

УДК 543.183.+541.6

Г.Ш. Гогелашвили, Ю.Б. Грунин, А.А. Кречетов, Д.В. Ладычук

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОСТУПНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ К ДЕЙТЕРОВАНИЮ

Импульсным методом ЯМР H^1 по доступности дейтерием в зависимости от температуры установлена неоднородная структура кристаллических областей целлюлозы различной модификации и наличие в них дефектных и жестко-кристаллических областей.

целлюлоза, дейтерирование, ЯМР-релаксация.

Для выяснения механизма изменения доступности различных видов целлюлозы при дейтерировании в зависимости от температуры был использован импульсный метод ЯМР.

Исследованию были подвергнуты следующие образцы: I – нативная хлопковая целлюлоза «Бакай» (степень кристалличности $K = 72$ %, степень полимеризации СП = 1300); II – регенерированная целлюлоза – вискозное волокно ($K = 38$ %, СП = 300); III – мерсеризованная целлюлоза – обработанная водой ($K = 50$ %, СП = 300).

Импульсным методом ЯМР измерены амплитуды короткой компоненты A_k сигнала спада свободной индукции (ССИ), которая пропорциональна числу протонов в целлюлозе [1]. После замещения протонов гидроксильных групп у 2-, 3- и 6-го атомов углерода глюкопиранозного кольца целлюлозы на дейтерий происходит уменьшение амплитуды A_k сигнала ССИ пропорционально снижению числа протонов в образце так как ЯМР-спектрометр настроен на ядра водорода. Спад амплитуды короткой компоненты при полном дейтерировании составлял 30 %, поскольку из 10 протонов глюкопиранозного кольца могут замещаться лишь 3 протона гидроксильных групп. Следовательно, на различных стадиях дейтерирования отношение необходимого значения амплитуды (A_{kd}) к начальному (A_k) может принимать значения от 1,0 до 0,7. Запишем выражение для определения степени дейтерирования:

$$CD = 333 (1 - A_{kd}/A_k),$$

где 333 – коэффициент, выражающий отношение общего числа протонов в элементарном глюкопиранозном кольце целлюлозы к числу протонов гидроксильных групп, способных замещаться дейтерием, умноженное на 100 % (т.е. $(10/3) 100$).

Экспериментальная часть

Образцы целлюлозы сушили до постоянной массы (ГОСТ 6839–54) при температуре $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение четырех часов и измерялись амплитуды сигнала ССИ. После этого образцы непосредственно в пробирках заливали тяжелой водой так, чтобы после полной пропитки над ними находился слой жидкости высотой 3 ... 4 мм. В дальнейшем перед каждым измерением амплитуды образцы выдерживали 10 мин в термостате при фиксированной температуре, после чего вынимали и охлаждали до комнатной температуры.

Результаты исследований (рис. 1) показали, что уже при комнатной температуре происходит быстрое замещение протонов дейтерием. Для образцов II СД достигает 89 %, для образцов III – 80 %, для образцов I – 53 %, т.е. во всех трех случаях эти показатели значительно превосходят количество протонов гидроксильных групп в аморфных областях. Следовательно, наиболее жесткие бездефектные кристаллические образования в образцах II, III и I составляют соответственно 11, 20 и 47 % от всей массы (см. таблицу). Остальное приходится на легкодоступные аморфные и квазикристаллические области.

При дальнейшем росте температуры до 85 ... 90 $^{\circ}\text{C}$ не происходит интенсивного замещения дейтерием у всех трех модификаций целлюлозы в областях с различными дефектами в кристаллитах. Исходя из одинакового наклона графиков (рис. 1) на данном участке температур можно сделать вывод, что жесткость решетки, т.е. силы

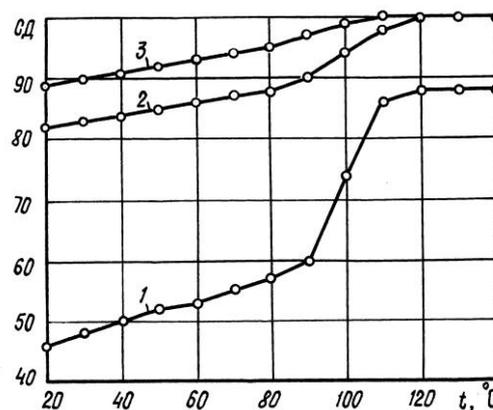


Рис. 1. Зависимость процесса дейтерирования целлюлозы различной модификации от температуры t : 1 – целлюлоза I; 2 – III; 3 – II

Результаты исследования доступности дейтерием образцов целлюлозы

Образец целлюлозы	Степень кристалличности, %	Доля, %, в целлюлозе областей		
		квази-кристаллических	дефектов в кристаллитах	жестко-кристаллических
I	72	25	34	13
II	38	28	10	0
III	50	33	17	0

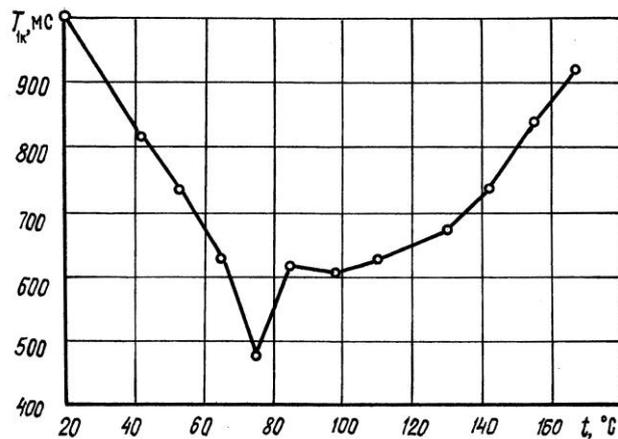


Рис. 2. Зависимость спин-решеточной релаксации $T_{1к}$ от температуры для образца целлюлозы I

водородных связей между цепями макромолекул этих кристаллических ассоциатов одинаковы независимо от предыстории образца.

Начиная с температуры 90 °C резко увеличивается интенсивность замещения с достижением максимума при $t = 100$ °C, а уже при 110 °C происходит практически полное замещение протонов водорода гидроксильных групп на дейтерий у образцов II и III. Но при этом у образца I остаются участки (13 % от всей массы), в которых не произошло замещение дейтерием. По нашему мнению, у образца I, в отличие от II и III, имеются участки с более жесткой бездефектной кристаллической решеткой, в которых наиболее трудно происходит дейтеро-протонный обмен.

На графике зависимости времени спин-решеточной релаксации $T_{1к}$ от температуры для сухого образца I (рис. 2) наблюдается хорошая корреляция с рис. 1. Минимум $T_{1к}$ на рис. 2 означает, что частота вращения комплекса $-\text{CH}_2\text{OH}$ при температуре 80 °C приближается по величине к частоте внешнего магнитного поля, в котором находится образец. При этом вращение комплекса $-\text{CH}_2\text{OH}$ сильно тормозится [3, 4]. Второй минимум этой зависимости находится при $t = 100$ °C. На данном интервале температур в релаксацию вносит вклад кооперативное движение в наиболее неупорядоченных областях целлюлозы [3]. При этом, по нашему мнению, начиная с $t = 90$ °C вращательно-колебательные движения комплексов $-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{OH}$ достигают такой интенсивности, при которой водородные связи в кристаллической решетке начинают ослабляться, вызывая увеличение сегментальной подвижности цепей макромолекул целлюлозы. Назвать такую систему жесткокристаллической уже нельзя (хотя ориентация цепей макромолекул и анизотропность сохраняются). Можно утверждать, что в интервале температур 100 ... 120 °C у целлюлозы наблюдается релаксационный переход, сопровождающийся ослаблением межмолекулярных водородных связей.

Данные, полученные при исследовании доступности дейтерием целлюлозы различной модификации, позволяют судить о неоднородности надмолекулярной структуры кристаллических областей, наличии в них дефектных и жесткокристаллических образований, что имеет важное научное и технологическое значение. На основании результатов данных исследований были разработаны способы определения прочносвязанной воды в образцах целлюлозы [2] и степени замещения у эфиров целлюлозы [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вашман А.А., Пронин М.С.* Ядерная магнитная релаксация спектроскопии. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 232 с.
2. Заявка 94011953 АІ, G 01 №24/08. Способы определения количества жестко связанной воды в целлюлозе / Г.Ш. Гогелашвили, Ю.Б. Грунин. – Опубл. 02.01.96. – Бюл. № 2 (ч. 1). – С. 119.
3. *Зеленев Ю.В., Гладков В.И.* Релаксационные процессы в целлюлозе и ее производных // ВМС. – 1972. – Т. 14, № 1. – С. 16–22.
4. *Михайлов Г.П., Артюхов А.И., Шевелев В.А.* Исследование молекулярной подвижности в целлюлозе и ее производных диэлектрическим методом ядерного магнитного резонанса // ВМС. – 1969. – Т. 11, № 3. – С. 553–563.
5. Пат. 2035726 Россия, МКИ G 01 № 24/08. Способ определения степени замещения целлюлозы / Г.Ш. Гогелашвили, Ю.Б. Грунин.

G.Sh. Gogelashvili, Yu.B. Grunin, A.A. Krechetov, D.V. Ladychuk
Research of Pulp Accessibility to Deuteriumation

Non-homogeneous structure of crystal ranges of pulp of different modification is detected by impulse method of H^1 – NMR according to deuterium accessibility depending on temperature, as well as presence of defective and stiff-crystal ranges in them.
