

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ В ХОДЕ ГИДРАТАЦИИ

© 2015 г. Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев, Е.А. Никольская*, Д.С. Масас

*Поволжский государственный технологический университет,
424000, Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3;*

**Университет Восточной Финляндии (University of Eastern Finland),
Yliopistoranta 1, P.O. Box 1627, FI-70211 Kuopio, Finland*

E-mail: GruninYB@volgatech.net, askarlson@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.14 г.

После доработки 21.10.14 г.

Проведен анализ современных представлений о структурной организации микрофибрилл целлюлозы. Предложен механизм формирования дополнительной капиллярно-пористой системы целлюлозы при ее увлажнении. Установлено, что при влагосодержании целлюлозы 8–10% происходит заполнение ее микропор, сопровождающееся возрастанием их поперечных размеров, увеличением удельной поверхности и уменьшением степени кристалличности образцов. В рамках предложенной модели строения микрофибриллы определены параметры надмолекулярной структуры и капиллярно-пористой системы хлопковой целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, микрофибрилла, водородная связь, ядерный магнитный резонанс, адсорбция паров воды, капиллярно-пористая система.

Целлюлоза является наиболее распространенным и возобновляемым биополимером на нашей планете.

В течение многих десятилетий целлюлоза и ее производные находят чрезвычайно широкое распространение в качестве сырья для химической, целлюлозно-бумажной, фармацевтической, оборонной промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине, при решении экологических проблем, в радиоэлектронном производстве, создании композиционных материалов. Особо следует отметить разработку новых технологий модификации целлюлозы, которые позволяют получать материалы с высокими бактерицидными и адсорбционными свойствами.

В природе целлюлоза получается в результате биосинтеза, когда глюкозные единицы, проходя через плазматическую мембрану клеточных стенок растений, формируют макромолекулярные цепи с использованием β -глюкозидных и внутримолекулярных водородных связей. Одновременно происходит агрегация указанных цепочек в поперечном направлении с использованием межмолекулярных водородных связей, что приводит к формированию кристаллических микрофибрилл [1,2]. В одиночном виде целлюлозные цепочки в природе не встречаются [1], и даже в растворах, особенно в концентрированных, они присутствуют в виде агрегатов

молекул, т.е. надмолекулярных структур [3]. Особую роль при их формировании играют терминальные комплексы, чаще всего представляемые в виде розеточных структур [4].

Таким образом, первичным надмолекулярным образованием целлюлозы является микрофибрилла. В большинстве случаев микрофибрилла имеет параллелепипедную форму с квадратным сечением со средним поперечным размером 6–8 нм; длина этих образований достигает нескольких микрометров [1,3,5].

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК АДСОРБЕНТА

Исторически сложилось так, что с середины прошлого столетия большинство исследователей придерживается мнения об аморфно-кристаллическом строении микрофибрилл целлюлозы. В рамках этих представлений следует отметить пользующуюся большой популярностью схему Гесса [6–8], состоящую из кристаллических блоков со средним размером 25–30 нм и периодически чередующихся с ними аморфных участков, состоящих из несвязанных друг с другом целлюлозных цепочек. Однако до настоящего времени отсутствуют прямые экспериментальные данные, доказывающие, что аморфная область согласно модели Гесса пред-

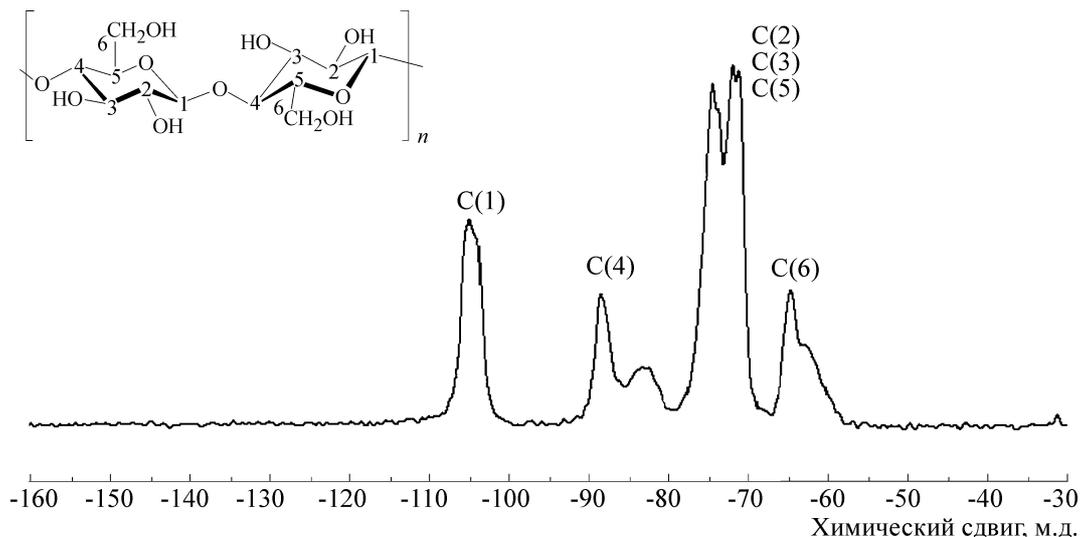


Рис. 1. Экспериментальный ^{13}C -ЯМР-спектр хлопковой целлюлозы.

ставляет собой совокупность изолированных друг от друга макромолекул.

В последнее время приобретает интерес гипотеза кристаллического строения микрофибриллы целлюлозы. К сторонникам этой идеи относятся разработки R. Manley, R. Mühlethaler, A. Fray-Wissling, A. Weidinger, B. Tønnesen и O. Ellefsen, Nishiyama, H. Ono, C. Verlhac, H. Chanzy [9]. В основе представлений этих авторов лежат экспериментальные данные о существовании монокристаллических образцов целлюлозы и препаратов на ее основе, наличие фазовых переходов с резким изменением термодинамических параметров и функций, экспериментальные подтверждения их равновесного кристаллического состояния [3,10].

Для перечисленных моделей характерны специфические недостатки, связанные с расхождением теоретически рассчитанной и измеренной плотности материалов, а также с несоответствием предложенных моделей результатам исследований последнего десятилетия с применением атомно-силовой микроскопии, ^{13}C -ЯМР, ^1H -ЯМР (в частности, несоответствие теоретически рассчитанной, в рамках представленных моделей, и истинной скоростей кислотного гидролиза и т.п.) [12].

Наибольшую проблему при описании вышеназванных моделей микрофибрилл вызвала разработка представлений о структуре ее аморфных областей.

Поскольку основным методом исследования растительных полимеров в недавнем прошлом был рентгендифрактометрический, то аморфное гало на получаемых изображениях обычно относили к изотропно расположенным молеку-

лярным цепочкам целлюлозы. Однако было установлено, что подобное гало фиксируется и при твистировании (скручивании) микрофибрилл целлюлозы [11], поскольку происходит нарушение условий Вульфа–Брэгга в ходе дифракции рентгеновских лучей на наблюдаемом объекте. Аналогичный результат дает дифракция рентгеновских лучей на неупорядоченно расположенных нанокристаллических образованиях [9,12]. Отсюда следует, что метод рентгендифрактометрии дает заниженное значение степеней кристаллическости целлюлозы.

Сторонники кристаллического строения целлюлозы полагают, что в роли аморфных областей выступают активные функциональные группы на поверхности кристаллитов целлюлозы, в частности ими могут быть гидроксиметильные, карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы.

Переломным моментом в исследовании надмолекулярной структуры целлюлозы и строения ее микрофибриллы явилась работа [13]. Авторы этой работы с помощью метода CP MAS ^{13}C -ЯМР обнаружили существование двух алломорфов целлюлозы – I α и I β , отличающихся по структуре и параметрам элементарных кристаллических ячеек [9].

Данное сообщение было многократно подтверждено разнообразными методами исследования [5,14–18], и в настоящее время эта концепция принята большинством исследователей.

Наличие указанных алломорфов наблюдается на спектре ^{13}C -ЯМР, полученном нами на образцах хлопковой целлюлозы (рис. 1), где в положении углерода C(4) наблюдается сигнал

от α -целлюлозы, приходящийся на 84 м.д., и сигнал от β -целлюлозы, приходящийся на 89 м.д. Наблюдается также раздвоение сигналов в положениях C(6) и C(1).

Убедительным подтверждением существования этих кристаллических модификаций целлюлозы являются, в частности, результаты работы [19], полученные с помощью атомно-силовой микроскопии на образцах целлюлозы *Valonia*.

Основные свойства целлюлозы (механические, физико-химические, биологические) определяются ее надмолекулярной структурой, которая в свою очередь зависит от характера водородных связей между структурными элементами.

Авторами работ [5,17,20] были поставлены эксперименты по определению местоположения атомов водорода, участвующих в формировании внутри- и межмолекулярных водородных связей на поверхности микрофибриллы целлюлозы и в ее внутренних областях. Для этой цели использовались методы дейтерирования образцов и рассеяния нейтронов. Полученные результаты позволили установить две основные схемы образования водородных связей «А» и «В», характерные для обоих ее алломорфов.

По мнению этих исследователей, схема В отличается от схемы А тем, что некоторые водородные связи, играющие роль внутримолекулярных в схеме А, используются в схеме В как межмолекулярные связи и наоборот. При этом основной стержневой внутримолекулярной водородной связью остается $-O(3)-H\cdots O(5)-$ в обеих схемах [17].

В результате этих исследований была установлена регулярность в формировании водородных связей внутри кристаллита, описываемая в рамках схемы А. Образование водородных связей на поверхности кристаллита не носит регулярный характер, он описывается в рамках схемы В и частично схемы А. Вышесказанное находит подтверждение в наших экспериментах с использованием 1H -ЯМР, когда твердотельная компонента сигнала свободной индукции представлена в виде двух компонент, имеющих различающуюся форму линии и отличающиеся времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации [9].

Известно [3,10,21], что молекулы целлюлозы имеют конформацию кресла C1, в связи с чем все гидроксильные группы пиранозного кольца лежат в экваториальной плоскости относительно большинства атомов, принадлежащих кольцу. Отсюда следует, что все наиболее сильные внутри- и межмолекулярные водородные связи

типа $-O-H\cdots O-$ лежат в одной плоскости, образуя, таким образом, квазиплоский слой. Было установлено, что подобные слои в рамках моноклинной двухцепочечной структуры элементарной кристаллической ячейки целлюлозы β формируются таким образом, что все центральные цепочки образуют одну плоскость, чередующуюся с двух сторон плоскостями, в которых лежат угловые цепочки [22]. Схемы подобного типа характерны и для α -целлюлозы.

Межслоевые взаимодействия в рамках элементарной моноклинной ячейки образованы более слабыми водородными связями типа $-C-H\cdots O-$. Таких связей может быть 14 в расчете на целлюбиозную единицу, причем группы $-C-H$ ориентированы аксиально к слоевой плоскости, что и позволяет с их помощью осуществлять межслоевые взаимодействия. Следует иметь в виду, что межслоевые расстояния составляют около 0,4 нм, что создает условия для проникновения в межслоевое пространство химических реагентов или молекул воды.

Вышесказанное позволяет нам утвердиться во мнении, что наиболее вероятной формой пор внутри микрофибрилл является щелевидная.

В рамках элементарной моноклинной кристаллической ячейки целлюлозы β следует полагать, что минимально возможной слоистой структурой является структура, кратная бинарному образованию, состоящему из соседних слоев.

Поскольку межслоевые водородные связи слабее внутрислоевых, то это может приводить к их взаимному сдвигу в процессах температурного воздействия и увлажнения образцов целлюлозы.

Первый из указанных факторов проявляется, в частности, в области криотемператур. В работе [23] методом ЯМР изучалась зависимость скорости продольной магнитной релаксации протонов целлюлозы от температуры образца. Поскольку время спин-решеточной релаксации монотонно увеличивается с ростом степени кристалличности целлюлозы [15], то становится очевидным, что в области криотемператур происходит повышение степени кристалличности образцов, приводящее к деформационному сжатию структурных элементов целлюлозы, к сокращению поперечных размеров микропор и даже к закрытию наиболее мелких пористых образований. Это является основной причиной низкой эффективной адсорбции азота на целлюлозе при 77 К [24].

Более того, как было установлено в работе [18], температурный коэффициент объемной де-

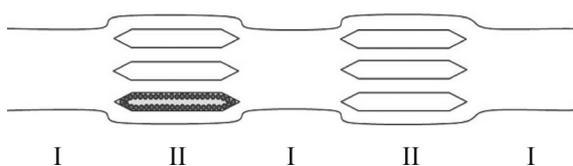


Рис. 2. Схема строения микрофибрилл целлюлозы: I – монокристаллические участки; II – поликристаллические участки с сохраненной ориентацией молекулярных цепочек и со щелевидными микропорами.

формации в этой области криотемператур составляет $8 \cdot 10^{-5}$ гПа/К, что значительно превышает аналогичный коэффициент для неорганических адсорбентов [18,25]. При этом было установлено деформационное сжатие самой кристаллической ячейки преимущественно в направлении ее оси a .

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что наибольшим изменениям подвергается недегидрированная целлюлоза. Это, по мнению авторов, свидетельствует о значительном вкладе поверхностных макромолекул в зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от температуры.

На основании анализа существующих на сегодняшний день схем строения микрофибрилл целлюлозы и результатов собственных исследований считаем целесообразным предложить модель строения микрофибриллы целлюлозы, представленную на рис. 2 [9].

Из рисунка видно, что микрофибрилла состоит из монокристаллических (рис. 2,I) и поликристаллических участков (рис. 2,II). В структуре последних присутствуют межслоевые микропоры. Общее число молекулярных цепочек в моно- и поликристаллических областях одинаково. На поверхности щелевых микропор располагаются активные центры адсорбции, которые взаимодействуют с водой и растворенными в ней реагентами.

Подтверждением предлагаемой модели могут служить результаты работы [26], в которой авторы представили обнаруженные методом просвечивающей электронной микроскопии в структуре микрофибрилл целлюлозы микропоры эллиптическо-конической формы.

Предлагаемая нами модель содержит элементы схем структурной организации микрофибрилл, выдвинутых ранее такими авторами, как К. Hess, А. Fray-Wissling, R. Bartunek, А. Weidinger, Н. Ono [9].

В модели Ono [27] микрофибриллы имеют эллиптическое сечение. В данной схеме предполагается наличие внутримикрофибриллярных

микропор и межфибриллярных мезопор, в которых времена спин-решеточной релаксации связанной воды существенно различаются.

В рамках предлагаемой нами модели появляется возможность определения таких важных структурных параметров целлюлозы, как размеры кристаллитов, удельная поверхность, степень кристалличности, пористость на разной стадии увлажнения и термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для реализации целей настоящей работы изучали надмолекулярные перестройки при увлажнении целлюлозы с применением методов протонной магнитной релаксации и спектроскопии с учетом анализа изотерм адсорбции паров воды.

Объектом исследования являлись образцы хлопковой целлюлозы (ГОСТ 5556-81).

В работе использовали метод изопиестических серий [30] для получения изотерм адсорбции воды хлопковой целлюлозой. Предварительно высушенные при температуре 105°C в течение 12 ч, образцы выдерживались в эксикаторах с заданными значениями относительных давлений паров воды до постоянной массы при 20°C .

Измерения ^1H -ЯМР-релаксационных параметров целлюлозы были выполнены на релаксометре Spin Track [31] с рабочей частотой 20 МГц. Регистрировать спад сигнала свободной индукции удавалось с периодом нечувствительности приемного тракта менее 8 мкс, что оказалось очень важным для анализа сигналов от полисахаридов со временами спин-спиновой релаксации, не превышающими 20 мкс.

Спады сигнала свободной индукции измерялись как отклики спиновой системы на одиночный 90° импульс длительностью 1,8 мкс. Поскольку спады сигнала свободной индукции использовали и для анализа формы временного спада, и для преобразования в спектральную линию, измерения проводили на частоте, отличной от резонансной на 100 кГц, с целью минимизации помех. Время регистрации ССИ составляло 2 мс с шагом выборки отсчетов квадратного сигнала в 0,2 мкс, количество накоплений составляло 100, время повторения сканов при накоплении сигнала было равно 3000 мс.

Времена спин-спиновой релаксации увлажненных образцов хлопковой целлюлозы определяли при аппроксимации спадов поперечной релаксации экспоненциальной функцией. Для

образцов целлюлозы влажностью до 5% снимали спады сигнала свободной индукции и спигового эха (метод Hahn), а для более влажных образцов (> 5%) применяли последовательность Carr-Purcell-Meiboom-Gill [32,33]. Длительности 90° и 180° импульсов составляли 1,8 и 3,6 мкс соответственно.

Спектр ¹H-ЯМР экспериментально наблюдаемого сигнала свободной индукции от протонов воздушно-сухой хлопковой целлюлозы, представленный на рис. 3, хорошо аппроксимируется тремя спектральными линиями (рис. 4), как было установлено нами ранее [9]:

- широкой (короткая компонента сигнала свободной индукции) с амплитудой A_1 и эффективным временем спин-спиновой релаксации $T_2^{(1)}$ (10–12 мкс), относящейся к протонам внутренних областей кристаллитов целлюлозы, для которых характерна пространственная упорядоченность расположения макромолекул и, следовательно, протонов, принимающих участие во внутри- и межмолекулярных водородных связях, что проявляется в дублетном расщеплении линии;

- средней (средняя компонента сигнала свободной индукции) с амплитудой A_2 и эффективным временем спин-спиновой релаксации $T_2^{(2)}$ (20–25 мкс), характерным для менее пространственно упорядоченных протонов, что согласуется с рассмотренной в данной статье выше схемой В образования системы водородных связей, и, возможно, более подвижных, как мы полагаем, поверхностных протонов полимера;

- узкой компоненты (длинная компонента сигнала свободной индукции), образованной в основном протонами адсорбированной воды с амплитудой A_3 и эффективным временем спин-спиновой релаксации $T_2^{(3)}$ порядка 100–180 мкс.

Описанная модель спектра имеет следующее представление во временной области (релаксационный сигнал) (1):

$$FID(t) = A_1 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2^{(1)}} \right)^{b_1} \right] \cos \omega_1 t + A_2 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2^{(2)}} \right)^{b_2} \right] + A_3 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2^{(3)}} \right)^{b_3} \right], \quad (1)$$

где: $A_1, A_2, A_3, T_2^{(1)}, T_2^{(2)}, T_2^{(3)}$ – амплитуды компонент сигнала и их характеристические времена поперечной ЯМР-¹H-релаксации соответственно; b_1, b_2, b_3 – коэффициенты, учитывающие распределение времен корреляции движения резонирующих ядер.

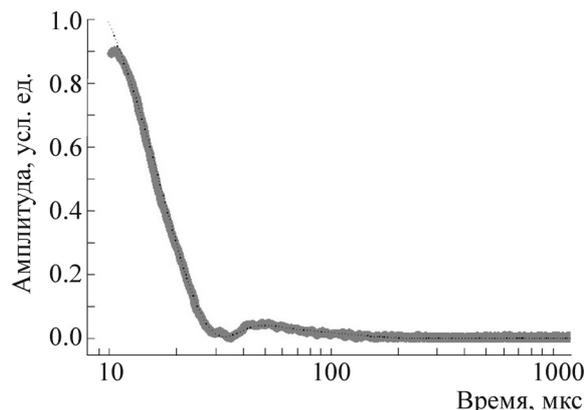


Рис. 3. Временной спад сигнала свободной индукции ЯМР от протонов воздушно-сухой хлопковой целлюлозы, полученный экспериментально.

Амплитуды A_1, A_2, A_3 представляют собой протонные населенности внутренних областей кристаллитов (широкая компонента), их поверхностей (средняя компонента) и молекул адсорбированной воды (узкая компонента) соответственно.

С помощью специально разработанной программы оказалось возможным более точное определение амплитуд компонент, входящих в наблюдаемый сигнал ЯМР (рис. 4).

Изучение ЯМР-спектров отдельных компонент ядерной намагниченности воздушно-сухого образца хлопковой целлюлозы в последовательности «инверсия–восстановление» [34] позволило получить дополнительную информацию о взаимодействиях между отдельными областями образца на основании различий в их временах спин-решеточной релаксации T_1 всех трех описанных выше компонент (рис. 5) [9].

Эксперимент проводили на образце хлопковой целлюлозы, предварительно высушенной при температуре 105°C в течение 12 ч с последующей выдержкой в эксикаторе при 68% относительной влажности воздуха до постоянной массы образца для равномерного распределения влагосодержания по его объему. В результате оказалось, что T_1 поверхностных протонов примерно в два раза короче [33], притом что времена их спин-спиновой релаксации в эксперименте вдвое длиннее соответствующих времен релаксации внутренних протонов кристаллита.

Наблюдаемый эффект объясняется большей вращательной подвижностью и меньшей скоррелированностью движений поверхностных протонсодержащих групп по сравнению с протонами, находящимися внутри кристаллита, которые обладают более регулярным пространственным расположением в рамках схемы А и,

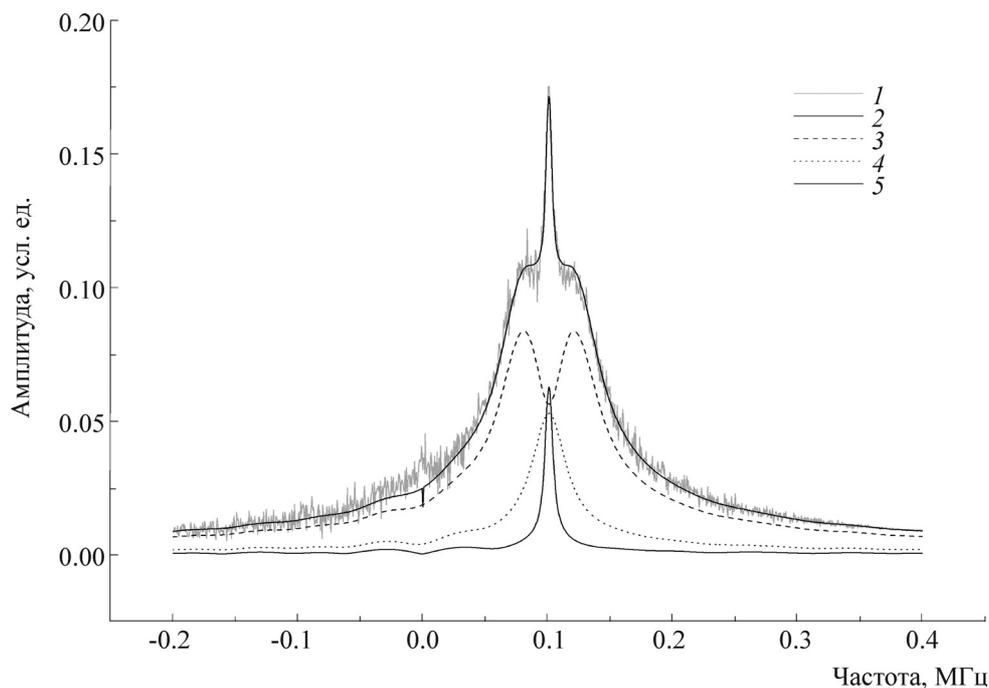


Рис. 4. Фурье-спектр спада сигнала свободной индукции ^1H -ЯМР для протонов воздушно-сухой хлопковой целлюлозы: 1 – исходный экспериментальный спектр, 2 – смоделированная спектральная линия, 3 – широкая компонента, 4 – средняя компонента, 5 – узкая компонента.

следовательно, имеют лучшую скоррелированность движений.

Поскольку поверхностные цепочки кристаллитов выполняют функции квазиаморфных об-

ластей, количественное содержание которых пропорционально степени диспергирования кристаллитов, появляется возможность оценки степени кристалличности по соотношению ам-

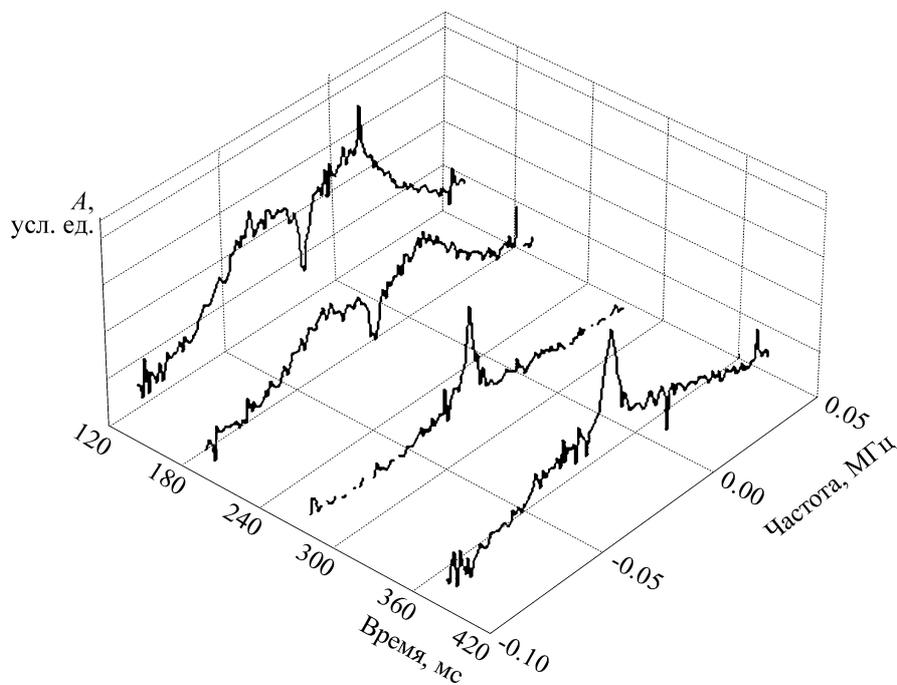


Рис. 5. Зависимость формы фурье-спектра сигнала свободной индукции ^1H -ЯМР хлопковой целлюлозы от времени t в импульсной последовательности $180^\circ - t - 90^\circ$ (нуль-метод) [34].

плитуд короткой компоненты к сумме амплитуд короткой и средней компонент. Это обусловлено тем, что амплитуды этих компонент пропорциональны содержанию протонов в макромолекулах, находящихся на поверхности и внутри кристаллитов соответственно. В результате степень кристалличности k определяется по соотношению (2):

$$k = \frac{A_1}{A_1 + A_2}. \quad (2)$$

Нами было установлено [9], что при адсорбции паров воды на целлюлозе на одну поверхностную молекулу приходится в среднем одна молекула адсорбированной воды. Это дает нам основание связать степень кристалличности целлюлозы с емкостью адсорбционного монослоя воды w_m , контактирующего с поверхностью целлюлозных микрофибрилл. При этом емкость монослоя определяется из изотермы адсорбции с помощью уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера при низких значениях относительного давления паров воды p/p_s (где p_s – давление насыщенного водяного пара). В результате степень кристалличности определяется с помощью соотношения (3):

$$k = 1 - 9w_m. \quad (3)$$

При соответствующих преобразованиях, учитывающих соответствие емкости адсорбционного монослоя воды к содержанию поверхностных молекул кристаллитов целлюлозы [9], формула (3) преобразуется в формулу (2).

Использованный параметр w_m может быть применен при оценке полной удельной поверхности целлюлозы $S_{уд}$ (4) [24]:

$$S_{уд} = 3500w_m. \quad (4)$$

Важным параметром надмолекулярной структуры целлюлозы является толщина ее кристаллических образований. Мы показали [9], что если форма микрофибриллы является параллелепипедной с квадратным поперечным сечением [16,18,25], то ее средний линейный размер d_k связан со степенью кристалличности k соотношением (5):

$$d_k = \frac{2d_m}{1 - \sqrt{k}}, \quad (5)$$

где: d_m – ван-дер-ваальсов поперечник молекул целлюлозы (0,6 нм).

Для изучения характера надмолекулярных перестроек целлюлозы в процессе ее термовлажной обработки были проведены предвари-

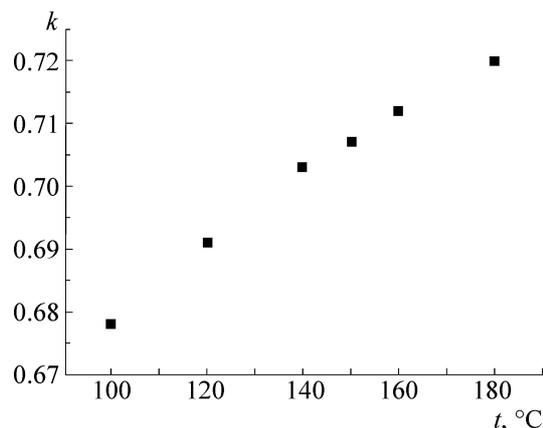


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности k , рассчитанной из соотношения амплитуд сигнала свободной индукции ^1H -ЯМР по уравнению (2), от температуры обработки t (°C) хлопковой целлюлозы.

тельные эксперименты при температурном воздействии от 100 до 180°C и последующем охлаждении образцов целлюлозы до комнатной температуры. При этом была установлена для этого вида целлюлозы практически линейная зависимость ее степени кристалличности от температуры (рис. 6). Это является следствием теплового воздействия в указанном интервале температур, при котором амплитуда колебательных движений фрагментов поверхностных макромолекул соседних кристаллитов становится соизмеримой с межкристаллитным расстоянием, что обеспечивает взаимодействие соседних кристаллитов в форме сокристаллизации, усиливающейся при снижении температуры. При построении этой зависимости нами было экспериментально установлено увеличение амплитуды короткой компоненты сигнала свободной индукции A_1 при соответствующем уменьшении амплитуды средней компоненты A_2 .

Особый интерес представляет поведение степени кристалличности в ходе увлажнения образцов целлюлозы. На рис. 7 представлена соответствующая зависимость, из которой следует, что уже на ранней стадии увлажнения в диапазоне от 4 до 8% влагосодержания происходит спад степени кристалличности. Причиной этого явления служит диспергирование кристаллитов, происходящее при диффузии паров адсорбата в щелевидные микропоры фибриллы с возникновением в них расклинивающего давления.

В результате амплитуда короткой компоненты A_1 уменьшается, поскольку часть внутренних протонов переходит на поверхность дис-

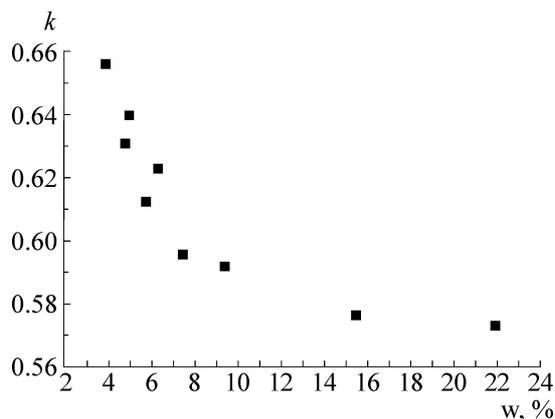


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности k , рассчитанной из соотношения амплитуд сигнала свободной индукции ^1H -ЯМР по уравнению (2), от влагосодержания w (%) хлопковой целлюлозы.

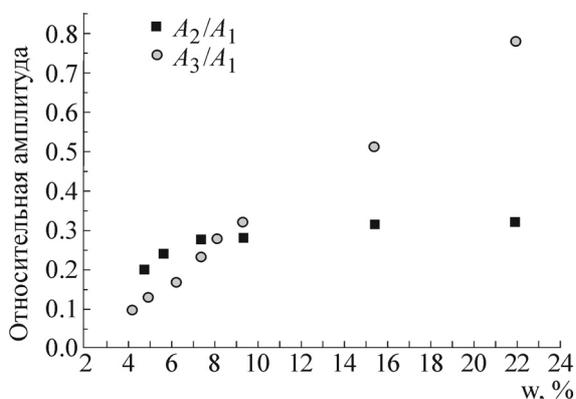


Рис. 8. Зависимость относительных амплитуд средней (A_2/A_1) и длинной (A_3/A_1) компонент сигнала свободной индукции ^1H -ЯМР от влагосодержания w (%) хлопковой целлюлозы.

пергирующихся фибрилл, а общая амплитуда средней компоненты A_2 синхронно возрастает.

На рис. 8 показана зависимость относительных амплитуд средней и длинной компонент сигнала в процессе увлажнения целлюлозы.

Из рисунка следует, что сравнительно быстрое изменение относительной амплитуды средней компоненты осуществляется на начальной стадии увлажнения целлюлозы от 0 до 8%. Далее этот рост осуществляется с меньшей интенсивностью. Это дает основание полагать, что на начальной стадии гидратации формируется новая наноразмерная капиллярно-пористая система. Процесс такого формирования интенсивен до 8% абсолютного влагосодержания образца. Что касается зависимости относительной амплитуды длинной компоненты от влагосодержания, то, как и ожидалось, наблюдается ее линейный характер.

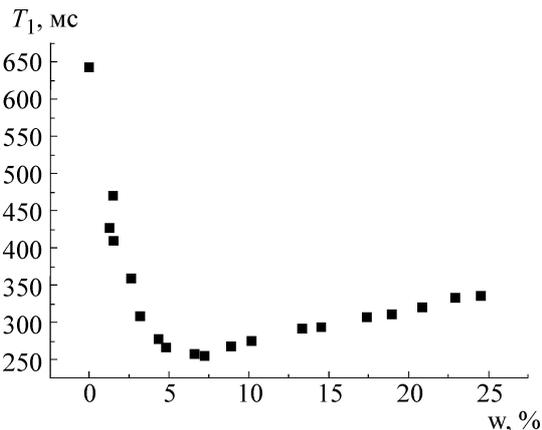


Рис. 9. Зависимость времени ^1H -ЯМР спин-решеточной релаксации T_1 (мс), полученного с использованием импульсной последовательности $90^\circ - \tau - 90^\circ$ [34], от влагосодержания w (%) хлопковой целлюлозы.

Интересно отметить, что в работе [35], посвященной изучению гистерезисных явлений с использованием метода ^1H -ЯМР, было также установлено, что процесс адсорбции воды целлюлозой сопровождается уменьшением амплитуды короткой компоненты сигнала свободной индукции и увеличением суперпозиции средней и длинной компонент при увеличении относительного давления паров воды [35]. Представленные в этой работе данные находятся в хорошей корреляции с нашими экспериментальными результатами.

Веским подтверждением вышеизложенного является поведение времени спин-решеточной релаксации T_1 целлюлозы при ее увлажнении (рис. 9). Уменьшение T_1 при малых влагосодержаниях образца демонстрируется левой ветвью представленной зависимости (рис. 9), что, по нашему мнению, в рамках теории ЯМР-релаксации в твердых телах [34] подтверждает факт диспергирования кристаллитов, так как в образующихся при этом квазилистовых наноприбриллах сокращается общее время переноса ядерной намагниченности из центра кристаллитов к их поверхности с помощью спиновой диффузии. Более того, при диспергировании микрофибрилл увлажняющейся целлюлозы возрастает содержание так называемых «центров оттока», существенно увеличивающих скорость измеряемой продольной релаксации, в качестве которых выступают поверхностные группы типа $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$ и адсорбирующиеся на них молекулы воды, еще более ускоряющие энергетический обмен протонной спин-системы с решеткой [36].

Правая ветвь рассматриваемой зависимости (рис. 9) характеризуется увеличением измеряе-

мого времени T_1 , что объясняется в основном возрастающей молекулярной подвижностью сорбированной воды, заполняющей все более крупные мезопоры при дальнейшем увлажнении целлюлозы. Минимум данной зависимости фиксирует, по нашему мнению, эффект заполнения микропор водой, обычно наблюдаемый при влагосодержании 7–10%. Для определения размеров щелевидных пор $d_{мп}$ с учетом емкости монослоя адсорбированной воды w_m (0,03 г/г) и эффективного диаметра ее молекулы d_b (0,3 нм) может быть использовано соотношение (6) [37]:

$$d_{мп} = 2 \frac{w_{\mu}}{w_m} d_b, \quad (6)$$

где: w_{μ} – влагосодержание микропор.

В этом случае, как показывает расчет, максимальный размер пор, заполняющихся водой при влагосодержании w_{μ} , дает значение 1,5 нм, соответствующее пористому объему 0,08 см³/г (при плотности воды 1 г/см³), что является максимальным значением для микропор по классификации Дубинина [38].

Для проверки высказанного положения было проведено сопоставление экспериментальной изотермы адсорбции с теоретической изотермой, полученной с помощью модернизированного уравнения Брунаэра–Эммета–Теллера (7) [35,37], записанного для конечного числа слоев n , при выводе которого учитывалось формирование полимолекулярных адсорбционных слоев в рамках представлений Лэнгмюра [39]:

$$w = w_m \frac{cp/p_s [1 - (n + 1 - np/p_s)(p/p_s)^n]}{(1 - p/p_s)[1 - p/p_s + cp/p_s(1 - (p/p_s)^n)]}, \quad (7)$$

где w – влажность образца, p/p_s – относительная влажность воздуха.

Емкость монослоя w_m и константу адсорбционного равновесия c рассчитывали на основе экспериментально снятой изотермы адсорбции с помощью классического уравнения Брунаэра–Эммета–Теллера (8) [37]:

$$\frac{p/p_s}{w(1 - p/p_s)} = \frac{1}{w_m c} + \frac{c - 1}{w_m c p_s}. \quad (8)$$

Было установлено, что при $n = 5$ (рис. 10) эти изотермы совпадают вплоть до 73% относительной влажности воздуха, что соответствует абсолютному влагосодержанию образца, равному 8%. Учитывая эффективный поперечник молекулы воды, легко прийти к выводу, что максимальный размер пор при 8% влагосодержании равен 1,5 нм, который, как уже отмечалось, соответствует максимальному размеру микропор.

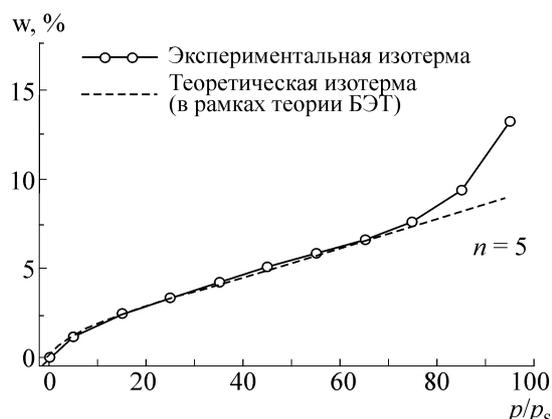


Рис. 10. Экспериментальная и теоретическая (в рамках теории Брунаэра–Эммета–Теллера) изотермы адсорбции паров воды целлюлозой.

Очевидно, после заполнения микропор, соответствующего указанному значению p/p_s , идет полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация в мезопорах. В этом случае можно воспользоваться уравнением Томсона–Кельвина [40] для определения поперечного размера мезопор щелевидного вида $d_{мп}$, в котором образуется цилиндрический мениск жидкости, с помощью соотношения (9):

$$d_{мп} = 2 \frac{\sigma v_m \cos \theta}{RT \ln(p_s/p)}, \quad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение, V_m – молярный объем, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, θ – краевой угол смачивания.

Если взять значение p/p_s , равным 83%, то рассчитанный поперечный размер пор равен 3,3 нм, что относится по классификации М.М. Дубинина к области мезопор [38].

Возвращаясь к рис. 9, следует отметить, что поведение правой ветви зависимости T_1 от влагосодержания на рис. 11 коррелирует с наблюдаемым ростом времен спин-спиновой релаксации T_2 в указанном диапазоне влагосодержаний образцов целлюлозы. Этот рост, вероятно, обусловлен усилением флуктуаций локальных магнитных полей со стороны соседних молекул сорбированной воды, получающих большую свободу трансляционных и вращательных движений в сравнительно широких мезопорах, что усредняет вклад прямых спин-спиновых взаимодействий (дипольного гамильтониана) по сравнению с менее подвижными протонами воды в микропорах.

Расчет показывает, что область от 0 до 8% абсолютного влагосодержания на представленной зависимости характеризуется быстрым молекулярным обменом в водных слоях микропор.

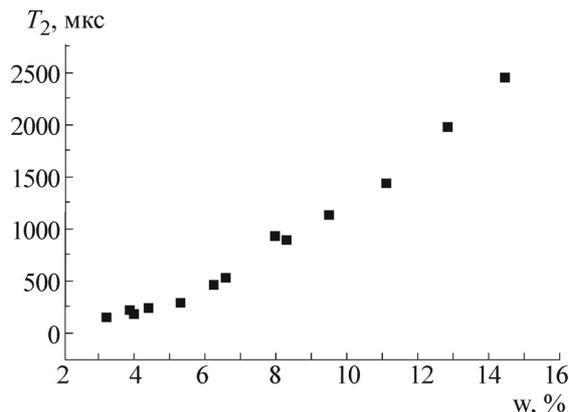


Рис. 11. Зависимость времени ^1H -ЯМР спин-спиновой релаксации T_2 (мкс), полученного с использованием методов Hahn и Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [32], от влагосодержания w (%) хлопковой целлюлозы.

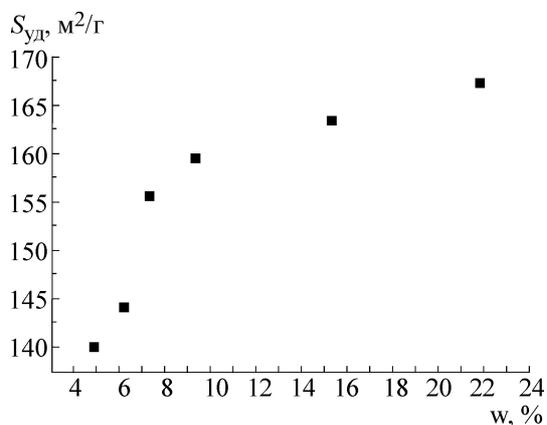


Рис. 13. Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ ($\text{m}^2/\text{г}$), рассчитанная по соотношению (4), от влагосодержания w (%) хлопковой целлюлозы.

Однако между водой, содержащейся в микропорах и мезопорах, обмен относится, скорее всего, к категории медленного или промежуточного, что позволяет автономно изучать состояние воды в микропорах и мезопорах. В результате проведенных исследований можно

Зависимость параметров надмолекулярной структуры целлюлозы от ее влагосодержания

w , %	k	w_m , %	$S_{\text{уд}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	d_k , нм	$d_{\text{мп}}$, нм
4,95	0,64	4,0	140,0	6,00	0,74
6,25	0,62	4,1	143,9	5,82	0,91
7,39	0,60	4,4	155,6	5,32	1,00
9,36	0,59	4,6	159,4	5,17	1,23
15,43	0,58	4,7	163,3	5,03	1,98
21,89	0,57	4,8	167,2	4,90	2,75

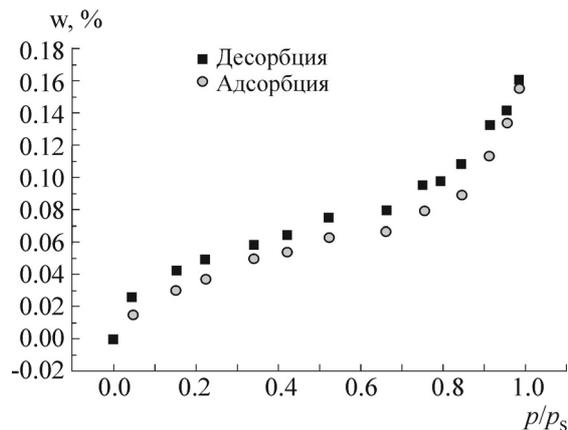


Рис. 12. Изотермы адсорбции и десорбции паров воды хлопковой целлюлозой, полученные методом изопиестических серий.

сделать вывод о том, что основной причиной гистерезисных явлений в целлюлозных материалах является формирование новой капиллярно-пористой системы на начальной стадии адсорбции паров воды, что приводит к затруднению удаления воды из этих образований в ходе десорбционного процесса при аналогичных значениях p/p_s паров воды как адсорбтива. Именно этим фактом объясняется существование гистерезиса, наблюдающегося на всем диапазоне значений p/p_s (рис. 12).

Предварительно проведенные расчеты, базирующиеся на теории Брунаэра–Эммета–Теллера, и экспериментально снятые изотермы адсорбции паров воды на целлюлозе позволили рассчитать следующие параметры: значение константы Брунаэра–Эммета–Теллера $c = 34,89$, степень кристалличности $k = 0,66$, удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 134 \text{ m}^2/\text{г}$, емкость монослоя $w_m = 0,0382 \text{ г/г}$, средний поперечный размер кристаллитов $d_k = 6,32 \text{ нм}$, максимальный поперечный размер микропор $d_{\text{мп}} = 1,2 \text{ нм}$.

В таблице представлены полученные нами экспериментальные данные о параметрах надмолекулярной структуры целлюлозы в процессе ее увлажнения.

Из таблицы видно, что с увеличением влагосодержания образца уменьшается его степень кристалличности, возрастает удельная поверхность, уменьшаются размеры кристаллитов микрофибрилл и возрастают поперечные размеры пор. Характер изменения удельной поверхности, среднего размера кристаллитов и среднего размера пор представлены на рис. 13, 14.

Наибольшие изменения этих параметров происходят на начальной стадии увлажнения

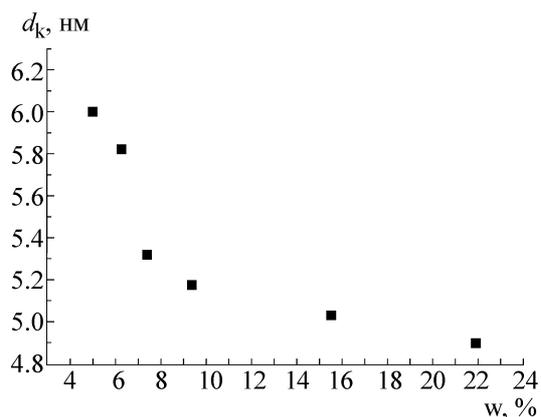


Рис. 14. Зависимость поперечных размеров кристаллитов d_k (нм), рассчитанных по соотношению (5), от влагосодержания w (%) хлопковой целлюлозы.

целлюлозы до 8% влажности массы, что соответствует воде, содержащейся в ее микропорах.

ВЫВОДЫ

1. По характеру спада времен протонной спин-решеточной релаксации в процессе увлажнения установлен процесс диспергирования кристаллитов микрофибрилл хлопковой целлюлозы под влиянием расклинивающего давления со стороны адсорбированной воды, с соответствующим снижением степени кристалличности образца.

2. Методами ЯМР-релаксации и сорбционных измерений установлен факт заполнения микропор хлопковой целлюлозы молекулами воды в диапазоне 8–10% абсолютного влагосодержания с последующей сорбцией в ее мезопорах при больших влагосодержаниях.

3. Основной причиной сорбционных гистерезисных явлений в целлюлозных материалах является формирование новой капиллярно-пористой системы на начальной стадии адсорбции паров воды, что приводит к затруднению удаления воды из этих образований в ходе десорбционного процесса при аналогичных значениях p/p_s паров воды как адсорбтива.

4. Установлен рост степени кристалличности хлопковой целлюлозы от температуры ее обработки с последующим охлаждением за счет сокращения фрагментов ее микрофибрилл.

5. На основе обзора литературы и результатов собственных исследований предложена слоистая схема структурной организации целлюлозы, учитывающая наличие щелевидных микропор, располагающихся между наноразмерными кристаллитными образованиями, и

удовлетворяющая большинству известных моделей ее строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. P. Delmer and Y. Amor, *The Plant Cell*, **7**, 987 (1995).
2. M. S. Doblin, I. Kurek, D. Jacob-Wilk, and D. P. Delmer, *Plant & Cell Physiol.* **43** (12), 1407 (2002).
3. З. А. Роговин, *Химия целлюлозы* (Химия, М., 1972).
4. N. C. Carpita, *Plant Physiol.* **155** (1), 171 (2011).
5. Y. Nishiyama, P. Langan, and H. Chanzy, *J. Am. Chem. Society* **124** (31), 9074 (2002).
6. K. Hess, E. Gutter, and H. Mah, *Kolloidn. Zh.* **158**, 115 (1958).
7. Г. В. Никонович, в кн. *Методы исследования целлюлозы*, под ред. В.П. Карливанова (Зинатне, Рига, 1981), сс.7–18.
8. Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Е. А. Никольская и В. И. Таланцев, *Бутлеровские сообщения* **20** (6), 35 (2010).
9. Y. B. Grunin, L. Y. Grunin, E. A. Nikol'skaya, and V. I. Talancev, *Polymer Sci. Series A.* **54** (3), 201 (2012).
10. В. И. Азаров, А. В. Буров и А. В. Оболенская, *Химия древесины и синтетических полимеров*, Учебник для вузов (СПбЛТА, СПб., 1999).
11. C. Verlhac, J. Dedier, and H. Chanzy, *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* **28** (5), 1171 (1990).
12. В. У. Трип, в кн. *Целлюлоза и ее производные*, под ред. Н. Байкльза, Л. Сегала (Мир, М., 1974), т. 1, сс. 214–234.
13. D. L. VanderHart and R. H. Atalla, *Macromolecules* **17**, 1465 (1984).
14. В. И. Коваленко, *Успехи химии* **79** (3), 261 (2010).
15. Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Т. В. Смотрина и др., *Сорбционные процессы в биополимерах и спектроскопические методы их исследования: монография*, под ред. Ю.Б. Грунина (Марийский государственный техн. ун-т, 2010).
16. R. M. Brown, *J. Polymer Sci. Part A Polymer Chem.* **42**, 487 (2004).
17. Y. Nishiyama, G. P. Johnson, A. D. French, et al., *Biomacromolecules* **9** (11), 3133 (2008).
18. Y. Nishiyama, *J. Wood Sci.* **55**, 241 (2009).
19. A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, and M. J. Miles, *Biophys. J.* **79**, 1139 (2000).
20. Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, and P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (47), 14300 (2003).
21. Н. И. Никитин, *Химия древесины и целлюлозы* (Институт высокомолекулярных соединений, М.-Л., 1962).
22. Q. Li and S. Renneckar, *Biomacromolecules* **12** (3), 650 (2011).
23. H. R. Tang and P. S. Bellton, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **21**, 117 (2002).
24. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, E. A. Nikol'skaya, et al., *Russian J. Phys. Chem. A* **87** (1), 100 (2013).

25. J. Wohlerlert, M. Bergensträhle-Wohlerlert, and L. A. Berglund, *Cellulose* **19** (6), 1821 (2012).
26. T. Yamashiki, T. Matsui, M. Saitoh, et al., *British Polymer J.* **22** (3), 201 (1990).
27. H. Ono, M. Inamoto, and K. Okajima, *Cellulose* **4**, 57 (1997).
28. Б. Мандельброт, *Фрактальная геометрия природы* (Ин-т компьют. исслед., 2002).
29. А. П. Карманов и С. П. Кузнецов, в сб. *Проблемы химии древесины и лесохимии: Труды Коми научного центра УрО РАН*, №156 (Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, 1997), сс. 63–67.
30. В. П. Николаев, А. А. Агеев и Ю. Г. Фролов, в сб. *Изопиестический метод анализа: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева* (1978), вып. 101, сс. 84–101.
31. www.nmr-design.com
32. В. И. Чижик, *Ядерная магнитная релаксация* (СПб., 2004).
33. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, and E. A. Nikol'skaya, *Ru. J. Phys. Chem. A* **81** (7), 1165 (2007).
34. А. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм* (Наука, М., 1963). С.551.
35. J. Leisen, H. W. Beckham, and M. B. Leisen, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **22**, 409 (2002).
36. В. В. Манк и Н. И. Лебовка, *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах* (Наук. думка, Киев, 1988). 204 с.
37. С. Грег и К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Мир, М., 1984).
38. М. М. Дубинин, *Журн. физ. химии*, № 5, 1301 (1987).
39. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (11), 2221 (1916).
40. И. А. Семиохин, *Физическая химия* (Изд-во МГУ, М., 2001).

Supramolecular Reorganizations in Cellulose during Hydration

Y.B. Grunin*, L.Y. Grunin*, V.I. Talantcev*, E.A. Nikolskaya**, and D.S. Masas*

*Volga State University of Technology, pl. Lenina 3, Yoshkar-Ola, Republic of Mari El, 424000 Russia

**University of Eastern Finland, Yliopistonranta 1, P.O. Box 1627, FI-70211 Kuopio, Finland

The analysis of modern ideas about the structural organization of the cellulose microfibrils is carried out. The mechanism of the formation of additional capillary-porous system of cellulose under moistening is offered. It is established that when the moisture content of cellulose reaches 8–10%, the filling of its micropores occurs with a simultaneous increase in their cross sizes, a specific surface and reduction in the degree of crystallinity of specimens. Within the proposed model of microfibril construction the parameters of supramolecular structure and capillary-porous system of cotton cellulose are determined.

Key words: cellulose, microfibril, hydrogen bond, nuclear magnetic resonance, adsorption of water vapor, capillary-porous system