

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 9, с. 1735–1738

УДК 541.64:543.27.547.458.81

ИЗУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

© 2005 г. Т. И. Усманов*, Н. Ш. Ашурев*, С. Ш. Раширова**, А. Г. Даминов*

*Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека
700174 Ташкент, ВУЗгородок

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

Поступила в редакцию 23.08.2004 г.
Принята в печать 18.04.2005 г.

Рассмотрен способ оценки степени кристалличности целлюлозы в различных физических формах методом оптимизационных процедур на основе полученных данных импульсного ЯМР. Выбрана математическая модель, адекватно описывающая спад намагниченности, параметры которой позволяют определить степень кристалличности полисахаридов.

В настоящее время, особенно в последние десятилетия, развитие полимерной науки стало невозможным без самого широкого исследования различных структурных особенностей полимерных систем современными физическими и физико-химическими методами.

Фундаментальное научное значение приобрело установление корреляций между различными характеристиками полимеров и их структурными особенностями, которые могут быть выявлены исключительно путем применения широкого комплекса ЯМР-исследований как в растворе, так и в твердой фазе.

Степень кристалличности является важной структурной характеристикой полисахаридов, оказывающей влияние на многие их физические и физико-химические свойства. Для оценки степени кристалличности целлюлозы используют методы рентгенографии [1] и ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе [2, 3].

Экспресс-исследования структуры полисахаридов удобно проводить методом импульсного ЯМР [4]. Основой определения степени кристалличности полимеров по этому методу являются

движения цепей в аморфных областях, отличающиеся от движения цепей в кристаллических областях.

В настоящей работе исследована степень кристалличности хлопковой целлюлозы в различных физических формах (микрокристаллическая целлюлоза (**МКЦ**), порошковая целлюлоза (**ПЦ**), хлопковый линт (**ХЛ**) и нативная целлюлоза (**НЦ**)) по данным импульсной ЯМР-спектроскопии и выбрана математическая модель, которая адекватно описывает полученные экспериментальные данные.

Объектами исследования служили МКЦ, ПЦ и ХЛ. Микрокристаллическую целлюлозу получали из хлопкового линта методом деструкции в смеси кислот ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ в соотношении 3 : 1), ПЦ готовили измельчением линта на шаровых мельницах, согласно работе [3].

Эксперименты проводили на импульсном ЯМР-релаксометре “Bruker”. Параметры ЯМР измеряли при 298 К с помощью импульсного релаксометра с рабочей частотой 20 МГц, амплитудным и фазовым детектированием. Длительность импульса $\pi/2$ составляла 3 мкс, время бездействия приемника 8.5 мкс. Измерение коротких времен T_2 проводили по ССИ после одиночного

E-mail: tulkunu@yahoo.com (Усманов Тулкун Исматович).

Таблица 1. Значения целевой функции для моделей (1), (4) и (5)

Целлюлоза	$F_c, \text{A}^2/\text{m}^2$		
	(1)	(4)	(5)
МКЦ (гидролизованная)	1689	576	504
НЦ	1893	689	498
МКЦ (из бинта)	2038	722	558
ХЛ	1780	698	501
ПЦ-I	1978	711	476
ПЦ-II	1487	623	578
МКЦ (из вискозы)	2014	645	545

90° импульса, в случае больших значений T_2 использовали последовательность импульсов в серии Карра–Парселла. Полученные результаты обрабатывали на ЭВМ [6].

Как показал анализ литературных данных, ранее для математического описания ССИ использовали различные типы математических выражений.

Abragam [7] предложена для описания ССИ твердых тел модельная функция

$$A(t) = A_0 \frac{\sin(bt)}{bt} e^{\left(\frac{-at^2}{2}\right)}, \quad (1)$$

где A_0 – начальная амплитуда ССИ, $A(t)$ – амплитуда ССИ в момент времени t , a и b – коэффициенты.

В работах [8, 9] ССИ для полистирола и низкомолекулярной вязкой жидкости диоктилфталата при температурах ниже и выше температуры стеклования, определенной методом ЯМР, описывается выражениями

$$P_{(t)} = P_0 \exp\left(-\frac{t^2}{T_2^2}\right) \quad (2)$$

и

$$P_{(t)} = P_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3)$$

соответственно.

В работе [9] также было показано, что ССИ для частично кристаллических полимеров может быть записан как

$$P_{(t)} = P_{0k} \exp\left(-\frac{\pi t^2}{4T_{2k}^2}\right) + P_{0a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) \quad (4)$$

Здесь T_{2k} , T_{2a} – времена поперечной релаксации, а P_{0k} , P_{0a} – населенность протонов, соответствующая аморфной и кристаллической фазам полимера. Для описания ССИ гетерогенных систем использовали модельную функцию в виде суммы экспонент [4], которые отвечают различным фазам в системах:

$$M(t) = M_a(0) \left(P_a e^{\left(\frac{-t}{T_{2a}}\right)} \right) + M_b(0) \left(P_b e^{\left(\frac{-t}{T_{2b}}\right)} \right), \quad (5)$$

где P_a , P_b – кажущаяся населенность для фаз a и b соответственно.

Нами проанализированы три типа модельных функций, определяемых выражениями (1), (4) и (5), вычислен минимум целевой функции для этих моделей (табл. 1) и выбрана та модель, которая наилучшим образом описывает наши данные.

Оптимальные параметры моделей определяли с помощью оптимизационной процедуры, реализованной в математическом пакете MathCad [10–12].

Целевая функция F_c для процесса оптимизации строилась следующим образом:

$$F_c = \sum_{i=1}^N (M_i^e - M_i^t)^2 \quad (6)$$

Здесь M_i^e и M_i^t – экспериментальная и теоретическая намагниченность для изученных систем.

Оптимизацию проводили для модельной функции (1) по параметрам A_0 , b , a для модельной функции (4) по параметрам P_{0k} , P_{0a} , T_{2k} , T_{2a} , а для модельной функции (5) – по параметрам M_b , M_a , P_b , P_a , T_{2b} , T_{2a} .

Как видно из табл. 1, наилучшие результаты по целевой функции получены для простейшей модельной функции (5), представляющей собой сумму двух экспонент, первая из которых связана с ССИ в аморфной фазе, а вторая относится к

Таблица 2. Параметры модели (5), соответствующие наилучшему описанию данных импульсного ЯМР для хлопковой целлюлозы

Образцы	$M_b P_b$	$M_a P_a$	$T_{2\kappa}$, мс	T_{2a} , мс
МКЦ (гидролизованная)	2.172	0.803	0.024	0.243
НЦ	1.956	0.761	0.022	0.289
МКЦ (из бинта)	1.892	0.851	0.035	0.324
ХЛ	1.764	0.869	0.041	0.367
ПЦ-I	1.534	1.731	0.042	0.444
ПЦ-II	1.464	2.196	0.043	0.498
МКЦ (из вискозы)	1.378	3.961	0.043	0.505

криSTALLической фазе. Параметры этой функции, которые хорошо описывают наши данные, приведены в табл. 2.

Степень кристалличности целлюлозы рассчитывали из оптимальных параметров моделей (1), (4) и (5) соответственно по формулам:

$$\alpha = \frac{(B - B_a)}{(B_k - B_a)}, \quad (7)$$

где B , B_a , B_k – оптимизационные значения $A(t)/A_0$ в аморфных и кристаллических областях полимерных систем.

$$\alpha = \frac{P_{opt_1}}{P_{opt_1} + P_{opt_2}}, \quad (8)$$

Таблица 3. Степень кристалличности различных физических форм целлюлозы, определенные различными способами

Образец	Степень кристалличности, %		
	ЯМР импульсный	рентгенография [1]	ЯМР ^{13}C в твердой фазе [2, 3]
МКЦ (гидролизованная)	73	74	75
НЦ	72	71	74
МКЦ (из бинта)	69	72	73
ХЛ	67	70	64
ПЦ-I	47	50	49
ПЦ-II	40	45	37
МКЦ (из вискозы)	32	42	29

где P_{opt_1} и P_{opt_2} – оптимизационные значения по $P_{0\kappa}$ и P_{0a} соответственно.

$$\alpha = \frac{P_{opt_1} P_{opt_3}}{P_{opt_1} P_{opt_3} + P_{opt_0} P_{opt_2}}, \quad (9)$$

где P_{opt_0} , P_{opt_1} , P_{opt_2} , P_{opt_3} – оптимизационные значения по $M_a(0)$, $M_b(0)$, P_a и P_b соответственно.

Сравнение значений степени кристалличности (табл. 3), полученных методами рентгенографии, ЯМР ^{13}C в твердой фазе и импульсным ЯМР, показало, что все результаты хорошо коррелируют между собой. Это подтверждает надежность оценки степени кристалличности целлюлозы методом импульсного ЯМР.

Таким образом, данный метод позволяет с хорошей точностью оценивать степень кристалличности природных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 72.
2. Тээяэр Р.Э. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тарту: Тартуский гос. ун-т, 1998.
3. 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.
4. Вайшман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.

5. Миркамилов Ш.М. Дис. ... д-ра техн. наук. Ташкент: Ин-т химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, 1998.
6. Сидоренко О.Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Ин-т химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, 1999.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Галлямов И.И., Бухина М.Ф., Маклаков А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 5. С. 336.
9. Маклаков А.И., Смирнов В.С., Наконечный В.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1568.
10. Плис А.И., Сливина Н.А. MathCad: математических практикум. М.: Нолидж, 1999.
11. MathCad 6.0 plus. Финансовые, инженерные и научные расчеты в среде Windows 95. М.: Филин, 1996.
12. Дьяконов В.П., Абраменкова И.В. MathCad 7 в математике, физике и в Internet. М.: Нолидж, 1998.

A Pulse NMR Study of the Degree of Crystallinity of Cotton Cellulose

T. I. Usmanov*, N. Sh. Ashurov*, S. Sh. Rashidova, and A. G. Daminov***

*Ulugbek National University of Uzbekistan,
VUZgorodok, Tashkent, 700174 Uzbekistan

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

Abstract—A method for estimating the degree of crystallinity of cellulose in various physical forms through optimization procedures based on pulse NMR data is considered. A mathematical model adequately describing the decrease in the magnetization is chosen; the parameters of this decrease make it possible to determine the degree of crystallinity of polysaccharides.