

## Выводы

Предложена программа расчетов на цифровой вычислительной машине параметра  $f$  и весовых и мольных функций распределения по составу для моделей сополимеризации, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса.

Казанский химико-технический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
22 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
2. V. E. Meuseg, G. G. Lougge, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
3. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 2348, 1969.
4. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2245, 1968.
5. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Докл. АН ССР, 181, 147, 1968.
6. А. Л. Изюмников, Ю. П. Вирский, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1937

УДК 541 (64 + 8) : 547.458

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ

*А. С. Бунтяков, В. М. Аверьянова*

Ранее было показано [1, 2], что растворитель принимает активное участие в формировании структуры полимера. Однако механизм специфического влияния растворителя мало исследован.

В данной работе изучены растворы ацетатов целлюлозы (АЦ) с различным содержанием связанной уксусной кислоты (АЦ-1 — 60,3, АЦ-2 — 55,5%) в различных растворителях методом дисперсии оптического вращения (ДОВ). Этот метод широко используется для решения стереохимических, конформационных и структурных вопросов оптически-активных веществ [3].

Измерения ДОВ проводили на спектрополяриметре СПУ-Е в диапазоне длин волн 300—600 мкм в стеклянной термостабильной поляриметрической трубке длиной 1 дм с кварцевыми окошками при  $20 \pm 0,1^\circ$ .

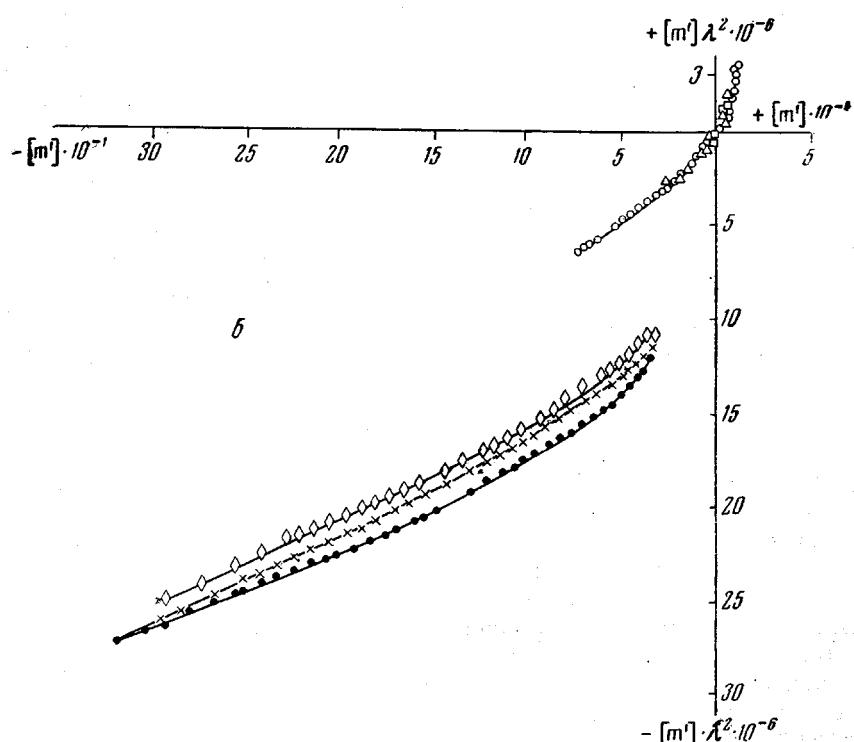
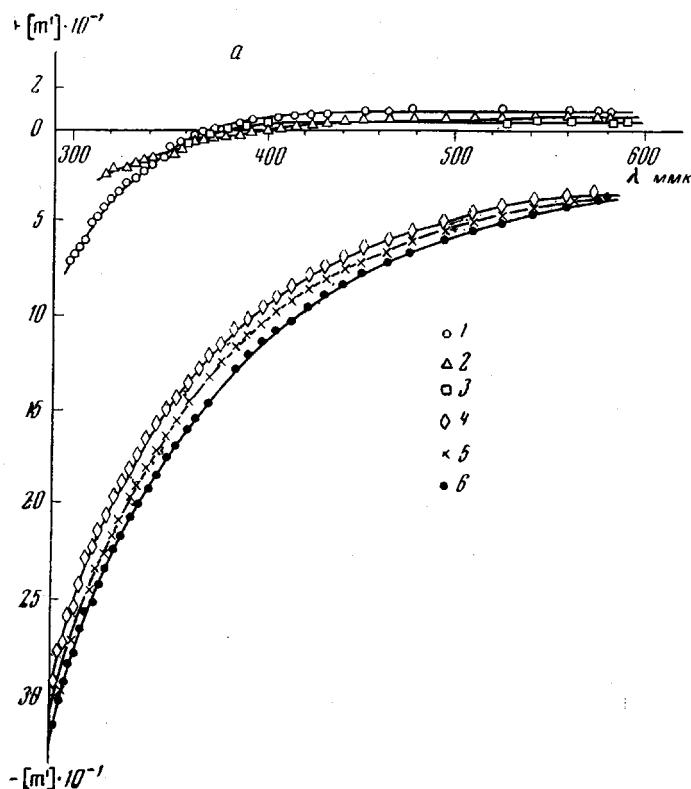
Коэффициенты преломления растворителей измеряли на рефрактометре ИРФ-23 при трех длинах волн 589, 547 и 436 мкм. Коэффициенты преломления для других длии волн в изучаемом диапазоне вычисляли по двухчленной формуле Коши [4]. Растворители перед приготовлением растворов высушивали и подвергали перегонке.

В работе исследовали растворы АЦ с концентрацией 0,01 г/мл, которые давали значительные наблюдаемые углы вращения во всех использованных растворителях. Изменение концентрации полимера в пределах от 0,005 до 0,03 г/мл заметно не изменяет удельное вращение.

В предварительных экспериментах показано, что агрегация молекул и присутствующие гемицеллюлозы существенно не влияют на ДОВ растворов АЦ.

Наблюдаемые углы вращения пересчитывали на молекулярное вращение по формуле [5]  $[m']_\lambda^{20} = \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} \cdot \frac{M_0}{100} [\alpha]_\lambda^{20}$ , где  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена;  $n$  — коэффициент преломления растворителя;  $[\alpha]$  — удельное вращение;  $\lambda$  — длина волны падающего света.

Полученные для образца АЦ-1 данные приведены на рисунке, а. В уксусной кислоте (УК), диметилформамиде (ДМФА) и нитрометане (НМ) оптическое вращение АЦ имеет небольшие абсолютные значения, и вся дисперсионная кривая аномальна [5], в то время как в метиленхлориде (МХ),



Кривые дисперсии оптического вращения растворов АЦ-1 в различных растворителях: 1 — УК; 2 — ДМФА; 3 — НМ; 4 — МХ; 5 — ДО; 6 — ХФ (а); тоже после обработки по уравнению Друде (б)

хлороформе (ХФ) и диоксане (ДО) оптическое вращение принимает большие отрицательные значения и дисперсионная кривая нормальная.

При обработке кривых ДОВ растворов АЦ-1 с применением одночленного уравнения Друде по методу Янга и Доти [6]

$$[m']_{\lambda}^{20} \cdot \lambda^2 = K + [m']_{\lambda}^{20} \cdot \lambda_c^2,$$

где  $\lambda_c$  — константа дисперсии, а  $K$  — константа вращения, аномальные кривые ДОВ оказались сложными, а нормальные кривые ДОВ почти простыми (рисунок, б). Для растворов АЦ-2 получены аналогичные дисперсионные кривые в перечисленных растворителях, кроме МХ и ХФ, в которых этот образец нерастворим. Кривые лишь несколько сдвинуты в сторону положительных молекулярных вращений.

Внешнее проявление ДОВ АЦ в различных растворителях похоже на поведение полипептидов и белков, в которых за аномальный характер кривых ответственна спиральная конформация цепи. В случае АЦ какие-либо данные о спиральной конформации цепи в литературе отсутствуют, но высказываются предположения, что существование такой конформации маловероятно [7]. В то же время известно, что в АЦ имеет место внутреннее вращение боковых ацетильных групп в молекуле [8]. Различный характер ДОВ АЦ в серии растворителей может быть вызван изменением относительного содержания поворотных изомеров ацетатных групп и жесткости их закрепления [9] относительно пиранозного кольца в результате сolvатации молекулами растворителя.

Изменение состава поворотных изомеров боковых ацетатных групп в растворах АЦ в различных растворителях может отразиться на структуре полимера. Методами ИК-спектроскопии и ДТА изучали пленки АЦ-1 и АЦ-2, полученные испарением растворов на полированном стекле. Продолжительность процесса получения пленок АЦ из различных растворителей не сказывается на их структуре. АЦ-1 из УК, ДМФА и НМ оказался кристаллическим: на спектрах присутствовали полосы 440, 475, 495 и  $525 \text{ см}^{-1}$ , характерные для кристаллических образцов [10]; на термограммах регистрировали эндотермический пик плавления при  $300^\circ$  и незначительный эффект размягчения. Пленки АЦ-2 из тех же растворителей не кристаллизуются вследствие больших нарушений регулярности в расположении ацетатных групп.

Пленки АЦ-1 из растворов в МХ, ХФ и ДО были аморфны. Очевидно, молекулы АЦ-1 в этих растворителях содержат жестко закрепленные поворотные изомеры ацетатных групп, расположение которых не благоприятно для кристаллизации при испарении растворителя. В процессе нагревания в термографической ячейке эти пленки претерпевали отчетливый переход размягчения и кристаллизации при  $220^\circ$ .

## Выводы

1. Методом дисперсии оптического вращения изучены растворы ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанной уксусной кислоты.

2. Показано, что дисперсия оптического вращения растворов ацетатов целлюлозы (АЦ) в нитрометане, диметилформамиде и уксусной кислоте аномальная, а в метиленхлориде, хлороформе и диоксане нормальная. Различный характер дисперсии вращения, по-видимому, связан с изменением относительного содержания поворотных изомеров ацетатных групп в молекуле. Из растворов АЦ (содержание связанной уксусной кислоты — 60,3%) с аномальной дисперсией получаются кристаллические пленки, а из растворов с нормальной дисперсией — аморфные.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Б. М. Гинзбург, Г. К. Ельяшевич, Докл. АН СССР, 179, 1155, 1968.
2. М. Курбанилев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
3. К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 7.
4. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, ГНТИХЛ, 1960, стр. 24.
5. Дж. Янг, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 90.
6. J. T. Yang, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 79, 761, 1957.
7. М. А. Иванов, Т. А. Титкова, Сб. трудов ВНИИБ, вып. 57, изд-во «Лесная промышленность», 1970, стр. 13.
8. Н. Б. Баженов, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 334.
9. Е. И. Клабуновский, Высокомолек. соед., 8, 1373, 1966.
10. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A10, 671, 1968; В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, стр. 70.

УДК 541.64:543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*В. А. Чистяков, В. Г. Хозин, В. П. Прокопьев,  
А. В. Косточки, А. Ш. Агашев*

Ранее было показано [1, 2], что метод ЯМР является быстрым и достаточно точным при измерениях глубины превращения в процессах блочной полимеризации винильных мономеров. Возможность использования этого метода для измерения степени конверсии обусловлена значительным ограничением подвижности молекул мономера при присоединении к полимерной цепи и наличием в системе полимер — мономер двух времен спин-решеткой релаксации  $T_1$ . Последнее обстоятельство позволяет разделять амплитуду сигнала свободной прецессии  $A_0$  после 90°-ного импульса, соответствующую равновесному значению вектора намагниченности в магнитном поле, на две части, причем отношение этих частей равно весовому соотношению полимера и мономера.

Ограничение молекулярной подвижности в еще большей мере имеет место в процессе отверждения олигомерных смол при образовании пространственных полимеров. При этом следует отметить, что изучение кинетики трехмерной полимеризации с помощью классических методов, широко используемых в случае линейной полимеризации, связано со значительными экспериментальными трудностями [3]. Поэтому представляет интерес исследование возможности использования метода ЯМР для изучения кинетики образования сетчатых полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики отверждения эпоксидных соединений (типа ЭД-5) в присутствии различных отвердителей с помощью импульсной аппаратуры ЯМР.

### Экспериментальная часть

Как показали наши исследования, в процессе отверждения эпоксидных соединений амплитуда наблюдаемого сигнала свободной прецессии  $A$  после 90°-ного импульса всегда уменьшается с увеличением глубины превращения. Это обстоятельство, очевидно, можно объяснить резким уменьшением молекулярной подвижности и времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  отверженной фазы.

В процессах отверждения эпоксидных соединений, как показано, например, в работах [4–6], кривая поглощения ЯМР имеет сложную структуру, характерную для двухфазных систем, и ширина ее резко возрастает до 10 э при небольших значениях глубины превращения.