

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

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

*Показано, что особенности ЯМР-релаксации в образцах увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения обусловлены разницей в количестве сорбционных центров (прежде всего ОН-групп) и различиями в подвижности и скорости обмена между молекулами воды, находящимися в неэквивалентных структурно-динамических состояниях, которые определяются строением и эволюцией капиллярно-порового пространства полимера по мере его увлажнения. При этом часть молекул воды, сохраняющих подвижность при низких температурах, может быть отнесена не только к гигроскопической, но и к «нейтрализованной» (химически конденсированной) влаге, которая возникает в структуре полисахарида в результате взаимодействия гидроксильных групп различной природы, в том числе и по мере его нитрования.*

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

*It is shown that NMR-relaxation peculiarities in the samples of moistened cellulose nitrates of different origin are due to the differences in the number of sorption centres (first of all, OH-groups), in mobility and in speed of exchange between water molecules, located in nonequivalent structural-dynamical states, which are determined by the structure and evolution of the polymer's capillary-porous space during its moistening. Some water molecules, preserving mobility even at low temperatures, can be attributed not only to the hygroscopic water, but also to «neutralized» (chemically condensed) moisture, that appear in the polysaccharide structure as the result of interaction of hydroxyl groups of different nature, including those, which can be fixed in the polymer structure during its nitration.*

#### Введение

Известно, что для высокомолекулярных соединений, в отличие от твердых неорганических сорбентов, характерны относительно небольшая удельная поверхность и пористость, преобладание абсорбционных процессов над адсорбцией и капиллярной конденсацией, зависимость сорбционных процессов от предыстории полимера и изменение структуры сорбента в процессе сорбции [1, 2]. В результате при набухании полимера его гетерогенность и площадь доступной поверхности, как правило, возрастают, что, в свою очередь, дополнительно ограничивает движение низкомолекулярного компонента, контактирующего с этой поверхностью. С другой стороны, взаимодействие с низкомолекулярным компонентом обычно расширяет конформационное пространство, доступное полимеру, то есть налицо взаимное влияние компонентов различного происхождения. Поэтому в процессе сорбции воды нитратами целлюлозы можно также ожидать изменения структуры и подвижности волокон и усложнения характера молекулярного движения воды.

Уже в первых калориметрических исследованиях сорбции воды целлюлозными волокнами [3] и крахмалом [4] было обнаружено, что молекулы воды теряют свою активность в результате широкого спектра межмолекулярных взаимодействий с их участием, определяемым строением и гетерогенностью поверхности пористой системы полимера. При этом твердо установленным до сих пор является лишь факт резкого ограничения подвижности первого слоя адсорбированных молекул. Но воздействие поверхности более разнообразно, и кроме ад-

сорбции близлежащих слоев происходит определенное нарушение в строении всего объема жидкости, особенно в поровом пространстве, что особенно заметно проявляется у ассоциированных жидкостей. При этом даже присутствие стеклянных волокон, на которых вода не сорбируется, влияет на точку ее замерзания [3]. При изучении системы кварцевый песок - вода также было обнаружено, что при наличии твердой фракции в воде абсолютно «свободной» воды в системе не будет вплоть до ее содержания от 20 ÷ 30 мас.% и выше, в зависимости от радиуса шариков, используемых в эксперименте (0,25 мм ÷ 0,01 мм и менее). И чем больше площадь поверхности твердой фазы, тем сильнее ее влияние, а при одинаковой площади воздействие поверхности более ощутимо для ассоциированных жидкостей, в том числе и для воды [5-7]. Поэтому обсуждение полученных результатов будет касаться не столько давно установленного факта взаимодействия жидкой низкомолекулярной и жесткой полимерной фаз, сколько сравнительной оценки влияния природы исходного полисахарида на энергетические аспекты этого взаимодействия и условия реализации процессов массопереноса в увлажненных нитратах целлюлоз различного происхождения. При этом сорбционные процессы сопровождаются изменениями в интенсивности и характере молекулярной подвижности участвующих в них компонентов любой природы [6-12], что и определяет эффективность использования методов ЯМР релаксометрии и диффузометрии для анализа подобных явлений.

## Экспериментальная часть

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

Таблица 1 - Состав нитратов целлюлозы

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

Степень полимеризации и плотность образцов неизвестны, но, по-видимому, близки к литературным значениям, то есть существенно различаются в пользу нитрата хлопковой целлюлозы [1-5]. О соотношении исходной (до избыточной сорбции  $H_2O$ ) удельной внутренней поверхности ( $S_{уд}$ ) нитратов целлюлозы можно судить по сорбции инертных газов исходными видами целлюлозы. В этом случае  $S_{уд}$  древесной целлюлозы ( $\sim 9 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг по азоту) отличается от значения для хлопкового образца ( $\sim 8,2 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг) не более чем на 10 % [3-5]. Навески НЦ помещались в стеклянные ампулы, куда добавлялось требуемое количество дистиллированной воды, после чего ампулы запаивались. Обезгаживания образцов не проводилось. Был также приготовлен контрольный образец дистиллированной воды и образцы нитратов целлюлозы, высушенных в течение 12 часов при 80<sup>0</sup>С и затем контактировавших с влажным воздухом. Их максимальная равновесная (гигроскопическая) влажность приблизительно определялась по соотношению  $B = 14,6 - N$ , где N – содержание азота в процентах, B – содержание воды в образце при условии влажности 100 % окружающего воздуха [4, 5].

Результаты исследований охватывают интервал концентраций  $H_2O$  от B до 57 мас. % при комнатных температурах (23±2<sup>0</sup>С) и температурный диапазон от -50<sup>0</sup>С до +80<sup>0</sup>С (223<sup>0</sup>К ÷ 353<sup>0</sup>К) при концентрациях от 11,5 до 50 мас. %. Все релаксационные измерения проводились на резонансной частоте 19 МГц при длительности 90<sup>0</sup>-ного импульса в протонном датчике лабораторного ЯМР-релаксометра, равном 3,5 мкс, и времени парализации (нечувствительности) приема-передающего тракта 7 мкс. Времена продольной ядерной магнитной релаксации ( $T_1$ ) находились из инвертированных кривых восстановления намагниченности, представляющих собой огибающие амплитуд, получаемых методом автоматизированной (бегущей) импульсной последовательности (БП)  $180^0 - \tau - [90^0 - 2\tau]_n$ . Определение времен поперечной релаксации ( $T_2$ ) осуществлялось из спадов намагниченности, как наблюдаемых после импульса 90<sup>0</sup> (из спадов свободной индукции (ССИ)), так и построенных в виде огибающих точек, полученных после

прохождения последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) [13] с минимальным интервалом между импульсами  $\tau = 55$  мкс. Вычисленные релаксационных параметров из кривых восстановления продольной или спадов поперечной намагниченности (СПН), полученных с помощью мультимпульсных последовательностей, проводилось по стандартным процедурам в экспоненциальном приближении, а из неэкспоненциальных начальных участков релаксационных спадов или из полностью неэкспоненциальных ССИ - по времени уменьшения амплитуды сигнала в  $e$  раз. Для определения коэффициентов молекулярной (само)диффузии (D) использовалась методика ЯМР ИГМП (ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля) [13-15] с максимальной амплитудой градиента 0,2 Тл/м. Число накоплений (NS), в зависимости от методики измерения и амплитуды сигнала ЯМР, варьировалось от NS = 4 (БП, ИГМП, КПМГ) до NS = 400 (ССИ). Задание условий эксперимента и обработка экспериментальных данных осуществлялись с помощью ЭВМ.

## Результаты и их обсуждение

Одним из важнейших вопросов, возникающих при анализе кинетики ядерных магнитно-релаксационных процессов в молекулярных системах, является природа основного механизма ЯМР релаксации, определяющего наблюдаемые закономерности. При этом релаксационный процесс является единым источником всей совокупности характеризующих его параметров, поведение которых не должно противоречить друг другу.

В этой связи обратимся к рис. 1 и табл. 2, где показаны температурные зависимости параметров продольной ядерной магнитной релаксации (времен релаксации  $T_1^i$  и соответствующих населенностей  $P_1^i$ ) увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения и состава. Большинство функций  $T_1^i(T^0)$  (рис. 1, табл. 2), характеризующих длинную компоненту функции восстановления ядерной намагниченности, имеют характерные для диполь-дипольного механизма релаксации минимумы, а также перегибы, типичные для молекулярного обмена, протекающего по тому же диполь-дипольному механизму. Исключение составляет НДЦ с минимальным ( $\sim 11,5$  мас.%) содержанием воды, чье длинное время  $T_1^1$  практически не зависит от температуры. При этом значения населенностей структурно-динамических (СД) фаз ( $P_1^1(T^0)$ ,  $P_1^2(T^0)$ ) не соответствуют содержанию компонентов только одного агрегатного состояния (жидкого (воды) или твердого (полимера)).

Одновременно минимум  $T_1^2$  (НДЦ) меньше минимального предела, отвечающего диполь-дипольному механизму ( $\sim 10$  мс (частота эксперимента 19 МГц)), что может быть обусловлено достаточно высокой концентрацией атомов, имеющих квадрупольный момент (например, азота), а также парамагнитных центров любой природы [13, 14] (например, содержащих железо и прочие металлосодержащие примеси – что весьма вероятно для состава золь-фракции нитратов древесной целлюлозы

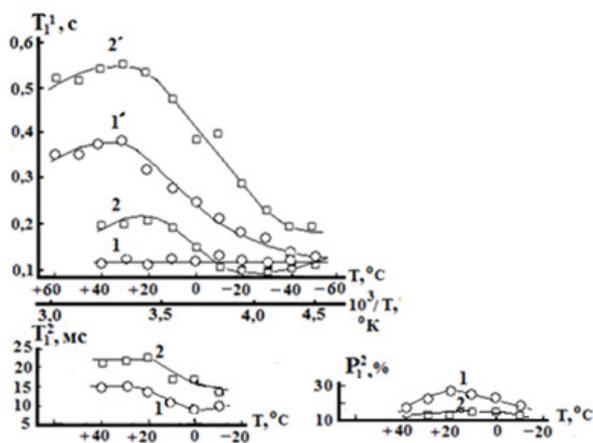


Рис. 1. - Температурная зависимость параметров продольной ядерной магнитной релаксации увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения и состава: 1, 1' – НДЦ, 2, 2' – НХЦ; массовая концентрация воды: 1 – 11,5%, 2 – 24,5%, 1', 2' - 50%;  $T_1^1, P_1^1$  – медленно релаксирующая,  $T_1^2, P_1^2$  - быстро релаксирующая водо-полимерные фазы

[16-18]). В то же время более короткое время  $T_1^2$  разрешается лишь при относительно малом ( $\leq 25 \div 30$  мас. %) содержании  $H_2O$ , когда вклад механизмов усреднения в релаксационный процесс минимален, а воздействие структурно - динамической гетерогенности максимально.

Все это свидетельствует о том, что, несмотря на признаки наличия вклада от других механизмов, диполь-дипольные механизмы остаются преобладающими, то есть процесс релаксации водо-полимерных фаз НЦ регулируется преимущественно молекулярной подвижностью СД фрагментов,

Таблица 2 - Характерные точки температурных зависимостей параметров продольной ядерной магнитной релаксации водо-полимерных фаз в составе увлажненных нитратов целлюлозы

Образец			Минимумы $T_1^1$				Перегибы $T_1^1$			
			Медленно релаксир. фаза		Быстро релаксир. фаза		Медленно релаксир. фаза		Быстро релаксир. фаза	
Индекс	№ по рис. 1	Мас. сод. воды, %	$T, ^\circ C$	$T_1^1, \text{мс}$	$T, ^\circ C$	$T_1^2, \text{мс}$	$T, ^\circ C$	$T_1^1, \text{мс}$	$T, ^\circ C$	$T_1^2, \text{мс}$
3743 (НДЦ)	1	11,5	-50 ÷ +40	120	0	7	-	-	+30	15
	1'	50	~ -60	~ 120	-	-	+30	385	-	-
3745 (НХЦ)	2	24,5	~ -30	100	$\leq -15$	13	+20	210	+20	23
	2'	50	~ -45	180	-	-	+30	550	-	-

расстоянием между атомами водорода в составе релаксирующего фрагмента (молекулы или группы), которое определяется из второго момента линии поглощения ЯМР для жесткой решетки [13, 14] и меняется антибатно величине  $T_1^{\text{МИН}}$  (табл. 2). Средняя плотность протонной упаковки формально оказалась более «рыхлой» у образцов с большей влажностью, и более «плотной» у НДЦ, чем у НХЦ, также как и у компонентов второй (быстро релаксирующей) ЯМР фазы ( $T_1^2, P_1^2$ ) по сравнению с более обширной первой (медленно релаксирующей) фазой ( $T_1^1, P_1^1$ ) (рис. 1, табл. 2). Все это подтверждает вывод о сложной составной (комбинированной) водо-полимерной природе анализируемых СД фаз, которые могут сформироваться благодаря интенсивным процессам усреднения спиновых состояний. Основанием к тому служит то обстоятельство, что полиэкспоненциальность кривой восстановления намагниченности (наличие двух и более экспоненциальных времен релаксации  $T_1$ ) можно считать признаком наличия в системе выделенных областей (фаз) с относительно фиксированной (устойчивой) грани-

составляющих эти фазы. При этом можно точно указать величину времени корреляции ( $\tau_c$ ) движения этих фрагментов, которое при температуре минимума  $T_1^{\text{МИН}}$  близко к частоте эксперимента ( $\omega_0 \cdot \tau_c \sim 0,62$  [13]). Отсюда наблюдаемое в точке минимума значение  $\tau_c^{\text{МИН}}$  при  $\omega_0 = 19$  МГц равно  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  с. По величине  $T_1^{\text{МИН}}$  можно также оценить относительную плотность протонной упаковки элементов структуры, релаксирующих со временем корреляции  $\tau_c^{\text{МИН}}$ . Она характеризуется средним межпротонным

цей (поверхностью) раздела и с минимальными линейными размерами (масштабом неоднородности)  $\Delta \geq 10^3 \text{ \AA}$  ( $10^{-7}$  м) [19]. В то же время молекулярный обмен\* и спиновая диффузия\*\* (в зависимости от их скорости) способны значительно увеличить  $\Delta$  (как по отдельности, так и совместно) и обеспечить наблюдение крупномасштабных водо-полимерных фаз.

Можно предположить, что крупномасштабные структурно-динамические (необязательно термодинамические!) фазы в НЦ возникают благодаря сочетанию механизмов молекулярного обмена между молекулами воды в различном жидкофазном СД состоянии (адсорбированных на полимерной по-

\* - обмен между молекулами одинаковой природы (химического строения) своими неэквивалентными местами (положениями) в пространстве (СД – состояниями) [20];

\*\* - перенос магнитной энергии (намагниченности) через пространство и(или) ее усреднение в результате последовательных инверсий различных состояний соседних спинов, обусловленных воздействием диполь-дипольных и(или) иных магнитных взаимодействий, и передаваемых по механизму переноса, аналогичному последовательному падению костяшек домино («принцип домино») [21].

верхности или находящихся в ядре жидкой фазы) и спиновой диффузии, которая эффективно «работает» в твердой фазе. Совместное (параллельно-последовательное) действие молекулярного обмена и спиновой диффузии приводит к усреднению спиновых состояний протонов, находящихся в составе столь отличных друг от друга агрегатных состояний, как жидкое и твердотельное, по всему объему образца, и к появлению столь необычных по составу (водо-полимерных) дисперсных фаз коллоидного типа. Однако при обсуждении их СД особенностей мы будем исходить из того, что сигнал ЯМР дает некую усредненную по объему образца картину, и все эти фазы группируются в совокупность нескольких подмножеств со своими характеристическими средними значениями магнитно-резонансных параметров, которые в дальнейшем мы и будем рассматривать как наблюдаемые СД фазы.

Таким образом, ядро первой (медленно релаксирующей) СД фазы увлажненных НЦ составляют относительно свободные молекулы воды и высокомолекулярные компоненты полимера. При этом появление второй (быстро релаксирующей) (под)фазы в рамках спинового ансамбля является следствием СД объединения молекулярных фрагментов, находящихся в промежуточной области между твердым и жидким агрегатными состояниями,

то есть вторая фаза образуется разнообразными примесями и низкомолекулярными фракциями НЦ полимера и жестко ассоциированной с ними влагой. Ее формирование может быть обусловлено значительными различиями как во временах корреляции низко- и высокомолекулярных полимеров, так и в подвижности воды «блочной» (абсорбированной или свободно-диффузионной, то есть локализованной в ядре жидкой фазы) и адсорбированной ((при)поверхностной, то есть на границе раздела агрегатных состояний (термодинамических микрофаз)). Последнее наиболее характерно для молекул  $H_2O$ , локализованных на гемиллюлозных фрагментах. 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 [9-12].

Также нельзя исключать и возникновения дополнительных каналов релаксации - например, квадрупольного - у протонов, расположенных в окрестности атомов азота полимера, или возможности стока намагниченности через центры релаксации парамагнитной природы (при достаточной концентрации пара- или ферромагнитных примесей) [13, 14].

**Таблица 3 - Эффективные энергии активации температурных зависимостей времен продольной ядерной магнитной релаксации увлажненных нитратов целлюлозы (по рис. 1)**

Образец			Энергия активации $E_a$ , кДж/моль*			
			Медленно релаксирующая фаза		Быстро релаксирующая фаза	
Индекс	№ по рис. 1	Мас. конц. воды, %	диапазон $\Delta T$ , °C	$E_a(T_1^1)$	диапазон $\Delta T$ , °C	$E_a(T_1^2)$
3743	1	11,5	-50 ÷ +40	0	0 ÷ +20	22,3
	1'	50	-20 ÷ +30	8,6	-	-
3745	2	24,5	-10 ÷ +10	19,4	-10 ÷ +10	21,3
	2'	50	-30 ÷ +20	11,5	-	-

\* - рассчитано на прямолинейных отрезках изменения функций  $\lg T_1^i(T^0)$  в диапазоне температур  $\Delta T$  по формуле:  $E_a = 2,3 R \cdot \lg [T_1^i(T_1)/T_1^i(T_2)] \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_1 - T_2)$ , где  $T_1, T_2$  - температура, °K;  $T_1^i(T_1), T_1^i(T_2)$  - времена продольной релаксации  $i$  - той ЯМР фазы при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;  $R = 8,31$  Дж/(°K·моль) (газовая постоянная)

Значения энергий активации  $E_a$  продольных магнитно-резонансных параметров (МРП) различных СД фаз (табл. 3) независимо от происхождения НЦ оказались практически одинаковыми, что также подтверждает участие интенсивных процессов усреднения намагниченности (переноса молекулярных и(или) спиновых состояний) в исследуемых образцах. При этом сохраняется обратно пропорциональная зависимость  $E_a$  от влажности НЦ, которая варьируется от значений, типичных для молекулярного обмена в свободной (блочной) воде (14 – 20 кДж/моль [14]), до уровня протонного (кислотного и щелочного) обмена (9 – 11 кДж/моль [14]), что вновь указывает на определяющую роль механизмов усреднения (обмена) для МРП композиционных (с точки зрения молекулярной динамики и фазово-агрегатного состава) материалов. С другой стороны, те же значения  $E_a$  при  $C = 24,5$  мас. % соответствуют энергии слабой водородной связи (19,4 кДж/моль), а при  $C = 50$  мас. %  $E_a$  падает почти

вдвое и характеризует уже межмолекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальсовой природы (11,5 кДж/моль). Поэтому ответ на вопрос о том, что же определяет продольную компоненту процесса ЯМР релаксации и средний уровень межмолекулярных взаимодействий в водо-полимерной системе, пока остается открытым. Это особенно затруднительно при сравнении более увлажненного нитрата целлюлозы, имеющего как более масштабные внутренние поверхность и объем межфазной (и(или) межагрегатной) границы, так и значительный объем материала в различном агрегатном состоянии, со слабо увлажненным НЦ, где пограничные и внутрифазовые области практически сливаются. И если в первом случае система может быть условно поделена как минимум на три типа СД фаз различного масштаба (преимущественно твердофазные, преимущественно жидкофазные, пограничные (смешанные)), то во втором случае их количество должно стремиться к двум (смешанные и чисто твердотельные, а

в пределе - при минимальном содержании полимера – смешанные и чисто жидкофазные). Ситуацию дополнительно усложняет сочетание процессов молекулярного и спинового обмена (усреднения) фаз, а также наличие дополнительных не только структурно-динамически, но и термодинамически различных компонентов (например, гемиллюлозных фрагментов и примесей как полимерной, так и неполимерной природы). В результате наблюдаемые в эксперименте МРП являются сложной функцией и комбинацией как термодинамических, так и кинетических (СД) факторов различной (молекулярной и магнитной) природы. Для подтверждения этого обратимся к температурным зависимостям поперечных МРП нитратов целлюлозы, позволяющим дополнительно проанализировать области длинных времен (низких частот) корреляции молекулярной подвижности ( $\tau_c$ ).

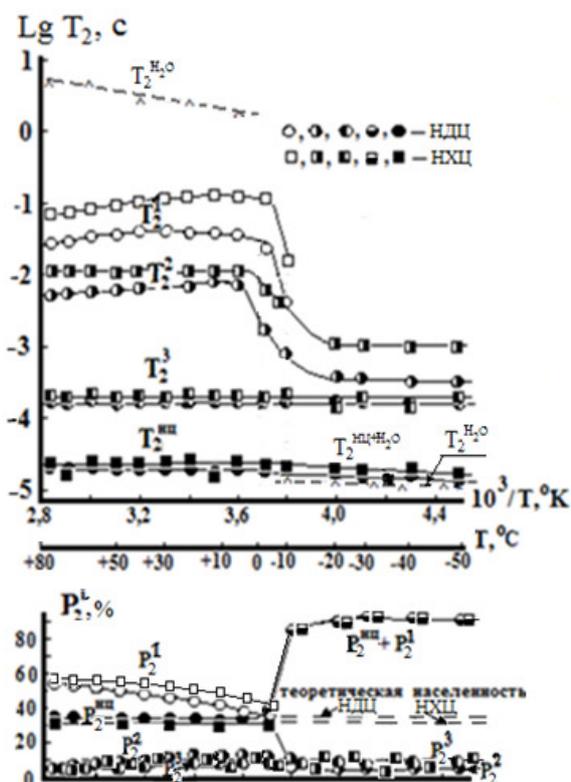


Рис. 2 - Температурная зависимость параметров поперечной ядерной магнитной релаксации увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения и состава (НДЦ, НХЦ), содержащих 33 мас. % воды;  $T_2^1, P_2^1$  – подвижная,  $T_2^2, P_2^2$  – малоподвижная (приповерхностная) водные фазы,  $T_2^3, P_2^3$  – заторможенная (адсорбированная) водная фаза,  $T_2^{H_2O}, P_2^{H_2O}$  – полимерная фаза;  $\square$  теоретическая населенность нитратов целлюлозы;  $T_2^{H_2O}, P_2^{H_2O}$  – НЦ с замерзшей в его объеме водой;  $T_2^{H_2O}, P_2^{H_2O}$  – дистиллированная жидкая вода или лед

Представленные на рис. 2 кривые соответствуют содержанию в НЦ 33 мас. % влаги, но они типичны для всех концентраций  $H_2O$ . При этом поперечная релаксация в целом носит сложный неэкспоненциальный и полиэкспоненциальный характер. Здесь наблюдается быстро спадающий начальный

участок кривой намагниченности, по форме близкий к спаду, соответствующему Гауссовой функции поглощения. Он характеризуется временем  $T_2^{H_2O}$ , которое определялось по уменьшению амплитуды сигнала в  $e$  раз, а по населенности соответствует полимерной компоненте. Остальная (медленно спадающая) часть кинетической кривой соответствует релаксации линии Лоренцевой формы, типичной для низкомолекулярных соединений в жидкой фазе. Ее можно описать тремя экспонентами с временами релаксации  $T_2^1 > T_2^2 > T_2^3$ , причем  $T_2^{H_2O} \ll T_1^{H_2O}$ , а  $T_2^1 \ll T_2$  и  $T_1$  индивидуальных молекул воды.

Последние два обстоятельства, по-видимому, способствуют лучшему разрешению экспоненциальной части поперечной компоненты сигнала ЯМР в увлажненных образцах НЦ. Это также становится возможным благодаря удачному соотношению скоростей продольной и поперечной релаксации со скоростью переноса намагниченности, когда скорость усреднения спиновых состояний оказывается промежуточной между двумя компонентами релаксационного процесса, то есть достаточно быстрой, чтобы влиять на продольную компоненту, но относительно медленной в масштабе спин-спиновых взаимодействий, определяющих поведение поперечной компоненты.

Таким образом, в спадах поперечной намагниченности (СПН) удастся идентифицировать до четырех структурно-динамических фаз (рис. 2) за счет выделения из состава СПН индивидуального сигнала от полимерной компоненты ( $T_2^{H_2O}, P_2^{H_2O}$ ) и дифференцирования сигнала от водных компонент, что позволяет выявить до трех СД состояний водной среды. При этом, в отличие от продольных МРП, времена поперечной релаксации, протекающей по диполь-дипольному механизму, однозначно коррелируют с частотой молекулярной подвижности и(или) скоростью обмена СД состояний ( $T_2^i \sim 1/\tau_c^i$ ) [13, 14].

Однако интенсивные процессы усреднения спиновых и (или) СД состояний приводят к тому, что существенные изменения в МРП на рис. 2 наблюдаются только в области температур замерзания воды ( $T_{зам}^0 \leq 0^\circ C$ ). При этом наиболее многочисленная и медленно релаксирующая из этих фаз (большие времена  $T_2$ , а также  $P_2^1$ ) характеризует поведение наиболее свободной, ограниченной преимущественно стерически, макро- и мезопоровой воды, а более быстро релаксирующая фаза (меньшие времена  $T_2^2$ , а также  $P_2^2$ ) описывает состояние относительно заторможенной влаги, но уже в капиллярах и(или) микропорах. При этом посредником между полимерной поверхностью и подвижными водными фазами выступает адсорбированный водный слой (связанный с этой поверхностью в большей степени энергетически, чем стерически), который ( $T_2^3, P_2^3$ ) выступает в качестве пограничного подслоя на границе раздела твердой и жидкой сред. Характерно, что значения  $T_2^3$  изученных нитратов целлюлозы близки к аналогичным величинам для  $T_2$  целлюлозы, содержащей 4 - 6 мас. % сорбированной влаги [10], и значениям  $T_2$  полимера в составе нитроцеллюлозных гелей [11, 12], а также по порядку вели-

чины соответствуют быстрому протонно-молекулярному обмену [8, 19, 20] между молекулами свободной воды ( $T_2 \sim 2$  с) и протонами исследуемого полимера ( $T_2^{\text{НЦ}}$ ). Таким образом, наиболее быстро релаксирующая фаза ( $T_2^3$ ,  $P_2^3$ ) отражает СД поведение адсорбированной влаги во всем объеме капиллярно-пористого пространства (КПП) нитратов целлюлозы. При этом все времена  $T_2^1$  НХЦ во всем температурном диапазоне больше аналогичных значений НДЦ, а населенности полимерных фаз закономерно меняются антибатно степени замещения НЦ ( $P_2^{\text{НДЦ}} (\sim 0,35) > P_2^{\text{НХЦ}} (\sim 0,32)$ ) и соответствуют своей теоретической величине при влажности 33 мас. %.

Характерно, что максимумы функций  $T_2^2(T^0)$ ,  $P_2^2(T^0)$  и  $P_2^3(T^0)$  приходятся на область вблизи температуры  $4^0\text{C}$ , соответствующей максимуму плотности свободной воды, с которой они динамически связаны. Об этом свидетельствует форма зависимостей времен  $T_2^1(T^0)$  и  $T_2^2(T^0)$  и соответствующих им населенностей  $P_2^1(T^0)$  и  $P_2^2(T^0)$  высокоподвижных фаз в высокотемпературном диапазоне ( $> 0^0\text{C}$ ), которые оказались типичными для процессов молекулярного обмена [19, 20]. В низкотемпературной области ( $< 0^0\text{C}$ ) наблюдаются резкие перепады (ступеньки) значений функций  $T_2^1(T^0)$  и  $T_2^2(T^0)$  в обоих нитратах целлюлозы, глубина которых относительно невелика у капиллярной воды в составе второй фазы, но у относительно свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  первой фазы приближается к максимуму, соответствующему кристаллической решетке льда, и формирует начальный Гауссоподобный участок СПН совместно с молекулами НЦ ( $T_2^{\text{НЦ}+\text{H}_2\text{O}}$ ). При этом адсорбированная вода в составе третьей водной СД фазы, как и полимерные структуры, закономерно не почувствовали фазового перехода чисто термодинамической (макроскопической) природы, касающегося лишь совокупности относительно свободных (слабо агрегированных) молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ниже  $T_{\text{зам}}^0$  населенность начального Гауссоподобного участка СПН возрастает на величину вклада от замерзшей воды ( $P_2^{\text{НЦ}}+P_2^1$ ). Остальная вода после термодинамического (ТД) перехода ( $< T_{\text{зам}}^0$ ) или не замерзает вообще в изученном диапазоне температур ( $T_2^3$ ), или замерзает частично ( $T_2^2$ ). Здесь наблюдается падение функции  $T_2^2(T^0)$  до уровня, намного превышающего значения  $T_2^3$  льда, на фоне уменьшения  $P_2^2$  до уровня ниже  $P_2^3$ . Эти факты можно рассматривать как дополнительное доказательство того, что данная СД фаза относится к воде, сорбированной на энергетически и стерически активных участках полимера, например, на поверхности пор и капилляров, между пачками и волокнами, то есть  $T_2^2$  соответствует воде в порах и аналогичных образованиях различного диаметра, замерзающей при разных температурах. При этом плато  $T_2^2(T^0)$  у НДЦ располагается ниже, чем у НХЦ. Это может быть следствием большего объема и(или) разнообразия (ширины распределения по размерам) капиллярного и мезопорового пространства, доступного воде в процессе ее сорбции, что также коррелирует с плотностью упаковки (величиной минимумов  $T_1$ ) увлажненных НЦ (рис. 1, табл.

2). Характерно, что населенность  $P_2^3$  после ТД перехода не меняется с температурой, что свидетельствует о тесной взаимосвязи данной мелкомасштабной заторможенной СД фазы с крупномасштабной быстро релаксирующей водо-полимерной фазой ( $P_1^2$ ). И поскольку населенность  $P_2^{\text{НЦ}}$  полностью соответствует полимерной компоненте, то фаза  $P_2^3$  должна соответствовать водной составляющей быстро релаксирующей водо-полимерной ( $P_1^2$ ) фазы. В этом случае, по-видимому, речь идет о молекулах воды, локализованных исключительно и(или) фиксированных энергетически, аналоги которых наблюдались и в увлажненных целлюлозах [22].

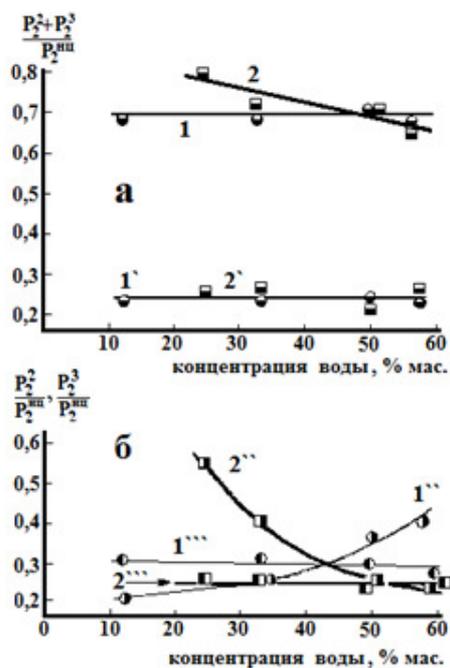
О структурно-динамическом единстве водо-полимерных фаз свидетельствует и то обстоятельство, что ниже ТД перехода значения времен  $T_2^{\text{НЦ}+\text{H}_2\text{O}}$  продолжают падать симбатно уменьшению  $T_2$  молекул свободной воды (льда). И если точку пересечения (рис. 2) функций  $T_2^1(T^0)$  выше и ниже  $0^0\text{C}$  (то есть по верхней и нижней кромке температурной ступени) считать температурой замедления ( $T_{\text{зам}}^0$ ) объемной (блочной) воды в КПП НЦ, то в изученном диапазоне концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  температура замедления несвязанной воды в НДЦ – то есть  $T_{\text{зам}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{НДЦ}))$  – лежит в интервале от  $-5^0\text{C}$  (50%) до  $-30^0\text{C}$  (11,5%), а  $T_{\text{зам}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{НХЦ}))$  находится в интервале от  $-3^0\text{C}$  (50%) до  $-15^0\text{C}$  (24,5%). Таким образом, модуль сдвига температуры замедления ( $\Delta T_{\text{зам}}^0$ ) капиллярно-поровой воды по отношению к  $T_{\text{зам}}^0$  несвязанной воды ( $0^0\text{C}$ ) обратно пропорционален степени замещения и влажности нитрата целлюлозы.

Интересно отметить, что отношение времен  $T_2^2(\text{НДЦ}) / T_2^2(\text{НХЦ})$  до концентрации  $\text{C}(\text{H}_2\text{O}) \sim 50$  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  $\gamma$  обусловлены не только строением их капиллярно-порового пространства, но и различным количественным и качественным составом активных центров сорбции  $\text{H}_2\text{O}$ , и прежде всего концентрацией гидроксильных групп в полимере, участвующих в молекулярном обмене. С этим же связано и различие во временах  $T_2^3$  и в сорбционной емкости материала. Последнее можно показать с помощью рис. 3, где даны отношения  $P_2^3 + P_2^2$  к  $P_2^{\text{НЦ}}$  при  $T^0 = +2^0$  и  $-30^0\text{C}$  (рис. 3а) и отдельно отношение  $P_2^2$  и  $P_2^3$  к  $P_2^{\text{НЦ}}$  (рис. 3б). Видно (рис. 3а), что количество сорбированной воды на единицу веса НЦ не зависит от его происхождения и остается постоянным при любых концентрациях как перед ТД переходом, так и после него, причем после перехода остается фаза, количественно близкая к  $P_2^3$  (сравнить рис. 3а (линии 1', 2') и 3б (линии 1'', 2'')), населенность которой приблизительно варьируется в пределах одной молекулы воды на каждый целлюлозный фрагмент до 1 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на каждое глюкопиранозное кольцо.

В то же время из данных о дейтерообмене в высокозамещенных НЦ [23] следует, что:

а) возможен обмен протонами между сорбированной

водой и нитратом целлюлозы, но б) дейтеробмену доступна примерно половина групп ОН в НЦ.



**Рис. 3 - Зависимость соотношений населенностей заторможенных водных и полимерной ЯМР-фаз, выделенных из СПН, от общего содержания воды в увлажненных нитратах целлюлозы различного происхождения и состава: 1, 1', 2, 2' - НЦ, 1'', 2'', 1''', 2''' - НХЦ; температура + 20°C, за исключением 1', 2' (-30°C); а: 1, 1', 2, 2' -  $(P_2^2 + P_2^3) / P_2^{H_2O}$ ; б: 1'', 2'' -  $P_2^2 / P_2^{H_2O}$ , 1''', 2''' -  $P_2^3 / P_2^{H_2O}$ ; населенности:  $P_2^2$  - малоподвижной,  $P_2^3$  - адсорбированной водных фаз,  $P_2^{H_2O}$  - полимерной фазы**

Отсюда при оценочных расчетах, связанных с (хемо)сорбированной влагой, нужно исходить из «половинной» доступности для молекул  $H_2O$  гидроксильных групп, оставшихся после нитрования, причем их взаимодействие с сорбируемыми молекулами  $H_2O$  сопровождается протонным обменом. И если исходить из предположения о (хемо)сорбции воды на остаточных гидроксильных группах, то монослойной упаковке сорбированной влаги соответствует значение  $P_2^3 \sim 4-5\%$  и содержание  $H_2O \sim 1-1,5\%$ , что приблизительно совпадает с оценкой содержания гигроскопической влаги в НЦ по формуле  $B = 14,6 - N$ , где  $N$  - содержание азота в процентах,  $B$  - содержание воды в образце при условии 100% - ной влажности окружающего воздуха [4, 5]. Характерно, что эта формула «работает» даже в случае невыполнения последнего условия, по-видимому, благодаря наличию малодоступной (по крайней мере, для дейтерирования) хемосорбционной влаги, жестко связанной с глюкопиранозными структурами.

Но вернемся к отношению  $P_2^2 / P_2^{H_2O}$  у различных НЦ (рис.3б). Видно, что с ростом  $C$  доля воды в порах у НЦ возрастает, а у НХЦ - падает. Это свидетельствует о разном характере процесса набухания в НЦ и НХЦ. Таким образом, получен-

ные результаты на молекулярном уровне подтверждают известные представления о том, 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 [1, 2, 16-18].

### Заключение

Обменные процессы между водными фазами в нитратах целлюлозы приводят к одновременному наблюдению как промежуточных фаз, так и усредненного обмена областей, по-видимому, благодаря быстрому обмену между поверхностями ассоциативных водо-полимерных структур с временами жизни, превосходящими длительность релаксационных процессов. В этом случае поверхности ассоциатов, существующих как в ядре жидкой фазы, так и в контакте с полимером, становятся участниками обмена, а их внутренние области, не участвующие в обмене, сохраняют относительную независимость, в результате чего процессы релаксации в объеме ассоциатов также характеризуются самостоятельными значениями МРП. Косвенным подтверждением тому служат данные о ЯМР релаксации в целлюлозе, объяснение которых авторам работы [22] позволило выдвинуть гипотезу о поверхностных слоях надмолекулярных образований различного уровня как об источнике «аморфных областей» в целлюлозе.

Неравенство времен релаксации в образцах с различным содержанием азота обусловлено как разницей в количестве сорбционных центров (особенно ОН-групп), так и различной скоростью обмена и подвижностью молекул в рассмотренных нитратах целлюлозы, которые определяются строением и эволюцией капиллярно-порового пространства полимера в процессе влагопоглощения. При этом при низких температурах часть молекул воды, сорбированных НЦ, сохраняет значительную подвижность независимо от влажности окружающей среды. Это позволяет предположить, что в категорию «незамораживаемой» (хемосорбционной) воды могут входить не только молекулы  $H_2O$ , сорбированные микропоровым пространством. Будем учитывать, что вне рамок межмолекулярных обменных взаимодействий (которые при низких температурах маловероятны) для объяснения отличия времен релаксации у гомологичных молекул при одинаковой температуре более, чем на порядок, требуется предполагать не только торможение подвижности (рост времен корреляции), но и увеличение плотности упаковки молекул флюида [14], что прямо противоположно характеру изменения упаковки воды при переходе в твердое состояние (лед). Не исключено, что в окрестности полимерной цепи полисахаридов сохраняются молекулы «реликтовой» воды, возникающие, например, в результате взаимодействия гидроксильных групп различной природы, в том числе и при нитровании. Плотность упаковки такой «нейтрализованной» (химически конденсированной) влаги

будет определяться характером ее расположения в пространстве глюкопиранозных колец, в рамках которого существуют условия для образования достаточного прочных водосодержащих аддуктов [16-18, 22, 24].

### Литература

1. С.П. Папков, Э.З. Файнберг, Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой, М.: Химия, 1976. 407 с.
2. Р.Г. Жбанков, П.В. Козлов, Физика целлюлозы и ее производных, Минск: Наука и техника, 1983. 365 с.
3. С. Frank Magne, H. J. Portas, Helmut Wakeham. A Calorimetric Investigation of Moisture in Textile Fibers, J. Am. Chem. 69, 1896-1902 (1947).
4. А.В. Думанский, Лиофильность дисперсных систем, Изд-во Воронежского ун-та, 1940. 240 с.
5. Журнал Общей Химии, 5, 1273-1278 (1935).
6. J. Phys. Chem., 60, 4, 452-456 (1956).
7. М.С. Виноградова, А.И. Сагидуллин, Исследование структурных свойств пористых сред методами ЯМР-релаксометрии. Сб.: Структура и динамика молекулярных систем. М. -Казань: 2004. Вып. XI. Часть 1. С. 339 – 342.
8. П.П. Суханов, А.Ю. Крыницкая, Е.В. Петухова, П.П. Крыницкий, Изучение структурно-динамического состояния дрожжевого препарата методом ЯМР релаксометрии. Сообщение 1. Влияние процесса центрифугирования, Вестник Казан. технол. ун-та, 8, 239-244 (2013).
9. 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: Вып. XI, Часть I, 292-294 (2004).
10. С.В. Красильникова, Ю.Б. Грунин Исследование состояния системы ионообменная целлюлоза - вода методом ЯМР, Эл. ж.: Бутлеровские сообщения, 6, 195-201 (2002)
11. 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).
12. Г.Г. Пименов, Н.Х. Нуриев и др., Фазовая неоднородность ацетоновых растворов нитроцеллюлозы, Высокомолек. Соед., 29А, 12, 2549-2552 (1987).
13. Т. Фаррар, Э. Беккер. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР: пер. с англ. под ред. Э.И. Федина, М.: Мир, 1973. 164 с.
14. А.А. Вашман, И.С. Пронин Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, М.: Энергоатомиздат, 1986. 232 с.
15. А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин, Самодиффузия в растворе и расплаве полимеров, Казань: изд-во Казанского ун-та, 1986. 254 с.
16. И.А. Гарчевский, Г.Н. Марченко, Биосинтез и структура целлюлозы, М.: Наука, 1985. 280 с.
17. З.А. Роговин, Химия целлюлозы, М.:Химия, 1972. 520с.
18. А.П. Закошиков, Нитроцеллюлоза, Оборонгиз, 1950. 220 с.
19. J.R. Zimmerman, W.E. Britten, Apparent Phase-Transition Effect in the NMR Spin-Spin Relaxation Time Caused by a Distribution of Correlation Times, J. Chem. Phys., 43. 2. 669-675 (1965).
20. J.R. Zimmerman, Nuclear Magnetic Resonance Studies in multiple phase Systems: lifetime of a water molecule in an absorbing phase on silicagel, J. Phys. Chem., 61, 9, 1328-1333 (1957).
21. Г.Р. Хуцишвили, Спиновая диффузия, УФН, 87, 211-217 (1965).
22. Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Никольская Е.А., и др., Надмолекулярная структура целлюлозы, Бутлеровские сообщения. 24, 4, 35 – 52 (2011).
23. Высокомолек. Соед., 13 А, 12, 2667-2671 (1971).
24. П.П. Суханов, А.Ю. Крыницкая, Е.В. Петухова, П.П. Крыницкий Изучение структурно-динамического состояния дрожжевого препарата методом ЯМР релаксометрии. Сообщение 2. Влияние процесса сушки. Вестник Казан. технол. ун-та. 8, 246-251 (2013).

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