

УДК 541.64:539.199:547.458.82

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ
ПЕРЕХОДЫ В НИТРАТАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Скирда Л. А., Маклакова Л. Н., Краснов И. Н.,
Петров А. И., Косточки А. В.

Методами поперечной ядерной магнитной релаксации и ИК-спектроскопии изучены молекулярная подвижность и конформационные переходы в нитратах оксиэтилированной целлюлозы различной степени оксиэтилирования. Выявлено, что поперечная ядерная магнитная релаксация в этом полимере при 20–100° определяется мелко- и среднемасштабным движением полимерной цепи, изотропная переориентация макромолекул как целого при этом невозможна. Установлено, что влияние степени оксиэтилирования на молекулярную подвижность и конформационные переходы в нитратах оксиэтилированной целлюлозы тождественны процессу пластификации этих полимеров: увеличение длины привитой оксиэтильной цепи способствует существенному снижению температуры стеклования образцов.

Предварительные исследования свойств нитратов оксиэтилированной целлюлозы (НОЭЦ) обнаружили специфические особенности их термомеханического поведения, резко отличного от НЦ. При высокой степени оксиэтилирования *n* синтезируемые полимеры проявляют термопластические свойства. В связи с этим представляло интерес исследование молекулярной подвижности этих полимеров, поскольку именно последняя определяет их физическое состояние и важнейшие для практики механические свойства. Опытные образцы НОЭЦ 1–3 (таблица) получали нитрованием оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) серно-азотной кислотной смесью состава HNO_3 49%, H_2SO_4 48%, H_2O 3% по общепринятой методике [1]: продукты исчерпывающего нитрования образцов 4–6 синтезировали этерификацией ОЭЦ смесью азотной (50%), уксусной (25%) кислот и уксусного ангидрида (25%) по методике [2].

Измерения времени поперечной ядерной магнитной релаксации T_2 протонов макромолекул проводили на импульсном когерентном ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 20 МГц в интервале температур 20–100°. Времена T_2 определяли из спада свободной индукции (ССИ) на комплексе, включающем мини-ЭВМ по специально разработанной программе. Погрешность измерений времени T_2 не превышала 5%.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области 4000–700 cm^{-1} . Для регистрации спектров в области 1800–700 cm^{-1} образцы готовили в виде пленок из ацетоновых растворов на пластинах NaCl, толщиной ~5 мкм, а в области 4000–

Основные физико-химические характеристики образцов НОЭЦ
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2[(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{ONO}_2]_x(\text{ONO}_2)_{3-x}$

Образец, №	[η] [*] , дл/г	x, отн. ед.	n, отн. ед.	T_c , °	T_f , °
1	3,5	2,65	1,50	170	—
2	0,2	2,69	2,27	59	59
3	0,1	2,70	3,34	39	39
4	5,1	3,00	1,50	170	—
5	3,5	3,00	2,27	61	123
6	3,0	3,00	3,34	44	104

* Измерения проводили в циклогексаноне при 20°.

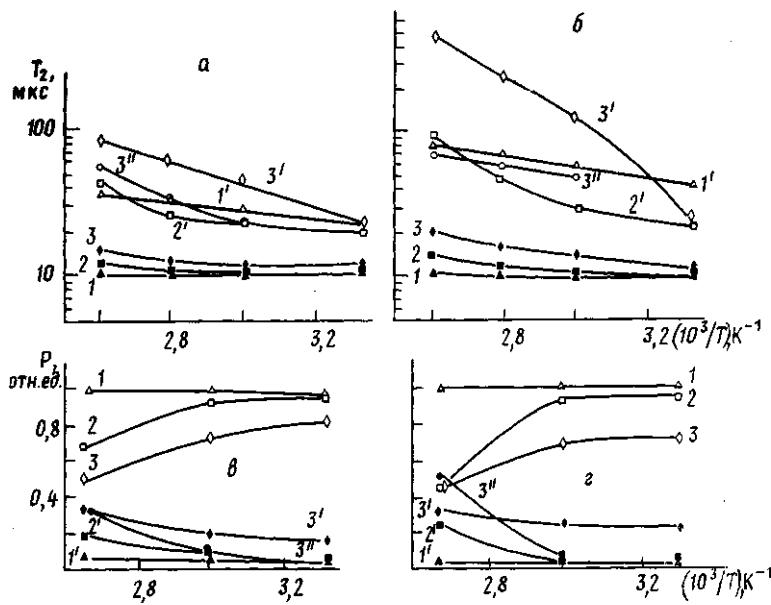


Рис. 1. Температурные зависимости времен T_2 (а, б) и населенностей P_a (в, г) образцов НОЭЦ 1–3 (а, в) и 4–6 (б, г). T_{2b} , P_b (1–3), T_{2a_i} , P_{a_i} ($1'$ – $3''$), и T_{2a_2} , P_{a_2} ($3''$). Здесь на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

2000 см⁻¹ вальцевали при повышенной температуре (толщина пленок ~20 мкм). Для полного удаления растворителя пленки вакуумировали при 70° до постоянного веса.

Для всех образцов в исследуемой области температур аналогично другим полимерным системам [3] спад поперечной намагниченности может быть представлен суммой лоренцевых экспонент и компоненты, близкой к гауссовой

$$P(t) = \sum_i P_{a_i} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a_i}}\right) + P_b \exp\left(-\frac{\pi t^2}{4T_{2b}^2}\right), \quad (1)$$

где P_a и P_b – доли (населенности) ядер, релаксирующих с характеристическими временами T_{2a_i} и T_{2b} , причем $\sum_i P_{a_i} + P_b = 1$ ($i=1$ для образцов НОЭЦ 4 и 5 и $i=1, 2$ для образцов 3 и 6).

На рис. 1 приведены температурные зависимости времен T_{2a_i} , T_{2b} и населенностей P_{a_i} , P_b соответственно для исследованных образцов НОЭЦ. С ростом температуры уменьшается населенность быстрорелаксирующей гауссовой и увеличивается населенность лоренцевых компонент. При $T > 60^\circ$ для образцов НОЭЦ 3 и 6 появляется промежуточная компонента с временем T_{2a_i} , близкая по форме к лоренцевой экспоненте. Для всех образцов с ростом температуры наблюдается равное увеличение времен T_{2a_i} , T_{2a_2} и слабый рост времени T_{2b} .

Появление гауссовой и лоренцевой компонент в ССИ формально можно объяснить, введя спектр времен корреляции τ_c молекулярного движения полимерной цепи НОЭЦ $\psi(\tau_c)$. Тогда, как показано в работе [4], часть спектра $\psi(\tau_c)$ с временами корреляции, удовлетворяющими условию $\gamma^2 M_2 \tau_c^2 = T_2^{**} \ll 1$, будет давать лоренцеву форму ССИ, а при $\gamma^2 M_2 \tau_c^2 = T_2^{**} \gg 1$ – гауссову. Спад поперечной намагниченности при этом можно записать

$$P(t) = \int_0^{T_2^{**}} \exp(-\gamma^2 M_2 \tau_c t \psi(\tau_c)) d\tau_c + \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \gamma^2 M_2 t^2 \int_{T_2^{**}}^{\infty} \psi(\tau_c) d\tau_c, \quad (2)$$

где γ — гиromагнитное отношение резонирующих ядер; $M_2 T_2^{**}$ — второй момент и время поперечной ядерной магнитной релаксации «жесткой» решетки.

Первое слагаемое в формуле (2) дает набор лоренцевых компонент с временами релаксации $T_{2a_i} \approx \gamma^2 M_2 \tau_{ci}$, зависящими от τ_{ci} . Второе слагаемое дает гауссову экспоненту с временем T_2^{**} , не зависящим от τ_{ci} , часто называемую неусредненной движением частью диполь-дипольного взаимодействия. В итоге получается экспериментально наблюдаемая форма ССИ (1), в которой населенность гауссовой компоненты убывает с температурой вследствие сдвига $\psi(\tau_c)$ в область меньших τ_c . Экспериментально наблюдаемый слабый рост времени T_{2b} можно объяснить при этом вкладом переходной части спектра $\psi(\tau_c)$ от лоренцевой к гауссовой, для которой удовлетворяется условие $\gamma^2 M_2 \tau_c^2 \approx 1$. Форма ССИ для этой части спектра сложная [5] и должна характеризоваться значением времени $T_{2b}' > T_2^{**}$. В нашем случае эксперимент не позволил выделить компоненту с временем T_{2b}' , вследствие чего ее относили к гауссовой компоненте. Наблюдаемый рост времени T_{2b} с температурой можно объяснить, по-видимому, за счет вклада времени T_{2b}' и T_{2b} .

Таким образом, введением спектра $\psi(\tau_c)$ молекулярного движения полимерной цепи НОЭЦ можно описать многокомпонентность формы ССИ и температурную зависимость времен поперечной ядерной магнитной релаксации. В связи с этим возникает вопрос о причинах существования спектра $\psi(\tau_c)$ в исследуемых образцах и механизме молекулярного движения, определяющем ядерную магнитную релаксацию НОЭЦ в исследуемой области температур. В случае гибкоцепных молекул эксперимент по ЯМР обычно объясняют, привлекая трехкомпонентную модель движения полимерной цепи [6]. Это анизотропное высокочастотное (мелкомасштабное) движение протонных групп в основной цепи. Промежуточное по частоте движение относится к анизотропной переориентации крупных участков цепи, величина которых определяется гибкостью макромолекулы и выше критической молекулярной массы $M > M_{kp}$ не зависит от M . Низкочастотное движение относится к изотропной переориентации макромолекулы как целого, и его частота сильно зависит от ММ.

Анализ экспериментальных результатов показал, что форма ССИ и характер температурных зависимостей времен ядерной магнитной релаксации для образцов НОЭЦ обеих серий тождественны (рис. 1, а, б). Вместе с тем ММ этих образцов отличаются практически на порядок (таблица). Так, качественная оценка значений M по уравнению Марка — Хаувинка [7] свидетельствует о том, что образцы НОЭЦ 2 и 3 являются практически олигомерами ($M=4000-7000$), в то время как соответствующие образцы НОЭЦ 5 и 6 — полимерами с $M>100\,000$. Таким образом, можно считать, что поперечная ядерная магнитная релаксация в НОЭЦ при 20–100° определяется мелко- и среднемасштабным движениями полимерной цепи. Изотропная переориентация макромолекулы НОЭЦ как целого при этом невозможна, что согласуется с низкой кинетической гибкостью и резкой заторможенностью полимерной цепи эфиров целлюлозы [8].

Результаты, представленные на рис. 1, указывают на явную зависимость времен T_{2a_i} и населенностей P_{a_i} от степени оксиэтилирования, т. е. длины боковой цепи. С ростом n наблюдается увеличение населенностей медленнерелаксирующих компонент ССИ P_{a_i} и извлекаемых времен T_{2a_i} . Для соотнесения времени T_2 с типом молекулярного движения макроцепи проведено сравнение экспериментальных значений T_{2a_i} с расчетными значениями населенностей $P_{a_i}^{teor}$ протонов боковой цепи $(O-CH_2-CH_2)_nONO_2$ при условии участия двух протонных пар CH_2 -групп во вращательном движении. Оказалось, что в исследуемом температурном интервале $P_{a_i}^{teor} > P_{a_i}$, т. е. наблюдаемые времена T_{2a_i} определяются анизотропным вращательным движением части CH_2 -групп боковой цепи с временами корреляции $\tau_{ci} < (T_2^{**})^{-1}$ (~ 10 мкс) $^{-1}$. Тогда в быстрорелаксирующую часть ССИ дают вклад преимущественно протоны основной цепи, а механизмом молекуляр-

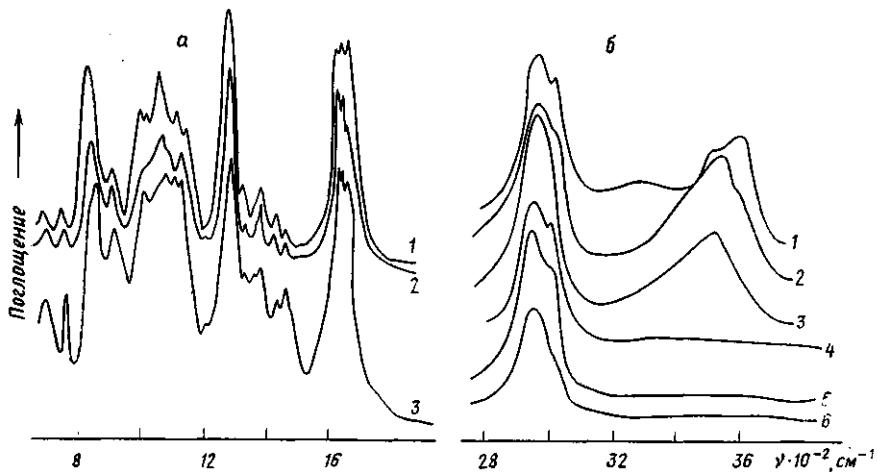


Рис. 2. ИК-спектры образцов НОЭЦ 1–3 в области 700–1700 см⁻¹ (а) и 1–6 в области 2800–3800 см⁻¹ (б)

ного движения, определяющим время T_{2b} , является анизотропное вращательное движение участков основной цепи, близкое к сегментальному.

ИК-спектроскопические исследования образцов НОЭЦ позволили дополнить выводы по ЯМР и проследить влияние процесса оксиэтилирования на конформационные переходы и характер связей в исследуемых образцах. С целью исключения влияния дополнительного параметра (среды нитрации) анализ ИК-спектров проведен вначале для образцов НОЭЦ 1–3 одной серии. С увеличением степени оксиэтилирования n (образцы 2 и 3) существенно меняется вид спектра в области 1000–1200 см⁻¹ (рис. 2, а), исчезают полосы 1165, 1030 см⁻¹, появляется полоса 1090 см⁻¹. Наблюдаемые изменения полос в спектрах НОЭЦ, очевидно, обусловлены присутствием $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ -групп, поскольку интенсивные полосы поглощения ПЭО [9], являющегося хорошим аналогом фрагмента боковой цепи НОЭЦ, проявляются именно в областях изменения ИК-спектров исследуемых образцов¹.

Известно, что наиболее интенсивные полосы в рассматриваемой области частот обычно приписываются валентным колебаниям связей С–О [10], что касается НЦ, то, согласно [10], указанные полосы относятся к валентным колебаниям связей С–О, соединяющим пирановые циклы (~1070 см⁻¹) и связей С–О в группах С–О–NO₂ (~1030 см⁻¹). Последнее обстоятельство дает основание полагать, что введение оксиэтильной группировки в макроцепь сопровождается перестройкой характера указанных связей.

Из рис. 2, а видно, что с накоплением оксиэтильных групп в боковой цепи НОЭЦ изменяются относительные интенсивности полос 1432 и 1465 см⁻¹. Область 1400–1500 см⁻¹ обычно относится к деформационным колебаниям метиленовых групп [11]. Учитывая зависимость интенсивности 1465 см⁻¹ от степени оксиэтилирования, логично приписать ее к деформационным колебаниям δCH₂-групп оксиэтильной цепочки.

В области 1500–1600 см⁻¹ в спектрах НОЭЦ присутствует интенсивная полоса поглощения, обусловленная ν_{as} колебаниями ONO₂-групп [10], расщепленная в максимуме на несколько компонент. С ростом степени оксиэтилирования n можно заметить изменение в соотношении интенсивностей компонент полосы ν_{as} ONO₂ и тенденцию к сужению ее полуширины. Согласно [12], наблюдаемые изменения могут свидетельствовать соответственно об изменении конформаций ONO₂-групп и сужении их конформационного набора. Таким образом, анализ ИК-спектров в области 1000–1600 см⁻¹ позволяет сделать вывод о том, что оксиэтилирование приводит

¹ Аналогичные изменения в спектре наблюдали и для другой серии образцов 4–6.

по крайней мере к изменениям в характере связей и конформаций боковой $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{ONO}_2$ -цепочки образцов НОЭЦ.

Вместе с тем влияние процесса оксиэтилирования проявляется и в изменении системы водородных связей. Из рис. 2, б видно, что при $n=1,5$ (образец 1) в области частот валентных колебаний ОН-групп (3200–3700 см⁻¹) наблюдается широкая полоса с максимумами 3300, 3500 и 3580 см⁻¹, указывающая на присутствие в образце различных типов ОН-связей [8]. Для простых и сложных эфиров целлюлозы полосу 3300 см⁻¹ обычно относят к водородной связи типа ОН...ОН [8], а 3500 и 3580 см⁻¹ – к межмолекулярным водородным связям типа ОН...ONO₂ [10]. По мере увеличения степени оксиэтилирования n (образец 2, 3) наблюдается полоса только с одним максимумом в области 3480–3490 см⁻¹, которую также следует отнести к валентным колебаниям ОН-групп, ассоциированных слабыми межмолекулярными водородными связями ОН...ONO₂.

Таким образом, видно, что с ростом степени оксиэтилирования происходит перераспределение водородных связей и исчезновение водородной связи типа ОН...ОН. Логично полагать, что эти изменения конформаций боковой цепи и в системе водородных связей, сопровождающие процесс оксиэтилирования, определенным образом должны проявиться в изменении характера молекулярной подвижности образцов НОЭЦ.

Как видно из рис. 1, а, увеличение степени оксиэтилирования НОЭЦ сопровождается ростом не только подвижности CH₂-групп в боковой цепи (времени T_{2a_i}), но приводит к увеличению времени T_{2b} , т. е. росту сегментальной подвижности цепи в целом. Так, в образце 1 даже при 100° значение T_2 остается на уровне времени «жесткой» решетки ~10 мкс. С ростом n при $T>60^\circ$ наблюдается явный подъем времени T_{2b} , свидетельствующий о размораживании сегментального движения макроцепи. Таким образом, увеличение длины боковой цепи в макромолекуле НОЭЦ способствует увеличению гибкости и подвижности макроцепи. В этом смысле введение привитой оксиэтильной группы по своему эффекту тождественно процессу пластификации полимеров и может быть отнесено к явлению внутренней пластификации высокомолекулярных соединений [7]. Последнее находится в хорошем согласии с данными таблицы о температурах стеклования T_c образцов НОЭЦ разных степеней оксиэтилирования.

Влияние среды нитрации определенным образом оказывается на молекулярной подвижности НОЭЦ. Из рис. 1, а, б видно, что при переходе от образцов 1–3 к образцам 4–6 заметна тенденция увеличения времен T_{2a_i} , T_{2a_2} и T_{2b} , свидетельствующая о росте подвижности соответственно $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{ONO}_2$ -группировки и сегментальной подвижности цепи. Отметим, что для образцов НОЭЦ 4–6 характерно также практически полное отсутствие ОН-групп (рис. 2, б). Последнее обстоятельство свидетельствует, по-видимому, о том, что меньшая подвижность молекулярных цепей образцов 1–3 и, следовательно, их жесткость связаны с наличием различного типа водородных связей между незамещенными ОН-группами.

Тем не менее изучение термомеханических свойств этих полимеров (таблица) показало, что образцы 2, 3 отличаются низкими значениями T_c , совпадающими с температурами их текучести. Последнее можно объяснить низкой ММ препаратов, обусловленной явлением деструкций полимерных цепей НОЭЦ в процессе нитрования.

Авторы благодарят В. И. Коваленко за ценные замечания при обсуждении полученных в работе результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bouchonnet H., Tromble G., Petitpas G.* // J. Compt. Rend. 1933. V. 197. P. 64.
2. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
3. Федотов В. Д. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань, 1980. 272 с.
4. Пестряев Е. М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань, 1982. 190 с.
5. Александров А. В. Теория магнитной релаксации. М., 1975. 400 с.
6. Скирда В. Д. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань, 1979. 169 с.
7. Газер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
8. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы. Минск, 1983. 296 с.

9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 291.
10. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск, 1972. 455 с.
11. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. С. 21.
12. Андреанов В. М., Жбанков Р. Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 2. С. 245.

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

Поступила в редакцию
7.IX.1987

MOLECULAR MOBILITY AND CONFORMATIONAL TRANSITIONS
IN OXYETHYLATED CELLULOSE NITRATES

Skirda L. A., Maklakova L. N., Krasnov I. N., Petrov A. I.,
Kostochko A. V.

S u m m a r y

Molecular mobility and conformational transitions in oxyethylated cellulose nitrates of various degrees of oxyethylation have been studied by lateral nuclear magnetic relaxation and IR-spectroscopy methods. The lateral nuclear magnetic relaxation in this polymer at 20-100° depends on the small- and moderate-scale motion of the polymer chain, while the isotropic reorientation of macromolecules as a whole is impossible. The effect of the oxyethylation degree on molecular mobility and conformational transitions is identical to plasticization of such polymers: an increase of the length of grafted oxyethylene chains results in essential decrease of T_g of samples.