

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриева В. А., Выгодский Л. С., Сазин С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2136.
2. Сагдиева З. Г., Нургалиева Ф. Ф., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. // Узб. хим. журн. 1983. № 3. С. 21.
3. Волынская А. В., Годовский Ю. К., Папков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1059.
4. Ташмухамедов С. А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1977. С. 34.
5. Нургалиева Ф. Ф., Сагдиева З. Г., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 37.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28.VII.1986

УДК 541.64:539.199:543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СИСТЕМЕ ЖЕЛАТИНА — МОДИФИКАТОР ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Ченборисова Л. Я., Бурдыгина Г. И., Скирда В. Д.,  
Маклаков А. И., Козлов П. В.

Физико-механические свойства многокомпонентных систем, в том числе желатиновых композиций, в существенной мере зависят от молекулярной подвижности их компонентов и степени взаимодействия между ними [1–3]. Однако такие системы на молекулярном уровне исследованы недостаточно, а желатиновые композиции, полученные с использованием органических растворителей или других модифицирующих веществ, не исследованы вообще. В то же время физико-механические свойства желатиновых студней и пленок, полученных из водно-органических растворов, находятся в непосредственной зависимости от природы органического растворителя, степени его взаимодействия с макромолекулами желатины и влагосодержания всей системы [4].

Цель настоящей работы — исследование методом ЯМР молекулярной подвижности компонентов системы желатина — модификатор в присутствии и в отсутствие в системе воды. Кроме того, в работе предпринята попытка изучения процесса студнеобразования водно-органических растворов желатины методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, позволяющим регистрировать трансляционную подвижность как молекул растворителя, так и макромолекул полимера.

В работе использовали фотографическую желатину. В качестве модифицирующих веществ были взяты органические растворители — этиленхлоргидрин (ЭХГ), формамид (ФА) и ДМСО. Исследовали пленки и студни, полученные из водных растворов желатины с добавлением указанных органических растворителей. Концентрацию с органического раствора в растворах (студнях) задавали относительно общего объема растворителя и изменяли от 0 до 70 об. %. Пленки и студни получали по методикам, описанным в работах [5, 6]. Перед испытаниями пленки выдерживали при различной относительной влажности воздуха  $\varphi$  до равновесного значения влагосодержания. Измерения ядерной релаксации и спектров поглощения проводили при комнатной температуре по методикам, описанным в работе [7]. Трансляционную подвижность (коэффициент самодиффузии) макромолекул желатины и молекул растворителя непосредственно в процессе студнеобразования измеряли на установке, описанной в работе [8], методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [9].

Результаты измерений показали, что для обезвоженных пленок ( $\varphi = 0\%$ ) спектр ЯМР поглощения однокомпонентный в случае ЭХГ и ФА ( $c \leq 50$  об. %) и двухкомпонентный в случае ДМСО при  $c \geq 10$  об. %. С ростом концентрации ФА и ЭХГ (при 70 об. % ФА и 50 об. % ЭХГ) появляется второй узкий сигнал, интенсивность которого возрастает пропорционально количеству введенного растворителя. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что при  $c < 70$  об. % для системы с ФА и  $< 50$  об. % для

системы с ЭХГ весь растворитель в сильной степени взаимодействует с макромолекулами желатины. И только при концентрациях, превышающих указанные значения, часть растворителя остается в более подвижном состоянии, что и характеризуется появлением в спектре ЯМР-поглощения узкой компоненты. Оценка доли протонов, ответственных за узкую компоненту спектра, показывает, что в более подвижном состоянии находится  $\sim 30\%$  молекул ФА и  $\sim 40\%$  молекул ЭХГ от общего количества растворителя в двухкомпонентной системе. В случае трехкомпонентных

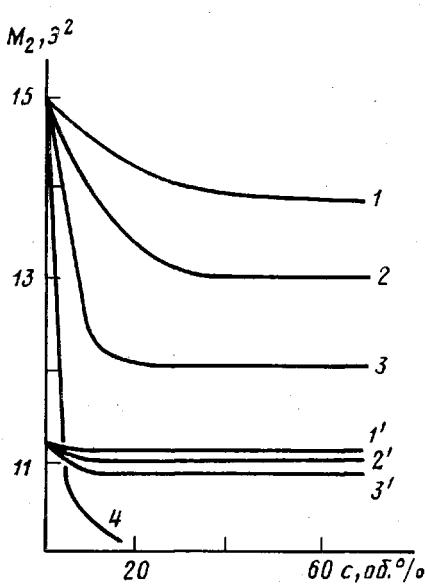


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость второго момента  $M_2$  от концентрации ФА (1, 1'), ЭХГ (2, 2') и ДМСО (3, 3') в желатиновых растворах для  $\phi=0$  (1–3) и 65% (1'–3'). Кривая 4 относится к системе желатина – вода

Рис. 2. Зависимость  $T_{2a}/T_{2o}$  (1–3) и  $N_a$  (1'–3') от концентрации ФА (1, 1'), ЭХГ (2, 2') и ДМСО (3, 3') в растворах для пленок из трехкомпонентных систем желатина – вода – растворитель ( $\phi=65\%$ ). Показаны также данные для двухкомпонентных систем желатина – вода (4) и желатина – ДМСО (5)

систем желатина – растворитель – вода (при  $\phi>0\%$ ) интенсивность узкой компоненты возрастает с увеличением количества сорбированной воды.

Для обезвоженных пленок, т. е. для двухкомпонентных систем желатина – органический растворитель, при начальных концентрациях указанных выше органических растворителей в растворах желатины наблюдается одно очень короткое время ядерной поперечной релаксации  $T_2$ , равное 10 мкс и близкое к таковому для сухой желатиновой матрицы [5]. Концентрация растворителя, при которой появляется длинное время (Т<sub>2a</sub>) поперечной ЯМР-релаксации, зависит от химической природы растворителя (для ДМСО при  $c=10$  об. %, а для ФА при  $c\geqslant 70$  об. %). При этом подвижность молекул растворителей и макромолекул желатиновой матрицы ниже на четыре–пять порядков по сравнению с подвижностью их в свободном состоянии.

Все изложенное выше позволяет заключить, что в двухкомпонентных системах желатина – органический растворитель наблюдается достаточно жесткая локализация молекул органического растворителя. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости второго момента кривых ЯМР-поглощения  $M_2=f(c)$  для желатиновых пленок, выдержанных предварительно до равновесного состояния при  $\phi=0\%$  (кривые 1–3) и  $\phi=65\%$  (кривые 1'–3'), а на рис. 2 даны зависимости  $T_{2a}/T_{2o}=f(c)$  и  $N_a=f(c)$  для исследованных систем, где  $T_{2a}$  – длинное время релаксации,

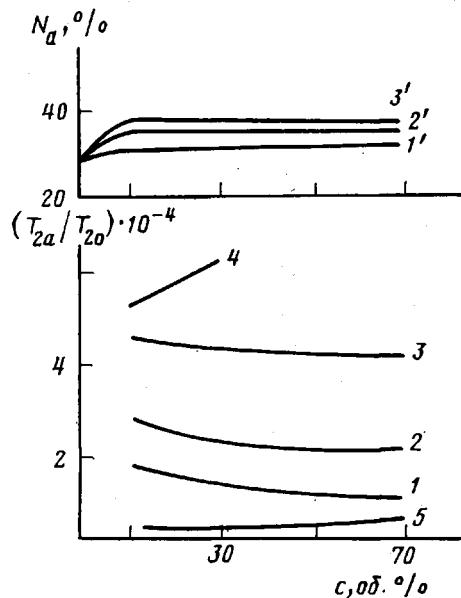


Рис. 2

наблюдаемое для трехкомпонентной системы;  $T_{2a}$  — время поперечной релаксации соответствующей системы органический растворитель — вода;  $N_a$  — доля протонов, обуславливающих время  $T_{2a}$ . Короткое время релаксации  $T_{2b}$  измерялось всего лишь в пределах 10–40 мкс и на рис. 2 не приводится. Так как характер концентрационных зависимостей  $T_{2a}$  по существу идентичен для всех систем, влагосодержание которых соответствует  $\varphi \leqslant 65\%$ , на рис. 2 представлены только кривые, полученные для пленок при  $\varphi = 65\%$ .

Абсолютные значения  $T_{2a}$  различаются в зависимости от природы органического растворителя. При переходе макромолекул желатины от конформации спирала ( $c=0$  об. %) к конформации клубка ( $c \geq 30$  об. %) [10] наблюдается уменьшение подвижности молекул растворителя в системе (понижение  $T_{2a}$ ). При этом степень заторможенности растворителя увеличивается в ряду ФА > ЭХГ > ДМСО, и она значительно выше по сравнению с заторможенностью молекул воды в системе желатина — вода (рис. 2, кривая 4).

Изменения  $M_2$  кривых ЯМР-поглощения (рис. 1), характеризующих подвижность макромолекул желатины [5], коррелируют с изменением  $T_{2a}$ : при конформационном переходе макромолекул желатины спираль — клубок с повышением концентрации органического растворителя [10] значения второго момента поникаются в ряду ДМСО > ЭХГ > ФА. Наиболее сильное понижение  $M_2$  наблюдается для безводных систем при  $c < 20$ – $30$  об. % (кривые 1–3). Следовательно, заторможенность молекул растворителей больше в системе, где матрицей является желатина в конформации клубка и меньше в случае желатины в конформации спирали. Этот результат согласуется с полученными ранее данными для системы желатина — вода [5, 6]. Чем выше заторможенность растворителя в желатине, тем ниже подвижность ее макромолекул. Наиболее жестко с макромолекулами желатины связаны молекулы ФА, что объясняется, по-видимому, аналогией пептидных связей желатины и функциональных групп ФА и способностью их взаимодействовать друг с другом при наличии *чис*-положения пептидных связей в желатине, находящейся в конформации клубка.

При исследовании кинетики студнеобразования композиций желатина — вода — органический растворитель обнаружено, что самодиффузия молекул растворителя не чувствительна к процессам студнеобразования. В то же время трансляционная подвижность макромолекул желатины характеризуется некоторыми особенностями, к которым прежде всего относится очень широкий спектр коэффициентов самодиффузии. Установлено, что форма диффузионного затухания  $A(g^2)$  для макромолекул желатины, из которой определяют в методе ЯМР коэффициенты самодиффузии [11, 12], неэкспоненциальна и имеет вид

$$A(g^2) \sim N_1 \int_0^\infty P(D) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_\alpha D) dD + N_2,$$

где  $N_1 = 1 - N_2$  — доля подвижных макромолекул, трансляционная подвижность которых характеризуется спектром коэффициентов самодиффузии  $P(D)$ ;  $N_2$  — доля макромолекул, образующих сетку студня и характеризующихся значением  $D = 0$ ;  $\gamma$  — гиromагнитное отношение для резонирующих ядер;  $g$  — амплитуда импульсного градиента;  $\delta$  — длительность импульсов градиента;  $t_\alpha$  — время диффузии.

Как показано в работе [11], одной из объективных характеристик для подвижных макромолекул является средний коэффициент самодиффузии

$$\bar{D} = \int_0^\infty DP(D) dD,$$

который можно определить, в частности, по начальному наклону части диффузионного затухания, описываемого в работе [12] первым слагаемым. Результаты диффузионных измерений показали, что  $\bar{D}$  для подвиж-

ных макромолекул находится в пределах  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. При этом как и в работе [11], наблюдается аномальная температурная зависимость:  $D$  увеличивается с понижением температуры в области студнеобразования и уменьшается с ростом температуры в области плавления студня. Такое поведение можно объяснить, по-видимому, существованием в растворах и студнях ассоциатов макромолекул желатины с широким распределением по размерам. При этом увеличение подвижных макромолекул желатины при студнеобразовании может свидетельствовать о более компактной их конформации по сравнению с таковой в растворах.

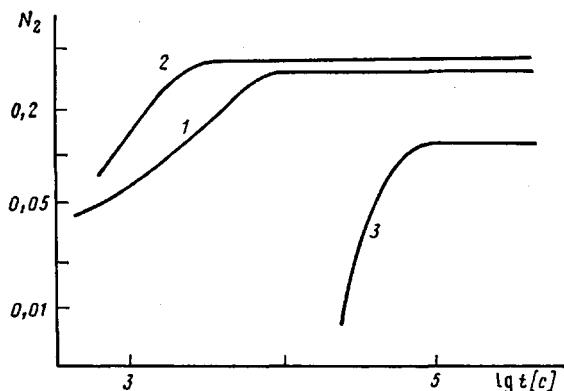


Рис. 3. Кинетические кривые процесса студнеобразования композиций желатина – вода (1), желатина – вода – ДМСО (2) и желатина – вода – ФА (3)

На рис. 3 представлены зависимости, показывающие рост доли макромолекул, участвующих в образовании сетки в процессе студнеобразования 15%-ных растворов желатины, содержащих 10 об.% ДМСО или ФА, в сравнении с водным раствором желатины (при 303 К). Видно, что включение в состав студня молекул ДМСО практически не изменяет, а молекул ФА увеличивает индукционный период студнеобразования по сравнению с чисто водными студнями, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее в работах [4, 13]. Для полностью сформированных студней количество макромолекул желатины, перешедших в студень, зависит от химической природы органического растворителя. Приведенные на рис. 3 результаты свидетельствуют о том, что сетка студня, содержащего ДМСО (кривая 2), фиксируется быстрее и характеризуется значительно большим числом узлов по сравнению со студнем, содержащим ФА (кривая 3). Кроме того, наличие в системе ДМСО приводит к повышению скорости студнеобразования и увеличению количества узлов сетки студня и по сравнению с водными системами (кривые 1 и 2), тогда как введение в систему даже 10 об.% ФА приводит к противоположному эффекту.

Данные по изучению методом ЯМР студней и пленок желатины, полученных из водно-органических растворов, хорошо коррелируют с результатами исследования физико-механических свойств этих же систем. Молекулы ФА взаимодействуют с макромолекулами желатины в растворе по принципу хелатной сольватации пептидных связей, находящихся в *цис*-положении [14]. При получении пленок при комнатной температуре в образовании сетки студня участвует только та доля макромолекул желатины, которая не связана с ФА, что хорошо видно из рис. 3. С увеличением концентрации ФА в системе доля макромолекул желатины, образующих сетку студня, уменьшается и при концентрации  $\text{ФА} \geq 50$  об.% система теряет способность к студнеобразованию вообще, что и наблюдалось в работах [1, 4, 13]. Именно выше этой концентрации ФА появляется доля более подвижных молекул, характеризуемых появлением в спектре ЯМР поглощения второго узкого сигнала. Жесткое закрепление с помощью ФА макромолекул желатины в *цис*-положении в растворах препятствует не-

только студнеобразованию (структурообразованию) этой системы, но и, как известно, ренатурации коллагеноподобной спиральной структуры желатины.

О том, что молекулы ФА жестко связаны с макромолекулами желатины не только в растворах и студнях, но и в пленках, свидетельствуют более низкие значения  $T_{2a}$  для пленок, полученных из систем, содержащих ФА (рис. 2). При этом и подвижность желатиновой матрицы, образованной из макромолекул в клубковой конформации, имеющих пептидные связи, циклически сольватированные молекулами ФА [14], существенно ниже по сравнению с водными системами (рис. 1, кривые 1 и 4), что и проявляется в резком ухудшении физико-механических свойств желатиновых пленок, полученных из смесей воды и ФА [1, 4].

В случае желатиновых пленок, полученных из смесей воды и ДМСО, двухкомпонентность спектра ЯМР-поглощения и появление длинного времени поперечной ядерной магнитной релаксации уже при  $c=10$  об. % свидетельствуют о том, что кроме молекул ДМСО, жестко связанных с макромолекулами желатины, имеются молекулы ДМСО, находящиеся в более подвижном состоянии, количество которых увеличивается при повышении общего содержания органического растворителя в системе. Это подтверждает ранее сделанное предположение [4] о том, что при введении ДМСО в водные растворы желатины образуется гетерофазная система в результате процесса коацервации [15]. В коацерватах, имеющих более высокую концентрацию желатины, образуется и более густая сетка студня (о чем свидетельствуют данные рис. 3) с более жестко связанными молекулами ДМСО, а менее концентрированная фаза представляет собой более подвижную систему из макромолекул желатины и молекул растворителя, что можно объяснить данными рис. 1 и 2.

В пользу предположения об образовании двух фаз, различающихся по подвижности их компонентов, свидетельствуют результаты изучения  $T_{2a}$  для пленок, полученных из двухкомпонентных систем желатина — ДМСО. Из концентрационной зависимости изменения  $T_{2a}$  (рис. 2, кривая 5) видно, что молекулы ДМСО при всех исследованных концентрациях в отсутствие воды достаточно жестко локализованы вследствие сильного взаимодействия с макромолекулами желатины. При этом подвижность молекул ДМСО существенно меньше даже подвижности молекул ФА и ЭХГ. Поэтому физико-механические свойства студней и пленок желатины определяет именно гетерофазность такой системы, при оптимальной степени микрорасслаивания которой наблюдается значительное повышение этих свойств, чего не происходит в случае ФА и ЭХГ [1, 4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Могенева Ж. Ф., Бурдыгина Г. И., Фридман И. М., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1113.
2. Бурдыгина Г. И., Могенева Ж. Ф., Краснова Н. П., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1158.
3. Бурдыгина Г. И., Фалина И. В., Фридман И. М., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1181.
4. Бурдыгина Г. И., Мокина Н. В., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2132.
5. Ченборисова Л. Я., Бурдыгина Г. И., Маклаков А. И., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2805.
6. Ченборисова Л. Я., Бурдыгина Г. И., Маклаков А. И., Козлов П. В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 154.
7. Маклаков А. И., Ченборисова Л. Я. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 4. С. 868.
8. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. Н. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 122.
9. Tapper J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2523.
10. Козлов П. В., Ундзенас А. И., Мерзлов В. П., Розенберг С. Г. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 1. С. 118.
11. Масимов Э. А., Скирда В. Д., Пименов В. Г., Ибрагимов Ч. И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 919.
12. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 638.
13. Григорьева В. А., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 143.

14. Umberger I. Q. // Photogr. Sci. and Engng. 1967. V. 11. № 6. P. 385.

15. Езринова Т. Н. Концентрирование веществ и действие ферментов в коацерватах. М., 1966.

Казанский инженерно-строительный  
институт  
Всесоюзный научно-исследовательский  
киноФотоИнститут

Поступила в редакцию  
31.VII.1986

УДК 541.64 : 539.199 : 547.458.81

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Лущик В. Б.,  
Паутов В. Д., Петропавловский Г. А., Шек В. М.

При изучении структурообразования в растворах полимеров динамика полимерных цепей, особенно наносекундные релаксационные процессы, представляет интерес как индикатор, чувствительный к изменениям межмолекулярных взаимодействий в растворах полимеров, к конформационным превращениям макромолекул, к изменению их строения [1–3].

В настоящей работе проведено сравнительное изучение внутримолекулярной подвижности полимерных цепей целлюлозы и ее производных (метилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы с различными степенями замещения  $\gamma$ ) в различных растворителях. Цель исследования — установление факторов (особенностей химического строения, состава и природы растворителя), влияющих на структурообразование в растворах целлюлозы и ее производных и на кинетическую гибкость полимерных цепей.

Для изучения динамики полимерных цепей целлюлозы в растворе необходимо найти условия, обеспечивающие ее растворимость хотя бы при низком содержании полимеров в растворе, и использовать метод, позволяющий изучать динамику полимерных цепей (наносекундные релаксационные процессы) в разбавленных растворах.

Эффективными растворителями целлюлозы оказались N-метилморфолин-N-оксид (ММО) и его смеси с ДМФА [4]. В качестве метода, позволяющего изучать наносекундные релаксационные процессы в макромолекулах при низком содержании полимера в растворе, был выбран метод поляризованной люминесценции [1–3, 5]. Как известно, этот метод требует ковалентного присоединения к макромолекулам исследуемых полимеров люминесцирующих меток определенного строения. Для получения целлюлозы и ее производных с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками антраценовой структуры разработан и использован метод, основанный на взаимодействии 9-антрилметилизоцианата с гидроксильными группами макромолекул [6]. Исследовали микрокристаллическую целлюлозу (степень полимеризации 165), ацетилцеллюлозу (степень замещения 0,55 и 2,53), метилцеллюлозу (степень замещения 1,85). Содержание люминесцирующих меток в полимерных цепях целлюлозы и ее производных — одна метка на 1000–3000 звеньев полимера. Растворитель, используемый для растворения целлюлозы, ММО-1 H<sub>2</sub>O ( $T_{п.л.}=72^\circ$ ) был получен по методу, описанному в работе [7], и очищен многократной кристаллизацией в люминесцентно чистом ДМФА. Чтобы предотвратить кристаллизацию ММО в смесях с ДМФА, использованных для растворения целлюлозы и ее производных, при охлаждении до 25° в состав растворителя добавляли воду в количестве 2 вес. % ([H<sub>2</sub>O]/[ММО]=0,3) [8]. Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимера, определяли с помощью уравнения

$$\tau = (1/P_0' + 1/3) 3\tau_\phi / (1/P - 1/P_0'),$$

где  $P$  (поляризация люминесценции раствора меченого полимера) определяли, как описано в работе [5];  $\tau_\phi$  — длительность флуоресценции) измеряли на фазовом флуориметре ИФ-39;  $1/P_0'$  — параметр, характеризующий амплитуду высокочастотных движений люминесцирующей метки [1, 2]. Для сравнения времен релаксации, определенных для полимеров в растворителях разной вязкости, значения  $\tau$  приводили