.— С. 5—15.
- Мревлишвили Г. М., Джапаридзе Г. Ш., Сохадзе В. М. и др. Микрокалориметрическое исследование термодинамических величин фазового перехода воды и плавления эвтектик в бинарной и тройной системах // Биофизика.— 1978.— Т. 43, вып. 4.— С. 605—609.
- Мревлишвили Г. М., Привалов П. Л. Исследование гидратации макромолекул калориметрическим методом // Состояние и роль воды в биологических объектах.— М.: Наука, 1967.— С. 87—92.
- Мураченко Н. Ф., Эриный П. П. Процессы сорбции, диффузии и набухания в древесных клеточных стенках // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.— Рига: Зинатне, 1972.— С. 243—346.
- Наймарк Н. И., Зацепин А. Г., Ломкин В. С., Шишеникова Т. Е. О влиянии адсорбированной воды на температуру  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации целлюлозы // Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой.— Рига: Зинатне, 1979.— С. 25.
- Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962.— 711 с.
- Одинцов П. Н. Сорбция паров воды древесиной ели // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.— 1958.— № 2.— С. 65.
- Одинцов П. Н., Эриный П. П. Субмикроскопическая капиллярность древесины, холоцеллюлозы и лигнина по сорбции паров гексана // Там же.— 1961.— № 2.— С. 263—268.
- Одинцов П. Н., Эриный П. П. Внутренняя поверхность и объем субмикроскопических капилляров древесины и ее компонентов в зависимости от набухания // Там же.— 1964.— № 1.— С. 87.
- Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.— М.: Химия, 1976.— 232 с.

- Пасечный А. П., Пономарева И. Д., Цепков Г. В. Анализ процесса льдообразования в тканях разных по морозостойчивости древесных растений // Физиология и биохимия культурных растений.— 1980.— Т. 12, № 5.— С. 548—553.
- Перельгин Л. М. Строение древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1954.— 200 с.
- Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 462 с.
- Полубояринов О. И. Предел гигроскопичности древесины основных древесных пород СССР по районам произрастания // Лесоводство, лесные культуры, почвоведение.— Л.: Изд-во ЛТА, 1984.— С. 121—126.
- Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 592 с.
- Привалов П. Л., Мревлишвили Г. М. Гидратация макромолекул в нативном и денатурированном состоянии // Биофизика.— 1967.— Т. 12, вып. 1.— С. 22—29.
- Поверхностные силы в тонких пленках/Под ред. Б. В. Дерягина.— М.: Наука, 1979.— 235 с.
- Поверхностные силы и граничные слои жидкостей/Под ред. Б. В. Дерягина.— М.: Наука, 1983.— 229 с.
- Пфайфер Х. Исследование ЯМР и релаксации адсорбированных молекул // Параманитный резонанс 1944—1969.— М.: Наука, 1971.— С. 225—258.
- Рабиндер П. А. О формах связи влаги с материалами в процессе сушки // Всесоюзное совещание по интенсификации процессов и улучшению качества материалов при сушке в основных отраслях промышленности и сельском хозяйстве.— М.: Профиздат, 1958.— С. 20—23.
- Рейзинь Р. Э. Основные компоненты древесной клеточной стенки // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.— Рига: Зинатне, 1972.— С. 73—102.
- Рейф Ф. Статистическая физика.— М.: Наука, 1972.— 352 с.
- Ремко М., Полчин Я. Квантово-механические исследования водородных связей в главных компонентах древесины // Фундаментальные исследования в области комплексного использования древесины.— Рига: Зинатне, 1982.— С. 58—59.
- Робертс Дж. Ядерный магнитный резонанс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 138 с.
- Роуленсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности.— М.: Мир, 1986.— 375 с.
- Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления.— Л.: Химия, 1967.— 388 с.
- РТМ—62. Древесина. Показатели физико-механических свойств.— М.: Комитет стандартов при СМ СССР.— 1962.— 48 с.
- Рябков А. В., Грунин Ю. Б. Изучение молекулярной подвижности системы целлюлоза — вода // Химия древесины.— 1975.— № 6.— С. 10—12.
- Самойлов О. Я. К механизму перемещения иона водорода в водных растворах кислот // Докл. АН СССР.— 1954.— Т. 95.— С. 587.
- Сергоский П. С. Расчет процессов высыхания и увлажнения древесины.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1952.— 78 с.
- Сергоский П. С., Расев А. И. Гидротермическая обработка и консервация древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1987.— 360 с.
- Скринов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей.— М.: Наука, 1984.— 230 с.
- Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса.— М.: Мир, 1981.— 448 с.
- Слоним И. Я., Любимов А. Н. ЯМР в полимерах.— М.: Химия, 1966.— 340 с.
- Современная теория капиллярности/Под ред. А. И. Русанова, Ф. Ч. Гудрича.— Л.: Химия, 1980.— 340 с.
- Степанов В. И., Чудинов Б. С., Кашкина Л. С. Исследование методом ЯМР температуры замерзания воды в древесине // Исследования в области древесины и древесных материалов.— Красноярск, 1967.— С. 115—118.
- Степин Л. Д. Курс лекций по квантовой радиофизике.— Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1963.— 168 с.
- Сырников Ю. П. О фазовом переходе воды в системах с большой концентрацией растворенного вещества // Конформационные изменения биополимеров в растворах.— М.: Наука, 1973.— С. 144—148.

- Сырников Ю. П.** О некоторых особенностях взаимодействия биополимер—вода // Молекулярная физика и биофизика водных систем.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1974.— Вып. 2.— С. 23—28.
- Торговников Г. И.** Диэлектрические свойства древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1986.— 128 с.
- Трофимов В. И., Лисин В. В.** Транзисторный спектрометр с автодинным детектором // Радиоспектроскопия твердого тела.— Красноярск, 1976.— Вып. 2.— С. 141—148.
- Уголев Б. Н.** Дровесиноведение с основами лесного товароведения.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 384 с.
- Уголев Б. Н.** Дровесиноведение с основами лесного товароведения.— М.: Лесн. пром-сть, 1986.— 336 с.
- Уголев Б. Н., Щедрина Э. Б., Галкин В. Н.** Определение предела насыщения клеточных стенок древесины по ее усушке // Тр. ин-та МЛТИ.— 1984.— Вып. 161.— С. 5—8.
- Уэндландт У.** Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.— 526 с.
- Фаррар Т., Беккер Э.** Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР.— М.: Мир, 1973.— 166 с.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.** Фейнмановские лекции по физике.— М.: Изд-во иностр. лит., 1965.— Т. 4.— 262 с.
- Фляте Д. М., Грунин Ю. Б.** Изучение взаимодействия воды с целлюлозой методом ЯМР // Бумаж. пром-сть.— 1973.— № 10.— С. 1—3.
- Фляте Д. М., Грунин Ю. Б.** Практическое применение метода ядерной магнитной релаксации // Там же.— 1974.— № 3.— С. 3—5.
- Фридрихсберг Д. А.** Курс коллоидной химии.— Л.: Химия, 1984.— 368 с.
- Фролов Ю. Г.** Курс коллоидной химии.— М.: Химия, 1982.— 400 с.
- Фундаментальные исследования:** Физ.-мат. науки.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978.— С. 157—161.
- Химия древесины/Пер. с финск. под ред. М. А. Иванова.**— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 400 с.
- Хобсон Дж.** Физическая адсорбция при сверхнизких давлениях // Межфазная граница газ — твердое тело.— М.: Мир, 1970.— Т. 1.— С. 371—403.
- Целлюлоза и ее производные/Под ред. Н. Байклиз, Л. Сегала.**— М.: Мир, 1974.— Т. 1.— 500 с.
- Чернышев Ю. С.** Ядерная магнитная релаксация в адсорбированных жидкостях // Ядерный магнитный резонанс.— Л.: Химия, 1968.— Вып. 2.— С. 188—205.
- Чанг Р.** Физическая химия с приложением к биологическим системам.— М.: Мир, 1980.— 664 с.
- Чудинов Б. С.** Вода в древесине.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.— 271 с.
- Чудинов Б. С., Андреев М. Д.** Вода в клеточной стенке древесины: Препринт ИЛИД СО АН СССР.— Красноярск, 1978.— 44 с.
- Чудинов Б. С., Андреев М. Д., Степанов В. И., Финкельштейн А. В.** Гигроскопичность капиллярно-пористых тел при отрицательных температурах (на примере древесины).— Красноярск, 1977.— 31 с. (Препринт ИЛИД СО АН СССР).
- Шахпаровов М. И.** Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей.— М.: Изд-во МГУ, 1963.— 281 с.
- Шестаков Я.** Теория термического анализа.— М.: Мир, 1987.— 455 с.
- Эндрю Э.** ЯМР.— М.: Изд-во иностр. лит., 1957.— 210 с.
- Эришн П. П.** Исследование строения и деструкции лигноуглеводной матрицы древесины: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Рига, 1978.— 48 с.
- Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.** Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.— М.: Мир, 1968.— 630 с.
- Ядерный магнитный резонанс/Под ред. П. М. Бородина.**— Л.: Химия, 1982.— 344 с.
- Ahn W. S., Ihon M. S., Pak H., Chang S.** Surface tension of curved surface // J. Coll. Interface Sci.— 1972.— Vol. 38, N 3.— P. 605—608.
- Ashworth E. N., Abeles F. B.** Freezing behavior of water in small pores and the possible role in the freezing of plant tissues // Plant Physiol.— 1984.— Vol. 76, N 1.— P. 201—204.



- Berendsen H. J., Migchelsen C. Hydration structure of collagen and influence of salts // *Federat. Proc.*—1966.— Vol. 25, N 3.— P. 998—1002.
- Bloembergen N., Purcell E. M., Pound P. V. Relaxation effects in NMR adsorption // *Phys. Rev.*—1948.— Vol. 73, N 7.— P. 679—685.
- Bruno G. F., Pintar M. M. Relaxation of proton spin dipolar energy in hexagonal ice // *J. Chem. Phys.*—1973.— Vol. 58, N 12.— P. 5344—5353.
- Burke M. J., Gusta L. V., Quamme H., Weiser C. J. Freezing and injury in plants // *Ann. Rev. Plant Physiol.*—1976.— Vol. 27.— P. 507—528.
- Carles J. E., Scallan A. M. The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy // *J. Polymer Sci.*—1973.— Vol. 17, N 6.— P. 1855—1865.
- Child T. F. Pulsed NMR study of molecular motion and environment of sorbed water // *Polymer.*—1972.— Vol. 13, N 6.— P. 259—264.
- Choong E. T. Movement of moisture through a softwood in the hygroscopic range // *Forest Prod. J.*—1963.— Vol. 13.— P. 489—498.
- Christensen G. N., Kelsey K. E. The sorption of water vapor by the constituents of wood // *Holz Roh—Werkstoff.*—1959.— Bd 17, H 5.— S. 189—204.
- Clausing P. Über die Absorptionszeit und ihre Messung durch Stromungsversuche // *Ann. der Physik.*—1930.— Bd 7.— S. 489—568.
- Clifford J. PMR data on ice // *Chem. Communications.*—1967.— N 17.— P. 880—881.
- Dehl R. E. Broadline NMR study of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in oriented rayon fibers // *J. Chem. Phys.*—1968.— Vol. 48, N 2.— P. 831—835.
- Dent R. W. A multilayer theory for gas sorption. 1. Sorption of a single gas // *Text. Res. J.*—1977.— Vol. 47, N 2.— P. 145—152.
- Fletcher N. H. Surface structure of water and ice // *Phylos. Mag.*—1962.— Vol. 7, N 73.— P. 255—269.
- Flory P. J. Thermodynamics of crystallization in high polymers // *J. Chem. Phys.*—1949.— Vol. 17.— P. 223.
- Flory P. J. Principles of polymer Chemistry // Ithaca.— N. Y., 1953.
- Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks // *J. Chem. Phys.*—1943. Vol. 11, № 11.— P. 512—520.
- Frey E., Preston R. D. Variants in the structural polysaccharides of algae cell walls // *Nature.*—1961.— Vol. 192, N 4806.— P. 939—943.
- Fripiat J. J. Mobility of physically adsorbed hydroxylic molecules on surfaces made from oxygen atoms // *J. Colloid. Interface Sci.*—1977.— Vol. 58, N 3.— P. 511—520.
- Frommer M. A., Lancet D. Freezing and nonfreezing water in cellulose acetate membranes // *J. Appl. Polymer Sci.*—1972.— Vol. 16.— P. 1295—1303.
- George M. F., Burke M. J. Cold hardiness and deep super cooling in xylem of shag-bark Hickory // *Plant Physiol.*—1977.— Vol. 59, N 2.— P. 319—325.
- Ginzburg A. S. The forms and energy of moisture binding in foods as a basis for choosing rational methods for processing and storage // *Water activity: influences on food quality.*— L., 1981.— P. 679—711.
- Graham J., Walker G. F., West G. W. NMR study of interlayer water in hydrated layer silicates // *J. Chem. Phys.*—1964.— Vol. 40, N 2.— P. 540.
- Gupta R. J. PMR investigation of the orientation hydrogen bonds in nylon 66, poly(vinyl alcohol) and cotton yarn // *Appl. Polymer Sci.*—1966.— Vol. 10, N 10.— P. 1535.
- Gusta L. V., Tyler N. J., Chen T. H.-H. Deep undercooling in woody taxa growing north of the -40°C isotherm // *Plant Physiol.*—1983.— Vol. 72, N 1.— P. 122—128.
- Gutowsky H. S., Pake G. E. Structural investigations by means of nuclear magnetism hindered rotation in solids // *J. Chem. Phys.*—1950.— Vol. 18, N 1.— P. 162—170.
- Hahn E. L. Free nuclear induction // *Physics today.*—1953.— Vol. 6, N 11.— P. 4—9.
- Hailwood A. J., Horrobin S. Absorption of water by polymer: Analysis in terms of a simple model // *Trans. Faraday Soc.*—1946.— Vol. 42B.— P. 84—102.
- Hart C. A. S. A computer simulation of water sorption in wood // *Wood and Fiber.*—1981.— Vol. 13, N 1.— P. 46—71.

- Hertz H. G. Microdynamic behaviour of liquids // Nucl. Magn. Resonance Spectr.— 1967.— Vol. 3, Ch. 5.— P. 159—230.
- Higuti I., Iwagami Y. Calorimetric evidence for the capillary condensation theory // J. Phys. Chem.— 1952.— Vol. 56, N 10.— P. 921—927.
- Hill T. L. Statistical mechanics of multimolecular adsorption // J. Chem. Phys.— 1948.— Vol. 16, N 3.— P. 181—189.
- Hill T. L. Thermodynamics of small systems.— N. Y., 1963.— Pt 1.— 171 p.; 1964.— Pt 2.— 210 p.
- Huggins M. L. The thermodynamic properties of solutions // J. Polymer Sci.— 1955.— Vol. 16, N 82.— P. 209.
- Innes K. K. Temperature dependence of viscosity of liquids // J. Phys. Chem.— 1956.— Vol. 60, N 6.— P. 817—818.
- Kawai T. Sorption of water vapor by cellulose and polymers at high humidities // J. Polymer Sci.— 1959.— Vol. 37, N 131.— P. 181—198.
- Keley K. E., Clarke L. N. The heat of sorption of water by wood // J. Appl. Sci.— 1956.— Vol. 7.— P. 160—175.
- Kimura M., Hatakeyama H., Usuda M., Nakano J. Studies on absorbed water in cellulose by broad-line NMR // J. Appl. Polymer Sci.— 1972.— Vol. 16, N 6.— P. 1749—1759.
- Kollmann F. Über die Sorption von Holz und ihre exakte Bestimmung // Holz Roh-Werkstoff.— 1959.— Bd 17, H 5.— S. 165—171.
- Kreituss A., Kaimins I., Ioelovich M. Change of physical and phase states of cellulose in mass transfer processes of low — molecular — weight substances // J. Appl. Polymer Sci.— 1983.— Vol. 37.— P. 1043—1051.
- Krynicki K. T<sub>1</sub> of pure water on the temperature interval from 0 to 100 °C // Physica.— 1966.— Vol. 32, N 1.— P. 167—175.
- Kubo R., Tomita K. A general theory of magnetic resonance absorption // J. Phys. Soc. Japan.— 1954.— Vol. 9, N 6.— P. 888.
- Kume K. PMR in pure and doped ice // Ibid.— 1960.— Vol. 15, N 8.— P. 1493—1501.
- Liese W. The inner cover of cell's wall of wood // Cellular Ultrastructure of wood plants.— Syracuse, 1965.— P. 251—271.
- Lindberg B., Meier H. Hemicellulose into cell's wall of wood // Svensk Pappers-tidn.— 1957.— Vol. 60.— P. 785.
- Livingston H. K. The cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces // J. Colloid Sci.— 1949.— Vol. 4, N 5.— P. 447—458.
- Mikhailov N. V. On the phase structure of cellulose // J. Polymer Sci.— 1958.— Vol. 30, N 121.— P. 259—269.
- Nadler K. C., Choong E. T., Wetzel D. M. Mathematical modeling of the diffusion of water in wood during drying // Wood and Fiber.— 1985.— Vol. 17, N 3.— P. 404—423.
- Nanassy A. J. Sealable sample holder with internal reference for NMR measurements on cellulosic material // Rev. Sci. Instr.— 1973.— Vol. 44, N 11.— P. 1633—1634.
- Nanassy A. J. Use of wide line NMR for measurement of moisture content in wood // Wood Sci.— 1973.— Vol. 5, N 3.— P. 187—193.
- Nanassy A. J. Water sorption in green and remoistened wood studied by the broad — line component of the wide-line NMR spectrum // Ibid.— 1974.— Vol. 7, N 1.— P. 61—68.
- Nanassy A. J. True dry-mass and moisture content of wood by NMR // Ibid.— 1976.— Vol. 9, N 2.— P. 104—109.
- Nanassy A. J. Temperature dependence of NMR measurement on moisture in wood // Ibid.— 1978.— Vol. 11, N 2.— P. 86—90.
- Nanassy A. J., Desai R. L. NMR shows how ammoniacal primer — sealers alter the hygroscopicity of wood // Ibid.— 1978.— Vol. 10, N 4.— P. 204—207.
- Neal J. L., Goring A. I. Interaction of cellulose with liquid water: accessibility determined from thermal expansion // J. Polymer Sci.— 1969.— Vol. 28, N 28.— P. 103.
- Nelson R. M. A model for sorption of water vapor by cellulosic materials // Wood and Fiber Sci.— 1983.— Vol. 15, N 1.— P. 8—22.
- Nelson R. A. The determination of moisture transitions in cellulosic materials

- using differential scanning calorimetry // *J. Appl. Polymer Sci.*— 1977.— Vol. 21.— P. 645—654.
- Odajima A. NMR of water, sorbed on fibrous material // *J. Phys. Soc. Japan.*— 1959.— Vol. 14.— P. 308—312.
- Odajima A., Sohma J., Watanabe A. NMR of water, sorbed on fibrous material // *J. Chem. Phys.*— 1959.— Vol. 31.— P. 276—287.
- Ogiwara Y., Kubota M., Hayashi S., Mitomo N. Temperature dependency of bound water of cellulose studies by high resolution NMR spectrometer // *J. Appl. Polymer Sci.*— 1970.— Vol. 14.— P. 303.
- Okoh K. I. A., Skaar Ch. Moisture sorption of the wood and inner bark of ten southern U. S. hardwoods // *Wood and Fiber.*— 1980.— Vol. 12, N 2.— P. 98—111.
- Peirce F. T. A two-phase theory of the adsorption of water vapor by cotton cellulose // *J. Text. Inst.*— 1929.— Vol. 20.— P. T133—T150.
- Pittman R. A., Tripp V. W. Wide-line proton magnetic resonance spectra of some celluloses // *J. Polymer Sci.*— 1970.— Pt A2, vol. 8.— P. 969—977.
- Quamme H., Stushnoff C., Weiser C. J. The relationship of exotherms to cold injury in apple stem tissues // *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*— 1972.— Vol. 97, N 5.— P. 608—613.
- Quamme H., Weiser C. J., Stushnoff C. Mechanism of freezing injury in xylem of winter apple twigs // *Plant Physiol.*— 1973.— Vol. 51, N 2.— P. 273—277.
- Rasmussen D. H., MacKenzie A. P. Effect of solute on ice — solution interfacial free energy: calculation from measured homogeneous nucleation temperatures // *Water structure at the water — polymer interface.*— N. Y.: Plenum Press, 1972.— P. 126—145.
- Rasmussen D. H., MacKenzie A. P. Clustering in supercooling water // *J. Chem. Phys.*— 1973.— Vol. 59, N 9.— P. 5003—5013.
- Resing H. A. Apparent phase-transition effect in the NMR spin — spin relaxation time caused by a distribution times // *J. Chem. Phys.*— 1965.— Vol. 43, N 2.— P. 669—678.
- Resing H. A. NMR relaxation of molecules adsorbed on surface // *Advances in molecular relaxation processes.*— Amsterdam, 1967.— 1968.— Vol. 1.— P. 109—154.
- Riggin M. T., Sharp A. R., Kaiser R., Schneider M. H. Transverse NMR relaxation of water in wood // *J. Appl. Polymer Sci.*— 1979.— Vol. 23, N 11.— P. 3147—3154.
- Robertson A. A. Cellulose — liquid interaction // *Pulp and Paper Mag. Canada.*— 1964.— Vol. 65, N 4.— P. T171.
- Rosen H. N. Empirical model for characterizing wood drying curves // *Wood Sci.*— 1980.— Vol. 12, N 4.— P. 201—207.
- Rosen H. N. Predicting wood surface moisture content during water vapor sorption // *Ibid.*— 1982.— Vol. 14, N 3.— P. 134—137.
- Ross S., Olivier J. P. On physical adsorption.— N. Y.; L.: Interscience Publishers, 1964.— 400 p.
- Rubin H. NMR — new tool for moisture analysis // *ISA journal of instrumentation automatic control and automation.*— 1958.— Vol. 5, N 1.— P. 64—68.
- Rudman P. Fine structure of wood // *Nature.*— 1965.— Vol. 208, N 1.— P. 55—56.
- Runkel R. O. H., Luthgens M. Untersuchungen über die Heterogenität des Wassersorption der chemischen und morphologischen Komponent verholzter Zellwände // *Holz Roh-Werkstoff.*— 1956.— Bd 14.— S. 424—440.
- Sadoh T. Hygroscopicity of component's of wood // *J. Japan Wood Res. Soc.*— 1961.— Vol. 7.— P. 51—57.
- Sasaki M., Kawai T., Hirai A. et al. Study of sorbed water on cellulose by pulse method of NMR // *J. Phys. Soc. Japan.*— 1960.— Vol. 15, N 9.— P. 1652.
- Schnabel B., Rosenberg H., Muller R. Investigation about structure and motion in H — bonded system by means of the high // *Proceedings of 4 International school «Ampere».*— Pula, 1967.— P. 206—216.
- Sharp A. R., Riggin M. T., Kaiser R., Schneider M. H. Determination of moisture content of wood by pulsed Nuclear Magnetic Resonance // *Wood and Fiber.*— 1978.— Vol. 10, N 2.— P. 74—81.

- Shaw T. M., Elsken R. H. NMR absorption in hygroscopic materials // J. Chem. Phys.—1950.— Vol. 18, N 8.— P. 1113.
- Shaw T. M., Elsken R. H. Techniques for nuclear magnetic resonance measurements on granular hygroscopic materials // J. Appl. Phys.—1955.— Vol. 26, N 3.— P. 313.
- Siau J. F. Transport processes in wood.— Berlin: Springer-Verl., 1984.— 245 p.
- Simatos D., Faure M., Bonjour E., Couach M. The physical state of water at low temperatures in plasms with different water contents as studied by differential thermal analysis and differential scanning calorimetry // Cryobiology.—1975.— Vol. 12, N 2.— P. 202—208.
- Simpson J. H., Carr H. V. Diffusion and spin relaxation in water // Phys. Rev.—1958.— Vol. 111, N 5.— P. 1201—1202.
- Simpson W. T. Equilibrium moisture content prediction for wood // Forest Prod. J.—1971.— Vol. 21, N 5.— P. 48—49.
- Simpson W. T. Moisture changes induced in red oak by transverse stress // Wood and Fiber.—1971.— Vol. 3, N 1.— P. 13—21.
- Simpson W. T. Predicting equilibrium moisture content of wood by mathematical models // Ibid.—1973.— Vol. 5, N 1.— P. 41—49.
- Simpson W. T. Sorption theories applied to wood // Ibid.—1980.— Vol. 12, N 3.— P. 183—195.
- Simpson W. T., Rosen H. N. Equilibrium moisture content of wood at high temperatures // Ibid.—1981.— Vol. 13, N 3.— P. 150—158.
- Skaar Ch. Water in wood.— Syracuse: University Press.— 1972.— 218 p.
- Skaar Ch., Simpson W. T. Thermodynamics of water sorption by wood.— // Forest Prod. J.—1968.— Vol. 18.— P. 49—58.
- Solomon I. Relaxation processes in a system of two-spins // Phys. Rev.—1955.— Vol. 99.— P. 559.
- Stamm A. J. Bound water diffusion into wood in the fiber direction // Forest Prod. J.—1959.— Vol. 9, N 1.— P. 27—31.
- Stamm A. J. Bound water diffusion into wood // Forest Prod. J.—1960.— Vol. 10.— P. 524—528.
- Stamm A. J. Wood and cellulose science.— N. Y.: Ronald Press, 1964.— 454 p.
- Statton W. O. Studies of matrix rigidity to determine intimate morphology // J. Polymer Sci.—1963.— Vol. 3.— P. 3—8.
- Statton W. O. Segment mobility in fibers by high temperature NMR // Amer. Dyestuff Repr.—1965.— Vol. 54, N 9.— P. 26—32.
- Stejskal E. O. Use of analog-digital converter in pulsed nuclear resonance // Rev. Sci., Instr.—1963.— Vol. 34, N 9.— P. 971—975.
- Sung-Gak Hong, Sucoff E. Units of freezing of deep supercooled water in woody xylem // Plant Physiol.—1980.— Vol. 66.— P. 40—45.
- Swanson T., Stejskal E. O., Tarkow H. NMR studies on several cellulose — water systems // Tappi.—1962.— Vol. 45, N 12.— P. 929.
- Takeda M. Studies on dielectric behavior of bound water in the high frequency region // Bull. Chem. Soc. Japan.—1951.— Vol. 24.— P. 169—172.
- Tanaka K., Yamagata K. Magnetic resonance absorption of protons in water adsorbed on carbon and cellulose // Ibid.—1955.— Vol. 28, N 1.— P. 90—92.
- Ter-Minassian-Saraga L., Madelmont G. Differential scanning calorimetry studies of hydration forces with phospholipid multilamellar systems // J. Coll. Interface Sci.—1982.— Vol. 85, N 2.— P. 375—388.
- Traiber E., Toplak H., Ruck M. H. Hemicelluloses into cell's wall of wood // Holzforschung.—1955.— Bd 9, H. 1.— P. 49—55.
- Trapp W., Pungs L. Einfluss von Temperatur und Feuchte auf das dielektrische Verhalten von Naturholz im grossen Frequenzbereich // Holzforschung.—1956.— Bd 5.— S. 144—150.
- Venkateswaren A. Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose // Chem. Rev.—1970.— Vol. 70, N 6.— P. 619—637.
- Wardrop A. B., Davies G. W. Morphological factors relating to the penetration of liquids into wood // Holzforschung.—1961.— Bd 15, H. 5.— S. 129—140.
- Windel J. J., Shaw T. M. Dielectric property of cellulose — water systems in the 3—9.3(1) and in 26 Mc/s (II) // J. Phys. Chem.—1956.— Vol. 25, N 3.— P. 435—439.

- Woessner D. E. Nuclear transfer effects in NMR pulse experiments // J. Chem. Phys.— 1961.— Vol. 35, N 1.— P. 41.
- Woessner D. E. Temperature dependence of nuclear transfer and spinrelaxation phenomena of water, adsorbed on silica gel // Ibid.— 1963.— Vol. 39, N 11.— P. 2783—2787.
- Woessner D. E., Zimmerman J. R. Nuclear transfer and anisotropic motional spin phenomena relaxation time temperature dependence studies of water adsorbed on silica gel. IV. // J. Phys. Chem.— 1963.— Vol. 67.— P. 1590.
- Wood G. R., Walton A. G. Homogeneous nucleation kinetics of ice from water // J. Appl. Phys.— 1970. Vol. 41, № 7.— P. 3027—3036.
- Yao I. A new approach to the study of drying diffusion coefficients of wood // Forest Prod. J.— 1966.— Vol. 16, N 6.— P. 61—69.
- Zimmerman J. R. NMR studies in multiple phase systems // J. Phys. Chem.— 1957.— Vol. 61.— P. 1328—1340.
- Zimmerman J. R., Lasater J. A. Nuclear magnetic resonance relaxation studies of adsorbed water on silica gel. III // J. Phys. Chem.— 1958.— Vol. 62.— P. 1157.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ . . . . .	5
1.1 Строение клеточной стенки древесины и сорбционная способность ее элементов . . . . .	—
1.2. Капилляры в клеточной стенке древесины и в целлюлозе . . . .	13
ГЛАВА 2. ТЕОРИИ СОРБЦИИ ВОДЫ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКОЙ ДРЕВЕСИНЫ . . . . .	22
2.1. Теории молекулярной растворимости жидкостей и их паров в полимерах . . . . .	23
2.2. Динамическая теория адсорбции . . . . .	30
2.3. Сопоставление теорий сорбции воды клеточной стенкой древесины и целлюлозой . . . . .	—
ГЛАВА 3. ЯМР ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ И ЦЕЛЛЮЛОЗЕ . . . . .	45
3.1. ЯМР-спектры воды . . . . .	—
3.2. ЯМР широких линий и высокого разрешения влажной древесины и целлюлозы . . . . .	48
3.3. Исследование воды в древесине и целлюлозе импульсными методами ЯМР . . . . .	75
3.4. Измерение количества связанной воды в древесине и целлюлозе методами ЯМР . . . . .	97
3.5. Фракции воды в древесине и целлюлозе, наблюдаемые методами ЯМР . . . . .	102
ГЛАВА 4. РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИКО-СТАТИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ . . . . .	111
4.1. Монослой воды на внутренней поверхности клеточной стенки древесины . . . . .	—
4.2. Жидкая трехмерная пленка воды в непостоянных капиллярах древесины . . . . .	154
ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСАЦИОННОЙ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ . . . . .	158
5.1. Основные уравнения термодинамики поверхностных (капиллярных) явлений при искривленных поверхностях разрыва . . . . .	—
5.2. О вариантности микрогетерогенных систем . . . . .	162
ГЛАВА 6. СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 0°C . . . . .	163
6.1. ДТА и сканирующая калориметрия влажной древесины . . . .	164
6.2. Определение форм связи воды в древесине . . . . .	176
6.3. Гигроскопичность древесины при отрицательных температурах . . . . .	177

Г Л А В А 7. РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ . . . . .	180
7.1. Расчет базисной плотности древесины . . . . .	—
7.2. Расчет предела насыщения клеточных стенок древесины . . . .	182
7.3. Расчет полной пористости влажной древесины . . . . .	186
7.4. Расчет плотности и влажности водонасыщенной древесины . .	188
7.5. Расчет коэффициентов влажностных деформаций древесины .	190
ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	195
П р и л о ж е н и е. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЯМР ЭКС- ПЕРИМЕНТОВ, ПРОВЕДЕННЫХ В ИНСТИТУТЕ ЛЕСА И ДРЕВЕСИНЫ им. В. Н. СУКАЧЕВА СО АН СССР . . . . .	197
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	203