

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 порового 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  $B = 14,6 - N$ , где N - содержание азота в процентах, B - содержание воды в образце при условии 100% - ной влажности окружающего воздуха [5, 6]. Результаты исследований охватывают интервал концентраций H<sub>2</sub>O от B 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  $T_{21}$ ) 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 ( $\sim 1,7$  с) примерно на порядок выше  $T_{21}$ . 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  $T_{21}$  (мобильная фаза) полностью повторяют поведение коэффициентов диффузии, то короткие времена релаксации  $T_{22}$  (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  $T_{2i}$ ) от массовой концентрации воды в увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы: 1, 2 -  $T_{2i}$ , 1 - мобильная ( $T_{21}$ ), 2 промежуточная ( $T_{22}$ ) водные фазы; 1` - коэффициент диффузии, - . значение  $D$  дистиллированной воды; температура +23оС

При этом функция  $T_{22}(C)$  (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  $T_{21}(C)$  (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  $T_{21}(C) / T_{22}(C)$  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 немонотонная 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 ( $T_{2\text{нц}}(C) \sim 15\text{-}18$  мкс) и сопряженной с ней адсорбированной водной фазы, значения  $T_2$  которой ( $T_{23} \sim 250 - 320$  мкс) меняются симбатно  $T_{2\text{нц}}(C)$ . 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  $P_{22}(C)$  падают (с 20 до 5% (2)) в точном соответствии с уменьшением значения  $P_{2\text{нц}}(C)$  (от 43 до 28%), а функция  $P_{23}(C)$  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  $P_{21}(C)$  и  $P_{23}(C)$ ,  $P_{2\text{нц}}(C)$  и  $P_{22}(C)$ , 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  $\sim 2\text{-}3$  мас. % и протонная населенность адсорбированной фазы  $P_{23} \sim 7\text{-}10$  % (при предполагаемых значениях удельной площади поверхности  $S_{\text{уд}}$  исходной хлопковой целлюлозы  $\sim 8\text{-}9 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг [5 - 7] и ее равенстве  $S_{\text{уд}}$  обезвоженной НЦ, а также исходя из предполагаемой площади поверхности, необходимой для сорбции 1 молекулы воды,  $\sim 2\text{-}3 \text{ \AA}^2$ ). Рис. 2 - Зависимость населенностей времен поперечной ядерной магнитной релаксации от массовой концентрации воды в увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы: 1 - мобильная ( $P_{21}$ ), 2 промежуточная ( $P_{22}$ ) водные фазы; 3 - адсорбированная водная фаза ( $P_{23}$ ),  $P_{2\text{нц}}$  - полимерная фаза, чьи экспериментальные значения на рисунке 2 соответствуют теоретическим; - - - теоретическая населенность монослоя  $H_2O$  в целлюлозе перед ее нитрованием; температура +23°C Тогда наблюдаемым по мере влагопоглощения значениям функции  $P_{23}(C)$  (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 ( $P_{22}+P_{23}$ ) 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 Суд симбатно влажности НЦ, то рост  $P_{23}(C)$  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 ( $P_{22}$  и  $P_{23}$ ) обусловлены изменением топологии немакропорового пространства (от капилляров до мезопор) в процессе влагопоглощения. Иными словами, в результате набухания полимерной матрицы происходит перераспределение соотношения между объемом ( $P_{22}$ ) и поверхностью ( $P_{23}$ ) 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  $T_{1i}$  от массовой концентрации воды в увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы:  $T_{11}$ ,  $P_{11}$  - медленно релаксирующая,  $T_{12}$ ,  $P_{12}$  - быстро релаксирующая водо-полимерные СД фазы; температура  $+23^{\circ}C$  В поперечной компоненте намагниченности, благодаря ее чувствительности к низкочастотным компонентам спектра молекулярной подвижности [14, 15], удастся выделить отдельно адсорбционную водную ( $T_{23}$ ,  $P_{23}$ ) и полимерную СД фазы ( $T_{2нц}$ ,  $P_{2нц}$ ). 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  $T_{11}$ ,  $P_{11}$  и  $T_{12}$ ,  $P_{12}$  (рис. 3). Характерно, что минимумы  $T_{11}$  медленно релаксирующей и  $T_{12}$  быстро релаксирующей фазы наблюдаются при очень малом содержании влаги ( $\sim 2-3$  мас. %), что может соответствовать как объему первоначального заполнения молекулами воды наиболее гидрофильных (ОН - содержащих) мест полимерной поверхности (гигроскопическая влага,  $\sim 1$  мас. %), так и(или) формированию сплошного монослойного покрытия из молекул  $H_2O$  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 гемицеллюлозного происхождения, обладающие повышенной гидрофильностью. Относительно небольшие для малых молекулярных масс значения  $T_{12}$  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  $T_{1i}(T_0)$  (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 находит объяснение и то обстоятельство, что перегибу функции  $T_{12}(T_0)$  у НЦ с влажностью  $C = 24,5$  мас. % соответствует максимум функции  $P_{12}(T_0)$ . В то же время более короткое время  $T_{12}$  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. Рис. 4 - Температурная зависимость параметров продольной ядерной магнитной релаксации ( $T_{1i}$ ,  $P_{1i}$ ) увлажненных нитратов целлюлозы при различной массовой концентрации воды: 1 - 24,5%, 2 - 50%;  $T_{11}$ ,  $P_{11}$  - медленно релаксирующая,  $T_{12}$ ,  $P_{12}$  - быстро релаксирующая водо-полимерные фазы. При этом в каждой из СД фаз можно точно указать наиболее вероятное время корреляции ( $\tau_c$ ) движения релаксирующих единиц (водо-полимерных кластеров), поскольку его значение при температуре минимума  $T_{1\min}$  должно соответствовать резонансной частоте эксперимента  $\omega_0$ . Отсюда при  $\omega_0 = 19$  МГц и с помощью соотношения  $\omega_0 \cdot \tau_c \sim 0,62$  [14] получаем наблюдаемое в точке минимума значение  $\tau_{c\min}$ , равное  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  с. По величине  $T_{1\min}$  можно также сравнить плотность протонной упаковки элементов структуры, релаксирующих со временем корреляции  $\tau_{c\min}$ . 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  $T_{1\min}$  (табл. 1). Таблица 1 - Характерные точки температурных зависимостей параметров продольной ядерной магнитной релаксации водо-полимерных фаз в составе увлажненных нитратов целлюлозы

| Медленнорелаксирующая фаза | Быстрорелаксирующая фаза            | Образец                             | Минимум           |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| $T_{11}$                   | Перегиб $T_{11}$                    | Энергия* активации $E_a$ , кДж/моль | Минимум $T_{12}$  |
| Перегиб $T_{11}$           | Энергия* активации $E_a$ , кДж/моль | $N_2$ по рис. 4                     | Сод. воды, % мас. |
| $T$ , °C                   | $T_{11}$ , мс                       | $T$ , °C                            | $T_{11}$ , мс     |
| Диа-пазон $\Delta T$ , °C  | $E_a$ , кДж/моль                    | $T$ , °C                            | $T_{12}$ , мс     |
| Диапа-зон $\Delta T$ , °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:  $E_a = 2,3 R \cdot |\lg [T_{1i}(T_1)/T_{1i}(T_2)] \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_1 - T_2)|$ , где  $T_{1i}(T_1)$ ,  $T_{1i}(T_2)$  - времена продольной релаксации  $i$  - той ЯМР фазы при температурах  $T_1$  и  $T_2$  (°K) из интервала  $\Delta T$  прямолинейного изменения функций  $\lg T_{1i}(T_0)$ ;  $R = 8,31$  Дж/(°K·моль) - газовая постоянная,  $||$  - модуль соответствующего выражения. Из значений  $T_{1\min}$  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 ( $T_{12}$ ,  $P_{12}$ ) по сравнению с более обширной первой (медленно релаксирующей) фазой ( $T_{11}$ ,  $P_{11}$ ) (рис. 4, табл. 1). Несмотря на то, что значения и поведение функций  $P_{1i}(C)$  (рис. 3) и  $P_{1i}(T_0)$  (рис. 4) во многом повторяют друг друга, положения минимумов сопряженных с ними температурных и концентрационных зависимостей  $T_{1i}$  соотносятся по-разному: если положения минимумов  $T_{1i}$  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  $T_{1\rho}$  (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  $0^\circ C$ , соответствующую смене агрегатного состояния свободной воды, что еще раз подтверждает кинетическое и СД единство водо-полимерных фаз на достаточно больших (для молекулярных процессов) масштабах ( $\geq 10^3 \text{ \AA}$  ( $10^{-7} \text{ м}$ ) [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 движение 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 характеризуемых 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 ( $\alpha$ , значит, и сопротивление полимерного «трубопровода») в сильно увлажненном нитрате хлопковой целлюлозы, имеющем более масштабные внутренние поверхность и объем, чем слабо увлажненный НЦ.

Вывод В проведенном исследовании вода использовалась не только как объект анализа водо-полимерной системы, но и в качестве структурно-динамического зонда, способного оценивать 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 возможен совместный анализ состава и строения как самих компонент различного агрегатного состояния, так и их эволюции, включая процессы переноса не только во флюидной, но и в твердотельной компоненте водо-полимерных систем биологического происхождения.