

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

УДК 541.64:547.458.81:543.422.27:546.212

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХМЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ МЕТОДОМ ЭПР. ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ

Плотников О. В., Михайлов А. И., Раеве Э. Л.

Методом ЭПР изучено пластифицирующее действие воды на целлюлозу. Найдено, что добавление воды сильно снижает термостабильность макрорадикалов целлюлозы: если в высушанных образцах интенсивная гибель макрорадикалов происходит в температурном интервале 50–150°, то в образцах, не содержащих 10% воды, резкая гибель макрорадикалов начинается уже при –110°. При содержании воды в образцах в количестве 10% достигается предельная пластификация целлюлозы: дальнейшее добавление воды не влияет на термостабильность макрорадикалов полимера. При этом на термостабильность части макрорадикалов (около 15%) добавление воды не оказывает влияния, т. е. области, недоступные для воды, составляют в исследуемой целлюлозе 15–20%.

Показано, что для процесса гибели макрорадикалов характерно явление кинетической остановки. С использованием представлений полихроматической кинетики определены кинетические константы (k_0 и E) процесса гибели макрорадикалов в высушанных образцах целлюлозы и в образцах, содержащих 75% воды. Для высушенной целлюлозы предэкспоненциальный множитель $k_2^0 \approx 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, $E_{\min} = 23 \pm 2 \text{ ккал/моль}$, $E_{\max} = 37 \pm 3 \text{ ккал/моль}$. С учетом «компенсационного» эффекта значения энергии активации E_{\min} и E_{\max} следует уменьшить на 9–10 ккал/моль. Для образцов, содержащих 50% воды, $k_2^0 \approx 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, $E_{\min} = 7,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$, $E_{\max} = 11,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. В обоих случаях происходит распределение констант скорости по энергиям активации (от E_{\min} до E_{\max}).

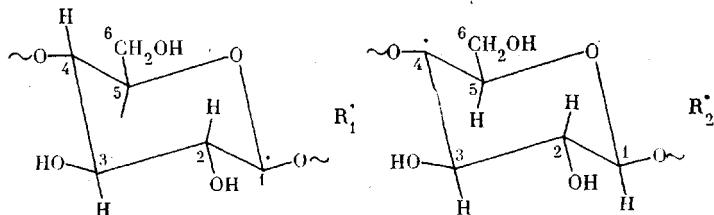
Реакционная способность, доступность макромолекул целлюлозы для различных реагентов, а также многие физико-механические свойства определяются молекулярной подвижностью полимерной матрицы. Трехмерная сетка водородных связей сильно ограничивает подвижность звеньев целлюлозы, однако пластификация низкомолекулярными веществами, увеличивая молекулярную подвижность, позволяет в ряде случаев добиться необходимого улучшения химических и физико-механических свойств этого полимера.

Методы исследования пластификации, как правило, связаны с изучением макросвойств полимера (в основном физико-механических [1]). Принципиальный интерес поэтому представляет непосредственное исследование изменений молекулярной подвижности полимерной матрицы при ее пластификации. В связи с этим целью настоящей работы явилось детальное изучение пластифицирующего действия воды на целлюлозу. При этом в качестве молекулярного зонда использовали макрорадикалы, образующиеся при низкотемпературном радиолизе целлюлозы. Так как макрорадикалы по геометрическим размерам и молекулярной массе практически не отличаются от макромолекул исходного полимера, данные, полученные для макрорадикалов, с полным основанием можно относить и к подвижности макромолекул. Развитый в последнее время рекомбинационно-кинетический метод [2] позволяет изучать сверхмедленные трансляционные движения с коэффициентом диффузии $D \approx 10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и менее.

В работе использовали облагороженную сульфитную целлюлозу (98% α -целлюлозы, $M=140\,000$), очищенную экстракцией этанолом в аппарате Сокслета в течение 6 час. Вакуумирование образцов производили при давлении $\approx 10^{-3}$ тор и комнатной температуре в течение 30 мин., затем при 120° в течение 3–4 час. Вес образцов 0,05–0,08 г. При кинетических исследованиях для лучшего теплообмена ампулы с образцами после вакуумирования заполняли гелием. Образцы с определенным содержанием воды (<30%) получали выдерживанием в эксикаторе с известной влажностью воздуха. Образцы с содержанием воды более 30% получали погружением высущенной целлюлозы в воду и удалением избытка воды фильтровальной бумагой. Затем запаянны ампулы с образцами перед облучением несколько часов выдерживали при комнатной температуре для равномерного распределения воды по объему полимера. Содержание воды определяли весовым методом. Облучение образцов проводили в ампулах из стекла СК-4Б на установке РХ-γ-30 в жидком азоте. Мощность дозы 0,5 Мрад/час, поглощенная доза 3 Мрад. При этом концентрация макрорадикалов $[R] \approx 5 \cdot 10^{18}$ спин/г. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона супергетеродинного типа при -196° . Двойное интегрирование спектров производили при помощи специальной номограммы [3]. Образцы при кинетических исследованиях термостатировали с точностью 1–2°. Для получения низких температур (-120 – -20°) был изготовлен «градиентный» термостат, представляющий собой металлический (алюминиевый) стержень П-образной формы диаметром около 40 мм и длиной ≈ 1 м. Стержень имеет ряд отверстий для ампул с образцами. Один его конец погружен в жидкий азот, а другой находится при более высокой температуре (обычно комнатной). При этом по длине стержня создается линейный температурный градиент, и температура в заданной точке поддерживается с достаточной точностью.

Макрорадикалы в облученной целлюлозе и пластифицирующее действие воды. Спектры ЭПР γ -облученной при -196° целлюлозы, в согласии с литературными данными [4–9], состоят из пяти хорошо разрешенных линий сверхтонкой структуры с расстоянием между крайними пиками около 60 э. При нагревании образцов происходит изменение формы сигнала ЭПР, что иллюстрирует кривая зависимости «коэффициента формы» (отношение площади под кривой поглощения к амплитуде спектра) от температуры (рис. 1, б). При температуре -60 – $+40^\circ$ спектр переходит в плохо разрешенный триплет с широкой и интенсивной центральной компонентой (рис. 1, а – для сухой целлюлозы). При дальнейшем разогреве до 100 – 150° в спектре остается лишь слегка асимметричный синглет шириной $\Delta H \approx 15$ э. Выше 250° спектр представляет собой узкий симметричный синглет, интенсивность которого увеличивается с повышением температуры.

К сожалению, до сих пор в литературе нет единого мнения как относительно структуры макрорадикалов, образующихся при низкотемпературном радиолизе целлюлозы [4, 7, 8], так и об их превращениях при нагревании [4, 5, 8]. Наиболее вероятной схемой этих процессов может быть, по-видимому, следующая. Спектры ЭПР целлюлозы, облученной при -196° , представляют собой суперпозицию дублета с расщеплением $\Delta H_2 \approx 25$ э и триплета с расщеплением $\Delta H_3 \approx 30$ э. Дублет может быть обусловлен радикалами, образовавшимися при отрыве атома водорода от C_1 глюкопиранозного звена (R_1'), триплет – от C_4 или C_2 , C_3 (R_2')



При этом связь C_4 –Н более слабая [10], и ее разрыв более вероятен, чем разрыв C_2 –Н или C_3 –Н-связей. Кроме того, триплет с расщеплением $\Delta H_3 \approx 30$ э может быть обусловлен и радикалом R_3' , образующимся при

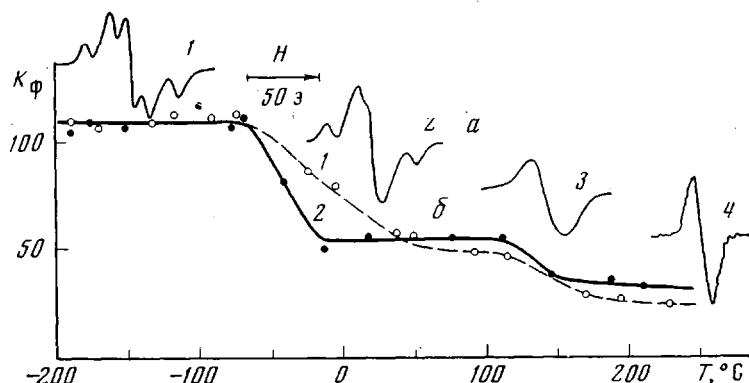


Рис. 1. а — Изменение формы спектров ЭПР γ -облученной целлюлозы (высушеннной при 120°) с температурой: 1 — -196° ; 2 — 9° ; 3 — 159° ; 4 — 265° ; регистрация при -196° ; б — зависимость «коэффициента формы» спектров ЭПР для высушенных (1) и содержащих 50% H_2O (2) образцов γ -облученной целлюлозы; доза 3 Мрад, $[R'] \approx 5 \cdot 10^{18}$ спин/г

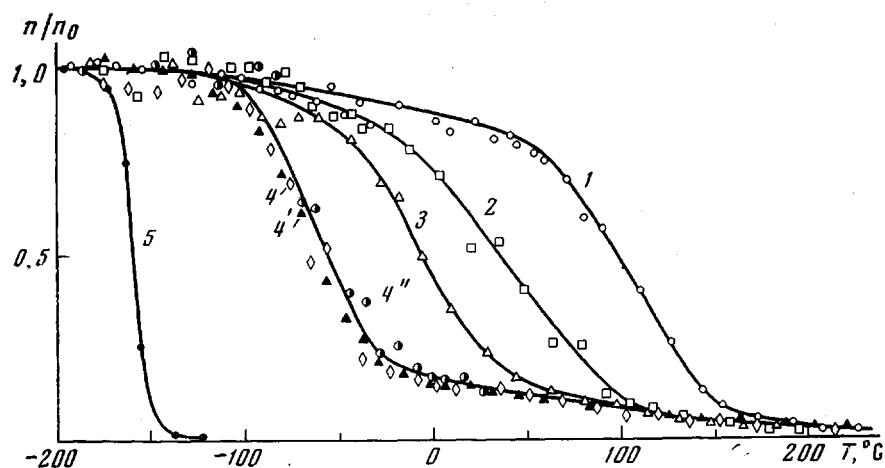
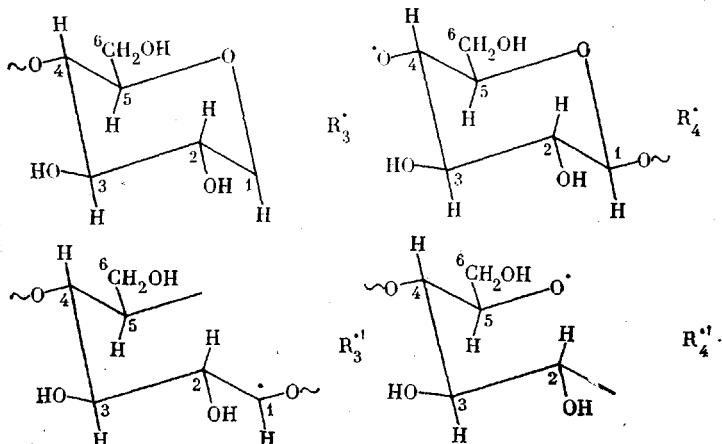


Рис. 2. Кривые гибели макрорадикалов в образцах целлюлозы (доза 3 Мрад), высушенных при 120° (1) и содержащих 2 (2), 6,8 (3), 11 (4), 24 (4''), и гибель OH-радикалов (5)

разрыве макромолекулы или (что менее вероятно) радикалом R'_3 , обра- зующимся при разрушении глюкопиранозного кольца. Асимметричный синглет может принадлежать радикалам R_3 , R_4 с неспаренным электро- ном, локализованном на атоме кислорода.



Асимметрия линии вызвана анизотропией g -фактора ($g_{\parallel} - g_{\perp} \approx 0,01$). При температурах -60 — $+40^{\circ}$ в сухих образцах общая концентрация радикалов остается практически неизменной (рис. 2), т. е. в основном происходит превращение радикалов, а смазывание сверхтонкой структуры в центральной части спектра может быть обусловлено образованием радикала R_4^{\cdot} . Симметричный синглет обязан, по-видимому, полисопряженным макрорадикалам, возникающим при высокотемпературном пиролизе целлюлозы*.

В работах [4—6, 8, 9, 11, 12] исследовали термическую устойчивость макрорадикалов целлюлозы. При этом неоднократно отмечалось ускорение их гибели в присутствии воды, амиака, растворов едкого натра и др. [5—7, 9, 11, 12]. И действительно, если в тщательно высушенней целлюлозе интенсивная гибель макрорадикалов происходит в температурном интервале 50 — 150° (рис. 2), то добавление всего 10 — 11 вес.% воды приводит к резкому снижению термостабильности макрорадикалов, и их гибель начинается уже при -110° . Дальнейшее же увеличение содержания воды в образце не изменяет термостабильности макрорадикалов (рис. 2). Так как радикалы $\cdot OH$, образующиеся при радиолизе воды, гибнут полностью при -140° (рис. 2) и при -140 — -110° практически не наблюдаются в спектрах ЭПР, а передача радикального состояния через молекулы воды представляется крайне маловероятной, то такое снижение термостабильности макрорадикалов целлюлозы естественно объяснить пластифицирующим действием воды на целлюлозу, приводящим к возрастанию молекулярной подвижности в полимере. Лимитирующей стадией гибели макрорадикалов в этом случае является, очевидно, молекулярная подвижность целлюлозы, и природа макрорадикалов не оказывается существенно на скорости их гибели. При этом «низкотемпературной» гибели подвержено около 80% общего количества макрорадикалов. Остальные 15 — 20% находятся, по-видимому, в центре кристаллических областей, куда молекулы воды не могут проникнуть, и макрорадикалы в этих областях гибнут практически так же, как и в сухой целлюлозе (при 50 — 150°).

Уменьшение коэффициента формы K_f говорит о возрастании вклада центральной части спектра (радикалы R_2^{\cdot} и R_4^{\cdot}) в общую интегральную интенсивность. Как видно из рис. 1, интервал изменения K_f при -60 — $+40^{\circ}$ для высушенных образцов примерно соответствует интервалу гибели макрорадикалов во влажных образцах, что отражает взаимосвязь внутри- и межмолекулярной динамики, так как для превращения макрорадикалов необходимы внутримолекулярные движения, для рекомбинации же макрорадикалов — межмолекулярные. Интересно отметить, что при увлажнении образцов K_f начинает уменьшаться при той же температуре, что и в случае высушенной целлюлозы, однако процесс превращения макрорадикалов протекает уже полностью при более низких температурах (-20°), таким образом, пластификация влияет не только на меж-, но и на внутримолекулярную динамику движений в полимерной системе.

Полихроматизм рекомбинационных процессов и определение кинетических констант. Для количественного описания процесса рекомбинации макрорадикалов была исследована кинетика их исчезновения в изотермических условиях. При этом кинетика гибели имеет ступенчатый характер (т. е. наблюдается явление кинетической остановки реакции, рис. 3, а). Кинетические кривые хорошо спрямляются в координатах n/n_0 ; $\lg t$, где $n = [R^{\cdot}]$ (рис. 3, б), что характерно для полихроматической кинетики, когда из-за физической неоднородности полимерной матрицы в ней одновременно осуществляется совокупность

* Аналогичные спектры ЭПР со сходной интерпретацией в последнее время были получены при сенсибилизированном фотолизе [19] и радиолизе [20] целлюлозы.

химически идентичных процессов с различными значениями констант скорости лимитирующей стадии.

В работе [2] был дан алгоритм определения основных кинетических параметров полихроматических процессов, а в [13] показана возможность раздельного определения функций распределения для энергии активации процесса E и для предэкспоненциального множителя k_0 . Обычно параметр распределения входит в константу скорости экспоненциальным образом

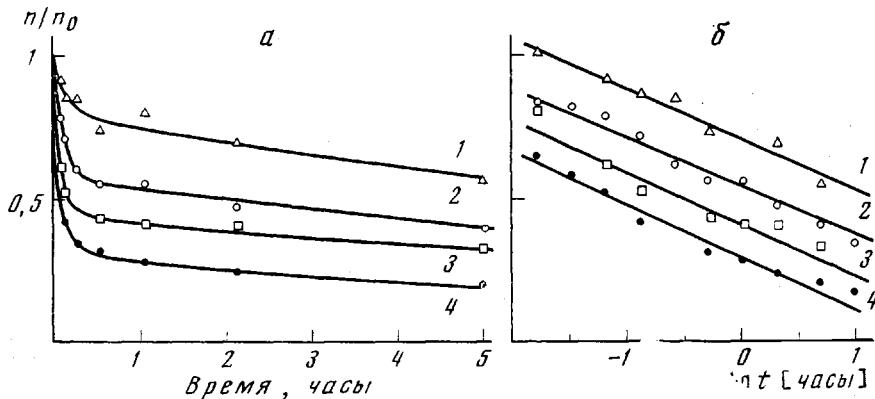


Рис. 3. *a* — Кинетика гибели макрорадикалов в γ -облученных образцах целлюлозы, содержащих 50% воды при -80° (1), -60° (2), -40° (3), -20° (4); *б* — линейные анаморфозы кривых рис. 3, *a* в координатах $n - \lg t$

(например, в виде энергии активации E), и поэтому суммарное кинетическое выражение можно записать в виде

$$n(t, T) = n_0 \int_{\ln k_{\min}}^{\ln k_{\max}} f(\ln k) \chi(k, t) d \ln k = \\ = n_0 \int_{\ln k_{\min}}^{\ln k^*} f(\ln k) d \ln k, \quad (1)$$

где $\chi(k, t)$ описывает кинетику процесса в элементарной «зоне» с заданной величиной константы скорости k . В простейших случаях $\chi_1 = \exp(-k_1 t)$, $\chi_2 = [1 + k_2 n_0 t]^{-1}$ и т. д. Неравенство $k_{\max} \gg k_{\min}$ позволяет функцию $\chi(k)$ заменить на единичную функцию Хевисайда $\chi_0(k - k^*)$ и прийти к правой части выражения (1) [2]. Величина k^* при этом определяется из условия $\ln k^* \alpha t = 0$, где $\alpha = 1$ для χ_1 ; $\alpha = n_0$ для χ_2 и т. д. Из (1) следует, что, как отмечалось выше, в областях, где $f(\ln k) \approx \text{const}$, кинетические кривые спрямляются в координатах $n/n_0 - \lg t$ (рис. 3, б). Поскольку экспериментальные кинетические зависимости имеют ограниченный интервал изменения, то, чтобы не привлекать далеких экстраполяций, перепишем выражение (1) в виде

$$n(t, T) = n_0 \int_{\ln k_{\min}}^{\ln k(\theta)} f(\ln k) d \ln k + n_0 \int_{\ln k(\theta)}^{\ln k^*} f(\ln k) d \ln k, \quad (2)$$

где второе слагаемое определяет долю частиц θ , характеризующихся кон-

стантами $k < k(\theta)$, т. е. $\int_{\ln k_{\min}}^{\ln k(\theta)} f(\ln k) d \ln k = \theta$

и

$$n_0^{-1} n(t, T) - \theta \approx \tilde{f} \ln k(\theta) \alpha t \quad (3)$$

В пределе при горизонтальном рассечении семейства кинетических кривых при $n_0^{-1}n(t, T) \approx 0$ можно получить температурную зависимость для $k(\theta, T) = t^{-1}(\theta, T_i)\alpha^{-1}$, где $t(\theta, T_i)$ — время, при котором кинетическая кривая для температуры $T_i(n_0^{-1}n(t, T_i))$ пересекается с горизонтальной прямой $n/n_0 = 0$. Получив таким образом семейство $k(\theta, T)$ при разных значениях θ , можно в аррениусовских координатах порознь определить $E(\theta)$ и $k_0(\theta)$ и, следовательно, непосредственно найти интегральные

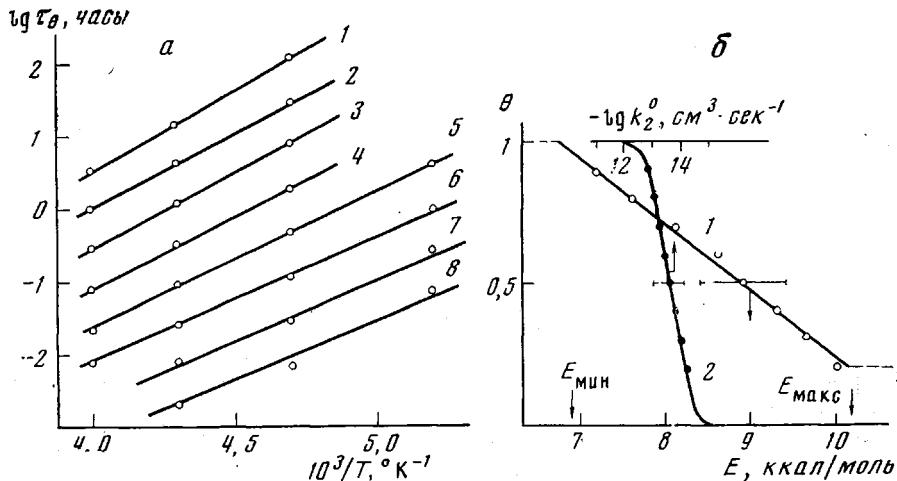


Рис. 4. а — Аррениусовская зависимость характеристических времен ($\theta - T$), полученных при горизонтальном рассечении семейства линейных анаморфоз рис. 3, б: $\theta - 1 - 0,9, 2 - 0,8, 3 - 0,7, 4 - 0,6, 5 - 0,5, 6 - 0,4, 7 - 0,3, 8 - 0,2$; б — интегральные функции распределения по энергиям активации $\theta(E)$ (1) и предэкспоненциальному множителю $\theta(\lg k_2^0)$ (2), полученные из рис. 4, а

функции распределения по энергии активации $\theta(E)$ и по предэкспоненциальному множителю $\theta(\ln k_0)$ как функции, обратные определенным выше $E(\theta)$ и $\ln k_0(\theta)$ соответственно.

Результаты обработки экспериментальных данных по кинетике гибели макрорадикалов целлюлозы приведены на рис. 4. В случае рекомбинации $\chi = \chi_2$, и горизонтальное рассечение кинетических кривых дает семейство удовлетворительных аррениусовских зависимостей для $t(\theta, T) = (k_2 n_0)^{-1}$ (рис. 4, а) как для высущенных образцов целлюлозы, так и для образцов, содержащих 50% воды. Для каждой серии образцов были построены интегральные функции распределения $\theta(E) = \int f(E) dE$ и

$\theta(\lg k_2^0) = \int \varphi(\lg k_2^0) d\lg k_2^0$ (рис. 4, б; 5, б). Оказалось, что, как и в слу-

чае [13], основной вклад в полихроматизм процесса вносит распределение по энергиям активации E . Так, для водно-целлюлозной системы (50 вес. % H_2O) граничные значения константы скорости соответственно равны *

$$k_{2\max} = k(\theta=1) = k_{2\max} e^{-E_{\min}/RT} \approx 2 \cdot 10^{-13} \exp \left(\frac{-7000}{RT} \right) \quad (4)$$

$$k_{2\min} = k(\theta=0,2) \approx 6 \cdot 10^{-15} \exp \left(\frac{-10500}{RT} \right) \quad (4a)$$

* В качестве $k_{2\min}$ было взято $k(\theta=0,2)$, так как последние 20% радикалов гибнут практически при тех же температурах, что и в сухой целлюлозе и находятся, очевидно, в областях, не пластифицируемых молекулами воды (рис. 2).

и, например, при -50° k_{\max} (223° К) $\approx 5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$; k_{\min} (223° К) $\approx 10^{-25} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$. Как видно, при общей протяженности спектра констант k_2 на 5 с лишним порядков предэкспоненциальный множитель k_2^0 изменяется лишь в пределах полутора порядков, тогда как распределение E дает разницу почти в 4 порядка. Поскольку $\theta(E)$ и $\theta(\lg k_2^0)$ практически линейны, то соответствующие функции распределения по E и по $\lg k_2^0$ близки к прямоугольным

$$f(E) = \Pi(E, E_{\max}, E_{\min}) (E_{\max} - E_{\min})^{-1} \quad (5)$$

$$\varphi(\lg k_2^0) = \Pi(\lg k_2^0, \lg k_{2\max}^0, \lg k_{2\min}^0) \cdot \lg^{-1} \frac{k_{2\max}^0}{k_{2\min}^0}, \quad (5a)$$

где

$$\Pi(X, X_1, X_2) = \chi_0(X - X_1) - \chi_0(X - X_2) = \quad (6)$$

$$= \begin{cases} 1 & X_1 \leq X \leq X_2 \\ 0 & X_1 > X; \quad X_2 < X \end{cases} \quad (7)$$

$$E_{\min} = 7 \pm 0,5; \quad E_{\max} = 10,5 \pm 1 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg k_{2\max}^0 = -12,7 \pm 0,3; \quad \lg k_{2\min}^0 = -14,2 \pm 0,3 [\text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}]$$

В приближении одного только E -распределения непосредственно из равенства (1) можно найти величину $\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ как тангенс угла наклона прямых на рис. 3, б; 5, а ([2]). Эта величина несколько выше, чем разность $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ из (7), так как в ΔE не учтено изменение k_2^0 . Однако определение ΔE сопряжено с меньшей статистической ошибкой и может быть использовано для оценки отношения граничных значений констант ($k_{2\max}/k_{2\min}$), характеризующего полихроматизм процесса и обусловливающего кинетическую остановку.

В случае высущенных образцов соответствующие функции распределения $f(E)$ и $\varphi(\lg k_2^0)$ также близки к прямоугольным (рис. 5, б)

$$k_{2\max} = 3 \cdot 10^{-8 \pm 0,3} \exp(-23000 \pm 2000/RT) \quad (8)$$

$$k_{2\min} = 5 \cdot 10^{-5 \pm 0,3} \exp(-37000 \pm 3000/RT) \quad (8a)$$

Как видно, и здесь основной вклад в полихроматизм процесса вносит распределение по энергиям активации. Полученное значение предэкспоненциального множителя ($k_{2\phi}^0 \approx 10^{-5} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$) сильно завышено (обычно в твердофазных реакциях $k_2^0 \leq 10^{-9} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$), по-видимому, из-за того, что энергия активации зависит от температуры $E(T)$, уменьшаясь с ее повышением (компенсационный эффект [14]). Чтобы получить истинные значения потенциальных барьеров E , опытные (эффективные) значения энергии активации E_{ϕ} следует уменьшить на 9–10 ккал/моль, так как, согласно работе [14],

$$E_{\phi} = E - T \frac{\partial E}{\partial T} \quad (9)$$

$$\lg k_{2\phi}^0 = \lg k_2^0 - \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial E}{\partial T} \quad (9a)$$

Подытоживая вышесказанное, можно заключить, что рекомбинационно-кинетический метод оказался весьма чувствительным к изменениям молекулярной подвижности при пластификации целлюлозы. В самом деле, добавление всего 2% воды заметно снижает термостабильность макрорадикалов целлюлозы, дальнейшее увеличение содержания воды в исследуемом образце ведет к еще большему снижению их термостабильности (рис. 2). Однако при содержании воды $\sim 10\%$ (что составляет в среднем около одной молекулы воды на глюкопиранозное звено целлюлозы) достигается максимальная подвижность макрорадикалов, и дальней-

шее добавление воды не влияет на их термостабильность. При этом на термостабильность части макрорадикалов (~15%) добавление воды вообще не оказывает влияния, т. е. области, недоступные для воды, составляют в исследуемой целлюлозе, как отмечалось выше, около 15–20% (если считать, что радиационный выход радикалов одинаков по всему образцу). Таким образом, рекомбинационно-кинетический метод позволяет оценивать также доступность макромолекул матрицы для различных пластификаторов.

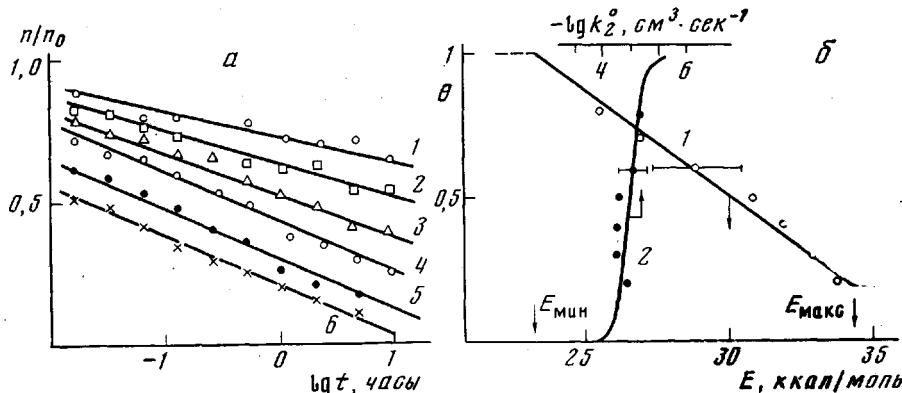


Рис. 5. а — Кинетические кривые гибели макрорадикалов γ -облученной высушеннной целлюлозы: 1 — 70, 2 — 83, 3 — 96, 4 — 110, 5 — 125, 6 — 140°; б — интегральные функции распределения по энергиям активации $\theta(E)$ (1) и предэкспоненциальному множителю $\theta(\lg k_2^0)$ (2) для процесса рекомбинации макрорадикалов γ -облученной высушеннной целлюлозы

Чтобы выявить пластифицирующее действие воды на более количественном уровне, оценим величины коэффициентов диффузии для перемещения макрорадикалов (а следовательно, и макромолекул матрицы) во влажных ($[H_2O] \geq 10\%$) и высушенных образцах целлюлозы. Согласно соотношению Смолуховского

$$k_2 = 8\pi D r, \quad (10)$$

где r — радиус клетки, в которой происходит процесс рекомбинации. Как показали экспериментальные оценки, проведенные в [15] при сочетании рекомбинационно-кинетического метода с исследованием кинетики прививки (или полимеризации) различных мономеров, обычно можно считать, что $r \approx 3-5 \text{ \AA}$. Таким образом, для предельных значений D ($\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$) во влажных образцах, например, при 25° получим

$$D_{\max} (+H_2O) = 10^{-13} \quad (11)$$

$$D_{\min} (+H_2O) = 10^{-16} \quad (11a)$$

В случае высушенных образцов рекомбинация радикалов протекает при столь высоких температурах ($100-150^\circ$), что перемещение радикального состояния, в принципе, может осуществляться не только за счет диффузионной подвижности макромолекул матрицы, но и благодаря некоторым химическим процессам, поэтому соотношение (10) можно рассматривать по крайней мере как верхнюю оценку для величины D . При этом из выражения (8) для 25° имеем

$$D_{\max} (-H_2O) \leq 2 \cdot 10^{-17} \quad (12)$$

$$D_{\min} (-H_2O) \leq 6 \cdot 10^{-27} \quad (12a)$$

Таким образом, при пластификации целлюлозы молекулами воды диффузионная подвижность макрорадикалов, а следовательно, и макромолекул матрицы, возрастает на несколько порядков. Так, например, при ком-

натной температуре ($\sim 25^\circ$) отношение коэффициентов диффузии для наиболее «рыхлых» участков ($D_{\max}(+\text{H}_2\text{O}) : D_{\max}(-\text{H}_2\text{O})$) составляет около 4 порядков. В более «плотных» же областях это отношение может достигать 10 порядков величины и более (ср. D_{\min} в уравнениях (11а) и (12а)).

Как указывалось выше, эффективная гибель макрорадикалов целлюлозы в образцах, содержащих более 10% воды, начинается при -110° . Недавно [16] было показано, что при этой же температуре наблюдается гибель макрорадикалов лизоцима в водно-белковой матрице, причем значения кинетических параметров мало отличались от полученных нами для целлюлозы. Интересно отметить, что температура $-110 - -100^\circ$ близка к температуре расстекловывания T_c различных водных систем [1, 17], а значение энергетического барьера (9–10 ккал/моль), полученное для подвижности макромолекул целлюлозы в температурном интервале $-100 - -20^\circ$, составляет удвоенную величину энергии разрыва водородной связи ($E_h = 4,5$ ккал/моль для воды). Недавно [18] методом ЯМР была исследована система вода – целлюлоза. Найденные значения энергии активации подвижности молекул воды в системе при -20° оказались близкими к полученным нами для подвижности макромолекул в пластифицированных образцах целлюлозы.

Элементарный акт диффузионного перемещения макромолекул в целлюлозе включает, очевидно, перемещение глюкопиранозного кольца относительно соседних цепей. При этом, если в сухой целлюлозе его связывает с соседями до 5 водородных связей (действительно, из выражений (8) и (9) $E(-\text{H}_2\text{O}) = E_{\phi} - T \frac{\partial E}{\partial T} \approx 14 - 27$ ккал/моль $\sim 3 - 5 E_h$), то при

увлажнении образца вода, по-видимому, внедряется между цепями макромолекул, и для перемещения глюкопиранозного звена достаточно разорвать лишь 2 водородные связи молекулы воды ($E(+\text{H}_2\text{O}) \sim 2E_h$). При этом, как отмечалось выше, для того чтобы «ослабить» межмолекулярные взаимодействия, достаточно всего одной молекулы воды на 1 глюкопиранозное кольцо. Полученное значение предэкспоненциального множителя $k_2^0(+\text{H}_2\text{O}) \approx 10^{-13}$ см³сек⁻¹ $\ll 10^{-10} - 10^{-9}$ см³сек⁻¹ (типичное значение k_0 для бимолекулярных реакций). Это свидетельствует о малом стерическом факторе процессов перемещения R^\cdot и отражает, возможно, вакансийный характер этого процесса.

Таким образом, процесс гибели макрорадикалов в целлюлозе может быть описан с использованием представлений полихроматической кинетики, а явление кинетической остановки и различие между константами скорости для различных реакционных зон гибели макрорадикалов обусловлены распределением констант скорости по энергиям активации E .

Полученные результаты по молекулярной подвижности и пластифицирующему действию низкомолекулярных веществ могут помочь в интерпретации различных изменений физико-механических и других свойств полимера, а также при исследовании различных физико-химических процессов, протекающих при переработке и модификации целлюлозы. Так, например, увеличение трансляционной подвижности макромолекул с повышением влажности целлюлозы и достижение предельного значения уже при 10% содержания H_2O хорошо согласуется с данными о влиянии влажности на различные макросвойства полимера, зависящие от его молекулярной подвижности.

Авторы выражают благодарность В. И. Гольданскому за внимание к работе, а также Я. С. Лебедеву за обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иоелович, Высокомолек. соед., *B15*, 764, 1973.
2. А. И. Михайлова, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, *14*, 1172, 1972.
3. В. А. Толкачев, А. И. Михайлова, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 6, 95.
4. В. Н. Макатун, А. К. Патапович, И. Н. Ермоленко, Высокомолек. соед., *5*, 467, 1963; И. М. Ярмоленка, А. К. Патапович, В. Н. Макатун, Весні АН БССР, сер. фіз. тах. наука, 1963, № 1, 65.
5. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Polymer Sci., *A1*, 1163, 1963.
6. S. Dilli, I. T. Ernst, J. L. Garnett, Austral. J. Chem., *20*, 911, 1967.
7. J. C. Arthur, Jr., O. Hinojosa, V. W. Tripp, J. Appl. Polymer Sci., *13*, 1497, 1969.
8. Kh. U. Usmanov, U. A. Azizov, V. K. Milinchuk, D. S. Khamidov, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, *42*, 1607, 1973.
9. K. Worthington, P. J. Baugh, Cellulose Chem. Technol., *5*, 23, 1971.
10. N. Yathindra, V. S. R. Rao, Carbohyd. Res., *25*, 256, 1972.
11. O. Hinojosa, Y. Nakamura, J. C. Arthur, Jr., J. Polymer Sci., *C 37*, 27, 1972.
12. M. Shimada, Y. Nakamura, Y. Kusama, O. Matsuda, N. Tamura, E. Kageyama, Sen-I Gakkaishi *30*, 163, 1974.
13. С. И. Кузина, А. И. Михайлова, Докл. АН СССР, *231*, 1395, 1976.
14. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных процессов, «Наука», 1969, стр. 250.
15. В. П. Мельников, А. И. Михайлова, А. М. Маркевич, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, *224*, 1115, 1975; А. И. Михайлова, И. И. Мицунова, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., *A18*, 1226, 1976.
16. В. И. Девкин, А. И. Михайлова, Биофизика, *23*, № 1, 1977.
17. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Физматгиз, 1952.
18. Ю. Б. Грунин, Д. М. Фляте, Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы, т. 2, Рига, 1975, стр. 155.
19. Nyok-Sai Hon, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *14*, 2497, 1976.
20. Б. Г. Ершов, А. С. Климентов, Высокомолек. соед., *A19*, 808, 1977.