

П. П. Суханов, Т. В. Игнашина, А. П. Суханов,
П. П. Крыницкий

КАПИЛЛЯРНО-ПОРОВОЕ ПРОСТРАНСТВО (БИО)ПОЛИМЕРОВ. СООБЩЕНИЕ 2. СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УВЛАЖНЕННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, древесная целлюлоза, хлопковая целлюлоза, пористость, увлажнение, сорбция, ЯМР релаксометрия, структурно-динамическое состояние.

Методами ЯМР-релаксометрии показано, что процесс водопоглощения заметно влияет на топологию исходного капиллярного, микро - и мезопорового пространства нитрата древесной целлюлозы и слабо изменяет геометрию полимерной матрицы нитрата хлопковой целлюлозы. В то же время процессы нитрования и влагопоглощения по-отдельности не оказывают заметного необратимого воздействия на топологию капиллярно-порового пространства исходных полисахаридов.

Keywords: cellulose nitrates, wood cellulose, cotton cellulose, porosity, moistening, sorption, NMR relaxometry, structural-dynamical state.

It is shown with the help of NMR methods, that the process of water absorption appreciably affect the topology of the original capillary, micro - and mesoporous space of the wood cellulose nitrate structure and slightly change the geometry of the cotton cellulose nitrate polymer matrix. At the same time the processes of nitration and absorption, taken separately, does not have a significant irreversible impact on the capillary-porous space topology of original polysaccharides.

Введение

В предыдущем сообщении данной серии [1] были проанализированы температурные и часть концентрационных зависимостей магнитно-релаксационных параметров (МРП) увлажненных нитратов целлюлоз различного происхождения. Там же показано, что неоднородность процесса ЯМР релаксации в них может быть обусловлена целым рядом факторов, среди которых основными являются разнотелность и ММР полимера (прежде всего присутствие гемецеллюлозных водо-полимерных «аддуктов») и интенсивные диполь-дипольные механизмы усреднения магнитно-резонансных состояний (в частности, спиновая диффузия и молекулярный обмен), приводящие к формированию крупномасштабных смешанных водо-полимерных фаз, описываемых параметрами T_1^1 , R_1^1 (подвижная водная и высокомолекулярная полимерная компоненты) и T_1^2 , R_1^2 (низкомолекулярная полимерная и заторможенная водная компоненты). В рамках этих крупномасштабных структурно-динамических (СД) фаз, определяющих кинетику продольной ЯМР релаксации, удастся идентифицировать до четырех мелкомасштабных СД фаз. Это становится возможным в результате выделения из состава спадов поперечной намагниченности (СПН) индивидуального сигнала от полимерной компоненты ($T_2^{нц}$, $R_2^{нц}$) и дифференцирования общего сигнала от водных компонент. Последнее позволило выявить до трех СД состояний водной среды, участвующих в эволюции поперечной компоненты намагниченности. Полученные результаты [1] позволяют провести более полную и обоснованную интерпретацию имеющейся структурно-динамической информации и дать сравнительную оценку капиллярно-порового

пространства (КПП) увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на образцах нитратов целлюлозы (НЦ) с промышленными индексами 3743 и 3745, полученных из древесной и хлопковой целлюлозы (НДЦ и НХЦ соответственно). Химическая формула соединений $[C_6H_7O_2(OH)_{3-\gamma}(NO_2)]_n$. Их основные характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Состав нитратов целлюлозы

Индекс НЦ	Продукт этерификации	Содержание азота, N, % мас.	Степень замещения, γ	Средняя молекул. масса звена, $M_{зв}$
743	Древесной целлюлозы	12,1	2,29	265,2
745	Хлопковой целлюлозы	13,4	2,72	284,7

Дополнительная информация об использованных образцах, а также об аппаратуре и методиках ЯМР эксперимента, изложена в работах [1, 2].

Результаты и их обсуждение

Один из способов оценки строения и объема внутреннего пространства полимера состоит в изучении характера изменения кривых сорбции – десорбции соответствующего сорбента [3, 4]. При этом общая черта всех процессов сорбции – взаимное влияние сорбента и сорбата на молекулярное движение друг друга. Поэтому молекулярная подвижность в системе сорбент – сорбат может служить структурно-динамическим параметром, позволяющим обнаруживать

геометрические и энергетические факторы, обусловленные особенностями взаимодействия сорбента с внутренним пространством сорбата, и объяснять наблюдаемые структурно-динамические закономерности [1 - 7].

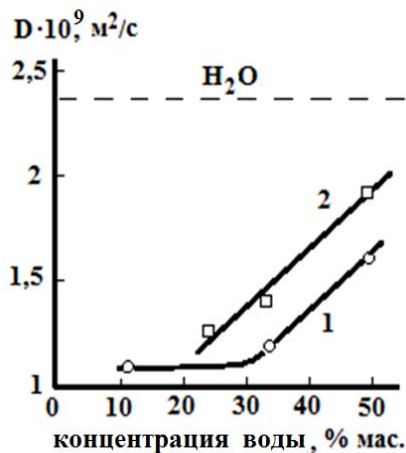


Рис. 1 - Зависимость коэффициентов молекулярной диффузии несвязанной (объемной или блочной) воды от ее общего содержания в увлажненных нитратах различного происхождения и состава: 1 – НДЦ, 2 – НХЦ; температура +28°C

В частности, измерение коэффициентов диффузии в системах нитраты целлюлозы - вода (рис. 1) показывает, что скорость равновесного (полностью обратимого) перемещения молекул сорбента (H_2O) в увлажненных НЦ существенно зависит от их предыстории, то есть от природы исходного полимера и глубины его обработки, и, соответственно, от степени замещения гидроксильных групп целлюлозы и строения ее капиллярно-порового пространства, модифицированного процессом нитрования [5].

Это пространство можно условно разбить на капиллярное и поровое, причем поровое пространство при широком распределении по размерам пор предполагает возможность дальнейшего разделения на микро-, мезо- и макропоровое [8-11]. При этом увлажненное поровое пространство можно представить как суперпозицию поверхностных слоев, на которых адсорбирован молекулярный по толщине и составу слой жидкости (или монослой, что характерно для капилляров и(или) микропор), и остального порового пространства, объем которого заполнен не контактирующей со стенками (блочной) водой. Судя по рис. 1, за нижнюю границу раздела между капиллярным и микропоровым, а также мезо- и макропоровыми пространствами могут быть приблизительно приняты области концентраций H_2O 25-30 мас. % у НДЦ (1) и 15-20 мас. % у НХЦ (2).

Подтверждением тому служит рис. 2, на котором концентрационные зависимости параметров подвижности (времен поперечной ядерной магнитной релаксации T_2^1) молекул объемной (блочной) воды качественно повторяют поведение соответствующих коэффициентов диффузии на рис. 1.

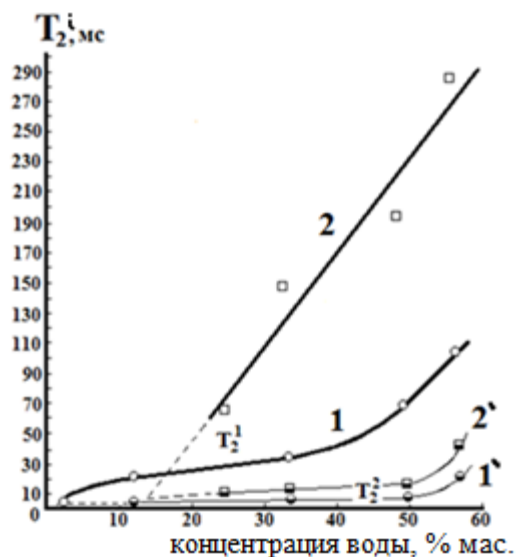


Рис. 2 - Концентрационная зависимость времен поперечной ядерной магнитной релаксации водных фаз от общего содержания воды в увлажненных нитратах целлюлозы различного происхождения и состава: 1, 1' – НДЦ, 2, 2' – НХЦ; 1, 2 (T_2^1) – подвижная, 1', 2' (T_2^2) – малоподвижная объемные (блочные) водные фазы; температура +23°C

Эта корреляция подтверждает относительно свободный характер молекулярно-диффузионной подвижности блочных молекул H_2O . Однако из данных рис. 2 следует, что структурно-динамическое состояние жидкой фазы включает в себя минимум две подсистемы (СД-фазы). И если длинные времена релаксации T_2^1 (подвижная фаза) полностью повторяют поведение коэффициентов диффузии, то короткие времена релаксации T_2^2 (малоподвижная или заторможенная фаза) относительно слабо зависят от концентрации влаги в НЦ и, по-видимому, отражают процесс релаксации молекул H_2O в условиях ограниченной диффузии [6, 7] и(или) наведенного внутреннего магнитного поля в пористых системах [12]. При этом почти все функции $T_2^i(C)$ (где C – концентрация H_2O в НЦ) по форме повторяют кривую сорбции воды целлюлозой: первоначальный подъем, затем область слабо растущего плато, после которого (примерно при 50 %) – крутой подъем [3, 4, 8]. Исключение составляет функция $T_2^1(C)$ у НХЦ (2), чья прямолинейная форма соответствует быстрому (уже при малом влагосодержании) прохождению стадий первоначального подъема и плато, что соответствует минимальному (по сравнению с НДЦ) взаимодействию воды с поверхностью квазизамкнутых областей КПП (микро- и мезопоровых пустот).

Действительно, известно [8-10], что древесная целлюлоза отличается более рыхлой структурой и способностью к сорбции за счет скрытой пористости, в то время как плотная длинноволокнистая хлопковая целлюлоза сорбирует в основном за счет равномерного увеличения межпачечного, межволоконного расстояния без

значительного увеличения размеров и количества пор. И поскольку в этом случае населенность свободной воды (P_2^1), то есть и время жизни в ней [13 - 15], равномерно растет, а P_2^2 меняется слабо, то в НХЦ при изменении концентрации воды будут сохраняться условия для более медленного по сравнению с НДЦ молекулярного обмена, и, соответственно, большей независимости подвижности блочных молекул воды от более заторможенных (при)поверхностных. Это и обуславливает прямолинейную форму функции $T_2^1(C)$ НХЦ.

Кроме того, отношение времен $T_2^2(\text{НДЦ}) / T_2^2(\text{НХЦ})$ до $C(\text{H}_2\text{O}) \sim 50$ мас. % (рис. 2) приблизительно равно отношению количества ОН-групп в соответствующих нитратах целлюлозы: $[3 - \gamma(\text{НДЦ})] / [3 - \gamma(\text{НХЦ})] \approx 2,5$. Это может означать, что, в отличие от времен T_2^1 , различия во временах T_2^2 у НЦ с разными значениями γ обусловлены не только строением их капиллярно-порового пространства, но и различным количественным и качественным составом активных центров сорбции H_2O , и прежде всего концентрацией гидроксильных групп в полимере, участвующих в молекулярном обмене. С этим же во многом связано и различие в сорбционной емкости НЦ [1].

Однако реальное структурно-динамическое расслоение водной среды даже более масштабно, чем это показано на рис. 2, поскольку здесь не представлены слабо меняющиеся времена релаксации полимерной фазы ($T_2^{\text{НЦ}}(C) \sim 15\text{--}18$ мкс) и сопряженных с ними адсорбированных водных фаз, значения которых $T_2^3 \sim 250$ мкс (НДЦ) и 320 мкс (НХЦ) меняются симбатно $T_2^{\text{НЦ}}(C)$ [1]. Таким образом, наблюдается взаимосвязь между параметрами молекулярной подвижности полимерной поверхности и адсорбированных и(или) «свободно-диффузионных» жидких фаз. Иными словами, действительно можно говорить не только о существовании молекул воды с различной заторможенностью и(или) анизотропией молекулярных движений, но и о корреляции СД состояний воды с изменением структуры НЦ в процессе сорбции. Возникающие при этом концентрационные закономерности представлены в [1] и на рис. 3 и 4.

С ростом общего содержания H_2O в НЦ (рис. 3) закономерно падает доля полимерной фазы (НДЦ, НХЦ) и увеличивается населенность подвижной водной фазы (1, 2) в обоих нитратах целлюлозы. Более заторможенные фазы с ростом концентрации H_2O ведут себя неодинаково: у НДЦ доля малоподвижной фазы ($1'$) остается практически постоянной ($P_2^2 \approx \text{const} \approx 10\%$), а вклад адсорбированной воды ($1''$) в процесс релаксации постепенно уменьшается с 13 до 8 % (P_2^3) пропорционально сокращению доли НЦ в композиции, что может служить подтверждением их структурно-динамической взаимосвязи. В то же время у НХЦ населенности аналогичных фаз ведут себя разнонаправленно: значения $P_2^2(C)$ падают намного быстрее (с 20 до 5% ($2'$)), чем меняются

значения $P_2^{\text{НХЦ}}(C)$ (с 43 до 28%), а функция $P_2^3(C)$ монотонно возрастает (с 7 до 15 % ($2''$)).

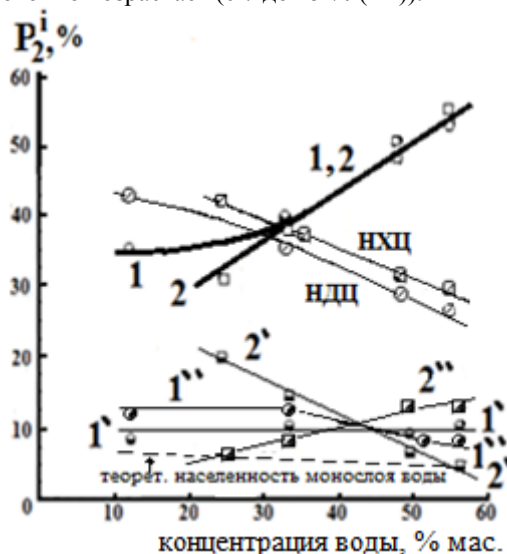


Рис. 3 - Концентрационная зависимость населенностей времен поперечной ядерной магнитной релаксации от общего содержания воды в увлажненных нитратах целлюлозы различного происхождения и состава: 1, 1', 1'', 1''' - НДЦ, 2, 2', 2'', 2''' - НХЦ; 1, 2 - подвижная (P_2^1), 1', 2' - малоподвижная (P_2^2) объемные (блочные) водные фазы, 1'', 2'' - адсорбированная водная фаза (P_2^3), НДЦ, НХЦ - твердая полимерная фаза ($P_2^{\text{НЦ}}$), экспериментальные значения которой на рисунке соответствуют теоретическим; --- теоретическая населенность монослоя H_2O ; температура $+23^\circ\text{C}$

При этом с ростом влажности в КПП хлопковой целлюлозы происходит перераспределение воды между малоподвижной ($2'$) и адсорбированной ($2''$) водными фазами в пользу последней, в то время как у древесной целлюлозы промежуточный слой между условно свободной и адсорбированной водой практически не меняется (что равносильно увеличению относительного вклада этой фазы ($1'$) в общую динамику молекулярной подвижности воды в составе композиции), а доля приповерхностного слоя ($1''$) уходит с плато при $C > 35$ мас. % и начинает сокращаться. Следует учитывать, что монослойной упаковке молекул H_2O при заданном значении $S_{\text{уд}}$ ($\sim 8\text{--}9 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) исходной целлюлозы и предполагаемой площади сорбции 1 молекулы воды ($\sim 2\text{--}3 \text{ \AA}^2$) соответствует содержанию H_2O в полимере $\sim 2\text{--}3$ мас. % и протонной населенности адсорбированной фазы $P_2^3 \sim 7\text{--}10\%$. Отсюда формально следует, что средняя плотность упаковки адсорбированной воды в КПП различных нитратов целлюлозы с ростом влажности меняется в зависимости от природы полимера: у НДЦ сохраняется полтора-бислойное покрытие поверхности полимера ($1''$), а у НХЦ оно возрастает от моно- к трехслойному ($2''$). При этом суммарная населенность заторможенных фаз ($P_2^2 + P_2^3$) в обоих НЦ почти не меняется и остается на уровне 3-4 слоев H_2O , по-видимому, выполняющих функцию

диффузионного слоя (прослойки, обеспечивающей приповерхностную диффузию в процессах молекулярного обмена (массопереноса) между слоями заторможенных жидких фаз и(или) фрагментами увлажненной или твердой полимерной поверхности). Если же исходить из монослойности первичного покрытия поверхности полимера водой, то можно предположить, что наблюдаемые особенности поведения населенностей заторможенных фаз (P_2^2 и P_2^3) обусловлены изменением емкости и топологии квазизамкнутого (немакропористого) пространства (от капилляров до мезопор) в процессе влагопоглощения: если в НДЦ с ростом влагосодержания геометрия пористого пространства меняется незначительно, то в НХЦ происходит перераспределение соотношения между объемом и поверхностью квазизамкнутого пространства (S/V) в пользу его поверхности с соответствующим изменением формы и вместимости пор. При этом концентрационное поведение населенностей обоих НЦ и количественно, и качественно коррелирует с температурными зависимостями тех же параметров [1, 3, 4], что может указывать на общую природу механизмов эволюции структурно-динамического состояния полимерной матрицы по мере развития в ней процессов влаго- и(или) теплопоглощения. Иными словами, начиная с определенной концентрации H_2O (соответствующей выше рассмотренному минимальному заполнению поверхности КПП водой) в области температур линейного расширения воды любое увеличение ее внутрипорового давления (за счет роста концентрации (гидростатического давления) воды в порах или ее температуры) приводит к аналогичному изменению площади и(или) формы внутренней поверхности НЦ.

Обратимся к рис. 4 для дальнейшего анализа поведения водных фаз с ростом температуры и(или) концентрации H_2O в области завершения процессов усреднения (сглаживания, распрямления) контуров внутренней поверхности НЦ. Здесь из рассмотрения исключены населенности полимеров и видно, что в рамках СД анализа только жидкофазных областей пространства более явственными становятся особенности эволюции флюидов в нитратах целлюлозы при повышенных концентрациях и(или) температурах. Например, область линейности обеих функций $P_2^1(C)$ начинается с $C \sim 35-40$ мас.%, что приближается к данным рис. 1 по диффузионной подвижности той же фазы в различных НЦ. При этом область концентраций $H_2O \sim 35-40$ мас.% является некоторой характеристической зоной для всей водной среды в составе нитратов целлюлозы, в которой функции $P_2^1(C)$ не зависят от природы НЦ и симбатно возрастают (1, 2), в то время как функция $P_2^3(C)$ у НДЦ начинает падать после плато ($1''$), а у НХЦ, наоборот, выходит на плато ($2''$). Поскольку полимеры имеют приблизительно одинаковую исходную (до нитрования и водопоглощения) удельную поверхность, то наблюдаемые особенности поведения их структурно-

динамических характеристик при избыточном увлажнении (даже по отношению к площади КПП, изменившейся по мере заполнения его водой) можно объяснить примерным равенством предельных объемов заполнения капиллярного (микропорового) и мезопорового пространства, соответствующего $\sim 35 - 40$ мас. % содержания воды в них, а дальнейшие изменения СД параметров - переходом избыточной (сверх 35 - 40 мас. %) воды в область макропорового пространства. Таким образом, обнаруженные различия, по-видимому, отражают особенности топологии микро- и мезопоровых пустот капиллярно-порового пространства при примерном равенстве их суммарных объемов у НЦ различной природы, а также характеризуют спектр энергетических потенциалов их поверхности. На этой основе, например, в данных образцах можно выделить приблизительные области заполнения водой доступного КПП различного масштаба и топологии: капилляров и микропор – около 25-30 мас. % у НДЦ и 15-20 мас. % у НХЦ (рис. 1, 2); макропор – свыше 35-40 мас. % у обоих НЦ (рис. 3, 4); отсюда мезопорам остается промежуток между капиллярами и макропорами, то есть интервал от 25-30 до 35-40 мас. % у НДЦ и от 15-20 до 35-40 мас. % у НХЦ.

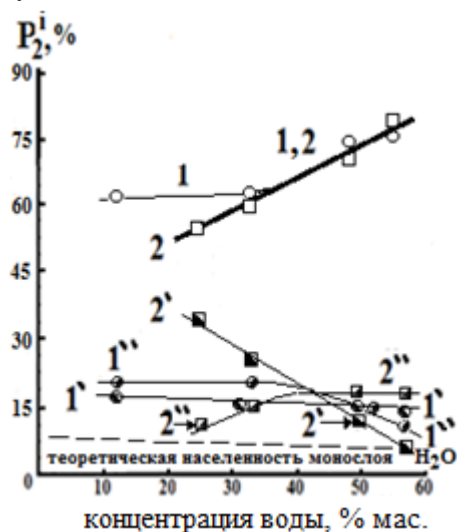


Рис. 4 - Концентрационная зависимость населенностей времен поперечной ядерной магнитной релаксации водных фаз от общего содержания воды в увлажненных нитратах целлюлозы различного происхождения и состава: 1, 1', 1'' – НДЦ, 2, 2', 2'' – НХЦ; 1, 2 – подвижная (P_2^1), 1', 2' – малоподвижная (P_2^2) объемные (блочные) водные фазы, 1'', 2'' – адсорбированная водная фаза (P_2^3); температура $+23^\circ C$

Для того, чтобы уточнить механизмы наблюдаемых при поперечной релаксации переходов, обратимся к результатам исследования поведения продольной компоненты намагниченности в данных образцах (рис. 5). И если в поперечной компоненте намагниченности удается распознать отдельную полимерную СД фазу ($T_2^{H_2O}$,

$P_2^{НЦ}$), то в процессе релаксации продольной компоненты в НЦ задействованы интенсивные механизмы усреднения фазово-агрегатных состояний [1], приводящие к формированию меньшего числа крупномасштабных и смешанных водо-полимерных СД фаз, описываемых параметрами T_1^1, P_1^1 и T_1^2, P_1^2 (рис. 5), которые качественно коррелируют с некоторыми параметрами поперечной релаксации (T_2^1, P_2^1 , рис. 2 - 4). При этом широкий платоподобный минимум функции $T_1^1(C)$ у НДЦ (1) и относительно узкий минимум $T_1^1(C)$ у НХЦ (2) хорошо соответствуют предположению о широком спектре времен корреляции движения молекул более подвижной водо-полимерной фазы в увлажненном нитрате древесной целлюлозы (1), а также с более узким ее распределением в нитрате хлопковой целлюлозы (2), высказанным ранее по результатам исследования поперечной релаксации в тех же образцах (рис. 2). Эти же функции могут служить наглядной иллюстрацией степени и характера гетерогенности КПП нитратов древесной и хлопковой целлюлоз. При этом в целом наблюдается температурно-концентрационная аналогия между формами наблюдаемых зависимостей $T_1^2(C)$ (рис. 5) и $T_1^2(T^0)$ [1].

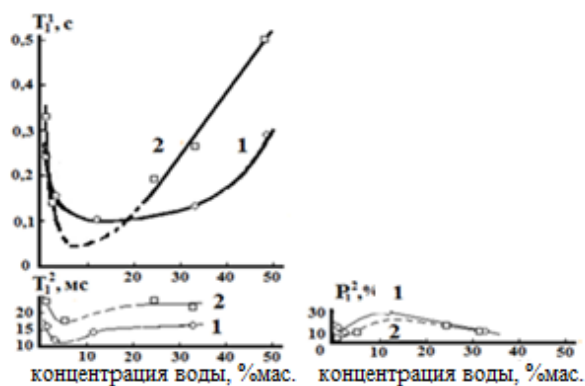


Рис. 5 - Концентрационная зависимость параметров продольной ядерной магнитной релаксации от общего содержания воды в увлажненных нитратах различного происхождения и состава: 1 – НДЦ, 2 – НХЦ; T_1^1, P_1^1 - подвижная, T_1^2, P_1^2 - малоподвижная водо-полимерные СД фазы; температура $+23^0C$

Характерно, что, независимо от природы НЦ, минимумы T_1^1 медленно релаксирующей фазы наблюдаются при концентрации воды 10-12 мас. %, а минимумы T_1^2 быстро релаксирующей фазы - при меньшем содержании влаги (~3 - 5 мас. %), что может отражать объем первоначального заполнения молекулами воды наиболее гидрофильных мест полимерной поверхности (хемосорбционная (гигроскопическая и(или) «нейтрализованная» [1]) влага). При этом населенности продольных и поперечных компонент ядерной намагниченности заторможенных фаз в этой точке (рис. 3, 5) оказываются примерно одинаковыми. Однако в процессе продольной релаксации медленно релаксирующей СД фазой является не только вода,

локализованная в объеме твердого тела, но и полимер, которые имеют близкие (по крайней мере по порядку величины) значения индивидуальных времен релаксации T_1 . В результате не удастся разделить их на компоненты - как по этой причине, так и вследствие участия в продольной релаксации достаточно интенсивных механизмов усреднения спиновых состояний [1], обеспечивающих формирование единой структурно-динамической фазы. Аналогичным образом формируется и вторая (быстро релаксирующая) СД фаза. В нее может входить вода, адсорбированная на поверхности капилляров, в особенности на функциональных фрагментах полимерной поверхности. К этой фазе, судя по данным для целлюлозных аналогов [13], можно прежде всего отнести низкомолекулярные и(или) азотсодержащие фрагменты в составе НЦ в основном гемичеселлюлозного происхождения, обладающие повышенной гидрофильностью. Относительно небольшие для малых молекулярных масс значения T_1^2 объясняются тем, что температура эксперимента соответствует нисходящей (высокотемпературной) ветви температурной зависимости времен $T_1(T^0)$ НЦ [13 - 15]. Аналогично соотносятся и значения времен T_1^1 обеих фаз (как правило, более высокомолекулярного НХЦ по сравнению с НДЦ [8, 9]) (рис. 5). Кроме того, близость минимальных значений $T_1^2(C)$ к критической величине (10 мс) для диполь-дипольного механизма релаксации на частоте эксперимента (19 МГц) предполагает возможность подключения к релаксационному процессу во второй СД фазе иного, например, квадрупольного, механизма релаксации, реализуемого через атомы азота, имеющие квадрупольный момент [16, 17]. Однако это предположение требует дополнительного исследования, поскольку аналогичный факт отмечается для увлажненных целлюлоз, не имеющих атомов азота [18], и способных содержать парамагнитные примеси иной природы [16, 17]. В результате с ростом влажности (> 33 мас. %) гетерогенность продольной релаксации становится невозможно зарегистрировать вследствие постепенного нивелирования вклада в более короткую ее компоненту от всех низкомолекулярных водо-полимерных и азотсодержащих фрагментов. При этом экстремумы функций $T_1^2(C)$ и $P_1^2(C)$ приходятся на область содержания H_2O 10 - 12 мас. %, что приблизительно коррелирует с зоной пересечения функций $T_2^1(C)$ у НХЦ (рис. 2) и может быть связано (как и само появление экстремумов $P_1^2(C)$) с насыщением водой гемичеселлюлозных и(или) микропоровых фрагментов полимера.

В то же время, исходя из значений максимумов P_1^2 (~0,3 у НДЦ и ~0,2 у НХЦ (рис. 5)), можно предположить, что при $T^0 = +23^0C$ объем квазизамкнутого (капиллярного, микро- и мезопорового) пространства, доступного воде в процессе ее сорбции, у древесной целлюлозы приблизительно в 1,5 раза больше, чем у хлопковой. Это также соответствует ранее рассмотренной известной модели увлажнения НЦ, в соответствии с

которой древесная целлюлоза отличается более рыхлой структурой и способностью к сорбции за счет скрытой пористости, в то время как плотная длинноволокнистая хлопковая целлюлоза сорбирует в основном за счет равномерного увеличения межпачечного, межволоконного расстояния без значительного увеличения размеров и количества пор [8 – 10]. Кроме того, значения P_1^2 (у НДЦ = 13%, у НХЦ = 7%) при $C(H_2O) \leq 2$ мас. % (что достижимо только после сушки полимера, оставляющей лишь наиболее прочно локализованные молекулы воды) не выходят далеко за пределы монослойного покрытия поверхности полимера водой и его равновесной влажности (в соответствии с формулой $B = 14,6 - N$, где N – содержание азота в процентах, B – содержание воды в образце при условии 100 % - ной влажности окружающего воздуха [8, 9]). Поэтому они могут характеризовать плотность наиболее выгодных для локализации молекул H_2O мест на поверхности всего КПП. Отсюда следует, что подобных мест у влагонаполненного НДЦ примерно вдвое больше, чем у НХЦ ($P_1^2(НДЦ) : P_1^2(НХЦ) = 13 : 7 \approx 2$), что можно также объяснить характером изменений, происходящих по мере влагопоглощения, в топологии и емкости КПП, то есть в плотности упаковки полимера, начиная с уровня звена и(или) ближнего конформационного порядка цепи и выше.

Закключение

В проведенном исследовании такое широко распространенное, но при этом нетипичное, соединение как H_2O , использовалось в качестве структурно-динамического зонда, способного оценивать гидрофильность и строение капиллярно-порового пространства полимерного тела. Полученная информация интерпретировалась в предположении, что в (нитро)целлюлозных системах вода сосуществует в трех физических состояниях. Наиболее подвижная водная ЯМР - фаза может рассматриваться как метка поведения молекул H_2O , находящихся в блоке (без непосредственного соприкосновения с твердой поверхностью), а малоподвижная фаза – как отображение контакта воды с поверхностью полимера. При этом посредником между полимерной поверхностью и блочными водными фазами выступает адсорбированный на твердой поверхности водный слой. Полученные в этой шкале координат качественные результаты можно представить следующим образом:

1. Функция распределения пор по размерам у нитрата увлажненной целлюлозы древесного происхождения предположительно имеет более плавную (непрерывную) и широкую форму по сравнению с аналогичным распределением у нитрата хлопковой целлюлозы. При этом функция распределения увлажненного нитрата хлопковой целлюлозы может оказаться и бимодальной, а у увлажненного нитрата древесной целлюлозы может наблюдаться относительный сдвиг подобной функции (рост ее асимметрии) как в область малых значений (то есть большего разнообразия ее

микропоровой и капиллярной системы), так и в область увеличения размеров мезо- и макропорового масштаба.

2. Топологическое строение капиллярно-порового пространства нитратов, обусловленное, в том числе, происхождением, разноразветвленностью, ММР и фазовой структурой исходных целлюлоз, оказывает существенное влияние на гидрофильность полученного нитрованием полимера и характер его взаимодействия с водой. При этом топология квазизамкнутого пространства (от капилляров до мезопор) на процесс влагопоглощения реагирует по-разному: если в нитрате древесной целлюлозы с ростом влагосодержания форма распределения мелко- и мезомасштабных элементов КПП меняется незначительно, то в нитрате хлопковой целлюлозы происходит перераспределение соотношения между объемом (V) и поверхностью (S) квазизамкнутого пространства (S/V) в пользу его поверхности с соответствующим изменением формы микро- и мезоскопических пустот.

3. Процессы нитрования и(или) влагопоглощения по-отдельности не оказывают заметного необратимого воздействия на топологию капиллярно-порового пространства исходных полисахаридов.

Полученных данных, к сожалению, недостаточно для создания модели процесса влагопоглощения (увлажнения) в (нитро)целлюлозах. Для этого, как минимум, необходимо более детально исследовать взаимосвязь топологии и энергетики поверхности исходных полисахаридов (распределение гидрофильных и гидрофобных фрагментов по объему и поверхности) и эволюцию структуры полимерной матрицы и ее капиллярно-пористой системы в процессе увлажнения, а также проанализировать влияние на эти процессы числа и характера локализации атомов азота в повторяющемся звене полимера.

Литература

1. П.П. Суханов, Т.В. Игнашина, А.П. Суханов, П.П. Крыницкий, Капиллярно-поровое пространство (био)полимеров. Сообщение 1. ЯМР релаксация в увлажненных нитратах целлюлозы различного происхождения. Вестник казан. технол. ун-та. 17, 4, 172-180 (2014).
2. П.П. Суханов, А.Ю. Крыницкая, Е.В. Петухова, П.П. Крыницкий, Изучение структурно-динамического состояния дрожжевого препарата методом ЯМР релаксометрии. 1. Влияние процесса центрифугирования. Вестник казан. технол. ун-та, 8, 239-244 (2013).
3. С.П. Папков, Э.З. Файнберг, Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 125 с.
4. Р.Г. Жбанков, П.В. Козлов, Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. 236 с.
5. Коваленко, В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы. Успехи химии, 64, 8, 803-816 (1995).
6. Д.Ю. Артёмов, А.А. Самойленко, А.Л. Иорданский и др., Интраскопия ЯМР - новый метод изучения диффузии в полимерах. Высокомолек. соед., 30А, 7, 1558-1560 (1988).

7. А.В. Филиппов, В.Д. Скирда, М.А. Рудакова, Латеральная диффузия в липидных мембранах в присутствии холестерина. Казань: ПФУ, 2010. 225 с.
8. З.А. Роговин, Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
9. Закошиков, А.П. Нитроцеллюлоза. Изд-во Оборонгиз, 1950. 305 с.
10. Г.В. Никонович, Современные представления о структурной организации целлюлозы./ Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981. С. 7-19.
11. Н. Ono, М. Inamoto, К. Okajima, Spin-lattice relaxation behavior of water in cellulose materials in relation to the tablet forming ability of microcrystalline cellulose particles. Cellulose, 4. 57-73 (1997).
12. А.В. Севрюгин, В.В. Лоскутов, М.С. Пирогов, Появление наведенного внутреннего магнитного поля пористых систем в ЯМР эксперименте, Сб.: Структура и динамика молекулярных систем. М. Йошкар-Ола. Уфа. Казань: 2008. Часть 1. 53-66.
13. Л.П. Кулакова, Т.В. Смотрина, Ю.Б. Грунин, Особенности сорбционных свойств гемицеллюлоз и их влияние на сорбцию воды технической целлюлозой. Сб.: Структура и динамика молекулярных систем. М. Казань: 2004. Вып. XI. Часть I. 292-294.
14. Г.Г. Пименов, А.И. Маклаков и др. Особенности ЯМР-релаксации молекул растворителя и структура ацетоновых растворов нитратов целлюлозы. Высокомолек. Соед., 22, 7, 1516-1522 (1980).
15. Г.Г. Пименов, Н.Х. Нуриев и др., Фазовая неоднородность ацетоновых растворов нитроцеллюлозы. Высокомолек. Соед., 29А, 12. 2549-2552 (1987).
16. Т. Фаррар, Э. Беккер, Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР: пер. с англ. под ред. Э.И. Федина. М.: Мир, 1973. 164 с.
17. А.А. Вашман, И.С. Пронин, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. 232 с.
18. Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Никольская Е.А., и др., Надмолекулярная структура целлюлозы. Бутлеровские сообщения. 24, 4, 35-52 (2011).

© **П. П. Суханов** – д-р хим. наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, paulpost3@yandex.ru; **Т. В. Игнашина** - канд. техн. наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, ighnashina00@mail.ru; **А. П. Суханов** - программист отдела сопровождения учебного процесса КНИТУ, SuhanovAP@kstu.ru; **П.П. Крыницкий** – студент КНИТУ, pavel211@yandex.ru.

© **P. P. Sukhanov** - Prof. KNRTU, paulpost3@yandex.ru; **T. V. Ignakshina** - associate professor, KNRTU, ighnashina00@mail.ru; **A. P. Sukhanov** - the programmer KNRTU, SuhanovAP@kstu.ru; **P. P. Krynitskiy** – stud. KNRTU, pavel211@yandex.ru.