

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ АДСОРБЦИИ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ

© 2017 г. Л.Ю. Грунин\* \*\*, Ю.Б. Грунин\*, Е.А. Никольская\*\*\*, Н.Н. Шевелева\*, И.А. Николаев\*

\*Поволжский государственный технологический университет, 424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3;

\*\*Марийский государственный университет, 424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1;

\*\*\*Mikkeli University of Applied Sciences, Fiber laboratory, Vipusenkatu 10, FI-57200 Savonlinna, Finland

E-mail: mobilenmr@hotmail.com

Поступила в редакцию 07.05.16 г.

Предпринята попытка системного подхода к изучению изменений надмолекулярной структуры целлюлозы, происходящих в процессе увлажнения. Внимание уделено анализу механизма диспергирования микрофибрилл методами протонной ЯМР-релаксации. На основе экспериментов по спиновой диффузии ядерной намагниченности определены линейные размеры толщины поверхности кристаллитов целлюлозы и средняя глубина микропор, образующихся между элементарными фибриллами, а также характер их заполнения в ходе адсорбционного процесса. Показано, что при постепенном увеличении относительного влагосодержания до 7–8% происходит заполнение микропористых пространств целлюлозы молекулами водяного пара, сопровождающееся ростом размеров пор, увеличением их удельной поверхности при одновременном уменьшении степени кристалличности. При снятии сигналов спада свободной индукции образцов целлюлозы применена последовательность «магического эха», значительно повысившая точность и информативность получаемых результатов.

*Ключевые слова:* целлюлоза, элементарная фибрилла, ЯМР-релаксация, спиновая диффузия, степень кристалличности.

Целлюлоза – один из важнейших и наиболее распространенных биополимеров. Являясь основным компонентом клеточных стенок высших растений, она имеет большую экономическую ценность как возобновляемый источник углеродосодержащего сырья. Особенности химического строения целлюлозы обуславливают ее разнообразные свойства и широкое использование. Она интенсивно применяется в энергетической, текстильной, целлюлозно-бумажной, пищевой и фармацевтической промышленности. Это основа бумаги и картона, композиционных пластмасс, пленок, всевозможных лаков, эмульгаторов и загустителей [1,2].

Физико-химические, биологические и механические свойства целлюлозы определяются, в частности, ее надмолекулярной организацией, которая обусловлена взаимным расположением макромолекулярных цепей и наличием связывающих их сил. Большинство современных исследователей структуры целлюлозы отдают

предпочтение слоистой кристаллической модели строения ее элементарных фибрилл, входящих в состав микрофибриллы, с наличием щелевидных микропор между ними [3–10]. Согласно этой схеме, целлюлозные цепи, располагаясь параллельно, образуют слои, в которых они связаны между собой сильными водородными связями типа O–H...O. При этом слои (листы) взаимодействуют друг с другом посредством более слабых водородных связей типа C–H...O. Наличие большого количества гидроксильных групп обуславливает высокую реакционную способность целлюлозы по отношению к воде. Очевидно, что проникновение молекул воды наиболее легко осуществляется в межлистовые пространства [11]. Однако несмотря на многочисленные исследования системы «целлюлоза–вода», вопросы о структуре составляющих ее компонентов и характере взаимодействий между ними остаются предметом дискуссии [3,6,9,12].

В настоящее время структурные исследования полисахаридов осуществляются при помощи множества методов физико-химического

Сокращения: FID – сигнал свободной индукции, MSE – эффект магического эха, ЭФ – элементарная фибрилла.

анализа, среди которых чрезвычайно быстро растет популярность магнитно-резонансных экспериментов во временной области (Time-Domain NMR, TD-NMR – в иностранной литературе, ЯМР-релаксация – в русскоязычной литературе) [6,13,14]. Благодаря относительной простоте пробоподготовки, высокой скорости и незначительной стоимости единичного измерения метод TD-NMR рассматривается как один из наиболее подходящих для организации рутинных *on-line* и *at-line* методик контроля и анализа качества (QC/QA) в производственных процессах [15,16].

Прогресс в технике проведения ЯМР-релаксационного эксперимента при изучении синтетических полимеров, достигнутый в последнее десятилетие [17–20], может, в частности, открыть новые возможности для исследования структуры целлюлозы.

В данной работе применены методы переноса намагниченности для оценки линейных размеров поверхности кристаллитов целлюлозы. При этом сигнал свободной индукции (FID – Free Induction Decay) детектировали с применением эффекта магического эха (MSE – Magic Sandwich Echo) [21,22.], что позволило значительно повысить точность оценки как времен релаксации, так и содержания фаз разной подвижности в образцах, и сделать новые выводы о структуре целлюлозы в процессе ее увлажнения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса поглощения паров воды целлюлозой проводили при использовании трех практически независимых методов, основанных на эффектах спин-спиновой и спин-решеточной ЯМР-релаксации, а также на переносе намагниченности между фазами, что повысило обоснованность результатов систематического исследования, изложенного ниже.

Для моделирования различных стадий процесса увлажнения были взяты образцы хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595-79). Предварительно высушенные в течение 12 ч при температуре 105°C образцы были выдержаны до постоянной массы при 20°C в эксикаторах с заданным значением отношения давления паров воды к давлению насыщенного пара ( $p/p_s$ ) в интервале от 0 до 0,95. До и после пребывания в эксикаторах образцы взвешивали с точностью до  $10^{-4}$  г для получения значений равновесного влагосодержания.

Измерения  $^1\text{H}$ -ЯМР-релаксационных параметров были выполнены на релаксметре «Спин Трэк» (ООО «Резонансные системы»,

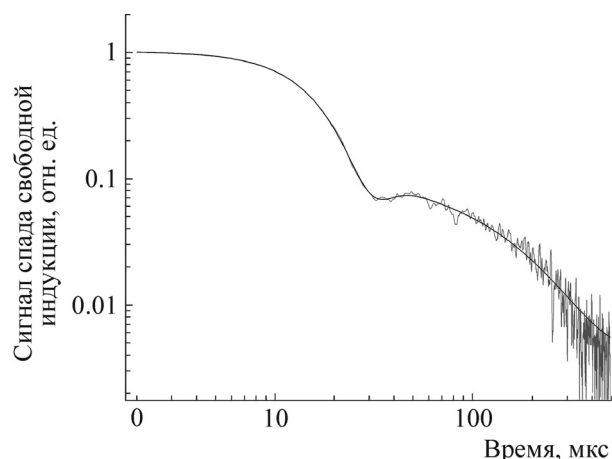


Рис. 1. Аппроксимация FID-MSE при помощи функции (1).

Йошкар-Ола, Россия) [23] с рабочей частотой по протонам водорода 19 МГц. Длительности возбуждающих радиочастотных импульсов подбирались автоматически и составляли 2 и 4 мкс для 90°- и 180°-импульсов соответственно. Каждое амплитудное измерение являлось результатом усреднения 50 сканов, время  $TR$  между которыми выбиралось из условия прихода спиновой системы в равновесие с решеткой  $TR \geq 5T_1$  ( $T_1$  – время релаксации решетки). Благодаря возможности пользовательского программирования импульсных последовательностей были осуществлены следующие эксперименты.

**Спад свободной индукции для изучения поперечной ЯМР-релаксации.** Для снятия сигнала затухания поперечной намагниченности использовали последовательность MSE, успешно примененную ранее для синтетических полимеров [17,24] и позволяющую наблюдать FID с практически нулевым «мертвым» временем, что позволило измерять первые 10 мкс спада, ненаблюдаемые в классическом одноимпульсном эксперименте, и, следовательно, значительно повысило точность дальнейшей аппроксимации сигналов (рис. 1) функцией [3,6,7,25–28]:

$$s(t) = A_{cr} \exp\left(-\frac{1}{2}a^2t^2\right) \cos\frac{1}{2}bt + A_{am} \exp\left(-\frac{1}{2}M_2^{am}t^2\right) + A_w \exp(-(t/T_2^{*w})^2). \quad (1)$$

Эта функция состоит из трех слагаемых, соотносящихся с кристаллической (cr), аморфной (am) и низкомолекулярной – водной (w) фазами образца [6]. В приведенном выражении (1) амплитуды  $A_{cr}$ ,  $A_{am}$  характеризуют протонную населенность внутренних (упорядоченных) и внешних (аморфных) областей микро-

фибрилл, а  $A_w$  – протонную населенность адсорбированной воды.

Аппроксимацию по принципу минимизации суммы квадратов разностей функции (1) и экспериментально измеренного спада свободной индукции производили по алгоритму Левенберга–Маркуардта [29] при помощи встроенной процедуры в программе используемого ЯМР-релаксометра.

Поперечная релаксация в кристаллитах при коррелированных ограниченных движениях спинов в узлах решетки описывается параметрами  $a$  и  $b$ , которые определяют второй момент  $M_2^{cr}$  дублетной спектральной линии ЯМР (выводится как коэффициент при квадратичном члене разложения функции  $FID_{cr} = \exp\left(-\frac{1}{2}a^2t^2\right)\cos\frac{1}{2}bt$  в ряд Тейлора по степеням переменной  $t$ ):

$$M_2^{cr} = a^2 + b^2/4. \quad (2)$$

Следует заметить, что функция Абрагама  $\exp\left(-\frac{1}{2}a^2t^2\right)\sin(bt)/bt$ , также популярная среди многих исследователей для описания FID в кристаллитах [30,31], давала в случае целлюлозных образцов заметно меньшую точность аппроксимации.

Спад свободной индукции в аморфных областях целлюлозы (движения спинов ограничены, но значительно менее коррелированы, чем в кристаллитах) хорошо описывается при помощи приближения Андерсона–Вайсса [32] гауссовой функцией  $FID_{am} = \exp\left(-\frac{1}{2}M_2^{am}t^2\right)$ , для которой возможно применение понятия времени релаксации  $T_2^{am}$ , либо второго момента  $M_2^{am}$ :

$$M_2^{am} = 2/(T_2^{am})^2; \quad T_2^{am} = \sqrt{2/M_2^{am}}. \quad (3)$$

Релаксация воды в порах, где существует трансляционное движение молекул, попадает под описание классической теорией Бломбергена–Парселла–Паунда [33], с лоренцевой формой спектральной линии и экспоненциальным затуханием FID. Однако вследствие неоднородности поля магнита ЯМР-релаксометра наблюдаемый спад описывался квадратичной экспонентой  $FID_w = A_w \exp(-(t/T_2^{*w})^2)$  с характеристическим временем  $T_2^{*w}$ . Здесь важно заметить, что искажение формы сигнала свободной индукции, вызванное неоднородностью применяемого магнита, происходило примерно с 200 мкс, поэтому экстраполированные на нулевое время амплитуды FID, так же как и временные

параметры релаксации твердой фазы, измерялись без данного артефакта.

Сигналы поперечной релаксации от твердотельных фаз «сг» и «ам» образуют компоненту, которая в полисахаридах полностью спадает (релаксирует) за время до 50 мкс, и в различных источниках называется «короткой» в отличие от «длинной» компоненты, которую относят к релаксации протонов воды. В дальнейшем изложении мы будем придерживаться подобной терминологии.

Таким образом, для серии образцов хлопковой целлюлозы, выдержанных при относительном давлении паров воды в диапазоне 0–0,95, были сняты кривые FID, по которым определяли параметры  $A_{cr}$ ,  $A_{am}$ ,  $A_w$ ,  $T_2^{am}$ ,  $T_2^w$ , на основе которых вычисляли:

– влагосодержание  $w$ :

$$w = \frac{A_w}{A_{cr} + A_{am}} \frac{\rho_w}{\rho_{cell}}, \quad (4)$$

где протонные плотности воды  $\rho_w = 2/18$  и целлюлозы  $\rho_{cell} = 10/162$  определялись как отношение количества атомов водорода к молекулярной массе соответствующего компонента. Измеренное таким образом влагосодержание по сигналу FID полностью соответствовало величинам, полученным весовым методом по изотерме адсорбции [34];

– степень кристалличности  $k$ :

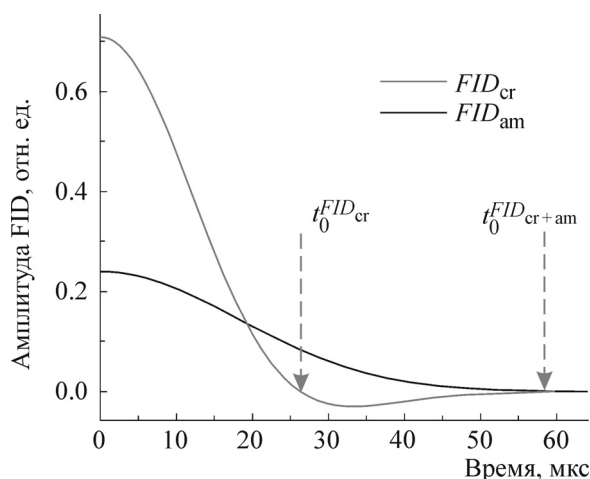
$$k = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}}; \quad (5)$$

– относительное содержание аморфной фазы (поверхности кристаллитов)  $k_{am}$ :

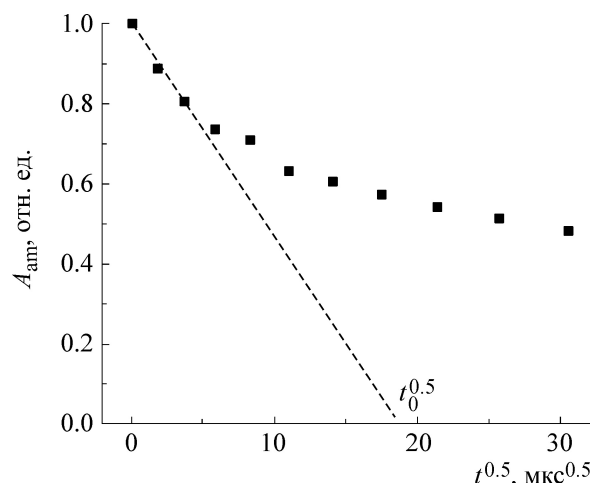
$$k_{am} = \frac{A_{am}}{A_{cr} + A_{am}}. \quad (6)$$

**Эксперимент «насыщение–восстановление» для измерения времени продольной релаксации.** В настоящем исследовании время спин-решеточной (продольной) ЯМР-релаксации  $T_1$  измеряли для сигнала короткой компоненты FID от твердотельных фаз образцов. Была использована стандартная импульсная последовательность «90° –  $\tau$  – 90°» [35]. Снимали зависимость суммарной амплитуды  $A_{cr} + A_{am}$  сигнала свободной индукции от значения  $\tau$ , а полученную кривую восстановления намагниченности  $a(\tau)$  аппроксимировали функцией

$$a(\tau) = a_0[1 - \exp(-\tau/T_1)] \quad (7)$$



**Рис. 2.** Принцип выбора времени приложения второго  $90^\circ$ -импульса в последовательности Гольдмана–Шена для измерения спиновой диффузии по путям  $A_{am} \rightarrow A_{cr}$  или  $A_w \rightarrow [A_{cr} + A_{am}]$ .



**Рис. 3.** Пример определения параметра  $t_0^{0.5}$  в эксперименте по переносу намагниченности между фазами.

для нахождения информативного параметра  $T_1$ . Каждая подобная кривая состояла из 20 точек, ее снимали до полного восстановления поляризации. Используемые в работе значения скоростей спин решеточной релаксации  $R_1$  находили как величины, обратные измеренным временам  $T_1$ .

**Эксперимент Гольдмана–Шена – перенос намагниченности между фазами.** Для оценки линейных размеров волокон целлюлозы был применен метод, основанный на наблюдении спиновой диффузии между фазами образца, в которых искусственно создается разность намагниченностей. Этот метод успешно применяли для структурных измерений как синтетических полимеров [36,37], так и непосредственно целлюлозы [13,38,39], однако в последнем случае авторам удалось получить информацию только об относительном изменении размеров доменов без прямого определения их абсолютных значений, так как возникала проблема с точным измерением коэффициентов спиновой диффузии  $D_{sd}$ . В настоящем исследовании значения  $D_{sd}$  определяли на основе уверенно воспроизводимых релаксационных параметров спадов FID-MSE, что позволило выполнить оценку абсолютных значений размеров доменов. В эксперименте по спиновой диффузии мы использовали последовательность Гольдмана–Шена [40], были измерены кривые, отражающие два типа переноса: от аморфной части в кристаллическую (перенос намагниченности  $A_{am} \rightarrow A_{cr}$ ) и от сорбированной воды в твердую фазу ( $A_w \rightarrow [A_{cr} + A_{am}]$ ).

Технически для снятия кривой переноса поляризации по пути  $A_{am} \rightarrow A_{cr}$  было необходимо создать градиент между продольными намагниченностями кристаллической и аморфной фазы. Для этого второй  $90^\circ$ -импульс последовательности Гольдмана–Шена прикладывали в момент времени  $t_0^{FID_{cr}} \approx 26$  мкс, когда  $FID_{cr}$  от кристаллитов за счет осцилляции  $\cos \frac{1}{2}bt$  проходит через ноль, в то время как сигнал от аморфной компоненты  $FID_{am}$  еще существует. Принцип выбора этого момента времени показан на рис. 2.

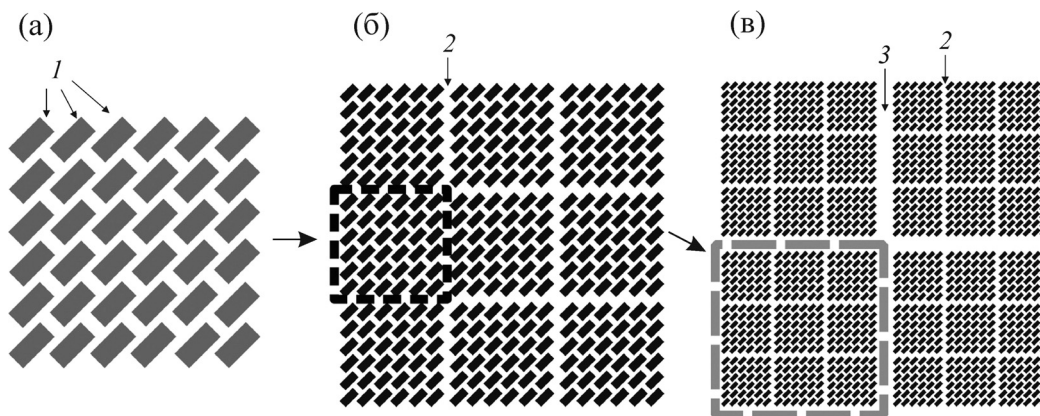
Для изучения диффузии поляризации по пути  $A_w \rightarrow [A_{cr} + A_{am}]$  второй импульс прикладывали, когда суммарная поперечная намагниченность в твердой фазе образца спадала до нуля ( $t_0^{FID_{cr+am}} = 60$  мкс).

Измерение линейных размеров путей переноса осуществляли согласно описанным методикам [37,41] экстраполяцией начального участка на ось абсцисс, по которой отложен корень из времени диффузии (рис. 3).

Найденные значения  $t_0^{0.5}$  были использованы для вычисления расстояния переноса  $d$  (размера соответствующего домена) по известному соотношению [37]:

$$d = \frac{2\beta t_0^{0.5}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_{sd}}, \quad (8)$$

предполагая, что перенос намагниченности осуществлялся в одном направлении ( $\beta = 1$ ). Эффективный коэффициент спиновой диффузии  $D_{sd}$



**Рис. 4.** Схематическое изображение микроstructures целлюлозы – поперечный разрез волокон: (а) – элементарная фибрилла, (б) – микрофибрилла, (в) – целлюлозное волокно; 1 – молекула целлюлозы, 2 – микропора, 3 – мезопора.

$$D_{sd} = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \langle r^2 \rangle \sqrt{M_2} \quad (9)$$

рассчитывали на основе данных о втором моменте  $M_2$  (выражения (2) или (3) в зависимости от того, через какую среду происходил перенос –  $A_{am} \rightarrow A_{cr}$  или  $A_w \rightarrow [A_{cr} + A_{am}]$ ). Среднеквадратичное расстояние  $\langle r^2 \rangle$  между спинами в диапазоне 0,22–0,25 нм было оценено из данных по трехмерной модели мономерного звена целлюлозы как среднее минимальное расстояние в парах протонов  $^1\text{H}$  по пути переноса [28,42,43].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По современным представлениям (рис. 4) микроstructure целлюлозы [7,44,45] имеет базовый элемент элементарную фибриллу (ЭФ), упакованную из целлюлозных молекул. В нативном состоянии ЭФ редко встречается в виде отдельной структуры, а большей частью входит в состав микрофибрилл, которые в разных видах целлюлозы и по разным оценкам могут насчитывать от четырех до девяти элементарных фибрилл [46,47]. В свою очередь, микрофибриллы объединяются в волокна более высоких порядков, их структура значительно варьирует в зависимости от природы образца [3,9].

Доступная для адсорбции поверхность на макроуровне представлена различными полостями произвольной формы, а на масштабах порядка единиц нанометров – щелевидными мезопорами с шириной от 20 Å между сплетенными микрофибриллами и более узкими (5–15 Å) микропорами, разделяющими элементарные фибриллы в микрофибрилле.

При низких значениях активности адсорбата (паров воды) сорбция, очевидно, происходит на всю доступную поверхность, включающую и мезо- и микропоры. При постепенном повышении  $p/p_s$  концентрация молекул воды в микропорах, благодаря более высокому адсорбционному потенциалу, растет быстрее, чем на других поверхностях, что приводит к возникновению достаточно сильного давления на стенки микропор и, как следствие, к их расширению [6,7]. Очевидно, что подобный расклинивающий эффект можно рассматривать как составную часть процесса набухания.

Продолжавшиеся в течение многих лет дискуссии о кристаллическом или аморфном характере надмолекулярной организации целлюлоз [3,48,49] привели большинство исследователей к пониманию того факта, что целлюлоза, в силу специфики своего биосинтеза, является кристаллическим полимером на уровне элементарной фибриллы, внутри которой наблюдается устойчивый дальний порядок в расположении мономерных звеньев. При этом поверхность ЭФ, где функциональные группы  $-\text{OH}$  и  $-\text{CH}_2\text{OH}$  менее ограничены водородными связями, имеет гораздо более высокую реакционную способность по сравнению с ее внутренними молекулами и может рассматриваться как аморфная фаза целлюлозы.

Однако при агрегации элементарных фибрилл в микрофибриллу доступность той поверхности ЭФ, которая участвует в формировании щелевых микропор, резко падает, что уменьшает общую степень аморфности. Таким образом, становится очевидным, что при увлажнении и сопутствующем ему расклиниванию пор будет происходить аморфизация, диспергирование структуры (уменьшение степени кристалличности) и общий рост реакционной спо-

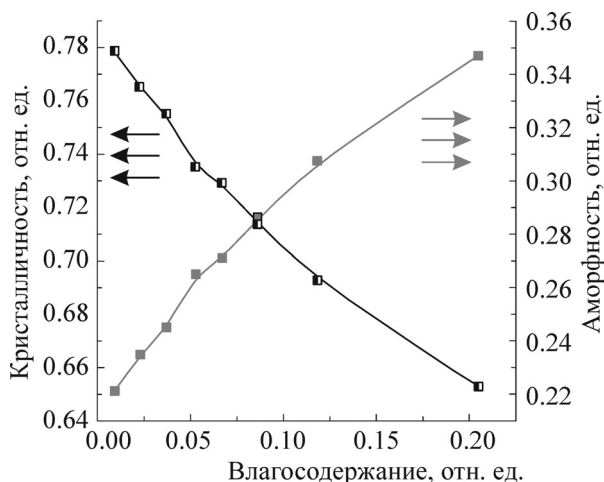


Рис. 5. Зависимость содержания кристаллической и аморфной фракций целлюлозы при ее увлажнении.

способности. Эти факты уверенно подтверждались как при исследовании сорбции паров воды [6,7,50], так и при анализе увлажнения из жидкой фазы материалов на основе целлюлозы [11], когда наблюдался рост удельной поверхности до значений 660 м<sup>2</sup>/г [51].

Ниже мы приводим попытку систематического изучения подобных эффектов перестройки микроструктуры целлюлозы в процессе адсорбции воды при помощи точного анализа формы линии <sup>1</sup>H-ЯМР и межфазного переноса ядерной намагниченности.

Рис. 5 демонстрирует поведение экспериментально измеренных по спаду свободной индукции населенностей кристаллической  $k$  и аморфной  $k_{am}$  фаз, рассчитанных согласно выражениям (5) и (6) в процессе увлажнения целлюлозы.

Наиболее вероятно, что в результате диспергирования в процессе увлажнения вклад кристаллической фазы, пропорциональный  $A_{cr}$ , уменьшается, поскольку часть внутренних протонов ранее неувлажненной целлюлозы, обеспечивающих водородную связь между внешними молекулами соседних элементарных фибрилл, при увлажнении оказывается на доступной поверхности элементарных фибрилл, при этом амплитуда  $A_{am}$ , отождествляемая с содержанием аморфной фазы, синхронно возрастает. Это хорошо коррелирует с полученными ранее данными [7] об увеличении удельной поверхности целлюлозы во время ее дефибриллирования в ходе адсорбционного процесса вследствие проникновения молекул воды в микропоры между ЭФ в микрофибриллах.

По мере увлажнения расклинивающее давление углубляет поры между элементарными

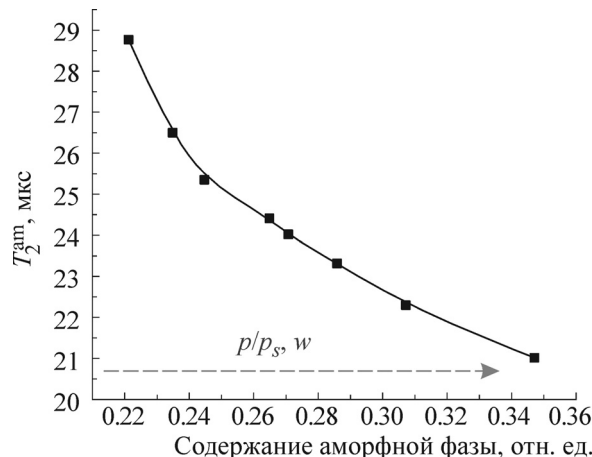


Рис. 6. Зависимость времени спин-спиновой релаксации аморфной фазы  $T_2^{am}$  целлюлозы от ее содержания в процессе увлажнения.

фибриллами, увеличивая относительное содержание аморфной фазы, и одновременно, возможно, повышает плотность упаковки поверхностных молекул в микропорах, что ведет к уменьшению их подвижности и, соответственно, времени  $T_2^{am}$  (рис. 6).

Возможно, этот эффект также оказывается следствием того, что протоны атомов водорода поверхности микропор оказываются менее подвижными, чем протоны поверхности микрофибриллы, и, соответственно, их вклад в формирование гауссовой линии поперечной релаксации аморфной фазы приводит к уменьшению общего наблюдаемого времени  $T_2^{am}$ .

По приведенным значениям времен спин-спиновой релаксации аморфной компоненты были вычислены согласно выражению (9) соответствующие коэффициенты спиновой диффузии  $D_{sd}$  в интервале от 0,63 до 0,79 нм<sup>2</sup>/мс, и, исходя из данных эксперимента Гольдмана-Шена, по значениям  $t^{0.5}$  для этих же образцов при переносе намагниченности от поверхности к центру кристаллита ( $A_{am} \rightarrow A_{cr}$ ) была рассчитана длина  $d$  пути спиновой диффузии (выражение (8)). Очевидно, что этот путь переноса должен лежать по направлению градиента намагниченности вглубь микропоры к центру кристаллита (рис. 7) и быть тождественным глубине микропоры между элементарными фибриллами.

Приведенная зависимость говорит о том, что углубление микропор при адсорбции воды происходит во всем диапазоне влагосодержаний, причем наиболее эффективно этот процесс идет до влажности 10–12%.

Отложив по оси абсцисс глубину расклинивающихся микропор, а по оси ординат со-

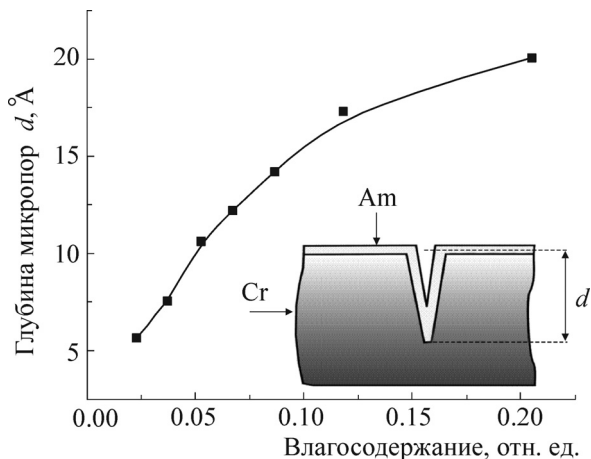


Рис. 7. Зависимость от влажност содержания длины пути переноса намагничённости от аморфной фазы вглубь кристаллита.

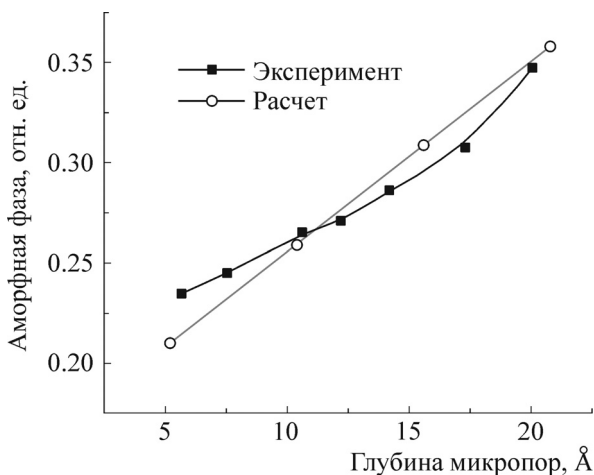


Рис. 8. Зависимость содержания аморфной фазы от глубины микропор.

держание аморфной фазы целлюлозной матрицы (рис. 8), можно прийти к выводу, что *аморфизация целлюлозы при увлажнении происходит за счёт появления новых поверхностных молекул в кристаллитах при расклинивании (диспергировании) микрофибрилл на элементарные фибриллы.*

На рис. 8 расчетная «степень аморфности» получена в предположении, что микрофибрилла состоит из девяти элементарных фибрилл [44,46,47], а аморфной частью является как внешняя поверхность микрофибриллы, так и поверхность микропор, которая увеличивается в процессе их углубления при росте  $p/p_s$  (рис. 9).

Способом, подобным приведенному выше, была измерена средняя толщина  $a$  адсорбционного покрытия поверхности микрофибрилл

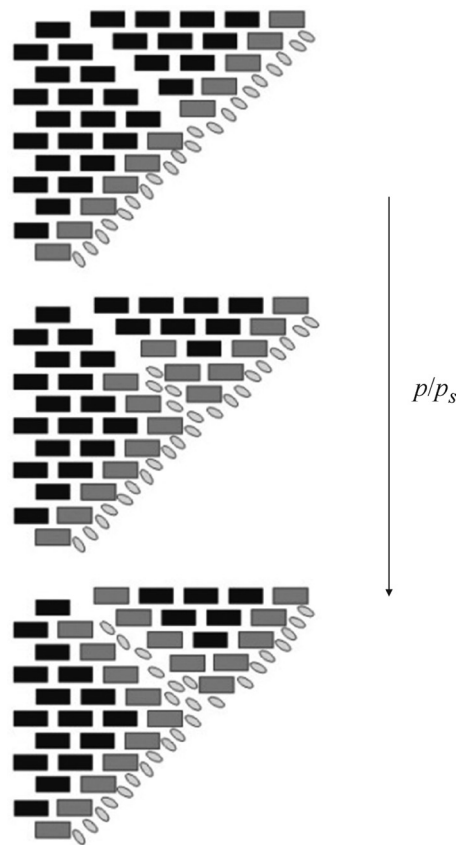


Рис. 9. Процесс углубления микропор при росте  $p/p_s$ .

молекулами воды (рис. 10), с той разницей, что для вычисления параметра  $t^{0.5}$  в эксперименте Гольдмана–Шена использовали перенос  $A_w \rightarrow [A_{cr} + A_{am}]$  из длинной компоненты FID в короткую. Соответствующие коэффициенты диффузии  $D_{sd}$  были получены по измеренным значениям времен  $T_2^w$  поперечной ЯМР-релаксации длинной компоненты (7).

Полагая средний размер молекулы  $H_2O$  равным примерно 3 Å [52], из приведенного рисунка можно оценить, при какой влажност заполняется монослой (в данном случае около 7%), а также последующие адсорбционные слои. Важно только иметь в виду, что эти данные являются усреднением по всему образцу и поэтому, в силу естественной неоднородности микроструктуры и разной доступности пор, при одинаковом влажност толщина покрытия водой волокон будет иметь статистическое распределение со средним значением  $a$ .

Рис. 11, построенный по данным измерения FID-MSE, достаточно наглядно демонстрирует факт заполнения первого адсорбционного слоя целлюлозы при влажност в районе 7% (пока-

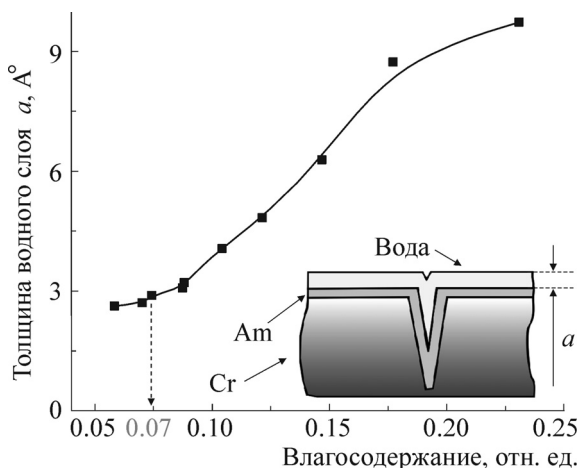


Рис. 10. Зависимость средней толщины адсорбционного покрытия молекулами воды микрофибрилл целлюлозы от влажности.

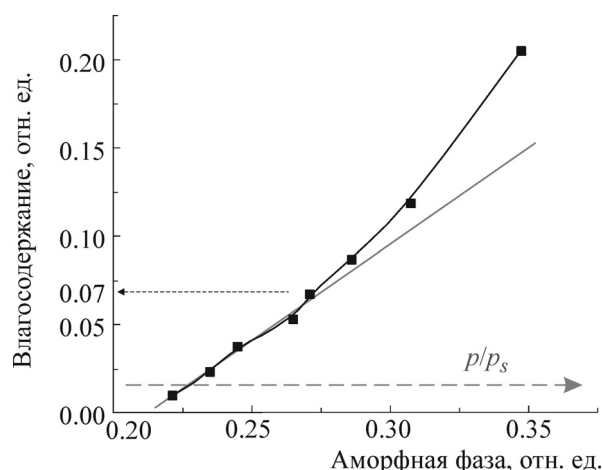


Рис. 11. Зависимость влагосодержания от относительного содержания поверхности кристаллитов (аморфной фазы) целлюлозы.

зано стрелкой), так как вплоть до этих значений влагосодержания в процессе увлажнения количество адсорбированной воды растет практически линейно с увеличением доступной поверхности. Однако при больших значениях  $p/p_s$  этот рост становится круче, что свидетельствует о появлении второго и последующих адсорбционных слоев, так как начиная с 7% влажности содержание адсорбированных молекул воды увеличивается быстрее, чем растет удельная поверхность.

Характер поведения скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$  при увлажнении целлюлозного образца также меняется при достижении целлюлозой влагосодержания, соответствующего заполнению поверхности микрофибрилл молекулами воды. Переход от крутого роста к медленному спаду зависимости, приведенной на рис. 12, вероятно, может быть объяснен следующим образом. Скорость спин-решеточной релаксации в кристаллитах крайне низкая, благодаря очень медленным движениям внутренних протонов водорода. Релаксация (переход энергии спинового резервуара в энергию механических колебаний решетки) происходит в основном при переносе намагниченности на так называемые «центры оттока» [53–56], которыми служат в основном относительно более подвижные функциональные группы на поверхности кристаллитов и одиночные молекулы адсорбированной воды. Вплоть до заполнения монослоя количественно вклад этих центров оттока растет. При дальнейшем увлажнении новые центры релаксации уже не появляются, напротив, движения протонов  $H_2O$  в первом адсорбционном слое затормаживаются водо-

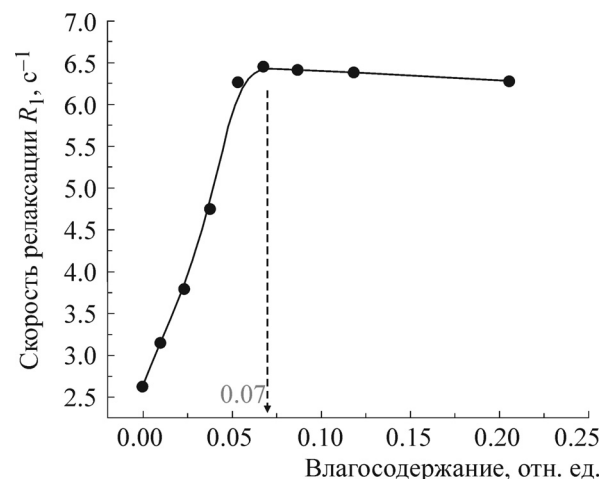


Рис. 12. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$  твердой фазы целлюлозы от влагосодержания.

родными связями с вновь сорбированными молекулами второго и более высоких слоев. При этом перенос намагниченности к подвижным «внешним» молекулам воды затрудняется тем, что коэффициент спиновой диффузии в подвижной среде значительно меньше, чем в твердом теле [37]. Следовательно, перегиб кривой зависимости скорости спин-решеточной релаксации от влагосодержания  $R_1(w)$  может вполне однозначно свидетельствовать о завершении заполнения адсорбатом монослоя на доступной поверхности, что и наблюдается на рис. 11.

Таким образом, приведенные эксперименты по анализу поведения спиновой диффузии, спин-решеточной релаксации и формы линии  $^1H$ -ЯМР при адсорбции целлюлозой водяных



паров позволяют выделить следующие составляющие этого процесса:

– начиная с сухого состояния и вплоть до влажности 7–8%, заполняется первый адсорбционный слой на всей доступной поверхности целлюлозы;

– увеличение доступной поверхности микропор за счет их углубления, вызванного расклинивающим давлением, происходит при всех значениях активности адсорбата; максимально этот эффект проявляется при влажности до 10–12%, при еще большем увлажнении рост глубины микропор значительно замедляется (рис. 7);

– при увеличении влагосодержания на всем диапазоне  $p/p_s$  наблюдается падение степени кристалличности и, соответственно, рост степени аморфности и связанной с ней удельной поверхности (рис. 5). Этот процесс, по-видимому, обусловлен исключительно диспергированием микрофибрилл благодаря проникновению молекул воды в глубину микропор между элементарными фибриллами (рис. 8, 9).

## ВЫВОДЫ

1. С помощью комплексного подхода, заключающегося в сочетании аналитических методов ЯМР-релаксации и адсорбции, детально изучены и описаны процессы, происходящие на различных стадиях увлажнения целлюлозы, которое сопровождается расклиниванием пор и постепенной аморфизацией ее структуры. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о надмолекулярной организации целлюлозных волокон и подтверждают, что целлюлоза представляет собой преимущественно кристаллический полимер, поверхность ЭФ которого может рассматриваться как аморфная фаза.

2. Импульсная последовательность MSE, использовавшаяся ранее, как правило, только для синтетических полимеров, успешно применена в ЯМР-исследовании целлюлозы. Измерения с эффектом магического эха позволили значительно повысить качество аппроксимации спада свободной индукции в образцах целлюлозы и точность оценки релаксационных параметров, вкладов отдельных фаз в сигнал, вычислить значения коэффициентов спиновой диффузии.

3. Применен метод Гольдмана–Шена для переноса намагниченности между фазами образца, обладающими разной подвижностью. Это позволило оценить линейные размеры толщины поверхности кристаллитов целлюлозы и среднюю глубину микропор, образующихся между элементарными фибриллами, а также оп-

ределить характер и последовательность их заполнения в ходе адсорбционного процесса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Ciolacu, F. Ciolacu, and V. I. Popa, *Chem. Technol.* **45**, 13 (2011).
2. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, et al., *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3941 (2011).
3. Y. B. Grunin, L. Y. Grunin, E. A. Nikolskaya, and V. I. Talantsev, *Polymer Science, Ser. A* **54** (3), 201 (2012).
4. *Сорбционные процессы в биополимерах и спектроскопические методы их исследования*, под общ. ред. Ю. Б. Грунина (МарГТУ, Йошкар-Ола, 2010).
5. Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, В. И. Таланцев и др., в сб. *Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмозитов на их основе* (Изд-во ПетрГУ, Петрозаводск, 2014).
6. L. Yu. Grunin, Y. B. Grunin, E. A. Nikolskaya, et al., *Polymer Science, Ser. A* **57** (1), 43 (2015).
7. Y. B. Grunin, L. Yu. Grunin, E. A. Nikolskaya, et al., *Biophysics* **60** (1), 43 (2015).
8. Y. Nishiyama, G. P. Johnson, A. D. French, et al., *Biomacromolecules* **9** (11), 3133 (2008).
9. Y. Nishiyama, *J. Wood Sci.* **55**, 241 (2009).
10. Q. Li and S. Renneckar, *Biomacromolecules* **12** (3), 650 (2011).
11. A. C. Khazraji and S. Robert, *J. Nanomater.* **2013**, Article ID 409676 (2013).
12. N. C. Carpita, *Plant Physiol.* **155** (1), 171 (2011).
13. M. Foston and A. J. Ragauskas, *Energy & Fuels* **24** (10), 5677 (2010).
14. Y.-Q. Song, *J. Magn. Reson.* **229**, 12 (2013).
15. J. Mitchell, L. F. Gladden, and T. C. Chandrasekera, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **76**, 1 (2014).
16. METSO-MR analyzer. <http://www.metso.com>.
17. C. Hertlein, G. Strobl, and K. Saalwächter, *Polymer* **47** (20), 7216 (2006).
18. K. Saalwächter, Y. Thomann, A. Hasenhiendl, and H. Schneider, *Macromolecules* **41**, 9187 (2008).
19. F. V. Chavez and K. Saalwächter, *Macromolecules* **44**, 1549 (2011).
20. T. Yamanobe, H. Uehara, and M. Kakiage, *Annu. Rep. Nmr. Spectro.* **70**, 203 (2010).
21. A. Pines, W.-K. Rhim, and J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* **6**, 457 (1972).
22. S. Hafner, D. E. Demco, and R. Kimmich, *Pat. 5327087 USA* (1994).
23. Resonance Systems Ltd, <http://www.nmr-design.com>.
24. A. Maus, C. Hertlein, and K. Saalwächter, *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 1150 (2006).
25. Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Е. А. Никольская и др., *Бутлеров. сообщ.* **24** (4), 35 (2011).
26. Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Е. А. Никольская и В. И. Таланцев, *Бутлеров. сообщ.* **20** (6), 35 (2010).

27. T. M. Todoruk, I. D. Hartley, R. Teymoori, et al., *Materials* **4**, 131 (2011).
28. K. Schaler, Ph. D. dissertation (Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2012).
29. K. Levenberg, *The Quarterly of Applied Mathematics* **2**, 164 (1944).
30. E. W. Hansen, P. E. Kristiansen, and B. Pedersen, *J. Phys. Chem. B* **102**, 5444 (1998).
31. W. Derbyshire, M. van den Bosch, D. van Dusschoten, et al., *J. Magn. Reson.* **168**, 278 (2004).
32. P. W. Andersen and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
33. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
34. Е. А. Никольская, Л. Ю. Грунин, Ю. Б. Грунин и У. Хилтунен, *Аналитика и контроль* **17** (2), 153 (2013).
35. В. И. Чижик, *Квантовая физика: магнитный резонанс и его приложения* (Санкт-Петербургский гос. ун-т, СПб., 2009).
36. J. Leisen, H. W. Beckham, and M. A. Sharaf, *Macromolecules* **37**, 8028 (2004).
37. M. Mauri, Y. Thomann, H. Schneider, and K. Saalwächter, *Solid State Nucl. Mag.* **34**, 125 (2008).
38. D. Topgaard and O. Soderman, *Langmuir* **17**, 2694 (2001).
39. R. E. Taylor, A. D. French, G. R. Gamble, et al., *J. Mol. Struct.* **878**, 177 (2008).
40. M. Goldman, *L. Shen. Phys. Rev.* **144**, 321 (1966).
41. D. E. Demco, A. Johansson, and J. Tegenfeldt, *Solid State Nucl. Mag.* **4**, 13 (1995).
42. T. T. P. Cheung and B. C. Gerstein, *J. Appl. Phys.* **52**, 5517 (1981).
43. T. T. P. Cheung, *Phys. Rev. B* **23**, 1404 (1981).
44. G. Zuckerstätter, G. Schild, P. Wollboldt, et al., *Lenzinger Berichte* **87**, 38 (2009).
45. A. C. O'Sullivan, *Cellulose* **4** (3), 173 (1997).
46. V. Chuniyal, T. Bush, and P. T. Larsson, in *Cellulose – Fundamental Aspects* (Intech publishing: Manhattan, New York, 2013).
47. M. N. L. Moigne, Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris (2008).
48. С. П. Папков и Э.З. Файнберг, *Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой* (Химия, М., 1976).
49. S.-Y. Ding, S. Zhao, and Y. Zeng, *Cellulose* **21** (2), 863 (2013).
50. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, E. A. Nikol'skaya, et al., *Russ. J. Phys. Chem. A* **87** (1), 100 (2013).
51. K. Leppänen, K. Pirkkalainen, P. Penttilä, et al., *J. Physics: Conf. Ser.* **247**, (2010).
52. S. Ozeki, *Langmuir* **5**, 181 (1989).
53. Л. Ю. Грунин, Дис. ... канд. хим. наук (МарГТУ, Йошкар-Ола, 1998).
54. Yu. B. Grunin, L. Yu. Grunin, and E. A. Nikolskaya, *Russ. J. Phys. Chem. A* **81** (7), 1165 (2007).
55. Е. А. Никольская, Л. Ю. Грунин и Ю. Б. Грунин, в сб. *Структура и динамика молекулярных систем* (МарГТУ, Йошкар-Ола, 2009), т. XVI, ч. 2, с. 44–49.
56. Е. А. Никольская, Л. Ю. Грунин, Д. В. Карасев и Ю. Б. Грунин, в сб. *Мат-лы 4-й Зимней молодежной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения»* (С-Петербург, 2007), с. 69–71.

## NMR Relaxation and Spin Diffusion Study of Cellulose Structure during Water Adsorption

**L.Y. Grunin\* \*\*, Y.B. Grunin\*, E.A. Nikolskaya\*\*\*, N.N. Sheveleva\*, and I.A. Nikolaev\***

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

*\*\*Mari State University, pl. Lenina 1, Yoshkar-Ola, Mari El Republic, 424000 Russia*

*\*\*\*Mikkeli University of Applied Sciences, Fiber laboratory, Vipusenkatu 10, FI-57200 Savonlinna, Finland*

This contribution is intended to try the systematic investigation of changes in supermolecular structure of cellulose during its water uptake. The main attention is concentrated on the analysis of the mechanism of dispersions of microfibrils by means of proton NMR relaxation techniques. Spin diffusion NMR experiments allowed estimation of linear dimensions of the surface thickness of cellulose crystallites and a mean depth of interstices formed between the elementary fibrils, as well as characterization of the filling of interstices during adsorption process. It is shown that when relative water content gradually increases up to 7–8%, the water molecules occupy the space between cellulose microfibrils followed by an increase in the pore sizes, their surface area with a simultaneous decrease in the degree of crystallinity. While acquiring a free induction decay signal, a magic-echo sequence was used and due to it the accuracy and information value of the results obtained were considerably improved.

*Key words: cellulose, elementary fibril, NMR relaxation, spin diffusion, degree of crystallinity*