

П. П. Суханов, П. П. Крыницкий, А. Ю. Крыницкая,
Г. А. Морозов, Е. В. Петухова

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДРОЖЖЕВОГО ПРЕПАРАТА МЕТОДОМ ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИИ.

СООБЩЕНИЕ 3. МАССОПЕРЕНОС ВО ВНУТРЕННЕМ ПРОСТРАНСТВЕ НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО АНАЛОГА КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ

Ключевые слова: нитрат хлопковой целлюлозы, увлажнение, капиллярно-порое пространство, массоперенос, ЯМР релаксометрия, структурно-динамическое состояние.

Методами ЯМР-релаксометрии показано, что молекулы воды в увлажненных нитратах хлопковой целлюлозы участвуют в интенсивном молекулярном обмене, способном в присутствии и с помощью конформационно активной полимерной среды инициировать процесс направленного массопереноса флюида по анизотропному контуру капиллярно-порое пространства даже в условиях общего термодинамического равновесия.

Keywords: cotton cellulose nitrate, watering, capillary-porous space, fluid, mass transfer, NMR relaxometry, structural-dynamical state.

It is shown with the help of NMR methods, that water molecules in the wet cotton cellulose nitrates are involved in an intensive molecular exchange, capable in the presence and with the help of conformationally active polymer environment initiate the process of directional mass transfer of a fluid along anisotropic contour of capillary-porous space even in the conditions of thermodynamic equilibrium.

Введение

В предыдущих публикациях этой серии [1, 2] отмечалась существенная роль процессов массопереноса, протекающих в окрестности и внутри клеточных стенок дрожжей, для понимания механизмов формирования водосодержащих структур и потоков в среде увлажненных микроорганизмов, и, следовательно, функционирования дрожжевых препаратов. В этой связи нами были проведены исследования особенностей поведения молекул воды в системе нитрат хлопковой целлюлозы (НЦ) – вода, которые можно рассматривать как модель, имитирующую структурно-динамическую ситуацию в окрестности и в пределах клеточных стенок МКО. Для этого есть следующие основания. Во-первых, (поли)сахариды и азотсодержащие соединения (в том числе на основе полисахаридов) входят в состав клеточной стенки [3, 4] и образуют ее каркас, причем строение (химическое, топологическое, фазовое) и молекулярно-массовое распределение по крайней мере бактериальной целлюлозы близки к таковым для хлопковой целлюлозы [4, 5]. Во-вторых, нитраты целлюлозы, независимо от их происхождения и, несмотря на некоторое снижение гидрофильности в процессе нитрования, в целом сохраняют исходную целлюлозную структуру, соответственно, и особенности нативной волокнистости и пористости (то есть строение порое пространства) [6 - 8]. При этом структура нитратов целлюлозы не менее, а в большинстве случаев даже более подвижна, чем структура целлюлозы [7 - 10], то есть процесс этерификации по своим структурно-динамическим последствиям аналогичен внутренней (молекулярной) пластификации исходной полимерной матрицы. Кроме того, сорбционные процессы отражаются на молекулярной подвижности участвующих в них

компонентов [7 - 15], что и определяет целесообразность использования для анализа подобных явлений методов ЯМР релаксометрии и диффузометрии [11 - 15]. Все это позволяет надеяться на то, что взаимодействие азотсодержащего полисахарида с водой будет не менее доступно для анализа, чем его целлюлозного аналога.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на промышленном образце нитрата хлопковой целлюлозы со следующими основными характеристиками: содержание азота – 13,4 мас. %, степень замещения 2,72, средняя молекулярная масса звена - 284,7 Д. Навески НЦ помещались в стеклянные ампулы, куда добавлялось требуемое количество дистиллированной воды, после чего ампулы запаивались. Были также приготовлены контрольные образцы дистиллированной воды и нитрата целлюлозы, высушенного в течение 12 часов при 80⁰С, а затем контактировавшего, а также не контактировавшего, с влажным воздухом. Максимальная равновесная (гигроскопическая) влажность контактировавшего с воздухом образца определялась по приблизительному соотношению $V = 14,6 - N$, где N – содержание азота в процентах, V – содержание воды в образце при условии 100% - ной влажности окружающего воздуха [5, 6]. Результаты исследований охватывают интервал концентраций H₂O от V до 57 % мас. и температурный диапазон от -50⁰С до +80⁰С (223⁰К ÷ 353⁰К) при концентрациях от 11,5 до 50 мас. %. Информация об использованной аппаратуре и методиках ЯМР эксперимента изложена в работе [1].

Результаты и их обсуждение

Процессы массопереноса в высокомолекулярных, в том числе биологических, системах существенно зависят от строения капиллярно-порового пространства (КПП) (био)полимера и характера его взаимодействия с транспортируемым флюидом, в состав которого в биологических системах практически всегда входит вода [3]. Ее структурно-динамическое состояние в увлажненном модельном нитрате хлопковой целлюлозы в условиях внешнего термодинамического равновесия отражают данные релаксометрии, представленные ниже.

В частности, на рис. 1 концентрационные зависимости параметров подвижности (времен поперечной ядерной магнитной релаксации T_2^1) наиболее мобильных молекул воды качественно повторяют поведение соответствующих коэффициентов диффузии. Эта корреляция подтверждает относительность «свободы» перемещения молекул H_2O в квазизамкнутом КПП, поскольку значение T_2 дистиллированной воды (~ 1,7 с) примерно на порядок выше T_2^1 . Кроме того, из данных рис. 1 следует, что структурно-динамическое (СД) состояние жидкой фазы раскладывается минимум на две подсистемы (СД-фазы). И если длинные времена релаксации T_2^1 (мобильная фаза) полностью повторяют поведение коэффициентов диффузии, то короткие времена релаксации T_2^2 (промежуточная фаза) в интервале влажности от 12 до 50 мас. % относительно слабо зависят от концентрации влаги в НЦ и, по-видимому, отражают процесс релаксации молекул H_2O в условиях ограниченной диффузии [11 – 13, 16] и наведенного внутреннего магнитного поля в пористых системах [17].

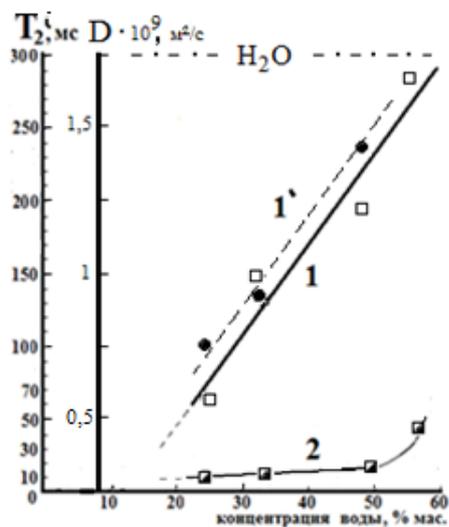


Рис. 1 – Зависимость параметров молекулярной подвижности структурно-динамических водных фаз (коэффициента диффузии D и времен поперечной ядерной магнитной релаксации T_2^i) от массовой концентрации воды в увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы: 1, 2 – T_2^i , 1 – мобильная (T_2^1), 2 – промежуточная (T_2^2) водные фазы; 1' – коэффициент диффузии, - - значение D дистиллированной воды; температура +23°C

При этом функция $T_2^2(C)$ (где C – концентрация H_2O в НЦ) по своей форме (2) аналогична кривой сорбции воды целлюлозой: область слабо растущего плато после первоначального подъема, затем (примерно при 50%) – крутой подъем [5 – 8]. В то же время прямолинейная форма функции $T_2^1(C)$ (1) соответствует быстрому (то есть уже при малой влажности) прохождению стадий первоначального подъема и плато, что соответствует минимальному (по сравнению с (2)) воздействию твердой поверхности на мобильную водную фазу.

При этом вплоть до 50 % концентрации H_2O отношение времен $T_2^1(C) / T_2^2(C)$ растет симбатно увеличению влажности НЦ. Все это можно рассматривать как признак нарастающей, по мере насыщения водо-полимерной системы водой, дифференциации движения молекул H_2O по интенсивности и(или) анизотропии. Подобная немонокотонная и слабо коррелированная дифференциация может быть обусловлена разновеликостью масштабов областей массопереноса флюида, то есть бимодальным распределением параметров КПП (например, радиусов пор, отношений длин и диаметров капилляров) в исследуемой пористой системе.

Однако реальное структурно-динамическое расслоение водной среды даже более существенно, чем это показано на рис. 1. Здесь не представлены слабо меняющиеся времена релаксации полимерной (НЦ) фазы ($T_2^{III}(C) \sim 15-18$ мкс) и сопряженной с ней адсорбированной водной фазы, значения T_2 которой ($T_2^3 \sim 250 - 320$ мкс) меняются симбатно $T_2^{III}(C)$. Таким образом, наблюдается взаимосвязь между параметрами молекулярной подвижности полимерной поверхности и адсорбированной и(или) мобильными жидкими фазами. Возникающие при этом по всему объему водо-полимерной системы концентрационные закономерности представлены на рис. 2.

Здесь с ростом общего содержания H_2O в НЦ (рис. 2) закономерно падает доля полимерной фазы (НЦ) и увеличивается населенность мобильной водной фазы (1) в системе. Заторможенные фазы с ростом концентрации H_2O ведут себя разнонаправленно: значения $P_2^2(C)$ падают (с 20 до 5% (2)) в точном соответствии с уменьшением значения $P_2^{III}(C)$ (от 43 до 28%), а функция $P_2^3(C)$ монотонно возрастает с 7 до 15 % (3). При этом с ростом влажности происходит перераспределение воды в КПП нитрата целлюлозы между промежуточной (2) и адсорбированной (3) водными фазами в пользу последней. Таким образом, на рис. 2 наблюдается положительная корреляция между функциями $P_2^1(C)$ и $P_2^3(C)$, $P_2^{III}(C)$ и $P_2^2(C)$, предполагающая наличие взаимосвязи процессов и(или) механизмов, определяющих их концентрационное поведение.

В этой связи интересно отметить, что монослойной упаковке молекул H_2O соответствует содержание воды в НЦ ~ 2-3 мас. % и протонная населенность адсорбированной фазы $P_2^3 \sim 7-10$ % (при предполагаемых значениях удельной площади

поверхности $S_{уд}$ исходной хлопковой целлюлозы $\sim 8-9 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ [5 - 7] и ее равенстве $S_{уд}$ обезвоженной НЦ, а также исходя из предполагаемой площади поверхности, необходимой для сорбции 1 молекулы воды, $\sim 2-3 \text{ \AA}^2$.

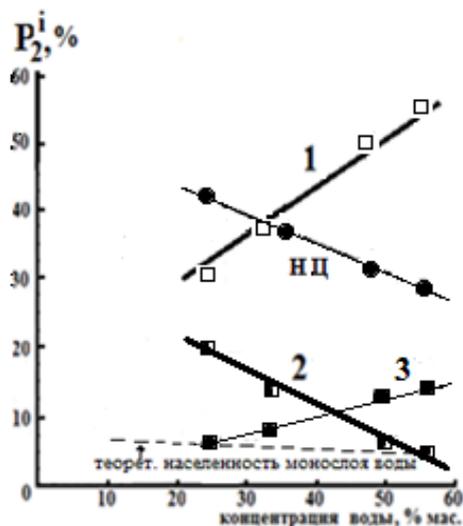


Рис. 2 – Зависимость населенностей времен поперечной ядерной магнитной релаксации от массовой концентрации воды в увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы: 1 - мобильная (P_2^1), 2 - промежуточная (P_2^2) водные фазы; 3 - адсорби-рованная водная фаза (P_2^3), P_2^{III} – полимерная фаза, чьи экспериментальные значения на рисунке 2 соответствуют теоретическим; - - - теоретическая населенность монослоя H_2O в целлюлозе перед ее нитрованием; температура $+23^\circ\text{C}$

Тогда наблюдаемым по мере влагопоглощения значениям функции $P_2^3(C)$ (3) соответствуют 2 варианта развития событий: первый - увеличение средней плотности упаковки адсорбированной влаги от моно- к трехслойной, или от одно- к трехкоординированной (если рассматривать каждый центр (хемо)сорбции в качестве центра координации молекул H_2O); второй вариант - трехкратное увеличение площади поверхности адсорбции. Не исключается и параллельное протекание упомянутых процессов. Характерно, что при этом суммарная населенность заторможенных фаз ($P_2^2+P_2^3$) почти не меняется и остается на уровне 3-4 слоев H_2O в случае сохранения в НЦ приблизительно той же удельной внутренней поверхности, что и в исходной целлюлозе. По-видимому, эти слои выполняют функцию диффузионного пограничного слоя – то есть прослойки, обеспечивающей приповерхностную диффузию в процессах молекулярного обмена (массопереноса) между слоями заторможенных жидких фаз и(или) фрагментами увлажненной или твердой полимерной поверхности [16]. Однако если исходить из увеличения $S_{уд}$ симбатно влажности НЦ, то рост $P_2^3(C)$ в условиях роста площади поверхности, доступной для влаги, свидетельствует лишь о сохранении монослойного покрытия H_2O на

поверхности полимера. Отсюда можно предположить, что наблюдаемые особенности поведения населенностей заторможенных фаз (P_2^2 и P_2^3) обусловлены изменением топологии немакропорового пространства (от капилляров до мезопор) в процессе влагопоглощения. Иными словами, в результате набухания полимерной матрицы происходит перераспределение соотношения между объемом (P_2^2) и поверхностью (P_2^3) замкнутого пространства (S/V) в пользу его поверхности с соответствующим изменением формы и объема пор и капилляров, и(или) под нарастающим давлением столба жидкости инициируется процесс заполнения водой элементов «скрытой пористости» [8].

Механизмы наблюдаемых с помощью поперечной релаксации переходов могут быть дополнены данными по поведению продольной компоненты намагниченности (рис. 3).

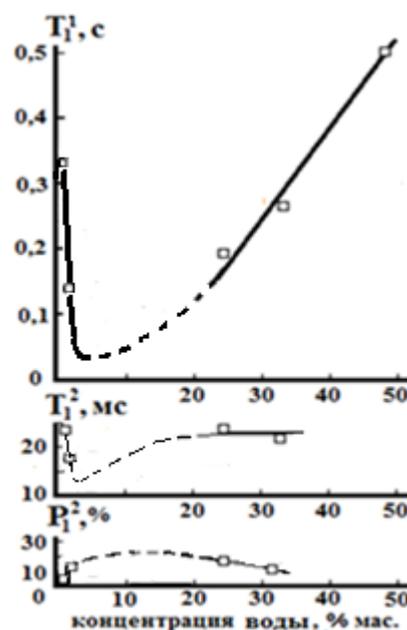


Рис. 3 – Зависимость параметров продольной ядерной магнитной релаксации T_1^i от массовой концентрации воды в увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы: T_1^1 , P_1^1 – медленно релаксирующая, T_1^2 , P_1^2 - быстро релаксирующая водо-полимерные СД фазы; температура $+23^\circ\text{C}$

В поперечной компоненте намагниченности, благодаря ее чувствительности к низкочастотным компонентам спектра молекулярной подвижности [14, 15], удается выделить отдельно адсорбционную водную (T_2^3 , P_2^3) и полимерную СД фазы (T_2^{III} , P_2^{III}). Однако в процессе релаксации продольной компоненты ядерной намагниченности в НЦ задействованы характерные для исходных целлюлозных матриц механизмы усреднения фазовых состояний - в частности, спиновая диффузия [18] и молекулярный обмен [19, 20]. Это приводит к формированию крупномасштабных смешанных водо-полимерных фаз, описываемых параметрами T_1^1 , P_1^1 и T_1^2 , P_1^2 (рис. 3). Характерно, что минимумы T_1^1 медленно релаксирующей и T_1^2

быстро релаксирующей фазы наблюдаются при очень малом содержании влаги (~2-3 мас. %), что может соответствовать как объему первоначального заполнения молекулами воды наиболее гидрофильных (ОН – содержащих) мест полимерной поверхности (гигроскопическая влага, ~ 1 мас. %), так и(или) формированию сплошного монослойного покрытия из молекул H₂O по внутренней поверхности как всего полимера, так и его части (например, относительно низкомолекулярных фракций).

Но в любом случае полученные данные свидетельствуют о том, что в изученной молекулярной системе диполь-дипольные механизмы ЯМР релаксации (нормальный корреляционный и обменный механизмы в жидкой фазе, а также сопряженный с ними спин-диффузионный механизм переноса намагниченности в твердом теле) остаются преобладающими, и процесс релаксации водо-полимерных фаз НЦ в целом определяется молекулярной подвижностью СД фрагментов, составляющих эти фазы.

На основе имеющейся информации можно предположить, что в процессе продольной релаксации медленно релаксирующей фазой является вода, локализованная в объеме полимера, а также сам 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 [18 - 20], обеспечивающих формирование единой (с точки зрения кинетики релаксации) водо-полимерной фазы. Аналогичным образом формируется и вторая (быстро релаксирующая) кинетическая фаза у продольной компоненты релаксационной кривой. Ее структурно-динамический состав также существенно неоднороден и определяется количеством воды, адсорбированной на поверхности пор и капилляров, в особенности на энергетически (особенно химически) активных участках наиболее доступных областей полимерной поверхности. К последним, судя по данным для целлюлозных аналогов [21], можно отнести и разнообразные примеси, и разноразличные, 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 (низкотемпературной по отношению к точке минимума) ветви температурной зависимости времен $T_1(T^0)$ НЦ [19 - 21, рис. 4]. При этом с ростом влажности (> 33 мас. %) гетерогенность продольной релаксации становится невозможно идентифицировать из-за постепенного сокращения доли короткой компоненты в общем процессе релаксации.

Температурные зависимости структурно-динамических параметров в целом подтверждают

выводы, сделанные на основе концентрационных закономерностей. Функции $T_1^i(T^0)$ (рис. 4, табл.) имеют типичные для диполь-дипольного механизма релаксации минимумы, а также перегибы, характерные для молекулярного обмена по диполь-дипольному механизму. В рамках последнего находим объяснение и то обстоятельство, что перегибу функции $T_1^2(T^0)$ у НЦ с влажностью $S = 24,5$ мас. % соответствует максимум функции $P_1^2(T^0)$. В то же время более короткое время T_1^2 разрешается лишь при относительно малом ($\leq 25 \div 30$ мас. %) содержании H₂O, когда вклад механизмов усреднения в релаксационный процесс минимален, а воздействие структурно-динамической гетерогенности максимально.

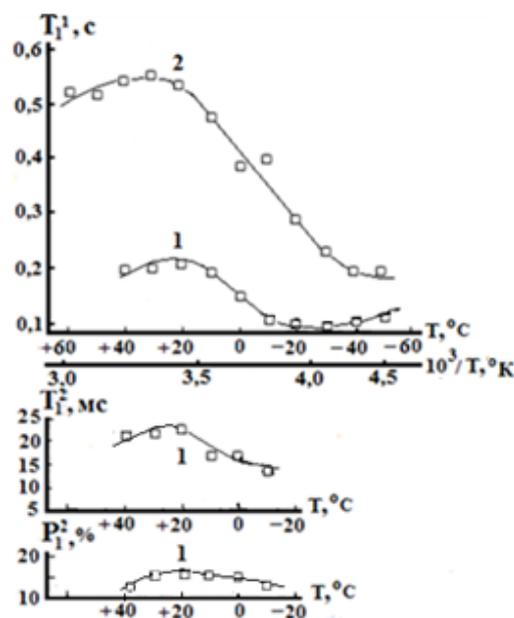


Рис. 4 – Температурная зависимость параметров продольной ядерной магнитной релаксации (T_1^i , P_1^i) увлажненных нитратов целлюлозы при различной массовой концентрации воды: 1 – 24,5%, 2 - 50%; T_1^1 , P_1^1 – медленно релаксирующая, T_1^2 , P_1^2 – быстро релаксирующая водо-полимерные фазы

При этом в каждой из СД фаз можно точно указать наиболее вероятное время корреляции (τ_c) движения релаксирующих единиц (водо-полимерных кластеров), поскольку его значение при температуре минимума $T_1^{\text{мин}}$ должно соответствовать резонансной частоте эксперимента ω_0 . Отсюда при $\omega_0 = 19$ МГц и с помощью соотношения $\omega_0 \tau_c \sim 0,62$ [14] получаем наблюдаемое в точке минимума значение $\tau_c^{\text{мин}}$, равное $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ с. По величине $T_1^{\text{мин}}$ можно также сравнить плотность протонной упаковки элементов структуры, релаксирующих со временем корреляции $\tau_c^{\text{мин}}$. Она характеризуется средним межпротонным расстоянием между атомами водорода в составе релаксирующего фрагмента (молекулы или группы), которое определяется из второго момента линии поглощения ЯМР для жесткой решетки [14, 15] и меняется антибатно величине $T_1^{\text{мин}}$ (табл. 1).

Таблица 1 – Характерные точки температурных зависимостей параметров продольной ядерной магнитной релаксации водо-полимерных фаз в составе увлажненных нитратов целлюлозы

Образец		Медленнорелаксирующая фаза						Быстрорелаксирующая фаза					
		Минимум T_1^1		Перегиб T_1^1		Энергия* активации E_a , кДж/моль		Минимум T_1^2		Перегиб T_1^2		Энергия* активации E_a , кДж/моль	
№ по рис. 4	Сод. воды, % мас.	T , °C	T_1^1 , мс	T , °C	T_1^1 , мс	Диапазон ΔT , °C	E_a	T , °C	T_1^2 , мс	T , °C	T_1^2 , мс	Диапазон ΔT , °C	E_a
1	24,5	-30	100	+25	210	-10 ÷ +10	19,4	≤ -15	13	+25	23	-10 ÷ +10	21,3
2	50	-50	180	+30	550	-30 ÷ +20	11,5	-	-	-	-	-	-

* - эффективная энергия активации E_a изменения времен продольной ядерной

магнитной релаксации водо-полимерных фаз, рассчитанная по формуле:

$$E_a = 2,3 R \cdot \lg [T_1^1(T_1) / T_1^1(T_2)] \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_1 - T_2),$$

где $T_1^1(T_1)$, $T_1^1(T_2)$ – времена продольной релаксации i – той ЯМР фазы при температурах T_1 и T_2 (°K) из интервала ΔT прямолинейного изменения функций $\lg T_1^1(T^0)$; $R = 8,31$ Дж/(°K·моль) – газовая постоянная, $||$ - модуль соответствующего выражения.

Из значений $T_1^{\text{мин}}$ следует, что средняя плотность протонной упаковки закономерно является более «рыхлой» у образцов с большей влажностью, и более «плотной» 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. 4, табл. 1).

Несмотря на то, что значения и поведение функций $P_1^1(C)$ (рис. 3) и $P_1^1(T^0)$ (рис. 4) во многом повторяют друг друга, положения минимумов сопряженных с ними температурных и концентрационных зависимостей T_1 соотносятся по-разному: если положения минимумов T_1^1 на шкале влажности практически совпадают (рис. 3), то на температурной шкале они закономерно расходятся (рис. 4, табл.). Сравнение с данными по диффузионной (трансляционной) подвижности в тех же образцах (рис. 1) показывает, что сдвиги положения и величины минимумов T_1^1 (рис. 4, табл.) при различных концентрациях H_2O коррелируют с молекулярной подвижностью жидкой компоненты в составе водо-полимерной фазы. При этом спин-решеточная релаксация оказалась нечувствительной к прохождению через отметку 0°С, соответствующую смене агрегатного состояния свободной воды, что еще раз подтверждает кинетическое и СД единство водо-полимерных фаз на достаточно больших (для молекулярных процессов) масштабах ($\geq 10^3$ Å (10^{-7} м) [22]). Отсюда можно предположить, что изменение состава увеличивает подвижность не только водной, но и полимерной компоненты водо-полимерной фазы симбатно доле жидкой компоненты в ней, усиливая интенсивность (частоту и(или) амплитуду) по крайней мере мелкомасштабных движений полимерной матрицы.

Интересно отметить, что в целом наблюдается температурно-концентрационная аналогия между формами наблюдаемых температурных и концентрационных зависимостей параметров быстро релаксирующей компоненты продольной релаксации (рис. 3, 4). Все это можно рассматривать как дополнительный признак интенсивных массообменных процессов в водо-полимерной системе, протекающих в условиях термодинамического равновесия. При этом

молекулярный обмен в водной среде всегда сопровождается и протонным обменом [19, 20, 23]. Гипотетически возможна ситуация, когда при достаточно развитом молекулярно-протонном обмене в квазизамкнутом анизотропном (обязательно!) пространстве полимерной матрицы смогут сосуществовать, кроме изотропного диффузионного компонента молекулярной подвижности, и внутренняя конвекция воды, ограниченная стенками пор и(или) капилляров. Для этого необходимо и достаточно появление концентрационных и(или) иных СД градиентов в лабильной (флюидной) среде молекул H_2O . Например, градиентов, возникающих вследствие сочетания резкого перепада геометрических и, соответственно, гидростатических характеристик молекулярного «трубопровода», градиента сил поверхностного натяжения (хемосорбционного и(или) капиллярного эффекта) и локальных конформационных переходов в полимерной цепи, активирующих направленное движение молекул воды по объему и(или) контуру поверхности анизотропной микроструктуры НЦ. Кроме того, дополнительный гидродинамический градиент, необходимый для движения флюидной среды, могут создавать разномасштабные конформационные переходы в полимерной структуре, вызываемые процессом увлажнения микроскопических капиллярно-поровых областей, открывающим дорогу микродиффузионным потокам между ранее изолированными пустотами [27, 28]. Естественно, что при усреднении по макроскопическому объему движению молекул окажется изотропным, но в пределах выделенного микрообъема (в масштабе границ отдельного элемента КПП) оно может быть охарактеризовано как микропоток или анизотропная диффузия. В последнем случае подобное явление трансляционного перемещения низкомолекулярного компонента, возникшее под воздействием и протекающее совместно (синхронно) с конформационными переходами у высокомолекулярного компонента (например, посредством чередования конформаций пиранозных колец вдоль цепи) будет в отдельных областях пространства или на некоторых этапах напоминать процессы, наблюдаемые, например, в липидных системах и характеризующихся как латеральная

(поверхностная) диффузия [16]. При этом не имеет принципиального значения, является ли перемещаемая влага ранее локализованной ((хемо)сорбционной, гигроскопической), или периодически попадающей на поверхность полимера из окружающего ограниченного пространства. Однако в последнем случае перемещение молекул H_2O вдоль контура КПП должно быть более активным, хотя и менее направленным. Об этом, в частности, могут свидетельствовать данные об энергиях активации времен продольной релаксации НЦ с различным содержанием влаги (табл.): если их значения у обеих водо-полимерных фаз при концентрации воды $C = 24,5$ мас. % практически одинаковы (около 20 кДж/моль) и соответствуют энергии слабой водородной связи, то при $C = 50$ мас. % E_a падает почти вдвое (до 11,5 кДж/моль). Здесь энергия активации характеризует уже межмолекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальсовой природы, определяющие продольную компоненту процесса ЯМР релаксации и средний уровень межмолекулярных взаимодействий (a , значит, и сопротивление полимерного «трубопровода») в сильно увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы, имеющем более масштабные внутренние поверхность и объем, чем слабо увлажненный НЦ.

Заключение

В проведенном исследовании вода использовалась не только как объект анализа водо-полимерной системы, но и в качестве структурно-динамического зонда, способного оценить гидрофильность и строение капиллярно-порового пространства твердого тела. При этом полученная информация интерпретировалась в предположении, что в (нитро)целлюлозных системах вода сосуществует в трех физических состояниях. Наиболее подвижная мобильная водная фаза, в том числе идентифицируемая методом ЯМР, может рассматриваться как метка поведения молекул H_2O , находящихся в блоке без непосредственного соприкосновения с твердой поверхностью, но стерически ограниченная ею, и, тем самым, нарушающая дальний порядок в структуре воды [24, 25]. В свою очередь, малоподвижная промежуточная фаза является динамическим отображением и стерического, и энергетического контакта воды с поверхностью полимера. При этом посредником между полимерной поверхностью и относительно подвижными (мобильными) водными фазами выступает адсорбированный на твердой поверхности водный слой.

Вышеописанные представления о количестве и особенностях различных состояний воды в (нитро)целлюлозных матрицах в общих чертах (но не всегда в деталях) совпадают с их традиционной трактовкой [8, 18, 21, 26]. Полученные на этой основе выводы можно представить следующим образом:

1. В нитрате хлопковой целлюлозы функция распределения параметров пористого пространства по размерам является бимодальной.

2. Процесс влагопоглощения в нитрате хлопковой целлюлозы сопровождается преобразованием топологии внутреннего пространства (от капилляров до мезопор). Здесь по мере набухания полимолекулярных структур (волокон, пачек и т.п.) происходит перераспределение соотношения между объемом и поверхностью внутреннего квазизамкнутого пространства (S/V) в пользу поверхности с соответствующим изменением формы и объема немакроскопических пор и капилляров.

Эти результаты не являются сенсацией [4 – 10], однако они демонстрируют возможности ЯМР релаксометрии в отношении анализа пористой структуры твердых тел [16 – 21]. Менее тривиальным является предположение о возможности существования микропотоков в капиллярно-поровой системе достаточно гибкого (способного к конформационной подвижности) полимерного тела даже в условиях внешнего термодинамического (макроскопического) равновесия. Но уже гипотетический учет наличия естественного градиентного фона определенного уровня может оказаться полезным при анализе процессов массопереноса в окрестности и(или) в пределах клеточных стенок микроорганизмов. Например, именно это обстоятельство позволяет более убедительно объяснить результаты работы [1], в частности, инициирование и развитие процессов частичного плазмолиза при центрифугировании дрожжевого препарата. Существенным является и то обстоятельство, что в системе ЯМР координат совместен совместный анализ агрегатного состояния, так и их эволюции, включая процессы переноса не только во флюидной, но и в твердотельной компоненте водо-полимерных систем биологического происхождения.

Литература

1. Суханов, П.П. Изучение структурно-динамического состояния дрожжевого препарата методом ЯМР релаксометрии. Сообщение 1. Влияние процесса центрифугирования / П.П. Суханов, А.Ю. Крыницкая, Е.В. Петухова, П.П. Крыницкий // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. - № 8, с.239-244.
2. Суханов, П.П. Изучение структурно-динамического состояния дрожжевого препарата методом ЯМР релаксометрии. Сообщение 2. Влияние процесса сушки. / П.П. Суханов, А.Ю. Крыницкая, Е.В. Петухова, П.П. Крыницкий // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. - № 8, с.246-251.
3. Глик, Б. Молекулярная биотехнология. Принципы и применение. / Б. Глик, Дж. Пастернак. - М.: Мир, 2002. – 589 с.
4. Тарчевский, И.А. Биосинтез и структура целлюлозы. / И.А. Тарчевский, Г.Н. Марченко. - М.: Наука, 1985. – 280 с.
5. Роговин, З.А. Химия целлюлозы. / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
6. Закошиков, А.П. Нитроцеллюлоза. / А.П. Закошиков. - Изд-во Оборонгиз, 1950.
7. Сб. Целлюлоза и ее производные. / Изд-во АН СССР, 1963.

8. Папков, С.П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. / С.П. Папков, Э.З. Файнберг. - М.: Химия, 1976.
9. Жбанков, Р.Г. Физика целлюлозы и ее производных. / Р.Г. Жбанков, П.В. Козлов. – Минск: Наука и техника, 1983.
10. Коваленко, В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы. / В.И. Коваленко. – Успехи химии, 1995. - Т. 64. - № 8. – С. 803 – 816.
11. Маклаков, А.И. Самодиффузия в растворе и расплаве полимеров. / А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин - Казань: изд-во Казанского ун-та, 1986.
12. Скирда, В.Д. Универсальная концентрационная и молекулярно-массовая зависимость коэффициента самодиффузии макромолекул в растворах и расплавах полимеров. / В.Д. Скирда, В.И. Сундуков, А.И. Маклаков, Г.И. Васильев // Высокомолек. соед. - 1988. - Т. 30А. - №5. - С. 1063-1069.
13. Артёмов, Д.Ю. Интраскопия ЯМР - новый метод изучения диффузии в полимерах. / Д.Ю. Артёмов, А.А. Самойленко, А.Л. Иорданский и др. // Высокомолек. соед. - 1988. - Т. 30А. - № 7. - С. 1558-1560.
14. Слоним, И.Я. ЯМР в полимерах./И.Я. Слоним, А.Н. Любимов.–М.:Химия, 1966.–340с.
15. Фаррар, Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР: пер. с англ. под ред. Э.И. Федина. / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. - 164 с.
16. Филиппов, А.В. Латеральная диффузия в липидных мембранах в присутствии холестерина / А.В. Филиппов, В.Д. Скирда, М.А. Рудакова - Казань: ПФУ, 2010. – 225 с.
17. Севрюгин, В.А. Появление наведенного внутреннего магнитного поля пористых систем в ЯМР эксперименте / А.В. Севрюгин, В.В. Лоскутов, М.С. Пирогов // Сб.: Структура и динамика молекулярных систем – М. - Йошкар-Ола – Уфа - Казань: 2008.–Часть 1. – С. 53-66.
18. Красильникова, С.В. Исследование состояния системы ионообменная целлюлоза-вода методом ЯМР / С.В. Красильникова, Ю.Б. Грунин // Бутлеровские сообщения, 2002. - № 6.-С.77-85.
19. Пименов, Г.Г. Особенности ЯМР-релаксации молекул растворителя и структура ацетоновых растворов нитратов целлюлозы / Г.Г. Пименов, А.И. Маклаков и др.// Высокомолек. Соед., 1980. - Т. 22. - №7.- С. 1516-1522.
20. Пименов, Г.Г. Фазовая неоднородность ацетоновых растворов нитроцеллюлозы / Г.Г. Пименов, Н.Х. Нуриев и др. // Высокомолек. Соед., 1987. - Т. 29А. - №12. - С. 2549-2552.
21. Кулакова, Л.П. Особенности сорбционных свойств гemicеллюлоз и их влияние на сорбцию воды технической целлюлозой / Л.П. Кулакова, Т.В. Смотрина, Ю.Б. Грунин // Сб.: Структура и динамика молекулярных систем. М.- Казань: 2004. - Вып. XI. – Часть I. – С. 292-294.
22. Resing, H.A. Apparent Phase-Transition Effect in the NMR Spin-Spin Relaxation Time Caused by a Distribution of Correlation Times. / H.A. Resing // J. Chem. Phys., 1965. – V. 43. - № 2. – P. 669.
23. Белл, Р. Протон в химии. / М.:Мир,1977. – 381с.
24. Маленков, Г.Г. Структура и динамика жидкой воды. // Ж. структ. Химии, 2006. – Т. 47. Приложение. S5 – S35.
25. Стехин, А.А. Структурированная вода. Нелинейные эффекты. / А.А. Стехин, Г.В. Яковлева // М.: ЛКИ, 2008. – 320 с.
26. Думанский, А.В. Лиофильность дисперсных систем. / Изд-во Воронеж. ун-та, 1940.
27. Грунин, Ю.Б. Надмолекулярная структура целлюлозы / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Никольская Е.А., и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. - № 4. – С. 35 – 52.
28. Суханов, П.П. Капиллярно-поровое пространство (био) полимеров. Сообщение 1. ЯМР релаксация в увлажненных нитратах целлюлозы различного происхождения. / П.П. Суханов, Т.В. Игнашина, А.П. Суханов, П.П. Крыницкий // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014.-Т. 17. - № 4, с.172-179.

© **П. П. Суханов** – д-р хим. наук, профессор, КНИТУ, Paulpost3@yandex.ru; **П. Л. Крыницкий** – аспирант, КНИТУ, Pavel211@yandex.ru; **А. Ю. Крыницкая** – канд. биол. наук, доцент, КНИТУ, Paulalla@yandex.ru; **Г. А. Морозов** – д-р техн. наук, профессор, КНИТУ, gmorozov@mail.ru; **Е. В. Петухова** – канд. биол. наук; доцент, КНИТУ, Petel07@yandex.ru.

© **P. P. Sukhanov** – Doctor of Chemical sciences, professor, KNRTU, Paulpost3@yandex.ru; **P. P. Krynitskiy** – post graduate student; KNRTU, Pavel211@yandex.ru; **A.Y. Krynitskaya** – PhD; associate professor, KNRTU, Paulalla@yandex.ru; **G. A. Morozov** – Doctor of Technical sciences, professor, KNRTU, gmorozov@mail.ru; **E. V. Petukhova** – PhD. associate professor; KNRTU, Petel07@yandex.ru.