

СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ СУЛЬФАТНОЙ ПРЕДГИДРОЛИЗНОЙ СОСНОВОЙ И ЛИСТВЕННИЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лундин А. Г., Пен Р. З., Филатова В. Т., Шапиро И. Л.

В последние годы увеличивается выпуск вискозной и кордной сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы. Специалисты заводов химического волокна отмечают затруднения при переработке смешанной сосново-лиственничной целлюлозы, не наблюдавшиеся при переработке сосновой целлюлозы. Причиной затруднений считается неоднородность сырья из-за различий в морфологической и надмолекулярной структуре и химическом составе сосновой и лиственничной целлюлозы. Относительно возможного влияния неоднородности на молекулярном уровне (конформационной и поворотной изомерии) сведения отсутствуют. Для получения необходимой информации методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения проведено сравнительное изучение структуры образцов сосновой и лиственничной сульфатной целлюлозы.

Целлюлозу получали сульфатной варкой с предварительным водным гидролизом древесины сосны и лиственницы в лабораторном автоклаве по двум режимам, соответствующим промышленным способам получения кордной целлюлозы (условия второго режима в скобках): температура предгидролиза 170° (160), продолжительность предгидролиза 120 мин (90), продолжительность сульфатной варки 70 мин (90). Остальные условия не менялись. Характеристики образцов приведены в таблице.

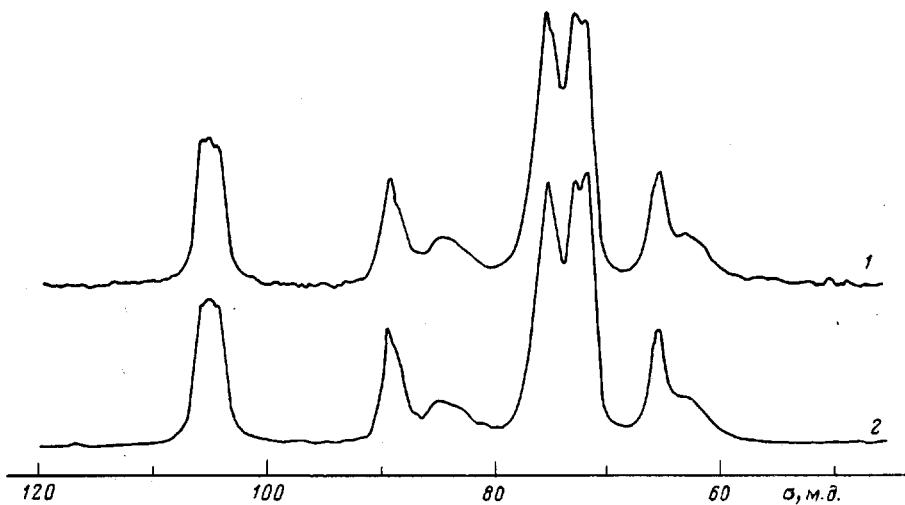
Спектры записаны с помощью вращения под магическим углом с развязкой по протонам на спектрометре СХР-200 фирмы «Брукер» при любезном содействии Э. Т. Липпмана. Частота для водорода 200, для углерода 50 МГц, длительность $\pi/2$ импульса 5 мкс, количество циклов накопления 1000–2000. Хим. сдвиги даны в миллионах долях (м.д.) относительно тетраметилсилиана. Отнесение линий проведено по аналогии с отнесением в литературе [1].

В основном спектры изученных образцов сходны со спектрами ЯМР ^{13}C целлюлозы, полученной другими способами [1], однако имеют некоторые различия в деталях.

Сигналы от углеродного атома C(1) образуют отчетливый триплет с хим. сдвигами 105,2, 104,7 и 104,0 м.д. Расщепление сигналов позволяет предположить существование по крайней мере трех форм взаимного пространственного расположения соседних элементарных звеньев макромолекулы с торсионными углами около связи C(1)–O соответственно 39, 42 и 45° [1, 2].

Сигнал C(4) расщепляется на две резонансные линии: узкую с хим. сдвигом 88,9 м.д. и широкую с максимумом интенсивности около 84 м.д. За появление первой ответственны атомы C(4) в высокоупорядоченных областях целлюлозы. Относительно небольшая ширина сигнала при 88,9 м.д. и отсутствие его расщепления указывают на узкое распределение торсионного угла при связи C(4)–O и преобладание одного типа структуры целлюлозы в упорядоченных областях. Вторая из упомянутых резонансных линий при 84 м.д. характерна для спектра целлюлозы с разупорядоченной структурой. Смещение сигнала C(4) в сторону сильного поля – следствие появления специфических конформаций оксиметильной группы со сближением атомов кислорода у C(6) и гликозидной связи C(4)–O, а уширение линии указывает на существование разных конформеров боковых оксиметильных групп [1].

То обстоятельство, что сигналы от атомов C(4), находящихся в областях целлюлозы с упорядоченным и неупорядоченным расположением макромолекул, значительно различаются по величине хим. сдвигов, может быть использовано для количественной оценки степени упорядоченности. Были измерены интегральные интенсивности $I_{88,9}$ и I_{84} соответствующих



Спектры ЯМР ^{13}C сосновой (1) и лиственничной (2) целлюлозы

сигналов. Значения отношений $I_{88,9}/(I_{88,9}+I_{84})$ для рассматриваемых образцов целлюлозы лежат в интервале 0,50–0,53, что несколько ниже индексов кристалличности, оцененных по рентгенограммам (таблица).

Величины хим. сдвигов сигналов C(2) (74,9 м.д.), C(3) (72,2 м.д.) и C(5) (71,5 м.д.) характерны для целлюлоз разного происхождения, в том числе для всех древесных целлюлоз. Отметим, лишь асимметрию формы сигнала C(2) (широкение в сторону сильного поля), свойственную образцам целлюлозы со средним показателем степени структурной упорядоченности.

Величина хим. сдвига и форма сигнала C(6) указывают на преобладание структурной модификации целлюлозы I, что подтверждено результатами рентгенографического анализа. Расщепление сигнала обусловлено отмеченным выше наличием ротамеров оксиметильной группы. По-видимому, за появление сигнала C(6) с хим. сдвигом 65,2 м.д. ответственны оксиметильные группы с транс-циклоориентацией [2], являющейся основной конформационной формой рассматриваемых образцов целлюлозы. Наряду с этим следует допустить существование оксиметильных групп с цис-

Характеристики образцов целлюлозы

| Параметр | Значения параметров | | | |
|---|---------------------|------|-------------|------|
| | сосна | | лиственница | |
| | режим | | режим | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Степень делигнификации по перманганатному числу (ГОСТ 10070-74) | 39,1 | 16,7 | 60,5 | 16,7 |
| Вязкость 1%-ного медно-аммиачного раствора (ГОСТ 14363-2-70) *, мПа·с | 16,2 | 24,0 | 11,5 | 25,6 |
| Индекс кристалличности ** | 0,62 | 0,72 | 0,61 | 0,62 |

* Перед определением вязкости образцы делигнифицировали 5%-ным спиртовым раствором перуксусной кислоты при 80°.

** Рентгенограммы получены на установке ДРОН-2.0 с Си-излучением и Ni-фильтром. Индекс кристалличности определяли отношением интегральной интенсивности рефлексов 101, 101 и 002 к общей площади под кривой рассеяния.

транс-ориентацией, ответственных за появление сигнала С(6) с хим. сдвигом около 63 м.д. Соотношение количеств этих двух ротамеров целлюлозы можно в первом приближении оценить по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов ЯМР. Для изученных нами образцов целлюлозы отношения $I_{65,2}/(I_{65,2}+I_{63})$ лежат в интервале значений 0,64–0,72.

Влияние породы древесины на положение и интенсивность сигналов проявилось очень слабо. Можно обратить внимание лишь на небольшое изменение соотношения высоты пиков С(3) и С(5) (рисунок). Изменение режима предгидролиза практически не отразилось на спектрах целлюлозы (соответствующие спектры не проводим по причине их абсолютной идентичности кривым, изображенным на рисунке), несмотря на значительные различия в вязкости и степени делигнификации образцов (таблица).

Полученные результаты не дают оснований рассматривать конформационную изомерию в качестве причины различного поведения сосновой и лиственничной технической целлюлозы при химической переработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. 296 с.
2. Horii F., Hirai A., Kitamara R. Polymer Bull., 1983, v. 10, № 4, p. 357.

Сибирский технологический
институт

Поступила в редакцию
22.XI.1985

УДК 541.64:547(315.2+253.3)

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ВЛИЯНИЕМ НАТРИЙОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

Подольный Ю. Б., Казарян Л. А., Кроль В. А.,
Каменев Ю. Г., Рыжова В. Н., Иконицкий И. В.

Ранее было показано, что при синтезе 1,2-полибутадиена в толуольном растворе под влиянием катализитической системы динатрий- α -метилстирольный олигомер (ДНМС) — 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД) — изопропилат лития (ИПЛ) имеют место реакции ограничения полимерных цепей, приводящие к расширению ММР получаемых полимеров [1]. Проведение полимеризации бутадиена в присутствии небольших количеств дивинилбензола (ДВБ) приводит к получению разветвленных цепей и дополнительному расширению ММР [2].

В данной статье изложены результаты исследования молекулярных параметров линейного и разветвленного 1,2-полибутадиенов, полученных под влиянием вышеуказанной катализитической системы.

Синтез катализатора и условия проведения полимеризации описаны в работе [1]. Фракционирование образцов проводили методом дробного осаждения. В качестве растворителя использовали гексан, в качестве осадителя — этиловый спирт. Фракции осаждали из 1%-ного раствора и подвергали повторному фракционированию из 0,5%-ного раствора. Микроструктуру и молекулярные параметры полимеров изуяли по методикам, указанным в работе [1].

В табл. 1 приведены молекулярные параметры полибутадиена в зависимости от условий полимеризации. Из данных таблицы следует, что по