

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

© 2013 Н. С. Камалова, Н. Ю. Евсикова, Н. А. Саврасова

Воронежская государственная лесотехническая академия, ул. Тимирязева 8, 394087 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. В работе анализируются термодинамические и релаксационные процессы в макромолекулах древесной целлюлозы и показывается, как измерение методом электротно-термического анализа полимеров разности потенциалов в тонких слоях древесины при наличии неоднородности температуры по толщине позволяет получить данные о тепловых флуктуациях числа микрокристаллов целлюлозы. Подобные исследования могут лечь в основу новых методов определения качества древесины на микроуровне.

Ключевые слова: целлюлоза, лигнин, разность потенциалов, неоднородное температурное поле.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии используют в практических целях процессы, происходящие в областях, приближающихся к размерам атомов. Так, например, одним из перспективных объектов являются углеродные трубки, представляющие собой цилиндрические поверхности, образованные правильными шестиугольниками из атомов углерода. В последнее время благодаря своей уникальной микроструктуре широкое внимание исследователей привлекают высокопористые биоуглеродные материалы, получаемые путем карбонизации натурального дерева. Поэтому исследования флуктуаций микроструктуры основных составляющих древесины становится очень актуальным.

Целью данной работы является теоретическое обоснование возможности получения данных о надмолекулярной структуре целлюлозы непосредственно в образцах древесины без их предварительного разрушения путем измерения разности потенциалов, возникающей в тонком слое древесины в неоднородном температурном поле, используя оборудование для электротно-термического анализа [1].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Древесина — композиционный материал, структура которого обусловлена биологическим происхождением. Основными компонентами клеточных стенок древесины являются высокомолекулярные вещества: целлюлоза и лигнин. Макромолекулы целлюлозы, составляющей половину всего вещества древесины, объединяются и образуют элементарные фибриллы, включающие участки с упорядоченным (кристаллические области) и неупорядоченным (аморфные области) расположением молекул. Лигнин не имеет регулярной структуры и представляет собой аморфную субстанцию, исследуемую методами моделирования.

Установлено [2—4], что в неоднородном температурном поле в древесине за счет взаимодействия высокомолекулярных компонент клеточных стенок вследствие различия в тепловом расширении составляющих системы, пьезо- и пироэлектрических свойств кристаллитов целлюлозы и поляризации свободных боковых групп молекул последней возникает электрическое поле. При градиенте температуры $\nabla T = 2 \cdot 10^4$ К/м в образцах толщиной 100 мкм, вырезанных перпендикулярно волокнам, экспериментально измеренная разность потенциалов составляет 35—50 мВ.

Возникающая разность потенциалов прямо пропорциональна градиенту температуры:

$$U = \alpha_p \nabla T, \quad (1)$$

где α_p — коэффициент пропорциональности, характеризующий (подобно коэффициенту Зеебека в полупроводниках) взаимовлияние компонент биоконструкта. Данный эффект связывают с кристаллической частью целлюлозы и дальнейшей поляризацией относительно свободных боковых групп

макромолекулы в вязкой среде лигнина. В рамках такого подхода флуктуации надмолекулярной структуры целлюлозы будут оказывать сильное влияние на отклик биоконструкта в целом на неоднородность температуры.

Флуктуации надмолекулярной структуры целлюлозы зависят от мелкомасштабных движений боковых групп и малых участков макромолекул (так называемые γ - и β -переходы). Эти процессы характеризуются временами релаксации τ_γ и τ_β . Общее время релаксации: $\tau = \tau_\gamma(1 + \tau_\beta/\tau_\gamma)$. Поскольку обычно $\tau_\beta \ll \tau_\gamma$, то с достаточной степенью точности можно считать вклад β -переходов минимальным. Моделируя γ -переход затухающим колебательным процессом, получим оценочное выражение для времени релаксации:

$$\tau_\gamma = 2\pi\sqrt{m_\gamma/K_\gamma} \exp(U_\gamma/kT). \quad (2)$$

Здесь U_γ — энергия активации данного процесса, m_γ — масса боковой группы, K_γ — коэффициент упругости связи боковой группы с окружающей средой, учитывающий влияние лигнина, T — температура, при которой протекает процесс, k — постоянная Больцмана. Полагая, что для комнатных температур $U_\gamma \ll kT$, вводя обозначение $\tau_0 = 2\pi\sqrt{m_\gamma/K_\gamma}$, для оценки длительности релаксационного процесса можно использовать более простое выражение:

$$\tau_\gamma = \tau_0(1 + U_\gamma/kT). \quad (3)$$

В случае, когда биоконструкт находится в температурном поле с постоянным градиентом в выделенном направлении x ($\mu = dT/dx$), время релаксации зависит от пространственной координаты (с учетом того, что обычно $\mu x/T_0 \ll 1$) следующим образом:

$$\begin{aligned} \tau_\gamma &= \tau_0(1 + U_\gamma/kT_0 \cdot 1/(1 + \mu x/T_0)) \approx \\ &\approx \tau_0(1 + (U_\gamma/kT_0)(1 - \mu x/T_0)) \end{aligned} \quad (4)$$

Процесс перегруппировки кинетических единиц является релаксационным, поэтому число боковых групп, изменивших свое первоначальное положение, можно оценить как

$$\Delta n = n_0 \exp(-\Delta t/\tau), \text{ или } \ln(\Delta n/n_0) = -\Delta t/\tau. \quad (5)$$

После подстановки (4) в (5) получаем:

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \exp\left(-\frac{\mu x}{T_0} \cdot \frac{\delta}{1 + \delta}\right), \quad (6)$$

где $\delta = U_\gamma/kT_0$. Следовательно, возникающую в силу взаимодействия обладающих пьезо- и пироэлектрическими свойствами микрокристаллов целлюлозы с неравномерно расширяющимся в неоднородном температурном поле лигнином разность потенциалов можно оценить как

$$U \approx n_k \frac{\Delta n}{n_0} \Delta U_i = n_k \alpha_i \mu x \exp(-\mu x/T_0 (\delta/1 + \delta)). \quad (7)$$

Здесь α_i — коэффициент, характеризующий пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства микрокристаллов целлюлозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, измеряя возникающую в неоднородном температурном поле в образцах древесины разность потенциалов, можно получать данные о надмолекулярной структуре целлюлозы различных пород деревьев в зависимости от условий произрастания. Кроме того, предлагаемые исследования позволяют оценивать энергию активации рассматриваемых релаксационных процессов для разных типов древесины и приблизиться к удельным характеристикам лигнина. Все это может служить научной основой для разработки новых методов определения качества древесины на микроуровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988, 160 с.
2. Евсикова Н. Ю., Камалова Н. С., Матвеев Н. Н. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 9. С. 1373—1374.
3. Евсикова Н. Ю., Матвеев Н. Н. и др. // Молодые ученые — 2008 / Материалы V Международной научно-технической школы-конференции. М.: МИРЭА. Энергоатомиздат, 2008. Ч. 3. С. 72—74.
4. Лисицын В. И., Кумицкий Б. М., Саврасова Н. А. // Материалы 4-ой международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие технологии СЭТТ-2011» 20—23 сентября 2011 г. Москва / ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. Горячкина (МГАУ)», 2011. Т. 1. С. 264—266.

Камалова Нина Сергеевна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей и прикладной физики, Воронежская государственная лесотехническая академия; тел.: (473) 253-7712, e-mail: rc@icmail.ru

Kamalova Nina S. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the General and Applied Physics Chair, Voronezh State Academy of Forestry and Technologies; tel.: (473) 253-7712, e-mail: rc@icmail.ru

Евсикова Наталья Юрьевна — к.ф.-мат.н., преподаватель кафедры общей и прикладной физики, Воронежская государственная лесотехническая академия; тел.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

Саврасова Наталья Александровна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей и прикладной физики, Воронежская государственная лесотехническая академия; тел.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

Evsikova Natalya Yu. — PhD (Phys.-Math.), lecturer of the General and Applied Physics Chair, Voronezh State Academy of Forestry and Technologies; tel.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

Savrasova Natalya A. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the General and Applied Physics Chair, Voronezh State Academy of Forestry and Technologies; tel.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru