

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В НИТРАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО  
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***A. В. Косточки, Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклашов,  
Г. Н. Маковеева, О. Б. Феоктистова***

Молекулярное движение в производных целлюлозы изучено недостаточно, хотя исследование гибкости и подвижности полимерных цепей при изучении свойств высокомолекулярных соединений представляет значительный интерес [1]. Самостоятельный интерес представляет также возможность применения метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для исследования и оценки характера пластификации этих полимеров [2].

В настоящей работе исследовано молекулярное движение в некоторых нитратах целлюлозы и пластифицированных композициях на их основе методом ЯМР.

Объектами исследования служили образцы нитратов целлюлозы с различным содержанием азота — 11,89, 12,37 и 13,30%. В качестве пластификаторов использовали дигидрофталат (ДБФ), трикрезилфосфат (ТКФ) и тринитрат глицерина (ТНГ), концентрацию которых изменяли в пластифицированных образцах от 35 до 55 вес. %. Пластификацию осуществляли на вальцах при температуре 80°.

Спектры ЯМР в виде производной сигнала поглощения получали с помощью спектрометра для широких линий на частоте 17  $M\mu$  в температурном интервале —140—20°.

релаксации протонов  $T_2$  проводили на серий-

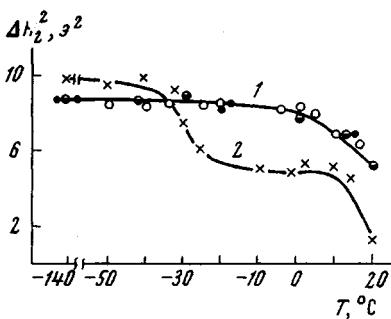


Рис. 1. Зависимость  $\Delta H_2^2$  от температуры: 1 — образцы нитратов целлюлозы с содержанием азота — 11,89 ( $\times$ , ○), 12,37 (●) и 13,30% (○); 2 — образец нитрата целлюлозы, пластифицированный 45 вес. % ТНГ

Измерение времени спин-спиновой ядерной ЯМР-спектрометрии [3] на частоте 17  $M\mu$  в температурном интервале —140—20°.

импульсов.

Зависимость второго момента ( $\Delta H_2^2$ ) линии ЯМР образцов нитратов целлюлозы, отличающихся степенью этерификации, и образца, пластифицированного 45 вес. % ТНГ, представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что для непластифицированных образцов нитратов целлюлозы (кривая 1) в интервале температур от —140 до —10° температурная зависимость  $\Delta H_2^2$  очень мала, а в интервале от —10 до 20° заметно уменьшение  $\Delta H_2^2$  с увеличением температуры. Этот факт, согласно [1], может быть объяснен гибкостью пиранозного кольца и заторможенным движением колец около глюкозидной связи С—O—С.

С целью выяснения характера молекулярных движений в образцах нитратов целлюлозы при —140° был подсчитан внутримолекулярный вклад во второй момент линии для жесткой решетки по формуле Ван-Флека. При расчете предполагали, что пиранозные кольца имеют форму «кресла» [1], углы с вершиной в атоме углерода кольца — тетраэдрические, углы СОС ~ 111 и СОН = 105° [1]; связь С—Н равна 1,09 Å, С—О в кольце — 1,48 Å, О—Н — 0,97 Å, С—О между кольцами — 1,59 Å, С—С — 1,54 Å [4]. Если считать группу  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$  неподвижной и расположенной таким образом, чтобы вклад во второй момент от протонов этой группы при взаимодействии с остальными был минимален, то вычисленная при таких предположениях внутримолекулярная доля второго момента составляет

для нитратов целлюлозы  $\sim 9\%$ . Если учесть, что для полимеров близкой структуры межмолекулярная доля не может быть меньше  $\sim 3\%$  [5], то подсчитанные при таких предположениях значения полного  $\Delta H_2^2$  сильно превышают экспериментальные величины (рис. 1). Если же считать, что группа  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$  при  $-140^\circ$  вращается с частотой порядка  $10^4$  и более, то экспериментальные и теоретические данные совпадают.

Факт вращения столь крупной группы, как  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ , при такой низкой температуре кажется несколько неожиданным.

На рис. 1 представлена также температурная зависимость  $\Delta H_2^2$  для нитрата целлюлозы, пластифицированного ТНГ (кривая 2). Природа перехода, наблюдающегося при  $-35^\circ$ ,

аналогична природе перехода на кривой 1 в области температур от  $-10$  до  $20^\circ$ , рассмотренного выше. Сдвиг перехода на кривой 2 в область более низких

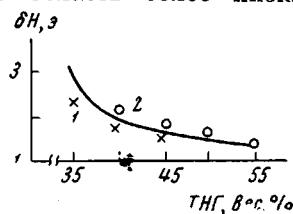


Рис. 2. Зависимость  $\delta H$  от процентного содержания ТНГ для образцов пластифицированных нитратов целлюлозы, содержащих: 1 — 11,89 и 2 — 13,30% N

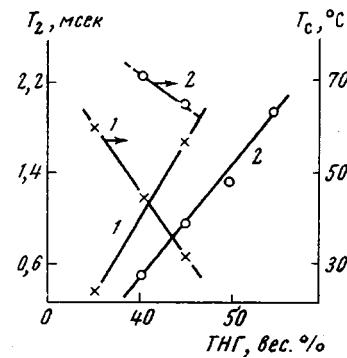


Рис. 3. Зависимость времени  $T_2$  и температуры стеклования  $T_g$  от содержания ТНГ в пластифицированных образцах нитратов целлюлозы, содержащих: 1 — 11,89 и 2 — 13,30% N

температур обусловлен действием пластификатора, существенно увеличивающего подвижность макромолекул. Второй переход, наблюдающийся при  $13^\circ$ , можно объяснить, по-видимому, началом движения участков макроцепей, так как температура стеклования образца лежит вблизи указанной температуры.

Линия ЯМР для всех исследованных систем однокомпонентна. При изменении содержания пластификаторов, как это видно на примере ТНГ (рис. 2), ширина линии сужается с увеличением концентрации пластификатора, оставаясь однокомпонентной, что свидетельствует о сильном взаимодействии полимера и пластификатора. С ростом концентрации пластификатора, как и следовало ожидать, наблюдается рост значений  $T_2$  (рис. 3); при этом изменение  $T_2$  является характерным для молекулярного типа пластификации, что согласуется с изменением температур стеклования. Из рис. 2 и 3 видно также, что увеличение степени этерификации нитратов целлюлозы и связанное с этим ожесточение образцов, пластифицированных ТНГ, приводит к соответствующему изменению времени  $T_2$ , хотя и мало влияет на изменение ширины линии с изменением концентрации пластификатора.

Времена  $T_2$  для образцов нитратов целлюлозы, пластифицированных равными мольными долями ДБФ, ТКФ и ТНГ, мало зависят от природы пластификатора, близки между собой и составляют соответственно 4,0; 3,2 и 10,4 мсек.

### Выводы

1. Исследовано молекулярное движение в некоторых нитратах целлюлозы в области температур  $-140$  —  $20^\circ$  методом ядерного магнитного резонанса. Уменьшение  $\Delta H_2^2$  в области температур от  $-10$  до  $20^\circ$  объяснено

тибкостью пиранозных колец и заторможенным движением их около глюкозидной связи, и показано, что вращение группы  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$  вокруг связи C—C наблюдается при  $-140^\circ$ .

2. Исследовано изменение ширины линии, второго момента и времени спин-спиновой релаксации и показано, что ожестчение образцов приводит к более значительному изменению  $T_2$  по сравнению с изменением ширины линии.

Казанский государственный  
университет  
Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
23 XII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., Б9, 776, 1967.
2. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова, Докл. АН СССР, 165, 868, 1965.
3. А. И. Черницын, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, В. А. Орлов, Высокомолек. соед., 6, 2185, 1964.
4. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, ed. L. E. Sutton, L. The — chemical soc. Burlington Haus, 1958.
5. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.

УДК 542.91:678.54

## СИНТЕЗ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Д. А. Предводительев, В. К. Буянова, А. А. Конкин*

Мышьяксодержащие производные целлюлозы представляют интерес как один из типов элементоорганических производных целлюлозы, устойчивых к гниению, действию плесени, обладающих бактерицидными свойствами. В литературе имеется только одно сообщение, посвященное синтезу мышьяксодержащих производных целлюлозы [1]. В этом сообщении описано получение указанных соединений действием натриевой соли мышьяковистой кислоты на эфир целлюлозы и 4- $\beta$ -оксиэтилсульфониламина или на тозилат целлюлозы (можно хлор- или иоддеоксицеллюлозу). Существенным недостатком этого способа получения мышьяксодержащих производных целлюлозы является необходимость синтеза промежуточных производных целлюлозы, а также незначительное количество мышьяка, которое можно ввести в макромолекулу целлюлозы. Представляет интерес получение мышьяксодержащих производных целлюлозы непосредственным действием мышьяксодержащих реагентов на целлюлозу.

Целью данной работы являлось исследование возможности синтеза эфиров целлюлозы и кислот трех- и пятивалентного мышьяка действием на целлюлозу хлорангидридов, ангидридов или кислот мышьяка. В качестве исходных целлюлозных материалов использовали расщепленную вискозную штапельную ткань, инклюдированный бензолом или активированный ледяной уксусной кислотой хлопковый пух [2, 3]. Перед реакцией бензол и уксусную кислоту отгоняли в вакууме. Хлопковый пух помещали в колбу с обратным холодильником, заливали треххлористым мышьяком (модуль 30) и нагревали в токе инертного газа. После окончания реакции образец многократно отмывали эфиром и сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Содержание мышьяка в образцах модифицированной целлюлозы определяли броматометрическим методом [4]. Оказалось, что треххлористый мышьяк не реагирует с вискозной штапельной тканью или хлопковым пу-