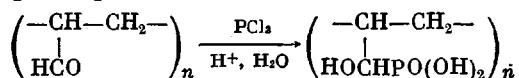


ческая вязкость (в пиридине при 20°) составляет 0,03–0,07 дл/г, т. е. значительно ниже, чем у редокс-полимеризатов акролеина.

В ИК-спектрах ПА имеются полосы поглощения эфирных связей C—O—C (950–1140 см⁻¹), гидроксильных групп (1340 и 3450 см⁻¹), двойных связей C=C (1660 см⁻¹), свободных альдегидных групп (1700 см⁻¹) и связей C—Cl (730 см⁻¹). Следовательно, аналогично известным кационным катализаторам [2] акролеин в присутствии PCl₃ полимеризуется по двойным связям и по альдегидным группам, причем часть неполимеризованных альдегидных групп образует фрагменты с лактонными циклами (полоса поглощения 1730 см⁻¹).

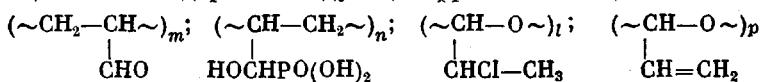
По данным элементного анализа, в полимерах присутствует 1–3% фосфора и 9–15% хлора. При этом содержание фосфора в разных полимерах постоянно, а количество хлора прямо зависит от взятого в реакцию PCl₃.

Наличие фосфора в полимере можно объяснить взаимодействием PCl₃ с альдегидными группами и последующим образованием α -оксиfosфиновых фрагментов при гидролизе [3]



Хлорирование ПА, по нашему мнению, происходит в момент выделения полимера из реакционной среды путем высаждения водой из раствора в ацетоне. При этом из-за гидролиза PCl₃ выделяется значительное количество хлористого водорода, присоединяющегося по двойным связям полимера.

Таким образом, под влиянием PCl₃ одновременно с полимеризацией акролеина в мягких условиях осуществляется модификация полимера. Образующийся ПА содержит следующие фрагменты в цепи:



ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С. А. с. 742438 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 23, с. 130.
2. Андреева И. В., Котон М. М., Ковалева К. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 4, с. 528.
3. Fossek W. Monatsch. Chem., 1884, B. 5, № 1, S. 121.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
8.XII.1982

УДК 541.64:543.422.4:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ РАЗЛИЧИЙ НИТРАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВОЙ И ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР ¹³C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Липпмаа Э. Т.,
Тээлэр Р. Э., Шипина О. Т., Марченко Г. Н.,
Забелин Л. В.*

В работе [1] метод ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердой фазе был впервые применен для исследования изменения физической структуры целлюлозы в процессе этерификации. На примере хлопковой целлюлозы удалось наглядно выявить существование нескольких основных стадий

структурных превращений этого полимера. Первая – стадия равномерной разупорядоченности вследствие избирательного замещения первичных гидроксильных групп (квазигомогенизация – создание условий для равномерного протекания этерификации). Вторая – реализация новой пространственной формы макромолекул (стадия взаимной упорядоченности звеньев, «скелетной» упорядоченности). Третья, завершающая, стадия – формирование конформационной структуры боковых групп (стадия взаимной упорядоченности заместителей). Время протекания первой стадии в принятых условиях нитрации в случае хлопковой целлюлозы исчисляется в секундах, второй – в минутах, а третьей – в десятках минут. Следует отметить, что в случае хлопковой целлюлозы эти стадии имеют четко выраженную последовательность. Это в свою очередь определяет равномерность и однородность формирования физической структуры нитратов хлопковой целлюлозы.

Таким образом, правомерен вывод, что химические превращения целлюлозы сопровождаются и синтезом соответствующих новых структурных образований. Назовем этот процесс структурным синтезом. Очевидно, что специфика структурного синтеза оказывает существенное влияние на характер химической модификации целлюлозы, а именно на объемную, плоскостную и молекулярную однородность, избирательность замещения гидроксильных групп у отдельных углеродных атомов.

Исследование специфики отдельных стадий структурного синтеза – необходимое условие выяснения причин различия в свойствах продуктов этерификации целлюлозы в зависимости от ее происхождения, способа выделения и обработки. В этой связи особый интерес представляет проблема сравнительного изучения структурных превращений хлопковой и древесной целлюлозы. Эти объекты наиболее существенно отличаются по возрасту растительного источника, способу выделения, составу и количеству низкомолекулярных примесей. В процессе выделения хлопковая целлюлоза в наименьшей степени подвергается различного рода воздействиям.

Для проведения таких исследований в данной работе впервые применен новый метод структурного анализа целлюлозы – спектроскопия ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе. В спектрах ярко проявляются конформационные и другие структурные эффекты, обусловленные разной упорядоченностью, влиянием происхождения и способа выделения целлюлозы, спецификой физической и химической модификации. Спектры ЯМР ^{13}C отражают сигналы от отдельных углеродных атомов, занимающих магнитно-неэквивалентные положения в молекуле исследуемого вещества. Поскольку эти сигналы определяются в первую очередь ближайшим окружением углеродных атомов, они будут чувствительны к неэквивалентности конформационных состояний сопряженных с углеродом групп атомов. Таким образом, метод ЯМР ^{13}C в отличие от всех других физических методов позволяет избирательно анализировать различие конформаций функциональных групп у отдельных углеродных атомов. Это исключительно тонкий и надежный метод анализа конформационных состояний макромолекул целлюлозы и ее производных. К сожалению, из-за специфических трудностей метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе к исследованию строения производных целлюлозы до последнего времени практически не привлекался (за исключением вышеупомянутой работы [1]). В данном случае спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе получали с помощью спектрометра ЯМР «Bruker CXP-200» с вращением образца под «магическим» углом к направлению магнитного поля ($54^\circ 44'$).

Перед анализом полученных результатов целесообразно кратко остановиться на интерпретации спектров ЯМР ^{13}C природной целлюлозы и на характерных спектральных признаках производных с замещением гидроксилов на объемистые эфирные группировки. В спектрах волокон природ-

ных целлюлоз независимо от их происхождения наблюдаются сигналы средней интенсивности в области 104–106, 89 и 65,3 м.д.¹, группа интенсивных сигналов в интервале 71,5–75 м.д. и слабый размытый сигнал при 83–84 м.д. Сигнал 104–106 м.д. относится к наименее экранированному углеродному атому C_1 . Несколько сильнее экранирован атом C_4 . Ему соответствует сигнал при 89 м.д. Атом C_6 наиболее экранирован. Сигнал от него расположен в наиболее сильном поле при 65,3 м.д. Остальная группа

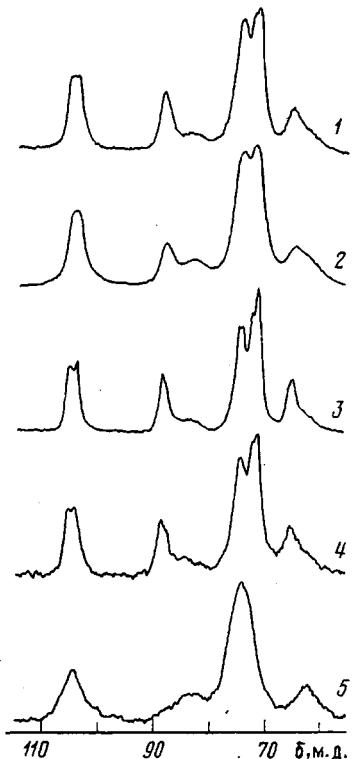


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C целлюлозы: 1 – хлопковая, 2 – древесная целлюлоза; 3 – негидролизуемый остаток хлопковой, 4 – древесной целлюлозы; 5 – древесная, осажденная из раствора целлюлоза (гидролиз 2,5 н. HCl , время 60 мин, 100°)

Рис. 2. Спектры продуктов нитрации хлопковой целлюлозы. Время реакции 0,5 (1), 3 (2) и 15 мин (3)

Рис. 2

сигналов в области 71,5–75 м.д. обусловлена атомами C_2 , C_3 и C_5 [2, 3]. Сигнал при 83–84 м.д. наиболее интенсивен в спектрах разупорядоченной целлюлозы (полученной, например, осаждением из раствора) [4]. При этом сигнал от упорядоченных структур 89 м.д. исчезает. Перемещение сигнала C_4 в случае неупорядоченных областей целлюлозы от 89 до 84 м.д. можно объяснить преобладанием специфических конформаций оксиметильной группы со сближением атомов кислорода O_6 и гликозидной связи. Это приводит к диамагнитному сдвигу сигнала C_4 . Не исключена возможность присутствия в данной области сигналов от поверхностных слоев элементарных фибрилл [5]. С увеличением степени структурной разупорядоченности в спектрах природных целлюлоз увеличивается также интенсивность линий при 74,5 м.д., появляется дополнительный сигнал при 62–63 м.д.

¹ Хим. сдвиги приведены в м. д. относительно тетраметилсилина.

Эти изменения спектров адекватны увеличению интенсивности сигнала при 83–84 м.д. и характеризуют в целом преобладание определенных конформационных состояний гидроксильных и оксиметильных групп в наименее упорядоченных областях целлюлозы. Общее уширение спектральных линий обусловлено существованием различных конформеров боковых групп. По относительной интенсивности сигналов при 84 и 89 м.д., 75 и 72,5 м.д. удобно анализировать содержание структурно-разупорядоченных областей природных целлюлоз. Как и следовало ожидать, древесные цел-

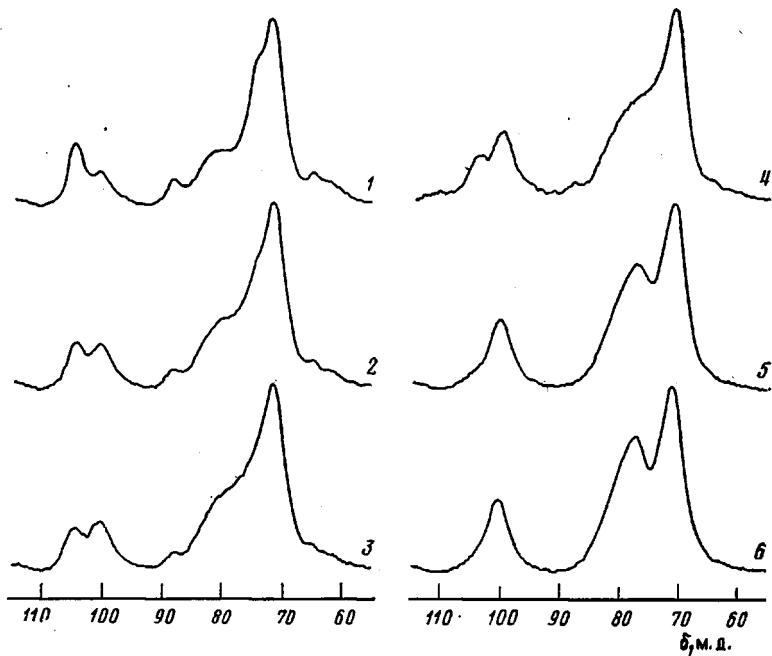


Рис. 3. Спектры продуктов нитрации древесной целлюлозы. Время реакции 1 (1), 4 (2), 6 (3), 10 (4), 20 (5) и 30 мин (6)

люлозы характеризуются повышенным содержанием таких областей по сравнению с хлопковой (рис. 1). Спектры высокоупорядоченных фракций древесной и хлопковой целлюлозы (выделенные методом частичного гидролиза) практически совпадают, за исключением формы сложного сигнала в области 104–106 м.д. На этом основании в работе [6] сделано предположение о том, что высокоупорядоченные области этих целлюлоз несколько отличаются формой макромолекул, обусловленной изменением взаимного расположения звеньев (повороты вокруг связей C_1-O- , C_4-O-). Не обнаружено различия спектров в области сигналов от C_2 , C_3 , C_5 , C_6 . Спектры высокозамещенных эфиров целлюлозы ($\nu > 200$) имеют характерный вид: наблюдается появление трех широких линий при 100,5 (C_1); 77,5 ($C_{2,3,4}$) и 71,5 м.д. ($C_{5,6}$). Спектры эфиров более низких степеней замещения (полученных в гомогенных или близких к ним условиям) практически совпадают со спектром неупорядоченной целлюлозы (стадия равномерной разупорядоченности) [1, 6].

Характеристики исследованных в данной работе образцов нитратов хлопковой и древесных целлюлоз представлены в таблице, а спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения — на рис. 1–3. Поскольку спектры ЯМР ^{13}C (в отличие от всех других типов молекулярных спектров) содержат сигналы лишь от углеродных атомов, с их помощью можно выявить тонкие структурные различия, недоступные для изучения другими методами.

В колебательных спектрах, например, они маскируются интенсивными полосами самих нитратных групп.

Рассмотрение полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Стадии изменения физической структуры целлюлозы в процессе ее этерификации (равномерное разупорядочение — квазигомогенизация, изменение формы макромолекул и ротамеров боковых групп) в случае изу-

Характеристика продуктов этерификации хлопковой и древесной (сульфитной) целлюлозы

Время реакции, мин	Содержание азота, %		Время реакции, мин	Содержание азота, %	
	хлопковая целлюлоза	древесная целлюлоза		хлопковая целлюлоза	древесная целлюлоза
0,5	8,9	—	5	11,9	—
1	10,1	6,5	10	11,9	10,3
2	—	—	15	12,0	—
3	11,8	—	20	—	11,7
4	—	8,0	30	—	12,0

ченных образцов древесных целлюлоз развиваются значительно более медленно и неравномерно по сравнению с хлопковой целлюлозой.

2. В рассматриваемом примере практически отсутствует начальная стадия равномерной разупорядоченности исходной структуры древесных целлюлоз. Специфичная для эфиров целлюлозы форма цепей макромолекул (появление сигнала при 100,8 м.д.) начинает реализовываться в отдельных областях целлюлозы даже при сохранении определенной части неэтерифицированных высокоупорядоченных фракций исходного продукта (сигналы при 88,9, 72,2 и 65,3 м.д.). Уменьшение интенсивности сигнала при 74,4 м.д. по сравнению с сигналом 72,2 м.д. дает основание для вывода о преимущественном участии в реакции наименее упорядоченных областей.

3. Даже при сравнительно высокой средней степени этерификации (содержание азота ~10%) в древесных целлюлозах продолжает сохраняться небольшое количество незамещенных областей с высоким уровнем структурной организации (рис. 3, кривая 4, сигнал при 88,7 м.д.).

4. Непоследовательность и неравномерность протекания отдельных стадий формирования физической структуры нитрата целлюлозы, неравномерность в объеме процесса этерификации могут привести к различного рода стерическим эффектам, к неоднородности структурных превращений.

В заключение отметим, что не обнаружено сколько-нибудь существенных различий спектров ЯМР ^{13}C нитратов древесных целлюлоз, выделенных по сульфитному и сульфатному способам.

ЛИТЕРАТУРА

- Липпмаа Э. Т., Тээзэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 5, с. 1159.
- Atalla R. H., Bartuska V. I., Gast I. C., Sindorf D. W., Maciel G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 9, p. 3249.
- Earl W. L., Van der Hart D. L. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 9, p. 3251.
- Липпмаа Э. Т., Тээзэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Савицкая Т. А. В кн.: Тез. докл. Всес. семинара «Структура и реакционная способность целлюлозы». Минск: Изд-во Белорусск. ун-та, 1982, с. 34.

5. Earl W. L., Van der Hart D. L. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 570.
6. Липпмаа Э. Т., Тээяэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А. В кн.: Тез. докл. V Всес. конф. по физике и химии целлюлозы. Ташкент: Фан, 1982, т. 1, с. 3.

Институт физики АН БССР
Институт химической и биологической
физики АН ЭССР

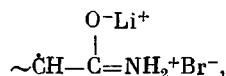
Поступила в редакцию
20.XII.1982

УДК 541.64:547.39:546.47

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Громов В.Ф., Завъллова Е.Н., Абкин А.Д.

Ранее нами было показано, что некоторые неорганические соли, представляющие собой кислоты Льюиса, в значительной степени увеличивают общую скорость полимеризации акриламида в неводных растворителях [1, 2]. Так, при полимеризации акриламида в растворе в ДМСО небольшие количества хлористого или бромистого лития и хлористого кальция повышают скорость полимеризации в 3–5 раз. Однако добавление хлористого цинка, также являющегося кислотой Льюиса, не оказывает практически никакого влияния ни на общую скорость полимеризации акриламида в ДМСО, ни на ММ образующегося полимера. Согласно данным ПМР-спектроскопии, добавление LiBr, LiCl, CaCl₂ к раствору акриламида в ДМСО приводит к изменению расстояния между сигналами, характеризующими амидные протоны акриламида, что свидетельствует об образовании комплекса между мономером и солью. Добавление ZnCl₂ не сопровождается изменением спектра ПМР (рис. 1). Исходя из данных кинетического исследования, а также из данных ПМР-спектроскопии, мы предположили, что увеличение скорости полимеризации акриламида в присутствии LiBr обусловлено появлением комплекса между полимерным радикалом и солью



особенностью которого является локализация неспаренного электрона у атома углерода, приводящая к повышению реакционной способности этого радикала [1]. О роли ионов соли в комплексообразовании с винильными мономерами и растущими радикалами при полимеризации акрилонитрила в ДМФ в присутствии хлористого лития сообщается также в работе [3]. Можно думать поэтому, что различное влияние LiBr, LiCl и CaCl₂, с одной стороны, и ZnCl₂ – с другой, на полимеризацию акриламида в ДМСО обусловлено разной степенью диссоциации солей в ДМСО. Для получения более детальной информации по этому вопросу в данной работе определена степень диссоциации различных солей в ДМСО, а также исследована полимеризация акриламида в присутствии ZnCl₂ в другом растворителе.

Методика очистки исходных препаратов и проведения полимеризации представлена в работе [1]. Хлористый цинк перекристаллизовывали из водного раствора, сушили в вакууме сначала при 90–95°, а затем при 150–200°. Растворы солей в неводных растворителях готовили в условиях, исключающих попадание влаги.

Электропроводность растворов солей измеряли в вакуумной ячейке. Сопротивление растворов определяли с помощью кондуктометра ММЗЧ-04.