

УДК 541.64:543.422.25:547.458

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ВОДОРАСТВОРIMЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

© 2001 г. Т. И. Усманов*, Н. Ш. Ашурев*, С. Ш. Рашидова**

*Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека
700174 Ташкент, ВУЗ городок

**Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
700128 Ташкент, ул. А.Кадыри, 76

Поступила в редакцию 31.10.2000 г.
Принята в печать 13.12.2000 г.

Изучены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации водорастворимых производных полисахаридов с различными степенями замещения с применением метода импульсного ЯМР. Разработана методология применения метода для количественной оценки степени кристалличности целлюлозы в ее различных формах (волокна, микрокристаллическая и порошковая целлюлоза). Сравнительный анализ оценки степени кристалличности методами рентгенографии, ЯМР ^{13}C твердой фазы и импульсного ЯМР показал, что получаемые различными методами результаты коррелируют между собой и подтверждают надежность оценки степени кристалличности целлюлозы импульсным методом ЯМР.

Релаксационные свойства полимеров определяются рядом факторов, такими как структура каждого элементарного звена, характер распределения замещенных групп и окружающих ее элементарных звеньев и взаимодействие между собой и средой [1–5]. Как известно, при использовании импульсного метода ЯМР первичными измеряемыми величинами являются времена спин-решеточной T_1 , спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициент самодиффузии D_s .

Цель настоящей работы – оценка T_1 и T_2 и структурно-физического состояния некоторых водорастворимых производных полисахаридов методом импульсной ЯМР-спектроскопии и установление взаимосвязи между релаксационными поведением ядерной намагниченности протонов и структурой исследуемых соединений.

В качестве объектов исследования были выбраны некоторые водорастворимые производные полисахаридов – карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ) и пектиновое вещество (ПВ) с различной степенью замещения (γ – количество замещенных групп ОН в одном элементарном звене макромолекулы полисахаридов). КМЦ по-

лучали сусpenзионным способом согласно методике [6], значение γ оценивали по карбоксиметильным группам [7]; в исследуемых соединениях $\gamma = 0.35\text{--}0.70$. МЦ получали по методике [8] путем присоединения диметилсульфата к щелочной целлюлозе, количество метоксильных групп определяли по видоизмененному методу Цейзалия [9]. ПВ с различными γ было получено путем гидролиза экстракции ПВ из свежих лимонных выжимок [10]. ММ пектина определяли по формуле $[\eta] = 1.4 \times 10^{-6} M^{1.34}$ [11]. Найденные значения ММ лежали в пределах $(1.47\text{--}2.25) \times 10^5$.

Микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) получали из хлопкового линта методом деструкции в смеси кислот ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ в соотношении 3 : 1), порошковую целлюлозу – измельчением линта на шаровых мельницах согласно работе [12].

Для оценки степени кристалличности целлюлозы в различных физических формах применяли метод импульсной ЯМР [13].

Эксперименты проводили на импульсном ЯМР-спектрометре “Bruker”. Параметры ЯМР измеряли при 298 К, используя импульсный релаксометр с рабочей частотой 20 МГц, амплитудным и фазовым детектированием. Длительность

E-mail: Star@phys.silk.org (Усманов Тулкун Исматович).

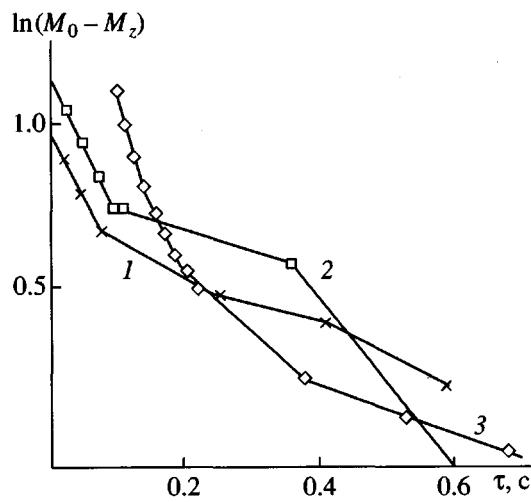


Рис. 1. Зависимость интенсивности $M_0 - M_z$ от времени задержки τ для КМЦ (1), МЦ (2) и ПВ (3) в полулогарифмической шкале.

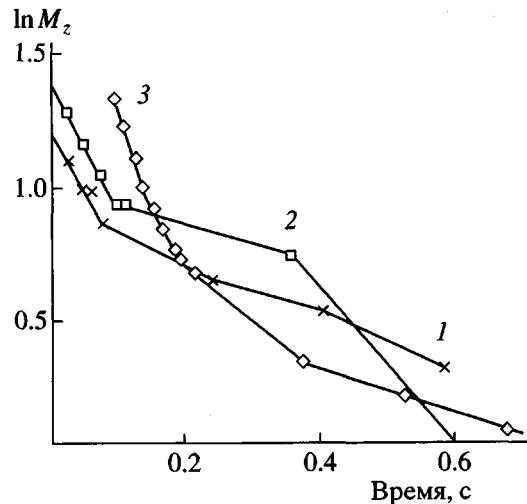


Рис. 2. Спад сигнала свободной индукции для КМЦ (1), МЦ (2) и ПВ (3).

импульса $\pi/2$ составляла 3 мкс, время бездействия приемника 8.5 мкс. Значения T_1 определяли, используя известную последовательность импульсов $\pi - \tau - \pi/2$. Максимальную относительную амплитуду осцилляции B сигнала свободной индукции после импульса $\pi/2$ находили по методике [14]. Измерения коротких времен T_2 проводили по ССИ после одиночного 90° импульса, в случае больших значений T_2 использовали последовательность импульсов в серии Карра–Парселла. Получаемые результаты обрабатывали с помощью ЭВМ [15].

Времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 характеризуют скорость установления равновесного состояния вектора продольной и поперечной намагниченности соответственно. Эти величины описывают свойства резонирующих ядер и специфику их взаимодействия с решеткой: в слабо структурированной решетке высокая интенсивность движения ядер приводит к возрастанию T_1 и T_2 и, наоборот, структурирование и уплотнение решетки снижает эти значения

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln 2M_0 - \tau/T_1 \quad (1)$$

$$\ln(M_z^*) = \ln M_0 - t/T_2, \quad (2)$$

где M_0 – равновесная намагниченность, M_z – продольная намагниченность и M_z^* – поперечная намагниченность; t – время между импульсами; τ – время задержки импульсов; T_1 – спин-решеточное и T_2 – спин-спиновое время релаксации.

По формулам (1) и (2) была построена зависимость $\ln(M_0 - M_z)$ от τ и $\ln(M_z^*)$ от t ; эти зависимости должны быть линейными.

На рис. 1 и 2 приведены графики зависимости намагниченности от времени для изученных систем. Как видно, зависимости оказались нелинейными. Это связано с тем, что цепочки макромолекул в производных полисахаридов состоят из разных протонов, различающихся своим магнитным окружением, что обусловлено разной микроструктурой цепи, а также степенью упорядоченности. Совокупность указанных факторов существенно влияет на времена релаксации, и это приводит к разделению времен релаксации на быструю и медленную компоненту. Такой сложный сигнал, появляющийся вследствие существования двух времен спин-спиновой релаксации, описывается как

$$M(t) = M_k \exp\left(-\frac{t}{T_{2k}}\right) + M_h \exp\left(-\frac{t}{T_{2h}}\right), \quad (3)$$

т.е. функция $M(t)$ представляет сумму двух экспонент с характеристическими временами T_{2k} (короткое время) и T_{2h} (длинное время), описывающих кристаллическую и некристаллическую части с соответствующими амплитудами M_k и M_h .

Доли протонов (или населенности фаз) P_k и P_h , обуславливающих соответственно времена T_{2k} и T_{2h} , определяются как

$$P_k = \frac{M_k}{M_k + M_h}, \quad P_h = \frac{M_h}{M_k + M_h} = 1 - P_k \quad (4)$$

Таблица 1. Время релаксации водорастворимых производных полисахаридов, определенные методом импульсного ЯМР

Образец	γ	T_1	T_2
Пектин 1	0.76	0.53	0.48
Пектин 2	0.85	0.51	0.47
Пектин 3	0.89	0.50	0.42
Пектин 4	0.96	0.48	0.40
Пектин 5	1.05	0.46	0.38
Пектин 6	1.23	0.42	0.37
Пектин 7	1.48	0.35	0.33
МЦ-1	0.96	0.18	0.17
МЦ-2	1.15	0.12	0.11
МЦ-3	1.26	0.10	0.09
МЦ-4	1.34	0.07	0.07
МЦ-5	1.37	0.04	0.04
КМЦ-1	0.35	0.13	0.13
КМЦ-2	0.45	0.11	0.10
КМЦ-3	0.55	0.09	0.09
КМЦ-4	0.61	0.08	0.08
КМЦ-5	0.70	0.06	0.06

Например, цепочка МЦ содержит разные функциональные группы, имеющие различные магнитно неэквивалентные протоны, и это приводит к изменению времени релаксации.

Используя построенные графики, оценили время релаксации для КМЦ, МЦ и ПВ (табл. 1).

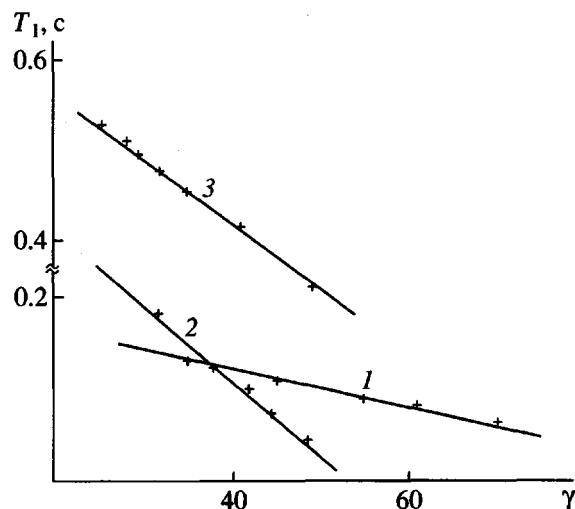


Рис. 3. Зависимость времени релаксации T_1 от γ для КМЦ (1), МЦ (2) и ПВ (3).

Таблица 2. Степень кристалличности различных физических форм целлюлозы, определенные различными способами

Образец	Степень кристалличности (%) методом		
	ЯМР импульсный	рентгенография [16]	ЯМР ^{13}C в твердой фазе
МКЦ (гидролиз)	73	74	75
МКЦ (из бинта)	69	72	73
МКЦ (из бумаги)	60	58	61
Порошковая целлюлоза (аморфиз)	47	50	49
МКЦ (из вискозы)	32	31	30

Для выяснения влияния степени замещения ПВ, КМЦ и МЦ на времена релаксации получены образцы с различными γ . Была построена калибровочная кривая в координатах время релаксации – содержание замещенных групп. Как видно из рис. 3, зависимость линейна, т.е. чем больше γ , тем меньше время релаксации T_1 [1].

Для определения степени кристалличности целлюлозы как правило используют методы рентгенографии [16] и в последнее время – ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе [17, 18].

При рентгенографических исследованиях образец может изменяться под действием рентгеновского излучения, и кроме того, рефлексы рентгенограмм не очень хорошо разрешаются для полимеров [19]. Импульсный метод ЯМР отличается простотой и быстротой анализа. При этом образец в процессе эксперимента не подвергается воздействиям, способным изменить структуру вещества или его физико-химические свойства.

Далее по методике [13] были определены степени кристалличности образцов целлюлозы в ее различных формах методом импульсного ЯМР. Для этого использовали формулы (3), (4). Сравнение значений степени кристалличности (табл. 2), полученных методами рентгенографии, ЯМР ^{13}C твердой фазы и импульсным ЯМР, показало, что все результаты хорошо коррелируют между собой. Это подтверждает надежность оценки степени кристалличности целлюлозы методом импульсного ЯМР. Данный метод позволяет оценить степень кристалличности природных полимеров с хорошей точностью как в твердой фазе, так и в набухшем состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
2. Рот Г.К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.
3. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
4. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979.
5. Diel P., Fluck E., Kosfeld R. NMR – Basic Principles and Progress. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1971. V. 4.
6. Васильев А.Е., Лившиц А.Б., Розенберг Г.Я., Кочетков Н.К. // Журн. природных соед. 1969. № 6. С. 525.
7. Каримова У.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Научно-исследовательский институт химии и технологии хлопковой целлюлозы, 1988.
8. Groon J. // Acta. Chem. Scanol. 1959. V. 13. № 6. P. 1235.
9. Никитин З.М. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Мир, 1965.
10. Рашидова С.Ш., Семенова Л.Н., Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Мирсагатов Д.А., Пулатова С.Р. // Тр. Института химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан. 1999. С. 166.
11. Berth G., Anger H., Linow F. // Dil. Nahrung. 1977. B. 21. № 10. S. 939.
12. Миркамилов Ш. М. Дис. ... д-ра техн. наук. Ташкент: Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, 1998.
13. Усманов Т.И., Ашурев Н.Ш., Раширова С.Ш. // Тез. докл. Междунар. симп. "Наука о полимерах на пороге XXI века". Ташкент, 1999. С. 108.
14. Гордеев М.Е., Масленников А.С., Иоелович М.Я., Грунин Ю.Б. // Химия древесины. 1991. № 3. С. 24.
15. Сидоренко О.Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, 1999.
16. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 72.
17. Тээяэр Р.Э. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тарту: Тартуский гос. ун-т, 1998.
18. Жбанков Р. Г., Иоелович М.Я., Трейманис А.П., Липпмаа Э.Т., Тээяэр Р.Э., Капуцкий Ф.Н., Гриншпан Д.Д., Лущик Л.Г. // Химия древесины. 1986. № 4. С. 3.
19. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. С. 107.

Pulsed NMR Study of Poly(saccharides) and Their Water-Soluble Derivatives**T. I. Usmanov*, N. Sh. Ashurov*, and S. Sh. Rashidova****

*Ulughbek Uzbekistan National University,
Vuzgorodok, Tashkent, 700174, Uzbekistan

**Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan,
ul. A. Kadyri 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan

Abstract—The times of spin-lattice and spin-spin relaxation of water-soluble derivatives of poly(saccharides) with different extents of substitution were studied by pulsed NMR spectroscopy. The methodology for applying this method to the quantitative estimation of the degree of crystallinity of various forms of cellulose (fibers and microcrystalline and powdered cellulose) was developed. Comparative analysis of the degree of crystallinity determined by X-ray diffraction and solid-phase ^{13}C NMR and pulsed NMR spectroscopy shows that the data obtained by different methods are in good agreement and proves that the pulsed NMR spectroscopy is a reliable tool for determining the degree of crystallinity of cellulose.