

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 адсорбции 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 НХЦ 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, γ Средняя молекул. масса звена, Мзв 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 ($\sim 9 \cdot 10^3$ м²/кг по азоту) отличается от значения для хлопкового образца ($\sim 8,2 \cdot 10^3$ м²/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 800С 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 ± 20 С) и температурный диапазон от -500С до +800С (2230К ÷ 3530К) при концентрациях от 11,5 до 50 мас. %. Все релаксационные измерения проводились на резонансной частоте 19 МГц при длительности 900-ного импульса в протонном датчике лабораторного ЯМР-релаксометра, равном 3,5 мкс, и времени парализации (нечувствительности) приемо- 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) 1800- τ - $[900-2\tau]$ -n. Определение времен поперечной релаксации (T_2) осуществлялось из спадов намагниченности, как наблюдаемых после импульса 900 (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. Вычисление релаксационных параметров из кривых восстановления продольной или спадов поперечной намагниченности (СПН), полученных с помощью мультиимпульсных

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 $T1i$ и соответствующих населенностей $P1i$) увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения и состава. Большинство функций $T11(T_0)$ (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 $T11$ практически не зависит от температуры. При этом значения населенностей структурно-динамических (СД) фаз ($P11(T_0)$, $P12(T_0)$) не соответствуют содержанию компонентов только одного агрегатного состояния (жидкого (воды) или твердого (полимера)). Одновременно минимум $T12(НДЦ)$ меньше минимального предела, отвечающего диполь-дипольному механизму (~ 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 металлсодержащие 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%; $T11$, $P11$ - медленно релаксирующая, $T12$, $P12$ - быстро релаксирующая водо-полимерные фазы [16-18]). В то же время более короткое время $T12$ 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, составляющих эти фазы. При этом можно точно указать величину времени корреляции (τ_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

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

Минимумы T_{1i}	Перегибы T_{1i}	Образец	Медленно релаксир. фаза	Быстро релаксир. фаза	Медленно релаксир. фаза	Быстро релаксир. фаза	Индекс №	по рис. 1	Мас. сод. воды, %	T , 0С	T_{11} , мс	T , 0С	T_{12} , мс	T , 0С	T_{11} , мс	T , 0С	T_{12} , мс																															
11,5	-50	\div	+40	120	0	7	-	-	+30	15	1`	50	\sim	-60	\sim	120	-	-	+30	385	-	3745	(НХЦ)	2	24,5	\sim	-30	100	\leq	-	15	13	+20	210	+20	23	2`	50	\sim	-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_{12} , P_{12}) по сравнению с более обширной первой (медленно релаксирующей) фазой (T_{11} , P_{11}) (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) границей (поверхностью) раздела и с минимальными линейными размерами (масштабом неоднородности) $\Delta \geq 103 \text{ \AA}$ (10-7м) [19]. В то же время молекулярный обмен* и спиновая диффузия** (в зависимости от их скорости) способны значительно увеличить Δ (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 поверхности 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 H₂O, локализованных на гемицеллюлозных фрагментах. Относительно небольшие для малых молекулярных масс значения T₁₂ объясняются тем, что температура эксперимента соответствует нисходящей (высокотемпературной) ветви температурной зависимости времен T₁(T₀) 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, %
1					

диапазон ΔT , 0С Еа (Т11) диапазон ΔT , 0С Еа (Т12) 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 $\lg T_{1i}(T_0)$ в диапазоне температур ΔT по формуле: $E_a = 2,3 R \cdot |\lg [T_{1i}(T_1)/ T_{1i}(T_2)] \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_1 - T_2)|$, где T_1, T_2 - температура, 0К; $T_{1i}(T_1), T_{1i}(T_2)$ - времена продольной релаксации i - той ЯМР фазы при температурах T_1 и T_2 соответственно; $R = 8,31$ Дж/(0К·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 различимых компонентов (например, гемицеллюлозных 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 (τ_c). Рис. 2 - Температурная зависимость параметров поперечной ядерной магнитной релаксации увлажненных нитратов целлюлозы различного происхождения и состава (НДЦ, НХЦ), содержащих 33 мас. % воды; T21, P21 - подвижная, T22, P22 - малоподвижная (приповерхностная) водные фазы, T23, P23 - заторможенная (адсорбированная) водная фаза, T2нц, P2нц - полимерная фаза; - - теоретическая населенность нитратов целлюлозы; T2НЦ+H2O - НЦ с замерзшей в его объеме водой; T2H2O - дистиллированная жидкая вода или лед. Представленные на рис. 2 кривые соответствуют содержанию в НЦ 33 мас. % влаги, но они типичны для всех концентраций H2O. 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 T2нц, 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 $T21 > T22 > T23$, причем T2нц T1нц, а T21 T2 и T1 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 (T2нц, P2нц) 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 ($T2i \sim 1/\tau ci$) [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 ($T_{зам} \leq 00C$). При этом наиболее многочисленная и медленно релаксирующая из этих фаз (большие времена T_{21} , а также P_{21}) характеризует поведение наиболее свободной, ограниченной преимущественно стерически, макро- и мезопоровой воды, а более быстро релаксирующая фаза (меньшие времена T_{22} , а также P_{22}) 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_{23} , P_{23}) выступает в качестве пограничного подслоя на границе раздела твердой и жидкой сред. Характерно, что значения T_{23} 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 величины соответствуют быстрому протонно-молекулярному обмену [8, 19, 20] между молекулами свободной воды ($T_2 \sim 2$ с) и протонами исследуемого полимера ($T_{2нц}$). Таким образом, наиболее быстро релаксирующая фаза (T_{23} , P_{23}) отражает СД поведение адсорбированной влаги во всем объеме капиллярно-пористого пространства (КПП) нитратов целлюлозы. При этом все времена T_{2i} НХЦ во всем температурном диапазоне больше аналогичных значений НДЦ, а населенности полимерных фаз закономерно меняются антибатно степени замещения НЦ ($P_{2ндц} (\sim 0,35) > P_{2нхц} (\sim 0,32)$) и соответствуют своей теоретической величине при влажности 33 мас. %. Характерно, что максимумы функций $T_{22}(T_0)$, $P_{22}(T_0)$ и $P_{23}(T_0)$ приходятся на область вблизи температуры $40C$, соответствующей максимуму плотности свободной воды, с которой они динамически связаны. Об этом свидетельствует форма зависимостей времен $T_{21}(T_0)$ и $T_{22}(T_0)$ и соответствующих им населенностей $P_{21}(T_0)$ и $P_{22}(T_0)$ высокоподвижных фаз в высокотемпературном диапазоне ($> 00C$), которые оказались типичными для процессов молекулярного обмена [19, 20]. В низкотемпературной области ($00C$) наблюдаются резкие перепады (ступеньки) значений функций $T_{21}(T_0)$ и $T_{22}(T_0)$ в обоих нитратах целлюлозы, глубина которых относительно невелика у капиллярной воды в составе второй фазы, но у относительно свободных молекул H_2O первой фазы приближается к максимуму, соответствующему кристаллической решетке льда, и формирует начальный Гауссоподобный участок СПН совместно с молекулами НЦ ($T_{2НЦ}+H_2O$). 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 H_2O . Ниже $T_{зам}$ населенность начального Гауссоподобного участка СПН возрастает на величину вклада от замерзшей воды ($P_{2нц}+P_{21}$). Остальная вода после

термодинамического (ТД) перехода (Тозам) или не замерзает вообще в изученном диапазоне температур (Т23), или замерзает частично (Т22). Здесь наблюдается падение функции Т22(Т₀) до уровня, намного превышающего значения Т2 льда, на фоне уменьшения Р22 до уровня ниже Р23. 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 Т22 соответствует воде в порах и аналогичных образованиях различного диаметра, замерзающей при разных температурах. При этом плато Т22(Т₀) 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 Т1) увлажненных НЦ (рис. 1, табл. 2). Характерно, что населенность Р23 после ТД перехода не меняется с температурой, что свидетельствует о тесной взаимосвязи данной мелкомасштабной заторможенной СД фазы с крупномасштабной быстро релаксирующей водо-полимерной фазой (Р12). И поскольку населенность Р2нц полностью соответствует полимерной компоненте, то фаза Р23 должна соответствовать водной составляющей быстро релаксирующей водо-полимерной (Р12) фазы. В этом случае, по-видимому, речь идет о молекулах воды, локализованных исключительно жестко (сильно ограниченных стерически 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 Т2НЦ+Н2О продолжают падать симбатно уменьшению Т2 молекул свободной воды (льда). И если точку пересечения (рис. 2) функций Т21(Т₀) выше и ниже 00С (то есть по верхней и нижней кромке температурной ступени) считать температурой замерзания (Тозам) объемной (блочной) воды в КПП НЦ, то в изученном диапазоне концентраций Н2О температура замерзания несвязанной воды в НДЦ - то есть Тозам(Н2О(НДЦ)) - лежит в интервале от -50С (50%) до -300С (11,5%), а Тозам(Н2О(НХЦ)) находится в интервале от -30С (50%) до -150С (24,5%). Таким образом, модуль сдвига температуры замерзания (ΔТозам) капиллярно-поровой воды по отношению к Тозам несвязанной воды (00С) обратно пропорционален степени замещения и влажности нитрата целлюлозы. Интересно отметить, что отношение времен Т22(НДЦ) / Т22(НХЦ) до концентрации С(Н2О) ~ 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 Т21, различия во временах Т22 у НЦ с разными значениями γ обусловлены не только строением их капиллярно-порового пространства, но и различным количественным и качественным составом активных центров

сорбции H₂O, и прежде всего концентрацией гидроксильных групп в полимере, участвующих в молекулярном обмене. С этим же связано и различие во временах T₂₃ и в сорбционной емкости материала. Последнее можно показать с помощью рис. 3, где даны отношения P₂₃ + P₂₂ к P_{2нц} при T₀ = +20 и -300С (рис. 3а) и отдельно отношение P₂₂ и P₂₃ к P_{2нц} (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 P₂₃(сравнить рис. 3а (линии 1', 2') и 3б (линии 1'', 2'')), населенность которой приблизительно варьируется в пределах одной молекулы воды на каждый целлобиозный фрагмент до 1 молекулы H₂O 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) дейтерообмену 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', 1'', 1''' - НДЦ, 2, 2', 2'', 2''' - НХЦ; температура + 20С, за исключением 1', 2' (-300С); а: 1, 1', 2, 2' - (P₂₂ + P₂₃)/ P_{2нц}; б: 1'', 2'' - P₂₂/P_{2нц}, 1''', 2''' - P₂₃/P_{2нц}; населенности: P₂₂ - малоподвижной, P₂₃ - адсорбированной водных фаз, P_{2нц} - полимерной фазы Отсюда при оценочных расчетах, связанных с (хемо)сорбированной влагой, нужно исходить из «половинной» доступности для молекул H₂O гидроксильных групп, оставшихся после нитрования, причем их взаимодействие с сорбируемыми молекулами H₂O сопровождается протонным обменом. И если исходить из предположения о (хемо)сорбции воды на остаточных гидроксильных группах, то монослойной упаковке сорбированной влаги соответствует значение P₂₃ ~ 4-5 % и содержание H₂O ~ 1-1,5 мас. % , 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 P₂₂/P_{2нц} у различных НЦ (рис.3б). Видно, что с ростом С доля воды в порах у НДЦ возрастает, а у НХЦ - падает. Это свидетельствует о разном характере процесса набухания в НДЦ и НХЦ. Таким образом, полученные 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 длиноволокнистая 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 усредненных обменом 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 «незамерзающей» (хемосорбционной) воды могут входить не только молекулы H₂O, 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 достаточно прочных водосодержащих аддуктов [16-18, 22, 24].