

ИК-спектроскопия нанокристаллической целлюлозы и ее диэлектрические свойства после воздействия импульсного магнитного поля

Nanocrystalline cellulose: IR spectroscopy and dielectric properties after exposure to a pulsed magnetic field

Н.Н. МАТВЕЕВ, К.В. ЖУЖУКИН, Е.В. ТОМИНА,
В.И. ЛИСИЦЫН, Н.Ю. ЕВСИКОВА, Н.С. КАМАЛОВА

N.N. MATVEEV, K.V. ZHUZHUKIN, E.V. TOMINA,
V.I. LISITSYN, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия
Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia
victor-lisicyn@yandex.ru

Основной задачей современного материаловедения является применение новых материалов и композитов на их основе. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) является таким объектом, который интенсивно изучается в настоящее время. Это обусловлено тем, что НКЦ имеет очень широкий спектр применения, благодаря своим уникальным свойствам: высокой прочности, малому размеру частиц, способности к биоразложению. Поэтому область ее применения достаточно широка: армирующая составляющая для усиления механических свойств различных полимеров; в гибкой электронике для изготовления подложек; улучшение свойств текстильных материалов; в медицине, косметике и т.д. В данной работе изучалось влияние импульсного магнитного поля (ИМП) на поляризационные, диэлектрические и оптические свойства НКЦ методами диэлектрической спектроскопии, ИК-спектроскопии для практического использования.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, импульсное магнитное поле, инфракрасная спектроскопия, диэлектрические свойства НКЦ, средний квадрат дипольного момента

A key objective in modern materials science is the application of new materials and composites based on them. Nanocrystalline cellulose (NCC) is an object that is currently being intensively studied. This is due to the fact that NCC has a very wide range of applications due to its unique properties: high strength, small particle size, and biodegradability. Therefore, its application area is quite broad: as a reinforcing component for enhancing the mechanical properties of various polymers; in flexible electronics for the production of substrates; improving the properties of textile materials; in medicine, cosmetics, etc. In this study, the effect of a pulsed magnetic field (PMF) on the polarization, dielectric, and optical properties of NCC was studied using dielectric spectroscopy and IR spectroscopy for practical use.

Keywords: nanocrystalline cellulose, pulsed magnetic field, infrared spectroscopy, dielectric properties of NCC, mean square dipole moment

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-37-39

Основной задачей современного материаловедения является создание новых материалов и композитов на их основе. Для выбора оптимальных решений задач в сфере конструирования материалов с заранее заданными свойствами важно понимание изменения их микроструктуры под воздействием внешних физических факторов [1–6]. В данной работе в качестве такого фактора выбрано импульсное магнитное поле, воздействие которого, как показано в работах [7–12], существенно изменяет структуру и, следовательно, физические свойства материалов.

В предлагаемой работе изучалось воздействие импульсного магнитного поля (ИМП) на нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ). Образцы НКЦ (Nanografi, Germany) представляли собой порошок с приведенными в табл. 1 свойствами.

Образец в форме таблетки диаметром $D = 1,3$ см и толщиной $h = 0,55$ мм для ИК-спектроскопии изготавливали прессованием под давлением $P = 6 \cdot 10^5$ Па. ИК-спектры получали с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ОКБ «Спектр», Россия). Амплитудная спектроскопия выбрана в качестве метода исследования, так как она открывает большие потенциальные возможности для исследования поверхностных состояний как жидкостей, так и твердых тел.

Как известно [13, 14], скоростная Фурье-спектроскопия позволяет осуществлять чрезвычайно быстрые и точные спектральные измерения, которые можно выполнять в реальном времени.

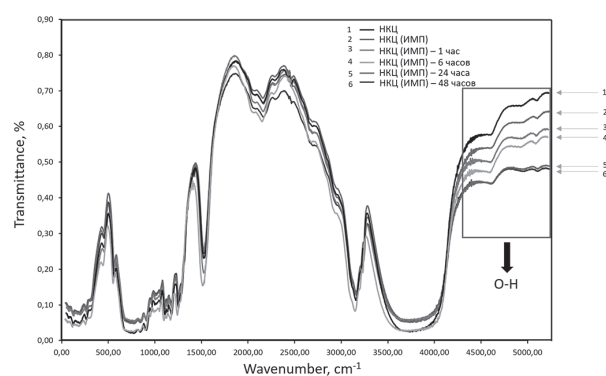


Рис. 1. ИК-спектры образцов НКЦ в зависимости от времени после облучения ИМП.

Спектр излучения формировали в диапазоне волновых чисел от 0 до 5500 cm^{-1} (рис. 1). Во время эксперимента ИМП действовало на НКЦ сериями симметричных однополярных импульсов треугольной формы длительностью $t = 500$ мкс и частотой следования $\nu = 50$ Гц при комнатной температуре. Амплитуда импульсов магнитного поля составляла $0,015$ Тл при длительности обработки 60 с. Получение ИМП основано на эффекте периодического разряда конденсатора через соленоид с низкой индуктивностью. При этом контролировали ток заряда в цепи соленоида и напряжение индукции

на тестовой катушке индуктивности [15]. Во время облучения таблетка НКЦ располагалась так, что нормаль к ее поверхности совпадала с направлением вектора В.

Таблица 1. Характеристики порошка НКЦ.

Показатель	Значение
Внешний вид (цвет)	Белый /не совсем белый
Внешний вид (форма)	Высушенный распылением порошок (влажность < 6,0%)
Средний размер частиц	Ширина 10–20 нм, длина 300–900 нм
Кристалличность целлюлозы (рентгеновская дифракция)	92%
Температура разложения кристаллической наноцеллюлозы (TGA в N2)	349°C
Плотность	1,49 г/см ³
Насыпная плотность	0,5–0,8 г/см ³
Размер частиц водной дисперсии порошка в воде (концентрация 2 масс.%)	< 150 нм
pH водной дисперсии порошка (концентрация 2 масс.%)	5,0–8,0
Электропроводность водной дисперсии порошка (концентрация 2 масс.%)	< 350 мкСм/см
Вязкость водной дисперсии порошка (концентрация 2 масс.%)	>5 сР
Срок годности порошка при хранении	4 года

Диэлектрическую проницаемость образцов определяли при температуре $T = 294$ К и частоте $f = 1$ кГц с применением моста ВМ400, который использовали в комплексе с генератором ГЗ-34, нуль-индикатором переменного тока Ф589 и частотомером ЧЗ-37. Все использованные приборы подключали к сети через стабилизатор напряжения. Точность измерения емкости составляла 0,1%.

Анализ спектров пропускания ИК-излучения проводили до воздействия ИМП, а также до момента постоянства интенсивности в области $4250–5050$ см⁻¹ (рис. 1). Эта область выбрана исходя того, что именно в ней происходит изменение интенсивности при неизменной интенсивности всех остальных наблюдаемых процессов на спектре пропускания. За релаксационные процессы в исследуемом интервале волновых чисел, ответственна дипольная группа О–Н с дипольным моментом $r = 1,5$ Д.

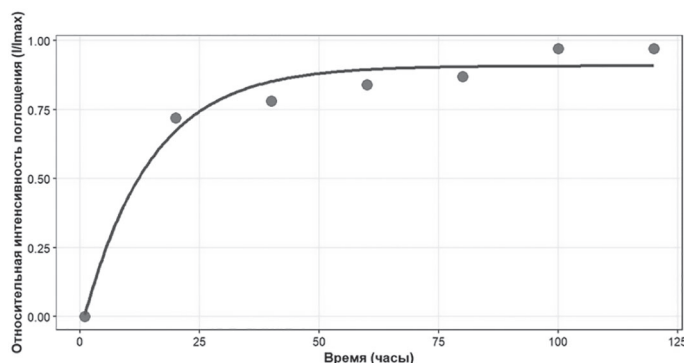


Рис. 2. Изменение интенсивности поглощения образцом НКЦ от времени после воздействия ИМП.

Отметим, что при уменьшении интенсивности проходящих частот увеличивается интенсивность поглощенных (рис. 2) в зависимости от времени после воздействия ИМП. Наблюдаемый эффект, безусловно, связан с изменением структуры НКЦ. На наш взгляд, это связано с изменением положения диполей после воздействия ИМП, т.е. в образце происходит ориентационная поляризация под действием вихревого электрического поля, созданного переменным магнитным полем, которое приводит к упорядоченному движению. Диполи О–Н ориентируются таким образом, что на поверхности НКЦ изменяется поверхностная плотность гетеро-

зарядов [5], т.е. образец становится поляризованным [7]. В связи с этим должны изменяться диэлектрические характеристики, в частности, диэлектрическая проницаемость.

Поскольку, как показано в работе [16], если полимер (НКЦ) находится при постоянной температуре ($T = \text{const}$) в состоянии термодинамического равновесия с электрическим полем напряженности E , то равновесное значение поляризованности определяется термическим уравнением состояния [16]:

$$P_i = -n_0 \frac{kT}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial E_i} \cdot i = x, y, z \quad (1)$$

Где $n_0 = \frac{\rho Na}{\langle M \rangle}$ – число макромолекул в единице объема порошка; ρ и M – плотность и средняя молекулярная масса порошка соответственно, Na – число Авогадро, k – постоянная Больцмана и Z -интеграл состояния в поле E .

Между поляризованностью и напряженностью электрического поля E существует связь. Из формулы (1) следует уравнение (2):

$$P_i = \alpha(T)E, \quad (2)$$

где
$$\alpha(T) = \frac{n_0}{kT} \langle \overline{P^2} \rangle \quad (3)$$

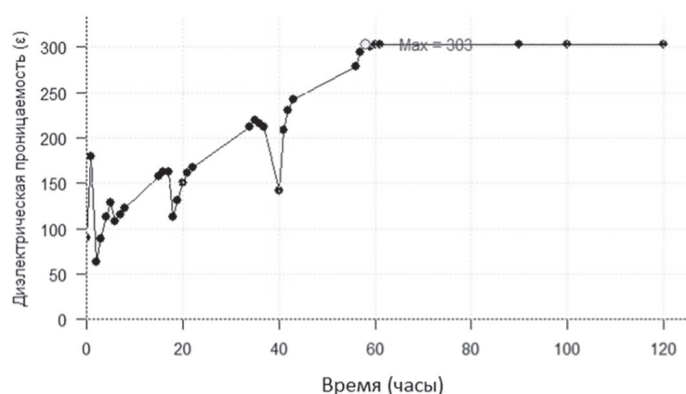


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости образца НКЦ от времени после облучения ИМП.

Выражения (2) и (3) позволяют определить поверхностную плотность σ , которая равна поляризованности P_i :

$$P_i = \frac{Na \cdot \rho \cdot E}{\langle M \rangle 3kT} \langle \overline{P^2} \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \overline{P^2} \rangle = \nu$ – средний квадрат дипольного момента, откуда:

$$\langle \overline{P^2} \rangle = \frac{3kT \langle M \rangle P}{Na \cdot \rho \cdot E} \quad (5)$$

Поскольку интенсивность пропорциональна изменению квадрата дипольного момента, необходимо знать, как изменяются все физические величины НКЦ, входящие в формулу (5). Из работы [17] следует, что в состоянии термодинамического равновесия, напряженность электрического поля определяется выражением:

$$E = \eta \cdot \gamma \frac{\Delta T}{(\epsilon - 1) \cdot \epsilon_0}, \quad (6)$$

где: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/М – электрическая постоянная; γ – пироэлектрический коэффициент; η – степень кристалличности; ΔT – разность температур.

Подставляя (6) в (5), получаем:

$$\langle \overline{P^2} \rangle = \frac{3kT(\epsilon - 1)\epsilon_0 P}{Na \rho \eta \gamma E \Delta T} \quad (7)$$

Полагая, что в эксперименте не изменяются T , ΔT , $\langle M \rangle$, η и γ , получаем выражение

$$\langle \overline{P^2} \rangle \sim P(\epsilon - 1)\epsilon_0. \quad (8)$$

С учетом того, что интенсивность $I \sim \langle \overline{P^2} \rangle$, выражение (8) может экспериментально подтвердить механизм наблюдаемого эффекта изменения интенсивности в ИК-спектре НКЦ в области волновых чисел $4250–5500$ см⁻¹ в зависимости от времени после воздействия ИМП, что представлено на рис. 3. Аномалии на зависимости $\epsilon = \epsilon(t)$ связаны с определением в этот же интервал времени ИК-спектра В этот момент времени температура НКЦ

увеличивалась, поэтому, вследствие хаотического движения диполей O–H, поверхностная плотность гетерозарядов уменьшалась, что приводило к уменьшению диэлектрической проницаемости.

На основании полученных экспериментальных результатов можно с большой степенью достоверности полагать, что в НКЦ, подвергнутой воздействию слабого импульсного магнитного поля, происходит изменение структуры, связанное с упорядочиванием диполей O–H, которое носит необратимый характер при неизменной температуре.

Финансирование: исследование проведено в рамках работы по теме 1 «Влияние условий произрастания древесной растительности на термодинамические характеристики древесностоев», поддержанной локальным грантом ФГБОУ ВО ВГЛУ;

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации No 1023013000020-6-4.1.2 «Подбор хозяйственно ценных и климатоустойчивых древесных культур, характеризующихся высокой биологической продуктивностью и углерододепонирующим потенциалом, с учетом региональных почвенно-климатических особенностей, для реализации лесоклиматических проектов (FZUR-2023-0002)».

Литература

1. Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник. *Forestry Bulletin*. 2019. Т. 23, №5. С. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125.
2. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly and Applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 3479–3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
3. Golmohammadi H., Morales-Narvaez E., Naghdi T., Merkoci A. Nanocellulose in sensing and biosensing // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29. P. 5426–5446. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01170.
4. Безбородов В.С. Нанокристаллическая целлюлоза в современном материаловедении // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. №2 (235). С. 119–125. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nanokristallicheska-ya-tsellyuloza-v-sovremennom-materialovedenii> (дата обращения: 04.11.2025).
5. Kaboorani A., Auclair N., Riedl B., Landry V. Physical and morphological properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) based nanocomposite coatings for wood furniture // *Prog. Org. Coat.* 2016. Vol. 93. P. 17–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.009>.
6. Воронова М.И., Сузов О.В., Рублева Н. В., Кочкина Н.Е., Захаров А.Г. Диспергирование нанокристаллической целлюлозы в органических растворителях // *Химия растительного сырья*. 2019. №1. С. 39–50. DOI: 10.14258/jcprm.2019014240. EDN: XYGJWA.
7. Нгуен Х.Т., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогозинская О.В. Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицидсульфатом // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, №3. С. 491–494. EDN: UJMFHL.
8. Воронова М.И., Лебедев Т.Н., Сузов О.В., Захаров А.Г. Свойства пленок нанокристаллической целлюлозы с различным содержанием сульфатных групп // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 49–57. EDN: RUNDDN.
9. Левин М.Н., Иванков Ю.В., Иванкова Е.Ю., Иванова О.И. Влияние слабых магнитных полей на реакции радикальных пар // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2009. Т. 73, №2. С. 249–252. EDN: JYVYIWZ.
10. Волошина Т.В., Левин М.Н., Дронов М.А., Кавецкая Т.В. Воздействие импульсных магнитных полей на люминесцентные свойства монокристаллов хлорида серебра // *Письма в Журнал технической физики*. 2006. Т. 32, №2. С. 84–89. EDN: RDBSQJ.
11. Постников В.В., Левин М.Н., Матвеев Н.Н. Воздействие импульсного магнитного поля на процесс кристаллизации полиэтиленоксида // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2002. №1–11. С. 36–39. EDN: XQQVNL.
12. Левин М.Н., Матвеев Н.Н. Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию и плавление кремнийорганических полимерных материалов // *Журнал физической химии*. 2001. Т. 75, №10. С. 1886–1890. EDN: LOZWLR.
13. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений. СПб.: СПбГЛТА. 2007. 54 с. URL: https://spbftu.ru/uploads/chairs/chairs-khimii/PosobIRshort_ompressPdf.pdf. (дата обращения: 04.11.2025).
14. Larkin P.J. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 2011. 230 p. ISBN: 978-0-12-396974-5.
15. Камалова Н.С., Постников В.В., Саушкин В.В. Моделирование релаксационных процессов в древесине березы после обработки импульсным магнитным полем // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2020. Т. 84, №12. С. 1816–1818. DOI: 10.31857/S0367676520120169. EDN: ZADEYJ.
16. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле // *Пластические массы*. 2021. №1–2. С. 44–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45. EDN: DQMCZP.
17. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Внукова С.В. Конформационный подход к механизмам кристаллизации кремнийорганических жидкостей марки ПМС в неоднородном температурном поле // *Пластические массы*. 2023. №3–4. С. 36–38. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-36-38.
18. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Внукова С.В. Аналитическая форма усреднения операторов по конформациям отдельной мономерной единицы макромолекулы // *Пластические массы*. 2022. №5–6. С. 45–46. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-45-46. EDN: TPCFZF.