

53
Г 53

485/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ имени А. М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

В. И. ГЛАЗКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕКОТОРЫХ
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ И КОНФОРМАЦИИ
КЕТОГЕКСОПИРАНОЗ**

(Специальность 01.054 — «Молекулярная физика»)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

485/0414



76

НБ НПУ

імені М.П. Драгоманова



100310911

Киев — 1970

Работа выполнена в Проблемной лаборатории физики полимеров Московского государственного педагогического института им. В. И. Ленина.

Научные руководители —

заслуженный деятель науки РСФСР,
доктор химических наук, проф. **Г. М. Бартенев**,
кандидат физико-математических наук,
доцент **Ю. В. Зеленев**

Официальные оппоненты:

член-корр. АН УССР, доктор химических наук,
профессор **Ю. С. Липатов**,
кандидат физико-математических наук,
доцент **В. П. Дущенко**.

Ведущее учреждение — научно-исследовательский физический институт Ленинградского ордена Ленина государственного университета имени А. А. Жданова.

Автореферат разослан « . . . » 1970 г.

Защита диссертации состоится « . . . » 1970 г.
на заседании Ученого совета Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького (Киев, 30, Бульвар Шевченко, 22/24, Ученому секретарю совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке им. А. М. Горького.



Изучение релаксационных процессов в полимерах обусловлено необходимостью получения конкретных технических данных по зависимости физических свойств полимеров от частот переменных электрических и механических полей, действующих на полимер в широком интервале температур в процессе его эксплуатации в различных аппаратах и приборах.

Макроскопические физические свойства высокомолекулярных веществ зависят от характеристических типов движения групп атомов и сегментов, а также от химического строения и кристаллической структуры полимеров. Экспериментальное изучение релаксационных явлений в широком интервале частот и температур полимеров определенного химического строения позволяет получить информацию о молекулярных механизмах различных процессов, т.е. определить, какие атомные группы и сегменты макромолекул полимера обуславливают данный релаксационный процесс и как влияет изменение химического строения, молекулярного состава к физическому состоянию полимера на его релаксационные свойства.

Важность проблемы исследования релаксационных процессов в полимерах подтверждается проведением в последние годы нескольких Всесоюзных и Международных симпозиумов, совещаний и конференций по исследованию релаксационных явлений в твердых телах и полимерах.

В данной работе исследовался один из наиболее типичных классов жесткоцепных полимеров — полисахариды. Эти полимеры содержат в основной цепи пиранозные или фуранозные кольца и являются продуктами полимеризации простых угле-

водов: глюкозы, ксилиты, фруктозы и др. Жесткоцепные полимеры имеют высокие температуры стеклования и разложения и поэтому широко используются в современной технике.

Одним из методов повышения термостойкости полимеров является синтез и модификация полимеров, содержащих циклы в основной цепи, однако, при этом получают жесткоцепные полимеры, которым необходимо в дальнейшем придавать требуемые физические свойства. Поэтому весьма актуальным является установление связи между строением и физическими свойствами жесткоцепных полимеров. Так как релаксационные процессы в жесткоцепных полимерах изучены мало, исследование молекулярного движения в полисахаридах дополняет имеющиеся экспериментальные данные о характере релаксационных процессов в полимерах цепи которых обладают различной гибкостью.

Изучение молекулярных механизмов релаксационных процессов в полисахаридах имеет также большое значение для определения их конформации, т.к. переход молекул из одной конформации в другую осуществляется путем заторможенного вращения групп атомов. Конформация макромолекул приобретает в настоящее время особое значение, т.к. структурная формула и даже последовательность отдельных мономеров в макромолекулах могут служить только одним из первых этапов ^{их} изучения.

С целью изучения молекулярных механизмов релаксационных процессов в полисахаридах было проведено исследование температурной зависимости ширины и второго момента линии

ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и времени спин-решеточной релаксации ЯМР для всех полисахаридов, а также проведено исследование температурно-частотных зависимостей диэлектрических и механических характеристик наиболее типичных жесткоцепных полимеров.

Необходимость комплексного исследования полисахаридов несколькими физическими методами обусловлена сложностью анализа молекулярного механизма релаксационных процессов в жесткоцепных полимерах. Непосредственное изучение конформации проводилось методом ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.

В первой главе диссертации дано введение в ЯМР, а также рассмотрены особенности ЯМР и процессы насыщения сигналов ЯМР в твердых телах и полимерах. Кроме того приведен обзор по релаксационным явлениям в полимерах, изучаемых различными физическими методами.

Вторая глава содержит методику эксперимента. Дано краткое описание двух спектрометров ЯМР, на которых проводились измерения. Первый спектрометр имеет постоянный магнит типа Арнольда, в котором использовался автодин Гопкинсона на частоте 20,4 Мгц для протонов. Второй спектрометр изготовлен с постоянным магнитом и автодином Робинсона на частоту 16,3 Мгц для протонов. Автодин Робинсона имеет калибратор чувствительности типа Паунда, который применялся для измерений времени спин-решеточной релаксации методом насыщения. Приведена методика измерения T_1 с помощью калибратора чувствительности. Температуры

образцов регулировалась с помощью криостата типа Фушилло, имеющего менее сложную конструкцию. Использование автодина Робинсона обусловлено тем, что при работе с автодином Голкинсона наблюдалось сильное насыщение линий ЯМР (особенно в низкомолекулярных соединениях).

Приводится описание установки и методики измерений динамического модуля Юнга и тангенса угла механических потерь в режиме вынужденных резонансных колебаний на приборе конструкции Проблемной лаборатории физики полимеров МГУИИ им. В.И.Ленина.

Описана методика измерения диэлектрических характеристик полимеров на приборе МЛЕ-1 в области температур 100-300°K и частотах $5 \cdot 10^2 + 1 \cdot 10^5$ гц.

Измерения различных физических величин для всех исследуемых образцов проводились после высушивания их в вакууме или при температуре 103 + 105°С. Исследования проводились над слоем Р₂О₅ или в вакуумированных ампулах (при измерениях методом ЯМР).

В этой же главе содержатся основные характеристики исследованных моно-, ди- и полисахаридов: глюкозы, мальтозы, целлобиозы, ксилозы, ачлозы, глюкогена, ксилана, лихенина, инулина, целлюлозы, декстрана, эремурана, триацетилцеллюлозы, триацетилгликогена и этилцеллюлозы.

Приведены ИК-спектры исследованных полисахаридов. Для мало изученных методом ИК-спектроскопии полисахаридов приводится отнесение частот в их ИК-спектрах.

В третьей главе содержатся результаты исследования молекулярного движения в жесткоцепных полимерах методом ЯМР широких линий в широком температурном интервале. Рассмотрено молекулярное движение в неразветвленных и разветвленных полисахаридах, эфирах полисахаридов, моно- и дисахаридах. Спектры ЯМР всех исследованных соединений состояли из одной широкой линии с шириной около 14 гс при температуре 80°К. Величина второго момента для полисахаридов изменялась от 10 гс² при комнатной температуре до 20 гс² при температуре 80°К. Теоретическая величина второго момента ΔH_2^2 для жесткой решетки для β -D-глюкозы равна 16,6 гс². Из значений величины второго момента для полисахаридов, моно- и дисахаридов, а также теоретического значения второго момента следует, что молекулярное движение при температуре 80°К почти полностью заторможено во всех исследованных соединениях.

Глава четвертая содержит экспериментальные результаты исследования молекулярного движения в жесткоцепных полимерах методом спин-решеточной релаксации. Измерение времени спин-решеточной релаксации в области температур 80 + 400°К дополняет информацию о молекулярном движении, полученную методом ЯМР широких линий.

Как следует из экспериментальных данных, время спин-решеточной релаксации T_1 по абсолютной величине для полисахаридов меньше, чем у моно- и дисахаридов.

Подвижность атомных групп, обуславливающая появление высокотемпературного минимума T_1 , как следует из

данных измерений величины T_1 и температурного положения минимума менее заторможена в полисахаридах, чем в моно- и дисахаридах.

В некоторых разветвленных полисахаридах наблюдался минимум T_1 при температуре около 150°K . Возможным объяснением природы этого минимума может быть различие в степени разветвленности полисахаридов. Низкотемпературный минимум T_1 в эфирах полисахаридов вследствие его температурного положения может быть обусловлен лишь движением боковых атомных групп. В этой же главе рассмотрены возможные механизмы спин-решеточной релаксации.

Пятая глава содержит результаты изучения молекулярных механизмов релаксационных процессов в целлюлозе, ацетилцеллюлозе, эфирах полисахаридов и разветвленных полисахаридах. Молекулярные механизмы релаксационных процессов для целлюлозы и других полисахаридов изучались на основании анализа температурных зависимостей ширины линии и времени спин-решеточной релаксации ЯМР, диэлектрических и механических потерь, а также характеристик дилатометрии и радиотермолюминесценции. В случае целлюлозы показано, что молекулярным механизмом релаксационных процессов для частот корреляции ЯМР $5 \cdot 10^4$ гц в температурной области $180 + 200^\circ\text{K}$ является заторможенное вращение групп C_2OH . Аналогичный релаксационный процесс наблюдался при частоте корреляции ЯМР $2,6 \cdot 10^7$ гц для температуры выше 320°K . При диэлектрических измерениях потери на частотах $500 + 1000$ гц в области температур $190 + 210^\circ\text{K}$ также обусловлены

движением групп CH_2OH . Для механических релаксационных процессов при частотах 100 ± 500 гц движение групп CH_2OH вызывает появление максимума потерь при температурах ниже 180°K . Одним из возможных молекулярных механизмов для механических релаксационных процессов в целлюлозе при частотах 100 ± 500 гц и температурах $245 \pm 255^\circ\text{K}$ являются некооперативные изменения конформации отдельных пиранозных колец. Из исследований методом ЯМР широких линий следует, что механические релаксационные процессы при температурах $310 \pm 315^\circ\text{K}$ связаны с присутствием в образцах целлюлозы небольших количеств адсорбированной воды.

Для ацетилцеллюлозы диэлектрические потери при 250°K и частоте $1,10^3$ гц, спин-решеточная релаксация при частоте корреляции $2,6 \cdot 10^7$ и температуре 320°K , уменьшение ширины линии при температурах $180 \pm 220^\circ\text{K}$ с частотой корреляции $5 \cdot 10^4$ гц и максимумы на кривых радиотермолуминесценции при 220°K обусловлены заторможенным вращением групп $\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$.

Релаксационные процессы, связанные с движением CH групп, наблюдались только методом спин-решеточной релаксации при 77°K и частоте корреляции $2,6 \cdot 10^7$ гц. Проявление процессов релаксации, обусловленных присутствием в ацетилцеллюлозе адсорбированной воды, наблюдалось методом ЯМР широких линий при температуре 315°K при частоте корреляции $1 \cdot 10^5$ гц.

Максимум на кривой радиотермолуминесценции при 309°K , воды при 290° и 325°K по данным дилатометрических

измерений и при 315°K для измерений электропроводности отнесены в согласии с данными ЯМР широких линий к молекулярным процессам, связанным с присутствием адсорбированной воды.

Проявление релаксационных процессов, молекулярный механизм которых связан с кооперативным движением в неупорядоченных областях ацетилцеллюлозы, наблюдалось методом ЯМР широких линий, а также методами радиотермолюминесценции, dilatометрии и электропроводности. В случае измерений методом ЯМР широких линий при частоте корреляции $1 \cdot 10^5$ гц они наблюдались при температуре 375°K . Для радиотермолюминесценции при 365 и 374°K , по данным dilatометрии и электропроводности соответственно при 365 и 348°K . Особенности релаксационных процессов в триацетилгликогене были рассмотрены по аналогии с данными для ацетилцеллюлозы.

Релаксационные процессы в разветвленных полисахаридах при частоте $2,6 \cdot 10^7$ гц и температуре 320°K обусловлены движением групп C_2OH . Некоторые особенности строения разветвленных полисахаридов, по-видимому, связанные с характером конфигурации цепей, приводят к макроскопическому проявлению релаксационного процесса при 150°K для частоты корреляции $2,6 \cdot 10^7$ гц. Возможным молекулярным механизмом этого релаксационного процесса является заторможенное движение групп OCH_2R .

В шестой главе приведены результаты исследования конформации кетогексопираноз методом ядерного магнитного

резонанса высокого разрешения. Выбор для исследования кетогексопираноз определялся тем, что их конформация является наименее изученной.

Изучены особенности спектров ЯМР высокого разрешения кетогексопираноз по сравнению со спектрами других углеводов. Проведен анализ спектров ЯМР высокого разрешения кетогексопираноз, основанный на характерном положении сигналов от протонов H_{6a} и H_{6e} , расположенных при шестом атоме углерода C_6 пиранозного кольца. Протоны H_{6a} и H_{6e} имеют химический сдвиг $\tau=5,5 + 6,5$ м.д. Они образуют в спектре ЯМР группу пиков, которая представляет собой АВ часть спектра АВХ, где А и В протоны, расположенные у C_6 атома, а Х протон при C_5 атоме углерода пиранозного кольца. Получаемые из анализа АВ спектра константы спин-спинового взаимодействия J_{AX} и J_{BX} позволяют определить конформацию молекул кетогексопираноз. На основании этого могут быть проанализированы спектры ЯМР и получены данные о конформации кетоз и других углеводов, не содержащих атома водорода, связанного с гликозидным центром. Описанный метод применен для изучения конформации 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -Д-фруктозы. Анализ спектров ЯМР высокого разрешения 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -Д-фруктозы в $CHCl_3$ при 60 и 100 Мгц позволил определить ее конформацию. Показано, что 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -Д-фруктоза имеет конформацию I C. Изучено межмолекулярное взаимодействие 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -Д-фруктозы с бензолом. Предложена модель включающая взаимодействие кольца бензола с CH_2 группами 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -Д-фруктозы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Методами ядерного магнитного резонанса широких линий и спин-решеточной релаксации, диэлектрических и механических потерь, радиотермолюминесценции и дилатометрии в широком температурном интервале изучено влияние строения и конформации основной цепи, степени разветвленности и замещающих групп на молекулярные механизмы релаксационных процессов в полисахаридах, являющихся наиболее типичными жесткоцепными полимерами.

1. Методом ЯМР широких линий обнаружены области релаксации обусловленные движением групп CH_2OH или CH_2OR , присутствием адсорбированной воды и движением основной цепи в наиболее неупорядоченных областях исследуемых жесткоцепных полимеров.

2. Установлено, что время спин-решеточной релаксации в полисахаридах для минимума T_1 меньше, чем в случае моно- и дисахаридов. В разветвленных полисахаридах минимум T_1 в области низких температур обусловлен особенностями разветвленности полисахарида вследствие присутствия α -1,6 гликозидной связи.

3. В эфирах полисахаридов положение минимума T_1 при температурах ниже 77°K обусловлено заторможенным движением групп CH_3 .

4. Релаксационные процессы в полисахаридах обусловлены следующими молекулярными механизмами: а) подвижностью атомных групп CH_2OH или CH_2OR (по данным методов ЯМР, радиотермолюминесценции, диэлектрических и механических

потерь), б) некооперативным изменением конформации пиранозных колец (по данным методов ЯМР, механических потерь и радиотермолюминесценции), в) подвижностью молекул адсорбированной воды (по данным методов ЯМР, механических потерь и радиотермолюминесценции), г) кооперативным изменением конформации пиранозных колец в наиболее неупорядоченных областях жесткоцепных полимеров (по данным методов ЯМР, механических потерь и радиотермолюминесценции).

5. Для исследования молекулярных механизмов релаксационных процессов в полимерах наиболее перспективными следует считать метод ядерного магнитного резонанса и динамические механические методы. Метод ядерного магнитного резонанса дает важную информацию о локальных молекулярных процессах (подвижности атомных групп и сегментов макромолекул). Динамическими механическими методами обнаруживается максимально возможное число релаксационных процессов в полимерах. Комплексное исследование полимеров методом ядерного магнитного резонанса и динамическими механическими методами позволяет связать проявление соответствующих процессов с определенными молекулярными механизмами.

6. Проведен анализ спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения кетогексопираноз. Результаты анализа спектров применены для исследования конформации 2,3-4,5-ди-О-изопропилиден-β-D-фруктозы. Показано, что D-фруктоза имеет конформацию I C.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В.И.Глазков, "Исследование молекулярного движения в амилозе, лихенине и целлюлозе методом ядерного магнитного резонанса", ДАН СССР, 142, 387, 1962.
2. В.И.Глазков, "Исследование влияния кристалличности, разветвленности и содержания воды на форму линии ядерного магнитного резонанса некоторых полисахаридов", "Высокомолекулярные соединения", 5, 120, 1963.
3. Ю.В.Зеленев, В.И.Глазков, "Исследование молекулярного движения в ксилане в твердом состоянии методом ядерного магнитного резонанса", "Высокомолекулярные соединения", 9Б, 776, 1967.
4. В.И.Глазков, Ю.В.Зеленев, "Исследование триацетилгликогена в твердом состоянии методом ядерного магнитного резонанса", "Биофизика", 12, 1088, 1967.
5. В.И.Глазков, Ю.В.Зеленев, Г.М.Бартенев, "Изучение полимеров методами спин-решеточной релаксации, диэлектрических и механических потерь", "Релаксационные явления в твердых телах", Труды IV Всесоюзной конференции, М., Металлургия", 1968, стр.682
6. В.И.Глазков, Ю.В.Зеленев, М.А.Хинданов, "Исследование молекулярного движения в жесткоцепных полимерах методом ядерного магнитного резонанса", Вопросы радиофизики и спектроскопии, Труды III межвузовской конференции педагогических институтов по радиофизике и спектроскопии, вып.3, Москва, 1968 г., стр.234.

7. В.И.Глазков, Е.М.Малахаев, Б.Н.Степаненко, "Исследование конформации 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -D-фруктозы методом ядерного магнитного резонанса высокого разрешения", ДАН СССР, 182, 1322, 1968.
8. В.И.Глазков, Е.М.Малахаев, "Исследование конформации 2,3-4,5-ди-0-изопропилиден- β -D-фруктопиранозы Методом ЯМР высокого разрешения", Сборник Трудов IV Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, М.1969, стр.78
9. Ю.В.Зеленев, В.И.Глазков, "Релаксационные процессы в целлюлозе", "Высокомолекулярные соединения", (в печати).
10. В.И.Глазков, "Анализ спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения и конформация углеводов", Сб.докладов Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу, Казань, июнь, 1969 г. (в печати).

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях:

1. На IV-ой Всесоюзной конференции по релаксационным явлениям в твердых телах, Воронеж, октябрь, 1965г.
2. На III-ей Межвузовской конференции по радиофизике и спектроскопии, Москва, февраль, 1966 г.
3. На IV-ой Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, Львов, май, 1967 г.
4. На семинаре по ядерному магнитному резонансу Физического факультета Ленинградского государственного университета, Ленинград, июнь, 1967 г.

5. На Всесоюзном симпозиуме по ядерному магнитному резонансу и ядерному квадрупольному резонансу, Таллин, сентябрь, 1967 г.

6. На Советании по релаксационным явлениям в полимерах, Москва, декабрь, 1967 г.

7. На Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу. Казань, июнь, 1969г.

8. На II-м Всесоюзном биохимическом съезде, Ташкент, октябрь, 1969 г.
