

УДК 661.728:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ И МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

[Г. Н. Михайлов], А. И. Артиюков, В. А. Шевелев

Данная работа является продолжением исследований релаксационных свойств целлюлозы и ее производных, выполненных методом диэлектрических потерь и поляризации [1—3].

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных данному вопросу, молекулярные механизмы наблюдаемых процессов до настоящего времени полностью не выяснены [4—11].

В этой работе делается попытка на основании сопоставления результатов, полученных диэлектрическим методом и методом спин-решеточной релаксации, более детально обсудить вопрос о молекулярном механизме наблюдаемых релаксационных процессов.

Образцы и методика измерений

Химический состав исследованных полимеров представлен в табл. 1.

Все приведенные в табл. 1 полимеры были получены, очищены и охарактеризованы на элементарный и функциональный состав в лаборатории Данилова. Состав полимеров был также подтвержден ИК-спектрами.

Эфиры целлюлозы ТАЦ, МЦ, ЦЭЦ и ТФМЦ дополнительно очищались многократным переосаждением из раствора в смеси метиленхлорид — метanol (соотношение 9 : 1) большим количеством метанола. Удаление растворителя производили в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм при 60—80° до достижения постоянного веса образца.

Измерение диэлектрических характеристик (ϵ' и $\tg \delta$) производили в вакуумированных стеклянных колбах при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм на пленках толщиной 100 мк. Способ приготовления пленок и сушки их от сорбированной влаги описаны ранее [1]. Электроды на образцы наносили термораспылением серебра в вакууме.

Измерения выполнены в области частот от 200 Гц до 1500 кГц при температурах от —160 до 250°. Точность измерения ϵ' — 5; $\tg \delta$ — 10% во всем диапазоне температур и частот.

Образцы для ЯМР-измерений готовили сдавливанием волокон или порошка в прессформе при комнатной температуре и небольшом давлении с тем, чтобы увеличить коэффициент заполнения ампулы, помещаемой в катушку спектрометра. Сушка образцов от сорбированной влаги велась непосредственно в ампулах при 100° в вакууме 10^{-3} мм. Критерием высыхания служило прекращение изменения времени спин-решеточной релаксации в процессе сушки, что наступало обычно через 6—10 час.

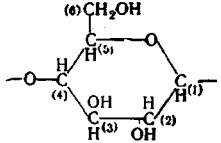
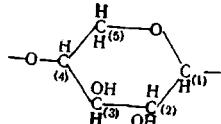
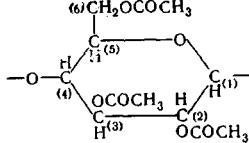
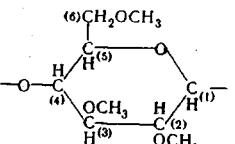
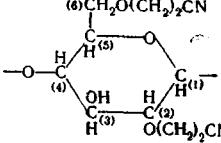
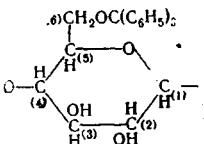
Методом ЯМР были исследованы также дейтерированные образцы ХЦ, ДЦ и ДЦ, размолотой на шаровой мельнице*. Дейтерирование проводили в герметичной ампуле вымачиванием в тяжелой воде (D_2O) высущенных от сорбированной влаги волокон в течение 4—5 час. с последующим откачиванием ампулы в течение 6 час. при 20° для удаления D_2O . Для сравнения были измерены температурные зависимости T_1 для регидрированных образцов ХЦ и ДЦ. Регидрирование (обратное замещение дейтерия на водород) проводили длительным вымачиванием дейтерированных образцов в дистиллированной воде. После сушки образцов ампулы запаивали в вакуумированном состоянии.

Время спин-решеточной релаксации протонов (T_1) измеряли импульсным методом на приборе, описанном ранее [12], при частоте резонанса протонов 18,6 Мгц. Использовали последовательность импульсов 180, 90°. Измерения выполнены в интервале температур от —180 до 220°. Точность измерения времени T_1 — 10%.

* Образец приготовлен Г. Л. Долгиным в Технологическом институте им. Ленинского комсомола.

Таблица 1

Структурные формулы, степень этерификации и температуры стеклования исследованных полимеров

Полимер	Структурная формула повторяющейся единицы (указано одно пиранозное кольцо)	γ^*	$T_g, ^\circ\text{C}$
Целлюлоза: хлопковая (ХЦ) древесная (ДЦ) гидратцеллюлоза (ГЦ)		—	200
Ксилан		—	—
Триацетатцеллюлоза (ТАЦ)		300	160[6]
Метилцеллюлоза (МЦ) МЦ-1 МЦ-2 МЦ-3		275 188 108	150 — —
Цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ)		250	180
Трифенилметиленовый эфир целлюлозы (ТФМЦ)		100	153

* γ указывает количество замещенных гидроксилов на каждые 100 глюкопиранозных колец целлюлозы.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ при частоте 10 кГц для ГЦ, ТАЦ, ЦЭЦ, МЦ-1 и МЦ-2.

Видно, что в области температур, соответствующих стеклообразному состоянию полимеров, наблюдаются максимумы $\operatorname{tg} \delta$, сопровождающиеся

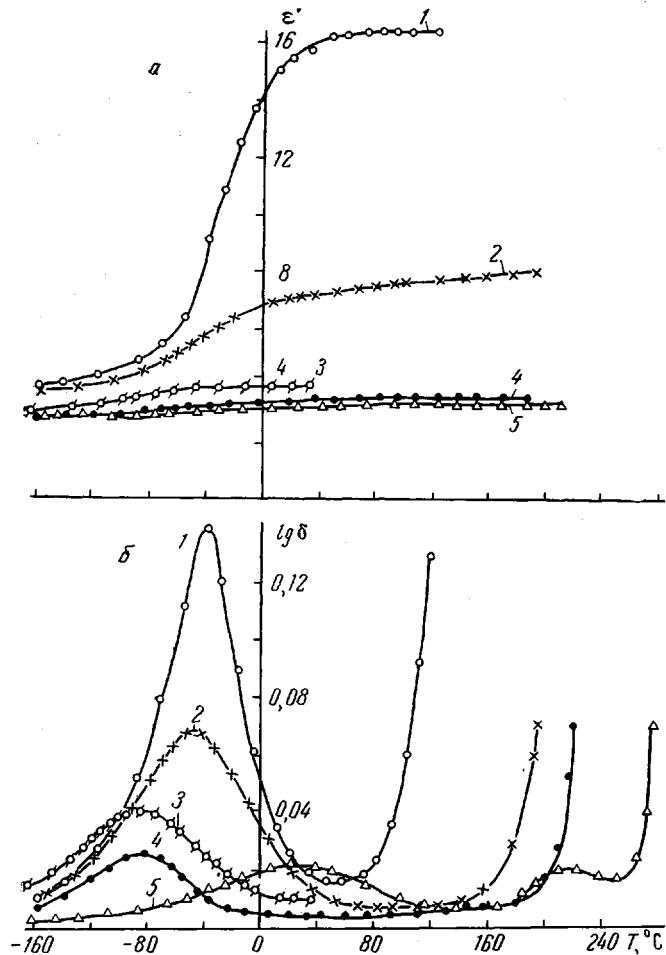


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) для ЦЭЦ (1); ГЦ (2); МЦ-1 (3); МЦ-2 (4) и ТАЦ (5) при частоте электрического поля 10 кГц

ростом ϵ' , что свидетельствует о наличии релаксационных процессов, связанных с переориентацией полярных групп.

Для ТАЦ при температурах выше T_c наблюдаются второй $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Энергия активации данного релаксационного процесса — 70 ккал/моль, что позволяет отнести его к так называемому дипольно-сегментальному типу [9–11]. Аналогичный процесс для ТАЦ наблюдался динамическим механическим методом [8, 13]. О наличии сегментальной подвижности в рассматриваемой области температур свидетельствуют также данные термомеханических исследований [14, 15].

Для других исследованных полимеров со стороны высоких температур наблюдался экспоненциальный рост $\operatorname{tg} \delta$, не сопровождающийся ростом ϵ' . Ранее в работе [3] было показано, что этот эффект связан с ростом потерь проводимости.

На рис. 2 приведены зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов (T_1) от температуры для ГЦ, ТАЦ, ЦЭЦ, МЦ-1 и МЦ-3,

а также для ХЦ. Как видно из рис. 2, для всех полимеров имеются области температур, где время T_1 проходит через минимум. Это свидетельствует о переориентации различных атомных групп, в состав которых входят протоны. Скорость переориентации характеризуется временами корреляции (τ_c), удовлетворяющими при температуре минимума условию $\omega\tau_c = 0,6158$ [16] (ω — круговая частота резонанса протонов).

Для ХЦ минимум расположен при 65° . В той же области температур наблюдается $T_{1\min}$ для ГЦ. Кроме того, для ГЦ наблюдается второй минимум T_1 при 140° , который отсутствует у ХЦ. Для обоих полимеров при температуре выше 200° замечено снижение T_1 . Для ЦЭЦ время T_1 имеет минимальное значение при 40° . На зависимости $T_1 = \varphi(T)$ для ТАЦ наблюдается минимум при -180° и постепенное снижение T_1 от 0° до температуры термического разложения.

Для МЦ-1 обнаружено три минимума T_1 : при -180 , 40 и 220° . Для МЦ-3 — при -180 , 60 — 65 и снижение T_1 выше 210° .

Как видно из рис. 1 и 2, для исследованных полимеров релаксационные процессы наблюдаются обоими методами.

Рассмотрим, в какой мере коррелируют данные диэлектрических и ЯМР измерений.

Низкотемпературные релаксационные процессы, наблюдаемые методом ЯМР в МЦ-1, МЦ-3 и ТАЦ при -180° и ниже, диэлектрически в использованной области температур при указанных частотах не обнаруживаются. Эти процессы в МЦ и ГАЦ обусловлены заторможенным вращением метильных групп вокруг осей симметрии третьего порядка. Схематически этот тип движения обозначен стрелками у связей, вокруг которых происходит заторможенное вращение

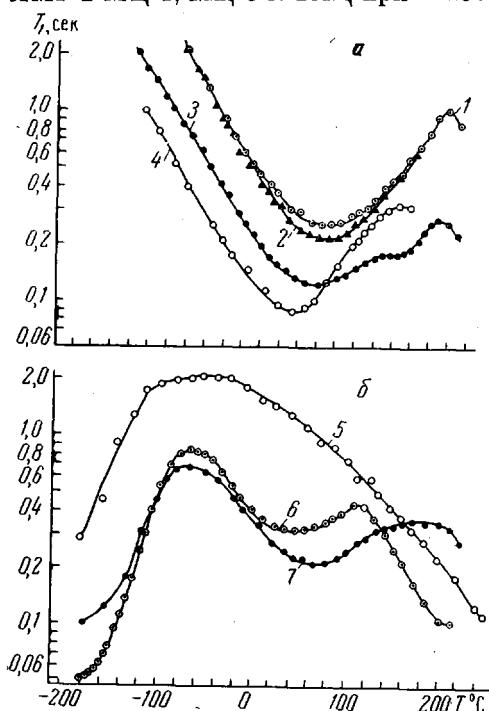
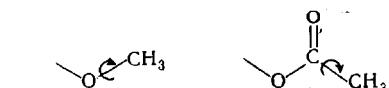


Рис. 2. Температурная зависимость T_1 : а — для ХЦ (1); ДЦ (2); ГЦ (3); ЦЭЦ (4); б — для ТАЦ (5), МЦ-1 (6) и МЦ-3 (7)

Для МЦ-3 ($\gamma = 108$) время T_1 в минимуме, связанном с вращением метильных групп, больше, чем для МЦ-1 ($\gamma = 275$), что соответствует уменьшению относительного числа протонов, приходящегося на подвижные метильные группы, и, следовательно, уменьшению их вклада ($1/T_{1\min}$) в релаксацию [19].

Сравним среднетемпературные релаксационные процессы, наблюдаемые методом ЯМР при температурах 0 — 100° , с процессами, наблюдаемыми диэлектрическим методом в стеклообразном состоянии исследованных



Это отнесение вытекает из сопоставления с аналогичными областями релаксации, наблюдаемыми в поливинилацетате, полиметилакрилате и полиметилметакрилате [17, 18]. Энергия активации вращения — CH_3 группы порядка 1 ккал/моль. Рассматриваемое движение должно быть диэлектрически не активно, так как при таком вращении не происходит изменения ориентации дипольного момента группы.

полимеров. С этой целью сопоставим значения логарифма наивероятного времени диэлектрической релаксации (τ_g), найденные из условия максимума ϵ'' ($\omega\tau_g = 1$), со значениями логарифма времени корреляции (τ_c), найденными по кривым $T_1 = \varphi(T)$ в области минимумов. Расчет времени корреляции выполнен по соотношению Кубо — Томито [16] (без учета спектра времен корреляции) для тех полимеров, для которых зависимость

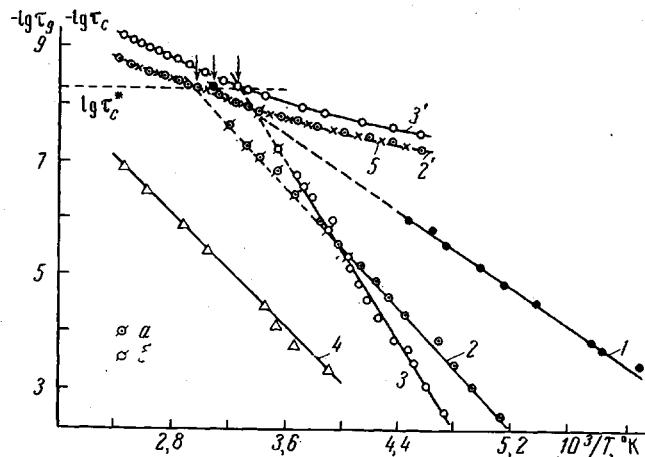


Рис. 3. Зависимости $-\lg \tau_g = \varphi(1/T)$ для МЦ-1 (1), ГЦ (2), ЦЭЦ (3) и ТАЦ (4). Зависимости $-\lg \tau_c = \varphi(1/T)$ для ГЦ (2'); ЦЭЦ (3'); ХЦ (5). τ_c для ГЦ (а) и ЦЭЦ (б) рассчитаны с учетом ширины спектра времен корреляции

Стрелками указаны точки, соответствующие наивероятному времени корреляции (τ_c^*), логарифм которого отмечен горизонтальной пунктирной линией

$T_1 = \varphi(T)$ в области минимума не искажена наложением других релаксационных процессов. Результаты представлены на рис. 3.

Видно, что зависимости $\lg \tau_g = \varphi(1/T)$ для ГЦ, ЦЭЦ, ТАЦ МЦ-1 хорошо представляются прямыми линиями с различными наклонами. Энергии активации, определенные по наклонам полученных прямых, равны 13, 16, 11 и 8 ккал/моль для ГЦ, ЦЭЦ, ТАЦ и МЦ-1, соответственно.

Прямолинейность зависимостей $\lg \tau_g = \varphi(1/T)$ и сравнительно небольшие энергии активации характерны для релаксационных процессов, связанных с локальными формами теплового движения в полимерах (дипольно-групповые релаксационные процессы).

Зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$ для ГЦ, ХЦ и ЦЭЦ криволинейны и наклон их значительно меньше, чем наклон зависимостей $\lg \tau_g = \varphi(1/T)$. Однако точки, соответствующие логарифму наивероятного времени корреляции τ_c^* , для ГЦ, ЦЭЦ и МЦ-1 удовлетворительно ложатся на продолжение зависимостей $\lg \tau_g = \varphi(1/T)$ для тех же полимеров. Наивероятное время корреляции при температуре минимума определено из условия $\omega\tau_c^* = 0,6158$. При фиксированной частоте резонанса протонов (18,6 МГц) τ_c^* для всех процессов одинаково ($5,2 \cdot 10^{-9}$ сек.), но достигается при разных температурах, соответствующих положению минимумов T_1 .

Совпадение наивероятных времен корреляции и диэлектрической релаксации свидетельствует об идентичности кинетических единиц, ответственных за релаксационные процессы, наблюдавшиеся обоими методами. Меньший наклон кривых $\lg \tau_c =$

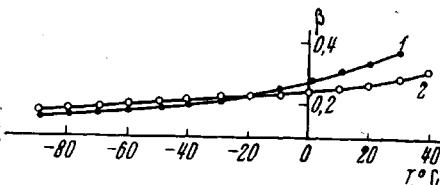


Рис. 4. Температурные зависимости параметра распределения диэлектрических времен релаксации β для ЦЭЦ (1) и ГЦ (2)

$= \varphi(1/T)$ и их криволинейность могут быть связаны с наличием спектра времен корреляции и изменением ширины спектра с температурой. На рис. 4 представлены температурные зависимости параметра распределения времен диэлектрической релаксации β (по Фуоссу — Кирквуду [20]) для ГЦ и ЦЭЦ. Видно, что β в области температур от -100 до 30° изменяется от $0,15$ до $0,3$. Низкие значения β указывают на наличие широкого распределения времен релаксации в указанной области температур.

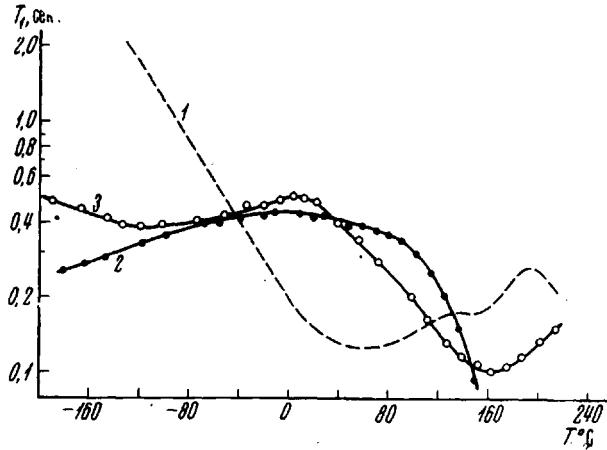


Рис. 5. Температурные зависимости T_1 для ГЦ (1), ксилана (2) и ТФМЦ (3)

Исходя из общности релаксационных процессов, наблюдаемых обоими методами, и полагая, что спектры времен диэлектрической релаксации и ядерной магнитной корреляции идентичны, можно рассчитать τ_c с учетом параметра распределения времен диэлектрической релаксации β , используя для этого видоизмененное соотношение Коннора [21]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{C(\beta)}{T_{1\min}} \left[\frac{(\omega\tau_c)^\beta}{1 + (\omega\tau_c)^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega\tau_c)^\beta}{1 + (2\omega\tau_c)^{2\beta}} \right],$$

где $C(\beta)$ — коэффициент, представляющий обратное значение функции, стоящей в квадратных скобках, в экстремуме; ω — резонансная круговая частота; T_1 и $T_{1\min}$ берутся из экспериментальных данных. Определенные таким образом значения τ_c удовлетворительно ложатся на продолжение зависимости $\lg \tau_g = \varphi(1/T)$ (рис. 3) для ГЦ и ЦЭЦ.

Для выяснения молекулярного механизма, обусловливающего появление минимума T_1 в ГЦ, были измерены температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации в ксилане и ТФМЦ, представленные на рис. 5. Видно, что в ТФМЦ наблюдается два минимума T_1 при -120 и 140° . Минимуму T_1 , который наблюдается при -120° , нельзя сопоставить какой-либо процесс, наблюдаемый диэлектрическим методом. Очевидно, это движение не включает полярных групп.

Минимум T_1 , наблюдаемый при 160° по температурно-временному положению, соответствует максимуму $\operatorname{tg} \delta$, наблюдаемому диэлектрическим методом при $+60^\circ$ и частоте 1 кГц [2]. Возможно, что данный процесс связан с подвижностью всего бокового радикала, заместившего первичный гидроксил, т. е. группы $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Энергия активации этого процесса, определенная из диэлектрических данных, равна 26 ккал/моль . Рассматриваемый процесс не может быть связан с сегментальной подвижностью, так как T_c для ТФМЦ 153° . При этой температуре для дипольно-сегментального процесса время релаксации должно быть порядка 1 сек., в то время как минимуму T_1 соответствует $\tau_c = 5,2 \cdot 10^{-9}$ сек.

Для ксилана наблюдается снижение T_1 при температурах ниже -40° и выше $+100^\circ$ (рис. 5). Снижение времени спин-решеточной релаксации T_1 при низких температурах, по-видимому, связано с наличием движения протонов в боковых ответвлениях ксилана, представляющих в основном остатки 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты [22, 23]. Снижение T_1 при температурах выше 100° можно связать с началом движения протонов в ксило-пиранозном кольце, в том числе и гидроксилов.

Существенно, что ни в ксилане,monoэфире которого в отличие от целлюлозы не содержит метилольной группы (CH_2OH), ни в ТФМЦ, где первичный гидроксил замещен на объемный радикал $-\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [22, 23],

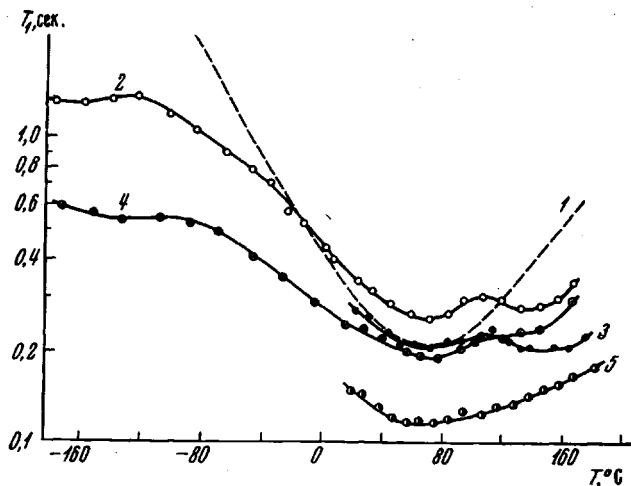


Рис. 6. Температурные зависимости T_1 для ДЦ (1); действированной ДЦ (2); действированной размолотой ДЦ (4); регидрированной ДЦ (3); регидрированной размолотой ДЦ (5)

минимум T_1 , аналогичный наблюдаемому в ГЦ при 65° , не обнаруживается.

Это свидетельствует о том, что данная область релаксации в ГЦ и совпадающие с ней по температуре области релаксации в ХЦ и ДЦ связаны с подвижностью либо первичного гидроксила, либо метилольной группы в целом. Подобный вывод был сделан ранее в работе [2] на основании анализа данных диэлектрических исследований тех же полимеров.

Из рис. 2 видно, что время T_1 в минимуме для ГЦ значительно ниже, чем для ХЦ и ДЦ. Это свидетельствует о том, что относительное число протонов, приходящихся на подвижные группы, или просто число кинетических единиц данного сорта в ГЦ больше, чем в ХЦ или ДЦ. Поскольку ХЦ и ДЦ являются в сравнении с ГЦ более упорядоченными системами [23], то такое различие во времени $T_{1\min}$ может свидетельствовать о том, что вклад в релаксацию обусловлен кинетическими единицами, находящимися в менее упорядоченных областях целлюлозы, т. е. там, где водородные связи между гидроксилами разорваны или ослаблены. Аналогичное увеличение глубины минимума T_1 наблюдается в частично кристаллических полимерах с увеличением доли аморфных областей, т. е. относительного числа подвижных протонов, например, в полиэтилене [25]. В пользу того, что рассматриваемое движение в целлюлозе происходит в менее упорядоченных областях, говорит также тот факт, что инкремент диэлектрической проницаемости для ГЦ больше, чем для ХЦ [7].

Для того чтобы выяснить, включает ли кинетическая единица, обуславливающая релаксационный процесс в целлюлозе, метилольную (CH_2OH) группу в целом или только первичный гидроксил, были исследованы дей-

терированные образцы целлюлозы. Известно [23], что при частичном дейтерировании в первую очередь замещаются на дейтерий водороды гидроксилов, находящихся в менее упорядоченных областях целлюлозы, которые более доступны для дейтерирования.

Методом ИК-спектроскопии было показано *, что при изотопном обмене в парах D₂O степень доступности исследованных нами целлюлоз составляла не менее 40—50%.

При вымачивании волокон ХЦ и ДЦ в тяжелой воде обмен идет еще глубже, и реакция почти полностью заканчивается через четыре часа [26]. Это значит, что при использованном нами методе дейтерирования (вымачивание в D₂O) водороды всех гидроксилов, находящихся в неупорядоченных, доступных областях целлюлозы, замещаются на дейтерий.

Если наблюдаемый релаксационный процесс в целлюлозе связан с подвижностью первичных гидроксилов в неупорядоченных областях, то при

полном замещении водородов этих гидроксилов на дейтерий величина $T_{1\min}$ должна увеличиться приблизительно в следующем отношении [27]:

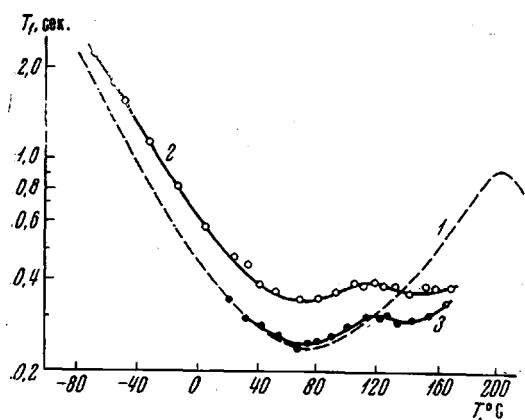


Рис. 7. Температурные зависимости T_1 для ХЦ (1); дейтерированной ХЦ (2); регидрированной ХЦ (3)

кривой для исходной ДЦ. На рис. 7 те же зависимости приведены для исходной ХЦ (пунктир) дейтерированной и регидрированной ХЦ. Как видно из этих рисунков, время T_1 в минимуме (при 65°) для дейтерированных ДЦ и ХЦ выше по сравнению с исходными или регидрированными целлюлозами в 1,3—1,4 раза. Для дейтерированной размолотой ДЦ, доступность которой к дейтерированию выше, чем для специально необработанных образцов, время $T_{1\min}$ возросло в 1,5 раза по сравнению с регидрированным образцом. Поскольку изменение $T_{1\min}$ при дейтерировании значительно меньше, чем ожидалось из оценочного расчета, то следует предположить, что кинетическая единица включает и те протоны, которые не подвергаются замещению на дейтероны, т. е. два протона у атома C₍₆₎ метилольной группы. Таким образом, кинетической единицей можно считать метилольную группу в целом.

На возможность переориентации метилольной группы путем вращения вокруг выделенных связей $\text{---} \text{C}_{(5)} \text{---} \text{C}_{(6)} \text{---} \text{OH}$ с преодолением сравнительно небольших потенциальных барьеров указывают теоретические расчеты, выполненные в работе [24]. Группа —CH₂OH в α-D-глюкозе может иметь три равновесные конформации, поэтому переориентация метилольной группы (—CH₂—OH) может быть представлена как переход от одной конформации к другой.

Для ХЦ и ДЦ второй минимум T_1 аналогичный наблюдаемому в

* ИК-спектры дейтерированных целлюлоз были получены в ИВС И. Ю. Левдик.

ХЦ при 140° , отсутствует. Однако, как видно из рис. 6 и 7, вторичные минимумы при 140° появляются для дейтерированных ХЦ и ДЦ. При регидрировании дейтерированных ХЦ и ДЦ этот процесс остается. Возможно, что данный релаксационный процесс связан с некоторой подвижностью протонов, входящих в состав пиранозных колец и вторичных гидроксильных групп.

Кроме того, как это видно из рис. 6, частичное дейтерирование ДЦ и размолотой древесной целлюлозы ведет к появлению широкого минимума T_1 при температурах около -160° . Этот минимум более глубокий у размолотой ДЦ, но отсутствует в дейтерированной ХЦ. Молекулярный механизм, обусловливающий этот минимум, еще не ясен.

Рассмотрим молекулярные механизмы релаксации в эфирах целлюлозы.

При изучении диэлектрических свойств цианэтилированных целлюлоз различных степеней замещения [6], а также смешанных цианэтилацетиловых эфиров целлюлозы [3] было установлено, что дипольно-групповые потери и поляризация в ЦЭЦ обусловлены ориентационным движением диполя, образованного группой $-\text{CN}$ в боковой цепи. Тот факт, что ЯМР также обнаруживает это движение, дает основание полагать, что данная кинетическая единица помимо группы $-\text{CN}$ включает протоны этильной группы.

В ТАЦ, как видно из рис. 2, наблюдается постепенное снижение T_1 в области температур от 0° до температуры термического разложения. Это, по-видимому, связано с наложением релаксационных процессов, обусловленных подвижностью боковых ацетатных групп и сегментов цепи. Существование дипольно-группового релаксационного процесса, связанного с подвижностью боковых ацетатных групп, включающих диполь COO , в ТАЦ было установлено диэлектрическим методом [3, 9]. Аналогичный процесс наблюдается в поливинилацетате [28]. Судя по зависимости $-\lg \tau_g = \varphi(1/T)$ для ТАЦ (рис. 3), время корреляции для ацетатных групп достигнет значения $5 \cdot 10^{-9}$ сек. (условие минимума T_1) при $240-250^\circ$, т. е. значительно выше T_c (T_c для ТАЦ 160°). В близкой области температур ($260-280^\circ$), как следует из данных работ [9, 10, 13] должен располагаться и процесс, связанный с подвижностью участков главной цепи целлюлозы, т. е. сегментальный процесс.

В МЦ среднетемпературный релаксационный процесс, наблюдаемый обоими методами, можно связать с подвижностью группы $-\text{CH}_2-\text{OCN}_3$ у пятого атома углерода глюкопиранозного кольца. Из исследований ИК-спектров метилзамещенных глюкоз и рамнозы известно, что при замещении гидроксилов метильными группами, которые исключают возможность образования водородных связей, свобода вращения боковой группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ вокруг связи $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$ увеличивается [24]. Поэтому естественно, что как $\text{tg } \delta_{\max}$, так и $T_{1\min}$ у МЦ, связанные с этим типом движения, должны наблюдаться при более низких температурах, чем у целлюлозы, и энергия активации этого процесса должна быть меньше, что и наблюдается на опыте.

Поскольку относительное число протонов в кинетической единице МЦ больше, чем у ХЦ и ГЦ, время T_1 в минимуме должно быть меньше, подобно тому, как это наблюдается для ЦЭЦ.

Однако даже в МЦ-1 (максимальной степени метилирования) $T_{1\min}$ больше, чем у ХЦ и тем более ГЦ.

Кроме того, у МЦ-3, у которой остаются незамещенными 192 гидроксила на каждые 100 глюкопиранозных колец, а метильных групп почти в два раза меньше, минимум T_1 глубже, а его положение на шкале температур соответствует минимуму T_1 в незамещенных целлюлозах. Как видно из рис. 1, для МЦ-2, у которой степень метилирования ниже ($\gamma = 188$), чем в МЦ-1 ($\gamma = 275$), ε' и $\text{tg } \delta_{\max}$ выше, что может быть связано с увеличением числа незамещенных первичных гидроксилов в единице объема.

Такой эффект можно объяснить только избирательным метилированием.

Избирательное метилирование возможно, так как при реакции метилирования в щелочной среде большей реакционной способностью обладают вторичные гидроксилы (у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$) [23].

Поэтому для МЦ можно предположить молекулярный механизм, заключающийся в переориентации метилольных групп с незамещенными первичными гидроксилами, т. е. тот же, что в целлюлозе.

Сдвиг τg δ_{\max} и соответствующего ему минимума T_1 в МЦ-1 в сторону более низких температур по сравнению с их положениями для незамещенных целлюлоз может быть объяснено уменьшением вероятности образования водородных связей между гидроксилами с увеличением степени метилирования, что равноценно увеличению подвижности метилольных групп [24].

Минимум T_1 , обнаруженный для МЦ-1 при 210° , и начало снижения T_1 для МЦ-3 связаны, очевидно, с подвижностью протонов глюкопиранозных колец целлюлозы (сегментальный релаксационный процесс). Следует отметить, что снижение T_1 для МЦ-3 начинается при более высоких температурах. Это может быть обусловлено повышением температуры стеклования полимера из-за большей вероятности образования водородных связей между гидроксилами в МЦ-3, чем в МЦ-1.

Диэлектрическим методом дипольно-сегментальный релаксационный процесс в МЦ-1 не обнаружен (см. рис. 1), так как он замаскирован наложением потерь проводимости.

Выводы

1. Из анализа результатов, полученных для целлюлоз различной степени упорядоченности, частично дейтерированных целлюлоз, ксилана и трифенилметилового эфира, следует, что релаксационный процесс в стеклообразном состоянии целлюлозы обусловлен движением CH_2OH группы в неупорядоченных областях полимера.

2. Установлено, что релаксационный процесс, наблюдаемый обоими методами в ЦЭЦ при температурах ниже T_c , связан с движением цианетильной группы.

3. Сравнение результатов для метилцеллюлоз различных степеней замещения показывает, что наиболее вероятным механизмом релаксационных процессов, наблюдаемых обоими методами в стеклообразном состоянии, является переориентация $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп, не подвергшихся метилированию.

4. Низкотемпературные релаксационные процессы, обнаруженные методом ЯМР в ТАЦ, МЦ-1 и МЦ-3 (минимум T_1 ниже -180°), связаны с вращением конечных метильных групп боковой цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 8, 1257, 1966.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 89, 138, 1967.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., A9, 2401, 1967.
- R. Seidman, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 32, 744, 1954.
- B. A. Dunell, S. J. Price, J. Polymer Sci., 18, 305, 1955.
- Ch. W. Lewis, D. H. Hogle, Polymer Sci., 21, 411, 1956.
- Y. Ishida, M. Yoshino, M. Takayanagi, J. Appl. Polymer Sci., 1, 227, 1959.
- J. Russell, R. G. Van Krevel, J. Polymer Sci., 25, 77, 1957.
- П. Ф. Веселовский, Высокомолек. соед., 4, 1617, 1962.
- П. Ф. Веселовский, Изв. Томского политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 91, 399, 1956.

11. E. Fukada, M. Date, T. Emura, Rep. Prog. Polym. Phys. in Japan, 10, 407, 1967.
 12. В. А. Шевелёв, Приборы и техника экспер., 1965, № 3, 135.
 13. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 174.
 14. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
 15. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
 16. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
 17. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелёв, Высокомолек. соед., 8, 1542, 1967.
 18. J. C. Powles, B. I. Hunt, D. J. H. Sandiford, Polymer, 5, 499, 1964.
 19. J. E. Anderson, W. P. Slichter, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
 20. R. Fuoss, I. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
 21. Т. М. Соопног, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
 22. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
 23. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Гостехиздат, 1953.
 24. Р. Г. Жбанков, Н. В. Иванова, В. П. Комар, Высокомолек. соед., 8, 1778, 1966.
 25. K. Bergmann, K. Nawotki, Kolloid-Z., 219, 132, 1967.
 26. Сб. Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Дж. Хонимена, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 191.
 27. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
 28. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 7, 558, 1959.
-

**STUDYING OF MOLECULAR MOTION IN CELLULOSE
AND ITS DERIVATIVES BY DIELECTRIC
AND NMR METHODS**

[G. P. Mikhailov], A. I. Artukhov, V. A. Shevelev

Summary

Relaxation behavior of cotton, wood and hydratecellulose, methyl-, cyanethyl- and triacetatecellulose (TAC) has been studied by methods of dielectric losses and polarization and also by spin-lattice relaxation. As observed by both methods generality of relaxation processes in cellulose, cyanethylcellulose (CEC) and methylcellulose has been demonstrated. The results on cellulose samples of different ordering, on the partially deuterated samples, xylane and triphenylmethylether show that relaxation processes in cellulose are due to motion of CH_2OH -group in unorderèd regions of the polymer. Relaxation process observed by both methods in CEC in vitreous state is related to orientational motion of side cyanethyl groups. Comparison of the results for methylcellulose samples of different substitution degrees shows the most probable mechanism in vitreous state is motion of unmethylated CH_2OH -groups. Low temperature relaxation processes discovered by NMR in TAC, MC-1, and MC-3 (the corresponding minima of T_1 are observed at temperatures below -180°C) are related to rotation of end methyl groups in side chains. The motion is dielectrically inactive because orientation of dipole moment remains unchanged.