## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б.* Синтетический каучук. Л., 1976. 552 с.
2. *Широкова Л. А., Слепцова С. А., Америк Ю. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 855.
3. *Tanaka H., Kobajashi R., Komizu H.* // Кабунси ромбунсю. 1980. Т. 37. № 4. С. 269.
4. *Amerik Y. B., Shirokova L. A., Toltchinsky I. M., Krentsel B. A.* // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 5. S. 899.
5. *Широкова Л. А., Америк Ю. Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 857.
6. *Kellen T., Tudos F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 3047.
7. *Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л.* Физика и химия макромолекул. М.; Л., 1965. С. 262.
8. *Волынский И. П.* // Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1969. 397 с.
9. Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. В. А. Кабанова. М., 1985. С. 159.
10. *Gouerin P., Boileau S., Sibura F., Sigwalt P.* // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 2. P. 121.
11. *Широкова Л. А., Толчинский И. М.* // Пласт. массы. 1973. № 2. С. 9.
12. *Ito H., Sakai S., Ishii Y.* // J. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 71. № 2. P. 288.
13. *Boileau S., Borsali F.* // Compt. Rend. 1969. V. 268. P. 590.
14. *Dumas P., Spassky N., Sigwalt P.* // Makromol. Chem. 1972. B. 156. S. 65.
15. *Духант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 213.



Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Российской Академии наук,
Москва



Поступила в редакцию
26.08.91



УДК 541.64:547.458.81:539.3



© 1992 г. **М. Бахрамов, Н. В. Мягкова, Б. К. Давранов, Р. Г. Жбанков, Р. Э. Тээляэр, Е. В. Королик, С. П. Фирсов**


# СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННОМУ ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ


Установлено, что изменения, наблюдаемые в образцах целлюлозы, подвергнутых упруго-деформационному измельчению, связаны с существенным уменьшением содержания высокоупорядоченных (кристаллических) областей. Повторное измельчение хлопкового линта не сопровождается сколько-нибудь значительным дальнейшим разрушением остаточных кристаллитов, а протекающие с течением времени процессы рекристаллизации не приводят к восстановлению порядка, идентичного исходному. Экспериментальные результаты могут свидетельствовать также о том, что образцы хлопкового линта, полученные указанным методом, характеризуются различием физической структуры, связанным прежде всего с изменением поворотных изомеров гидроксильных групп и обусловленной ими системы водородных связей. Других отличий конформационных состояний (групп $CH_2OH$ в целом, поворотных изомеров циклов), характерных, в частности, для перехода целлюлозы I в целлюлозу II, не обнаружено.


В изучении свойств полимерных систем эффективно применяют такой метод, как ЯМР $^{13}C$ высокого разрешения в твердом теле (**ВРТТ**). В настоящей работе с помощью метода ЯМР $^{13}C$ ВРТТ исследована структура хлопкового линта, подвергнутого упруго-деформационному измельчению по методике [1].

**Спектральные характеристики целлюлозы I и II**

| Номер атома | Значения хим. сдвига (м. д. от ТМС) в целлюлозе | |
|---|---|---|
| | I | II |
| $C_1$ | Триплет 104,2; 105,2; 105,9 | Сильно асимметричный дублет 104,8; 107,0 |
| $C_4$ | 89,0 (к) | Дублет 87,5; 88,5 |
| | 84 (а) | Не четко выраженный максимум * |
| $C_6$ | 65,2 (к) | 62,6 (к) |
| | 62 (а) | 62 (а) |
| $C_2$ | 74,2; 75,1 | |
| $C_3$ | 72,6 | 72,8; 74,7; 76,5 |
| $C_5$ | 71,4 | |

*Примечание.* а — аморфный, к — кристаллический.

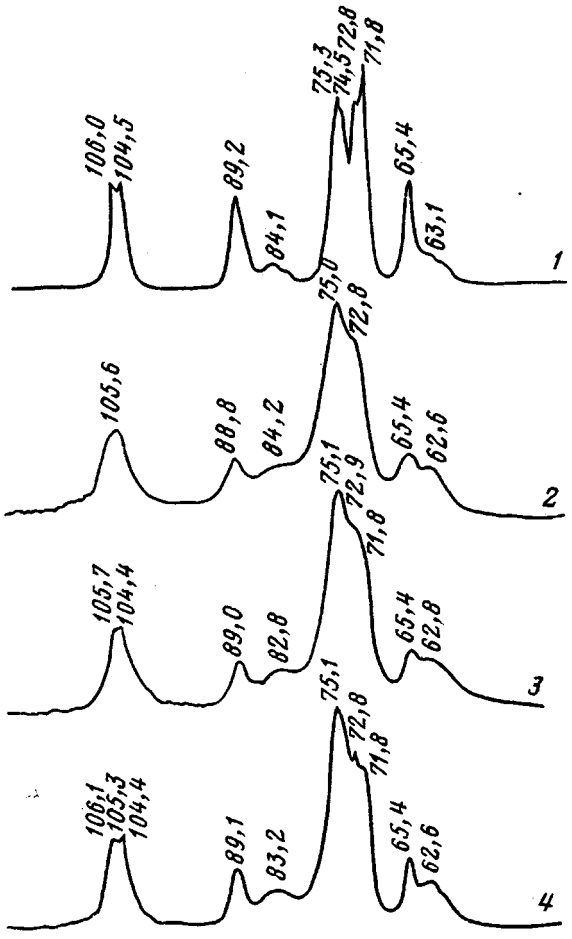
* Сигнал от $C_4$ в неупорядоченных областях целлюлозы II намного шире, чем в I, и не имеет четко выраженного максимума.

В качестве объектов исследования использовали образцы исходного хлопкового линта (образец 1), измельченного 1 и 2 раза (образцы 2, 3), а также образец хлопкового линта, измельченный 1 раз и хранившийся в течение одного года (образец 4).

Спектры ЯМР $^{13}C$ высокого разрешения получены на спектрометре CXP-200 («Bruker», ФРГ) в условиях быстрого вращения образца под «магическим» углом (54,7 градуса) по отношению к внешнему магнитному полю с применением передачи поляризации с протонов. Параметры накопления и обработки сигналов следующие: рабочая частота ($^{13}C$) 50,3 МГц, ширина спектра 15 кГц, длительность 90-градусного импульса 4,5 мкс, время кросс-поляризации 0,5 мс, интервал между накоплениями 3 с, число накоплений 1000—1700, экспоненциальный фильтр 10—20 Гц, частота вращений образца 3,8—4,4 кГц. Для получения спектров ЯМР $^{13}C$ в твердой фазе исследуемыми образцами наполняли калиброванные трубочки ЯМР-спектрометра.

Перед анализом различий в спектрах ЯМР $^{13}C$ ВРТТ исследуемых целлюлоз целесообразно кратко остановиться на интерпретации спектров ЯМР $^{13}C$ природной целлюлозы. В спектрах природных целлюлоз независимо от их происхождения наблюдаются сигналы средней интенсивности в области 104—106, 89 и 65,5 м. д., группа интенсивных сигналов в интервале 71,5—75 м. д. и слабый размытый сигнал при 83—84 м. д. Сигнал при 104—106 м. д. относится к наименее экранированному углеродному атому $C_1$. Несколько сильнее экранирован углеродный атом $C_4$, ему соответствует сигнал при 89 м. д. Атом $C_6$ наиболее экранирован, сигнал от него расположен в наиболее сильном поле при 65,5 м. д. Остальная группа сигналов в области 71,5—75 м. д. обусловлена атомами $C_2$, $C_3$ и $C_5$ [2—4]. В соответствии с данными работ [5—7] предложено отнести дублет при 74,2—75,1 м. д. к атому $C_2$, линию 72,5 м. д.— к $C_3$ и линию 71,5 м. д.— к $C_5$. Спектры ЯМР $^{13}C$ целлюлоз разных структурных модификаций имеют четко выраженные специфические особенности [7] (таблица).

Сигнал при 89 м. д. в целлюлозе I и дублет около 88 м. д. в целлюлозе II следует отнести к кристаллическим, а сигнал около 82—84 м. д.— к аморфным (малоупорядоченным) участкам образца [2, 4, 5, 8, 9]. Требуется только разделить полосу на компоненты и определить, насколько интегральные интенсивности этих компонентов коррелируют с




Спектры ЯМР $^{13}C$ образцов хлопкового линта *1*–*4*

количествами соответствующих ядер. На основе такого подхода был разработан способ анализа «кристалличности» целлюлозы [10].

Для определения интегральных интенсивностей спектры были разделены на составляющие с использованием программы моделирования спектров «Linesim» на ЭВМ «Aspect-3000». Данная программа позволяет составить спектр из 16 линий разных амплитуд и с разной шириной. Форму каждой линии можно плавно изменять от гауссовой до лоренцевой. Критерием подгона служит максимальное совпадение моделированного спектра с экспериментальным.

На рисунке приведены спектры ЯМР $^{13}C$ образцов хлопкового линта — исходного (*1*) и подвергнутого упруго-деформационному измельчению (*2*–*4*). Как видно, хлопковый линт, подвергнутый механическому воздействию по методике [1], характеризуется исчезновением четких, специфичных для упорядоченной целлюлозы, линий. Спектр приобретает диффузный, размытый общий вид. Однако в отличие от «аморфной» целлюлозы при этом сигналы при 89 и 65 м. д. не исчезают. Более того, в рассматриваемом случае сигнал при 65 м. д. преобладает над сигналом при 63 м. д. Таким образом, при подобного рода механических воздействиях происходит существенное изменение трехмерной упорядоченности (степени кристалличности). Рассчитанная по способу [10] степень кри-

сталличности исследуемых образцов представлена ниже.

| Образец | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Степень кристалличности | 0,64 | 0,36 | 0,29 | 0,50 |

Однако сам процесс «аморфизации» и строение образующейся разупорядоченной фракции имеют специфичный характер. При этом происходит разупорядочение преимущественно за счет изменения ротамеров гидроксильных групп и в значительно меньшей степени за счет ротамеров оксиметильных групп в целом (вращение вокруг связи $C_5$—$C_6$) и поворотных изомеров пиранозных циклов (вращение вокруг гликозидных связей $C_1$—O—$C_4$).

Как видно из приведенных выше данных, размол исследуемых образцов способствует понижению степени кристалличности этих образцов, однако одноразовое механическое воздействие в этом отношении более результативно. При повторном воздействии, приводящем к дальнейшему некоторому понижению степени кристалличности, в спектрах ЯМР $^{13}C$ ВРТТ природной целлюлозы появляется тонкая структура сигнала от атома $C_4$ (105,7 и 104,4 м. д.) и более четко проявляется сигнал от атома $C_3$ — 72,8 м. д., что свидетельствует о повышении структурной упорядоченности на молекулярном уровне. При этом, по-видимому, возможен дальнейший процесс рекристаллизации.

Существенно подчеркнуть также, что ни в одном из исследованных образцов по данным ЯМР $^{13}C$ не обнаружено структурного перехода целлюлоза I → целлюлоза II и окисления в процессе механического воздействия.

Таким образом, изменения, наблюдаемые в образцах целлюлозы, подвергнутых упруго-деформационному измельчению, связаны с существенным уменьшением содержания высокоупорядоченных (кристаллических) областей. Повторное измельчение хлопкового линта не сопровождается сколько-нибудь значительным дальнейшим разрушением остаточных кристаллитов, а протекающее с течением времени процессы рекристаллизации не приводят к восстановлению порядка, идентичного исходному. Полученные результаты могут свидетельствовать также о том, что образцы целлюлозы, полученные указанным методом, характеризуются различием физической структуры, связанным прежде всего с изменением поворотных изомеров гидроксильных групп и обусловленной ими системы водородных связей. Других отличий конформационных состояний (группы $CH_2OH$ в целом, поворотных изомеров циклов), характерных, в частности, для перехода целлюлозы I в целлюлозу II, не обнаружено.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Бахрамов М., Давранов В. К., Никольский В. Г., Согатова Т. А.* с. 10729900. СССР.
2. *Atalla R. H., Gost G. C., Sindorf O. W., Bartuska V. I., Maciel G. E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 3249.
3. *Earl W. L., Wander Halt D. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 3251.
4. *Тээяэр Р. Э., Липпмаа Э. Т., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Шипина О. Т., Марченко Г. Н., Забелин Л. В.* Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 841.
5. *Жбанков Р. Г., Козлов П. В.* // Физика целлюлозы. Минск, 1983. С. 117.
6. *Teeaar R. E., Lipptaa E. T.* // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 4. P. 315.
7. *Тээяэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Шипина О. Т., Марченко Г. Н., Забелин Л. В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 4. С. 535.
8. *Earl W. L., Vander Hart D. L.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 570.
9. *Maciol G. E., Kolodziejski W. L., Bertran M. S.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 686.
10. *Тээяэр Р. Э.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Таллинн: Институт химической и биологической физики АН ЭССР, 1988.



Институт физики им. Б. И. Степанова
Академии наук Беларуси,
Минск
78



Поступила в редакцию
10.09.91