

появляется в студнях желатины, имеющих наряду с длинным временем $T_{2b} \sim 50$ мс еще и короткое $T_{2c} \sim 30$ мкс, относящихся к макромолекулам, время T_{2a} остается большим. На самом деле, если допустить обмен между протонами коллагеновой спиралей и воды, то ожидаемую скорость попечерной релаксации можно оценить по приближенной формуле [8]

$$1/T_2 \sim t_c/T_{2c},$$

где t_c — относительное время пребывания обменивающегося протона на спирали, которое пропорционально P_c . Для геля 20% желатины + 80% D_2O $P_c = 0.18$. С учетом того, что обмениваться могут лишь 37% протонов этой фазы c , получаем $t_c \sim 0.067$, а ожидаемое $T_{2a} \sim 450$ мкс, что на 3 порядка меньше измеряемого T_{2a} воды при 22° . Отсюда следует, что протонный обмен между спиральными участками макромолекул и водой не идет, а сами молекулы H_2O , видимо, не участвуют в образовании спиралей. Этот вывод не противоречит мнению о том, что коллагеновые спирали стабилизированы внутримолекулярными водородными связями и гидрофобным взаимодействием аминокислотных остатков [1, 3, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговина Л. З. Дис. ...д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 390 с.
2. Бурдыгина Г. И., Мокина Н. В., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2132.
3. Нарышкина Е. П., Волков В. Я., Долинный А. И., Измайлова В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1908.
4. Ченборисова Л. Я., Бурдыгина Г. И., Скирда В. Д., Маклаков А. И., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 511.
5. Maquet J., Theveneau H., Djabourov M., Leblond J., Papon P. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1103.
6. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина. М., 1971.
7. Indovina P. L., Tettamanti E., Micciancio-Glamarinaro M. S., Palma M. U. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 6. P. 15.
8. Zimmerman J. R., Brittin W. E. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 7. P. 1828.
9. Tabak F., Corti M., Pavesi L., Rigamonti A. // J. Phys. Solid State Phys. 1987. V. 20. № 34. P. 5691.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
25.V.1988

УДК 541.64:543.422.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ГЕПТИЛАКРИЛАТА ПО СПЕКТРАМ ЯМР ^{13}C ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Шапиро Ю. Е., Буданов Н. А., Орлова З. В., Кучанов С. И.

Продукты радикальной сополимеризации с участием мономеров акрилового и метакрилового рядов находят широкое практическое применение [1]. Использование высших членов этих рядов позволяет существенно расширить температурный диапазон термопластичности образующихся сополимеров. Весьма эффективным в качестве мономера здесь является гептилакрилат (ГА) (его температура стеклования $\sim -70^\circ$), введение сравнительно небольшого количества которого в макромолекулы может заметно снизить T_c образующегося сополимера [2]. Для теоретического прогнозирования теплостойкости и некоторых других свойств многокомпонент-

Таблица 1

Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C сополимера ММА и ГА ($f=1$)

Фрагмент	Ядро	Номер на спектре	δ , м. д.	Фрагмент	Ядро	Номер на спектре	δ , м. д.
CH_3	ГА	1	13,88				44,62
$\left\{ \begin{array}{l} s \\ h \\ i \end{array} \right.$	MMA	2	{ 16,81 18,18 20,34	—C—	MMA — MMA	{ s h i	{ 44,92 45,63 44,56
CH_2CH_3	ГА	3	22,43		MMA — ГА	{ s h i	{ 45,18 45,81
OCH_2CH_2	ГА	4	25,80	OCH_3	MMA	10	51,49
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	ГА	5	28,26	CH_2	MMA	{ m r	{ 52,90 54,59
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	ГА	6	28,78	OCH_2	ГА	12	64,68
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ГА	7	31,58	=O		13	174,9–178,0
CH	ГА	8	37,14				

Таблица 2

Микроструктура сополимера ММА и ГА ($f=1$) по данным ЯМР ^{13}C (мол. доли)

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
[MMA]	0,707	[ГА–ГА]	0,09	K_m	0,97
[ММА–ММА]	0,51	$P_{\text{ММА}/\text{ГА}}$	0,28	$r_{\text{ГА}}$	$0,46 \pm 0,02$
[ММА–ГА]	0,40	$P_{\text{ГА}/\text{ММА}}$	0,69	$r_{\text{ММА}}$	$2,51 \pm 0,13$

ных сополимеров с участием ГА необходимо иметь надежную информацию о его константах сополимеризации с другими мономерами. Пока эти константы известны для сополимеризации ГА лишь с метилакрилатом [2] и стиролом [3].

В настоящей работе константы сополимеризации ММА и ГА найдены по спектрам ЯМР ^{13}C их сополимеров. Для этой цели использованы как результаты анализа микроструктуры, так и состава сополимеров (расчитанного по методу Файнемана – Росса).

Спектры ЯМР ^{13}C 30%-ных (по массе) растворов сополимеров ММА и ГА в CDCl_3 записывали на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочей частоте 25,142 МГц в режиме фурье-преобразования при широкополосной шумовой развязке от протонов (ширина полосы 0,9 кГц). Число накоплений $(2-6) \cdot 10^3$, время прослушивания отклика 1,069 с. Для оптимальной релаксации ядер ^{13}C ширину импульса выбирали равной 7 мкс, время задержки между импульсами 4 с. Стабилизацию проводили на ядрах D CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Температуру в датчике спектрометра поддерживали равной 60°. Для получения количественной информации о микроструктуре в растворы сополимеров добавляли MnSO_4 . Введение paramагнитных центров способствует также частичному снятию ядерного эффекта Оберхаузера. Относительная погрешность числового интегрирования сигналов $<1\%$.

На рис. 1 представлен спектр ЯМР ^{13}C сополимера ММА и ГА, полученного при эквимольном содержании мономеров в реакционной смеси ($f=[\text{ММА}]_0/[\text{ГА}]_0=1$). Отнесение сигналов в спектре проведено на основании работ [4, 5], а также теоретических расчетов по аддитивной схеме Линдемана – Адамса [6] и дано в табл. 1. В спектре отчетливо заметно расщепление сигнала четвертичного углерода ММА на сигналы от диад ММА – ММА и ММА – ГА. Кроме того, сигналы от CCH_3 , четвертичного C и C=O расщепляются на пики от изо- (i), гетеро- (h) и синдиотактических (s) триад.

Состав сополимеров определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов от OCH_3 ММА и OCH_2 ГА, которые синглетны и не

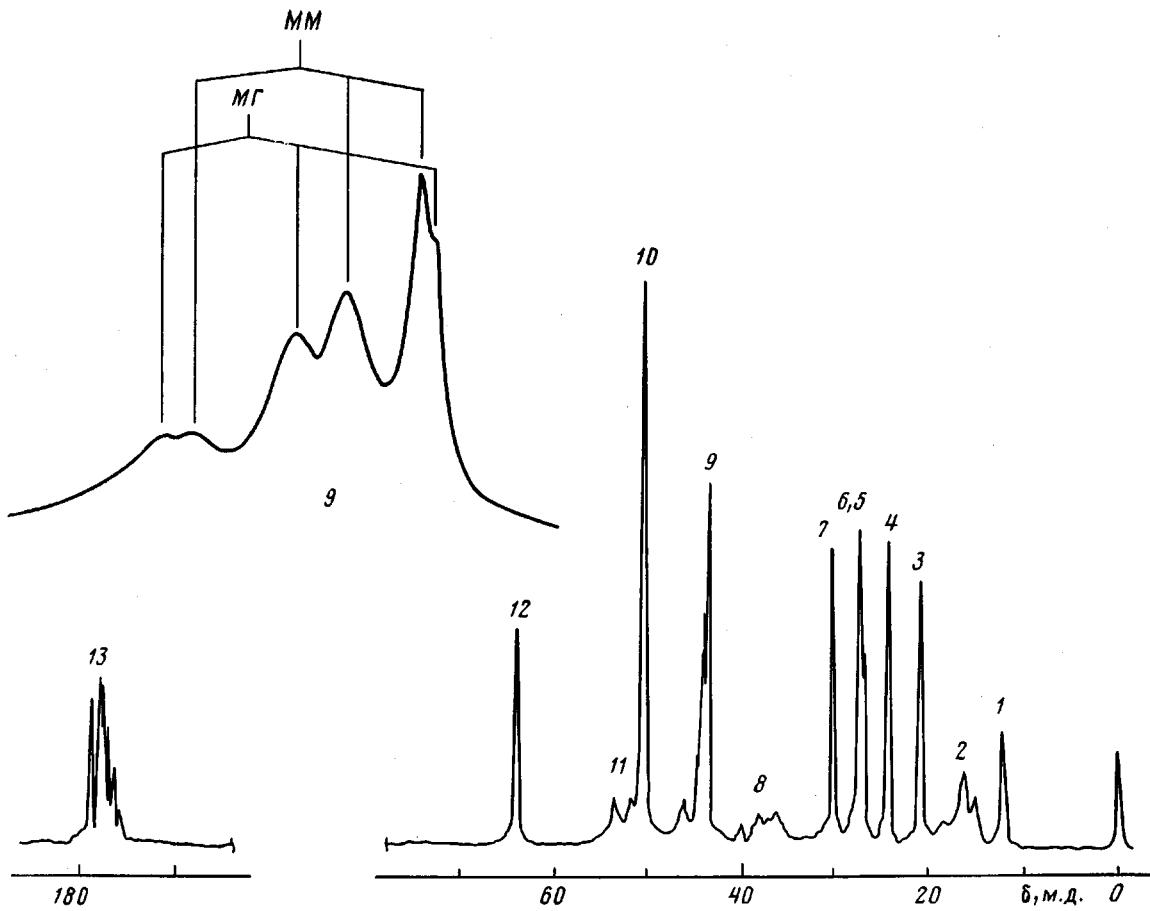


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C (¹H) 20%-ного (по массе) раствора сополимера MMA и ГА ($f=1$) в CDCl_3 при 60°. Отнесение сигналов: 1 – CH_3 ГА, 2 – CCH_3 MMA, 3 – CH_2CH_3 ГА, 4 – OCH_2CH_2 ГА, 5 – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ГА, 6 – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ГА, 7 – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ГА, 8 – CH_2 ГА, 9 – четвертичный С MMA, 10 – OCH_3 MMA, 11 – CH_2 MMA, 12 – OCH_2 ГА, 13 – С=О

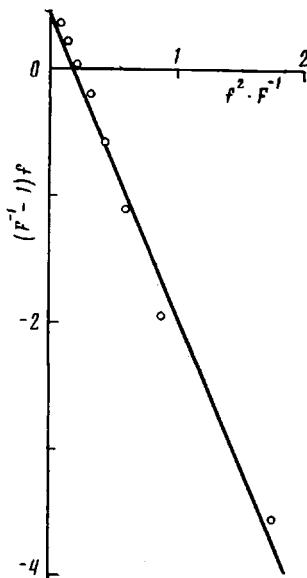


Рис. 2. Определение констант сополимеризации по методу Файнемана – Росса для системы ММА – ГА

наложены на другие сигналы спектра. Константы сополимеризации $r_{\text{MMA}} = 2,34 \pm 0,10$ и $r_{\text{GA}} = 0,43 \pm 0,08$ найдены методом Файнемана – Росса [7]. Линейная зависимость $(F^{-1}-1)f$ от $F^{-1}f^2$ показана на рис. 2. ($F = [\text{ММА}] / [\text{ГА}]$ – соотношение содержания мономерных звеньев в сополимере.) Коэффициент корреляции экспериментальных значений составил 0,993.

Полученные величины констант сополимеризации сопоставлены со значениями, вычисленными на основании анализа микроструктуры сополимера. Информация о микроструктуре получена из многокомпонентного сигнала от четвертичного С ММА, представляющего собой суперпозицию сигналов от диад ММА – ММА и ММА – ГА, расщепленных на три компоненты каждый от i - $, h$ - $, s$ -тактических триад ММА. Диадный состав определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов от гетеротактических триад для композиционных диад по уравнениям

$$(\text{ММА}) = (\text{ММА–ММА}) (1-a/2)$$

$$(\text{ГА}) = (\text{ГА–ГА}) + a/2 (\text{ММА–ММА})$$

$$a = (\text{ММА–ГА}) / (\text{ММА–ММА})$$

Содержание композиционных диад дано в табл. 2. Значения условных вероятностей присоединения $P_{\text{ГА/MMA}}$, $P_{\text{MMA/GA}}$, вычисленные по известным [8] уравнениям

$$P_{\text{ГА/MMA}} = \frac{(\text{ММА–ГА})}{2(\text{ГА–ГА}) + (\text{ММА–ГА})}$$

$$P_{\text{MMA/GA}} = \frac{(\text{ММА–ГА})}{2(\text{ММА–ММА}) + (\text{ММА–ГА})},$$

позволили найти константы сополимеризации [8]

$$r_{\text{GA}} = f(P_{\text{ГА/MMA}}^{-1} - 1), \quad r_{\text{MMA}} = f^{-1}(P_{\text{MMA/GA}}^{-1} - 1),$$

которые, как видно из табл. 2, хорошо согласуются с константами, определенными методом Файнемана – Росса. Величина коэффициента микрогетерогенности K_m мало отличается от единицы, что указывает на близость характера чередования мономерных звеньев статистике Бернуlli.

Полученные нами константы сополимеризации не отличаются в пределах точности эксперимента от найденных авторами работы [9] и уточнен-

ных затем в работе [10] значений r для сополимеризации ММА с октадиенакрилатом (ОДА): $r_{\text{MMA}}=2,36$, $r_{\text{ODA}}=0,48$ [9] и $r_{\text{MMA}}=2,49$, $r_{\text{ODA}}=0,47$ [10]. В то же время аналогичное сопоставление с константами сополимеризации ММА и бутилакрилата (БА) $r_{\text{MMA}}=2,37 \pm 0,09$, $r_{\text{BA}}=0,34 \pm 0,05$ [11] показывает, что относительная активность r_{MMA} ММА-радикала при его взаимодействии с обоими акрилатами БА и ГА практически одинакова, хотя их радикалы несколько отличаются ($r_{\text{BA}} < r_{\text{GA}}$) по селективности присоединения своего мономера и ММА.

На основании значений интегральных интенсивностей сигналов четв. С от i -, h - и s -тактических триад ММА по известным уравнениям [8] найдена величина параметра P_m , которая составила $(0,266 \pm 0,004)$ как для диад (ММА — ММА), так и (ММА — ГА). Близкие к единице значения коэффициентов устойчивости роста цепи и микрогетерогенности свидетельствуют о соответствии микротактичности участков цепи сополимера, содержащих звенья ММА, статистике Бернулли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласкин Л. С. // Сополимеризация/Под ред. Хэма Д. М., 1971. С. 451.
2. Кучанов С. И., Кошелева А. Ф., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1987. С. 5.
3. Орлова З. В., Царева Л. А., Ефремов В. А., Горелов Ю. П., Кучанов С. И., Помранцева Э. Г. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1987. С. 106.
4. Johnsen A., Klesper E., Wirthlin T. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 9. S. 2397.
5. Ivin K. I., Pitchumani S., Rami Reddy C., Rajadurai S. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 4. P. 341.
6. Lindeman L. P., Adams J. Q. // Analyt. Chem. 1971. V. 43. № 10. P. 1245.
7. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. С. 139.
8. Shapiro Yu. E. // Bull. Magn. Resonance. 1985. V. 7. № 1. P. 27.
9. Jordan E. F., Bennet R., Shuman A. C., Wrigley A. N. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 11. P. 3113.
10. Greenley R. Z. // J. Macromolec. Sci. A. 1980. V. 14. № 4. P. 445.
11. Kretz R. // Angew. Makromol. Chemie. 1970. № 11. S. 41.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
30.V.1988

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:547.458.81:539.893

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Роговина С. З., Сахоненко Л. С., Жорин В. А.,
Трунова М. А., Ениколопян Н. С.

Изучение реакционной способности целлюлозы в условиях пластического течения имеет большой научный и практический интерес. В работе [1] методом ЯМР в твердой фазе были исследованы структурные изменения, происходящие в целлюлозе, подвергшейся совместному воздействию высокого давления и сдвиговых напряжений, и было показано, что в этих условиях имеет место аморфизация целлюлозы. В работе [2] методом рентгеноструктурного анализа были подробно изучены закономерности структурных изменений, происходящих при образовании щелочной целлюлозы. В работах [3, 4] установлено, что обработка образцов целлюлозы под давлением приводит к значительному падению степени полимеризации и увеличению выхода легко гидролизуемых продуктов при кислотном гидролизе целлюлозы. Важное значение имеет изучение реакций образования в этих условиях производных целлюлозы, в частности ее ацетатов.