

УДК 541.64:539.199:546.212

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СПИН-МЕЧЕНЫХ
ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКНАХ И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ
ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ**

Анциферова Л. И., Костица Н. В., Марупов Р. М.,
Лихтенштейн Г. И.

Методом ЭПР-спектроскопии спиновых меток детально изучено влияние воды на вращательную подвижность молекул в хлопковых волокнах разных сортов. Измерены зависимости времени корреляции вращений от температуры и определены активационные параметры вращений для волокон разной степени увлажненности. Проведено моделирование теоретических спектров, объяснившее характер изменений эффективной энергии активации с увеличением влажности волокон в рамках представлений о гетерогенном распределении молекул воды в исследуемых образцах.

Особенности молекулярной динамики, определяющие физико-механические свойства хлопковых волокон, в значительной степени связаны с наличием в целлюлозе большого числа гидроксильных групп, образующих внутри- и межмолекулярные водородные связи. Пространственно разветвленная сеть таких связей ограничивает молекулярную подвижность структурных элементов и определяет наличие в целлюлозе хлопчатника структурных образований с высокой степенью упорядоченности [1]. Такие строго упорядоченные участки чередуются с аморфными областями, которые образуются дефектами структуры, нарушениями порядка упаковки, поверхностными нерегулярностями и т. п.

Известно [2–6], что ряд низкомолекулярных веществ, проникая прежде всего в аморфные участки целлюлозы, оказывает на нее пластифицирующее действие, что, как правило, приводит к улучшению ее химических и физико-механических свойств. Исключительно сильное пластифицирующее действие воды на целлюлозу обусловлено возможностью образования водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы, а также большим значением параметра растворимости [2, 3]. В работе [6] показано, что добавление воды резко снижает термостабильность макрорадикалов, которые образуются при низкотемпературном радиолизе целлюлозы. Это объясняено увеличением (на несколько порядков) трансляционной подвижности макромолекул целлюлозы при ее пластификации водой.

Представляет интерес определить динамические параметры макромолекул непосредственным методом и детально (на количественном уровне) изучить изменения в молекулярной динамике целлюлозы по мере увеличения степени увлажненности. Эффективным методом изучения вращательной подвижности является метод ЭПР спиновой метки [7, 8]. Спектр ЭПР нитроксильного радикала-метки зависит от его стохастических поворотов и потому является источником информации о молекулярном движении матрицы, с которой он связан. В работе использован метод ЭПР для детального исследования действия воды на молекулярную подвижность спин-меченных хлопковых волокон различного генетического происхождения.

Объекты исследования – образцы волокон средневолокнистого хлопчатника (СВХ) сортов 108-Ф и «Ташкент-4» и тонковолокнистого хлопчатника (ТВХ) сорта 9647-И, предварительно очищенные от примесей водно-спиртовым раствором эти-

лениамина тетрауксусной кислоты (концентрация 10^{-3} моль/л). После вакуумной сушки образцы модифицировали спиновой меткой по гидроксильным группам целлюлозы по методике [9]. В качестве спиновой метки использован нитроксильный радикал 2,2,6,6 тетраметил 4 оксициперидин(3,5-дихлортриазин)-1-оксил. Навески волокон (12 мг) после повторной вакуумной сушки помещали в стандартные кварцевые ампулы с внутренним диаметром 2,5 мм и выдерживали более 4 сут (для установления равновесия) в специальной камере с известной влажностью воздуха. Относительную влажность воздуха $P/P_0=0,1; 0,26; 0,54; 0,75$ и $0,96$ создавали с помощью раствора серной кислоты определенной концентрации¹. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре РЭ-1306. Амплитуда модуляции, время сканирования, интервал развертки соответственно равны 0,1 мГл, 240 с, 1 мТл. Для более точного измерения спектральных параметров отдельно записывали внешние экстремумы при амплитуде модуляции 0,5 мТл. Температурный интервал исследований 77–393 К.

На рис. 1 в качестве примера приведен спектр ЭПР образца СВХ 108-Ф. Как показано в работах [11, 12], наблюдаемые спектры ЭПР спин-меченых хлопковых волокон являются суммой сигналов радикалов-меток, локализованных в различных участках аморфных областей целлюлозы. Преобладающая часть радикалов достаточно глубоко проникает в относительно более упорядоченные части аморфных областей [12], поэтому все наблюдаемые сигналы ЭПР имеют форму, характерную для медленных вращений с временами корреляции $\tau > 10^{-3}$ с [13]. На спектре, приведенном на рис. 1, отчетливо виден сигнал (отмечен стрелками), принадлежащий радикалам, локализованным в «рыхлых» участках аморфных областей. Относительная доля таких радикалов оценена [11] в несколько процентов (в образцах ТВХ ~2%, в СВХ ~6%).

Расстояние $2A_z'$ между крайними широкими пиками спектра медленно вращающихся радикалов уменьшается с увеличением молекулярной подвижности. Изменения этого спектрального параметра с температурой при разной влажности волокон приведены на рис. 1. Предельное (при замороженных вращениях) значение этого параметра равно, как известно [8], удвоенной константе сверхтонкого расщепления $2A_z$, на величину которой влияет ближайшее микроокружение радикального фрагмента $>\text{N}-\text{O}^{\cdot}$.

Наблюдаемое на рис. 1 монотонное увеличение $2A_z$ (от $2A_z^{(0)}$ до $2A_z^{(1)}$) по мере увеличения степени увлажненности волокон отражает процесс сольватации радикальных фрагментов $>\text{N}-\text{O}^{\cdot}$ молекулами воды [14].

Малые ($\leq 0,3$ мТл) отклонения $2A_z'$ от предельного значения $2A_z$ свидетельствует о слабой подвижности меток в вакуумированных образцах и образцах с малым содержанием влаги ($P/P_0=0,1$ и $0,26$). По мнению авторов работы [14], это связано с затормаживающим влиянием образовавшихся водородных связей радикальных фрагментов $>\text{N}-\text{O}^{\cdot}$ с близлежащими водородсодержащими фрагментами целлюлозы. Как видно из рис. 1, при $P/P_0 \geq 0,5$ изменения параметра $2A_z'$ с температурой происходят в более широких пределах и тем больше, чем больше влажность образцов. Это, без сомнения, отражает факт растормаживающего влияния воды на вращение метки, которое обусловлено, по-видимому, разрывом водородной связи $>\text{N}-\text{O}^{\cdot}$ фрагмента метки с целлюлозой и образованием водородной связи с молекулой воды [14], а также общим разрыхлением микроокружения при разрыве водородной связи между цепями.

Сравнительный анализ изменений разности $A_z - A_z'$ с температурой для одинаково увлажненных ($P/P_0=0,96$) образцов хлопка разной сортности обнаруживает возрастание молекулярной подвижности в ряду ТВХ 9647-И, СВХ «Ташкент-1», СВХ 108-Ф. Это свидетельствует о снижении (в той же последовательности) степени упорядоченности молекулярных образований в тех участках аморфных областей полимера, в которых локализованы медленно вращающиеся метки. Этому выводу не противоречат полученные нами (и аналогичные приведенным в работе [11]) температурные зависимости полуширины Δ_l низкополевого пика спектров ЭПР тех же образцов. Зависимости $\Delta_l(T)$ с наиболее и наименее ярко выраженным минимумами демонстрируют проявление молекулярных

¹ По данным работы [10], при относительной влажности воздуха 0,95 увлажненность хлопковых волокон достигает в среднем 20 вес.%.

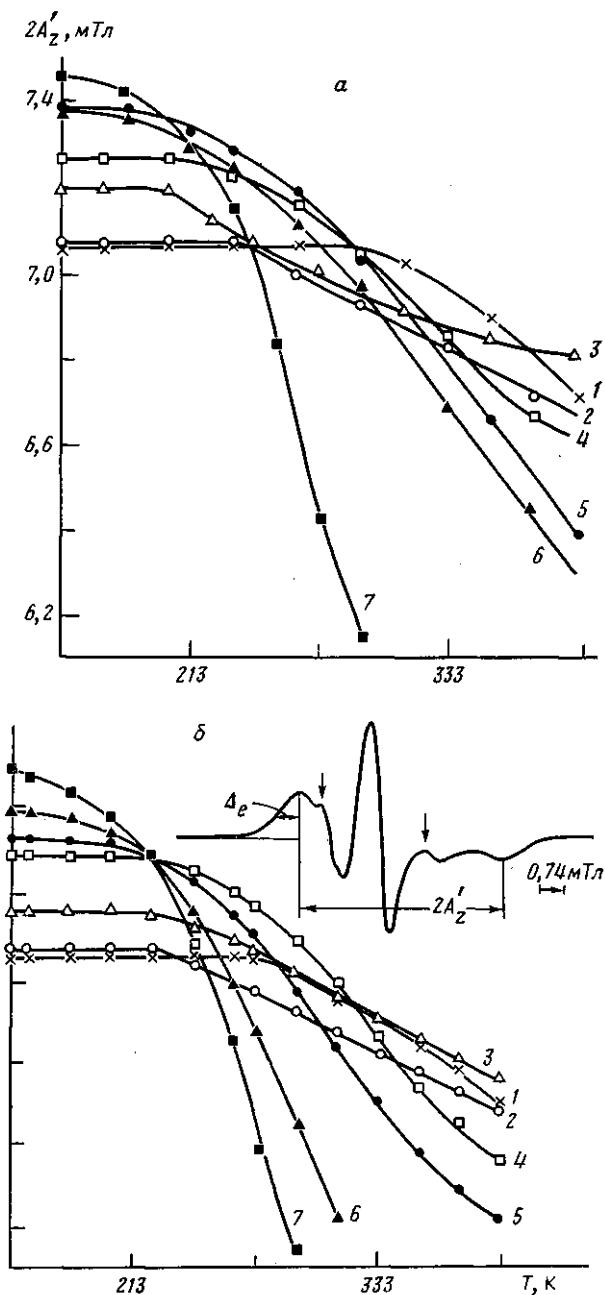


Рис. 1. Температурная зависимость параметра $2A_z'$ спектров ЭПР спин-меченых волокон ТВХ 9647-И (а) и СВХ 108-Ф (б) для вакуумированного образца (1); для образца, погруженного в воду (7); для образцов при $P/P_0=0,1$ (2); 0,26 (3); 0,51 (4); 0,75 (5) и 0,96 (6). Сверху приведен спектр ЭПР образца хлопка сорта СВХ 108-Ф при 333 К и $P/P_0=0,96$

вращений наибольшей интенсивности в образце СВХ 108-Ф и наименьшей в образце ТВХ.

Значения минимальной ширины Δ_l^{\min} для исследованных образцов примерно одинаковы $\sim 0,6$ мТл. В предположении лоренцевой формы пика, согласно формуле $2\Delta_l^{\min}=1,59\delta$ [8], лоренцева ширина линии $\delta \approx 0,8$ мТл. Вычислив времена корреляции вращений τ с помощью формулы $\tau=a(1-A_z'/A_z)^b$ [8] со значениями a и b , соответствующими найденному значению δ , получаем количественную оценку интенсивности молекулярных движений в исследуемых образцах.

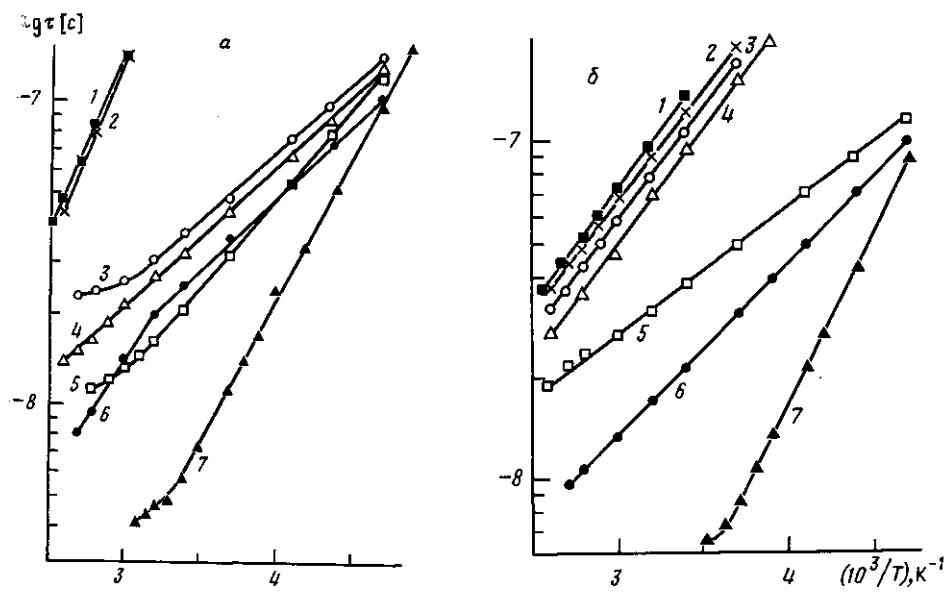


Рис. 2. Зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ для волокон ТВХ 9647-И (а) и СВХ 108-Ф (б). Обозначения те же, что и на рис. 1

Анализ результатов этих расчетов, представленных на рис. 2 в виде зависимостей $\lg \tau$ от $1/T$, позволяет на количественном уровне выявить влияние воды на молекулярно-динамические свойства волокон хлопка. Как видно, при одной и той же температуре времена корреляции молекулярных вращений $\tau^{(0)}$ в вакуумированных образцах и $\tau^{(1)}$ в образцах, погруженных в воду, различаются почти на 1,5 порядка. Времена корреляции вращений τ в образцах разной влажности лежат в промежуточной области и приближаются к $\tau^{(1)}$ по мере увеличения влажности волокон.

Зависимости $\lg \tau$ от T^{-1} линейны практически во всем диапазоне температур, т. е. $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$. Значения предэкспоненциального множителя τ_0 энергии активации вращений E приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что энергии активации $E^{(1)}$ молекулярных вращений в волокнах, погруженных в воду, практически одинаковы для ТВХ и СВХ, в то время как для вакуумированных образцов ТВХ и СВХ $E^{(0)}$ различаются в 2 раза.

Разумно допустить, что движения меток и характер взаимосвязи с движениями различных кинетических элементов целлюлозы подчи-

Таблица 1

Активационные параметры τ_0 и E молекулярных вращений
в образцах хлопка разной влажности

P/P_0	$\lg \tau_0 \pm 0,05$ [с]	$E \pm 0,5$, кДж/моль	P/P_0	$\lg \tau_0 \pm 0,05$ [с]	$E \pm 0,5$, кДж/моль
ТВХ 9647-И					
0 *	-10,74	24,6	0 *	-9,08	12,3
0,1	-10,74	24,6	0,1	-9,08	12,3
0,26	-8,95	8,5	0,26	-9,16	12,5
0,51	-9,08	9,0	0,51	-9,36	13,0
0,75	-9,52	10,6	0,75	-8,74	7,4
0,96	-9,61	10,7	0,96	-9,56	10,4
1 *	-11,52	18,8	1 *	-11,79	19,3
СВХ «Ташкент-1»					
	0,96	-9,58		10,5	

* Принято условное обозначение $P/P_0=0$ для вакуумированных образцов и $P/P_0=1$ для образцов, погруженных в воду.

няются изложенными в работах [15, 16] закономерностям, типичным для модельных жидкостей и полимеров. Тогда, сравнивая полученные нами значения $E^{(1)}$ с энергиями E_n и E_v (характерными для большого числа полимерных материалов в области температур ниже и выше температуры стеклования T_c), можно утверждать, что волокна хлопчатника, погруженные в воду, даже при низких температурах находятся в высокоэластичном состоянии, а вращения меток определяются движениями сегментов, звеньев и объемных боковых групп, поскольку $E^{(1)} \approx E_v$. Это не противоречит данным работы [3], в которой показано, что T_c целлюлозы, равная 493 К, при пластификации водой сильно понижается и достигает ~ 243 К. Согласно этим данным, вакуумированные образцы ТВХ и СВХ находятся в стеклообразном состоянии, поскольку исследуемые температуры лежат ниже 493 К. Для образца СВХ 108-Ф энергия активации $E^{(0)} = 12,3$ кДж/моль и близка к типичным значениям этой величины при $T < T_c$ [15, 16]. В 2 раза большие значения $E^{(0)}$ для ТВХ можно объяснить большей степенью кооперативности молекулярных образований.

Как видно из табл. 1, энергия активации по мере увеличения влажности волокон изменяется не монотонно. Аномально малые значения E для не полностью увлажненных волокон (меньшие, чем энергия активации вращений в максимально пластифицированном водой полимере), по-видимому, не имеют прямого физического смысла, т. е. не могут быть интерпретированы как энергетический барьер, препятствующий вращениям. Причиной наблюдаемых аномалий может быть гетерогенность микроокружения меток в увлажненных волокнах.

Для проверки этой гипотезы было проведено моделирование теоретических спектров ЭПР в соответствии с предполагаемой моделью. Исходили из разумного допущения, что в увлажненных волокнах только часть радикалов-меток вступает в контакт с водой (как все метки в образцах, погруженных в воду), остальные находятся в «сухом» микроокружении (как все метки в вакуумированных образцах). Тогда «замороженные» спектры ЭПР (заморожены все вращения) являются результатом наложения двух сигналов, различающихся значениями параметра $2A_z$. Один из них принадлежит гидратированным радикалам (с константой сверхтонкого расщепления $A_z^{(1)}$), другой — радикалам в «сухом» микроокружении (с константой $A_z^{(2)} < A_z^{(1)}$).

Относительные доли тех и других радикалов определяют веса слагающих спектров n_1 и n_2 ($n_1 + n_2 = 1$). Очевидно, что расстояние между крайними пиками суммарного спектра $A_z^{(2)}$ при изменении n_1 от 0 до 1 будет монотонно меняться от $A_z^{(2)}$ до $A_z^{(1)}$, аналогично экспериментально наблюдаемому изменению A_z от $A_z^{(0)}$ до $A_z^{(1)}$ при увеличении влажности волокон (рис. 1). С помощью теоретической зависимости отношения $(A_z^{(2)} - A_z^{(1)}) / (A_z^{(1)} - A_z^{(2)})$ от n_1 по экспериментальной величине отношения $(A_z - A_z^{(0)}) / (A_z^{(1)} - A_z^{(0)})$ можно оценивать долю гидратированных радикалов. Такая

Таблица 2

Относительные доли n_1 гидратированных радикалов в образцах волокон хлопчатника разной влажности

P/P_0	Значение n_1		
	ТВХ 9647-И	СВХ 108-Ф	СВХ «Ташкент-1»
0,1	$0,30 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,1$	—
0,26	$0,50 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,02$	—
0,51	$0,55 \pm 0,015$	$0,57 \pm 0,015$	—
0,75	$0,70 \pm 0,035$	$0,62 \pm 0,02$	—
0,96	$0,70 \pm 0,035$	$0,70 \pm 0,035$	$0,70 \pm 0,035$

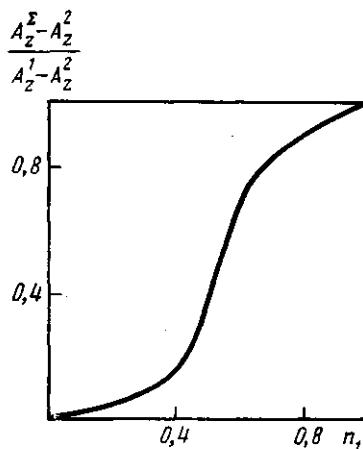


Рис. 3

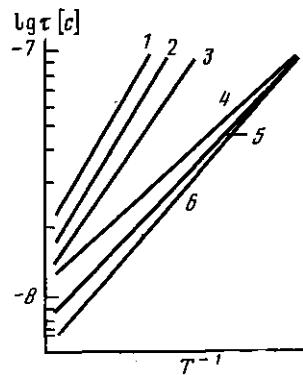


Рис. 4

Рис. 3. Относительное изменение параметра A_z^2 замороженного суммарного спектра ЭПР в зависимости от веса n_1 одного из слагаемых

Рис. 4. Теоретические зависимости $\lg \tau$ от $1/T$: исходные зависимости τ_2 (1) и τ_1 (6); остальные зависимости получены с помощью расчета парных суперпозиций спектров: J_1 при $\tau=\tau_1(1/T)$ с весом n_1 и J_2 при $\tau=\tau_2(1/T)$ с весом $n_2=1-n_1$. Значения $n_1=0,25$ (2); 0,4 (3); 0,5 (4) и 0,75 (5)

теоретическая зависимость (рис. 3) получена путем сложения соответствующих спектров, приведенных в работе [13]. Результаты оценок n_1 сведены в табл. 2. Различия в долях гидратированных радикалов в образцах хлопка разного сорта при одной и той же влажности не выходят за пределы неточности оценок.

Согласно модели, при повышении температуры каждое слагаемое в суммарном сигнале должно меняться в соответствии со своим законом изменения τ с температурой. Гипотетические зависимости $\tau_1(1/T)$ для гидратированных радикалов и $\tau_2(1/T)$ для радикалов в «сухом» микроокружении приведены на рис. 4. Они аналогичны экспериментально наблюдаемым данным (рис. 2). Спектры $J^2(T)$, моделирующие сигналы ЭПР при какой-либо температуре, получали путем сложения с разными весами двух теоретических спектров из работы [13]: J_1 с константой сверхтонкого расщепления A_z^1 и $\tau=\tau_1(1/T)$ и J_2 , соответствующего A_z^2 и $\tau=\tau_2(1/T)$. Затем спектры $J^2(T)$ обрабатывали так же, как экспериментальные, т. е. по параметру $A_z'^2/A_z^2$ определяли время корреляции τ_2 . Полученные линейные зависимости $\tau_2(1/T)$ при разных значениях n_1 , приведены на рис. 4. Они различаются по наклону к оси абсцисс, причем при некоторых n_1 угол наклона меньше, чем у исходных зависимостей 1 и 6. Рис. 4 качественно верно воспроизводит экспериментальные результаты рис. 2. Следовательно, аномалии в изменении энергии активации по мере увеличения степени увлажненности волокон объяснимы принятой моделью.

Таким образом, на основании полученных теоретических и экспериментальных результатов можно утверждать, что вода постепенно проникает прежде всего в аморфные области полимера, где локализуются радикалы-метки, так что часть из них остается в «сухом» микроокружении. Активационные барьеры вращения меток определяются их взаимосвязью с микроокружением и потому различны для гидратированных $E^{(1)}$ и не гидратированных $E^{(0)}$ радикалов. Увеличение доли гидратированных радикалов по мере возрастания степени увлажненности полимера приводит к аномальным (не имеющим прямого физического смысла) изменениям параметра E , определяемого по данным ЭПР. Это обстоятельство следует учитывать при изучении любых гетерогенных систем методами ЭПР

спектроскопии спиновых меток и зондов. Кроме того, активационная микронеоднородность может быть одним из механизмов, объясняющих возникновение широко известного в кинетике компенсационного эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарчевский И. А., Марченко Г. Н. Биосинтез и структура целлюлозы. М., 1985. 280 с.
2. Аким Э. Л., Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Фоменко Б. А., Игнатьева Э. В., Жегалова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 2244.
3. Аким Э. Л. // Химия древесины. 1984. № 4. С. 3.
4. Зенков И. Д., Менько В. Ю., Фролов М. В., Словецкий В. И., Папков С. И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 456.
5. Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Тараканов О. Г. // Журн. прикл. химии. 1984. № 7. С. 1588.
6. Плотников О. В., Михайлов А. И., Раляев Э. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2528.
7. Лихтенштейн Г. И. Метод спиновых меток в молекулярной биологии. М., 1974. 256 с.
8. Фрид Дж. // Спиновые метки. Теория и применение/Под ред. Берлинер Л. А. М., 1979. С. 64.
9. Марупов Р. М., Бободжанов П. Х., Костина Н. В., Шапиро А. Б. // Биофизика. 1976. Т. 21. № 5. С. 825.
10. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 1. М.; Л., 1964. С. 140.
11. Юсупов И. Х., Бободжанов П. Х., Марупов Р. М., Исломов С., Колтоговер В. К., Анциферова Л. И., Лихтенштейн Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 369.
12. Костина Н. В., Анциферова Л. И., Марупов Р. М. // Биофизика. 1987. Т. 32. № 3. С. 496.
13. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М., 1977. 160 с.
14. Криничный В. И., Гринберг О. Я., Юсупов И. Х., Марупов Р. М., Бободжанов П. Х., Лихтенштейн Г. И., Лебедев Я. С. // Биофизика. 1986. Т. 31. № 3. С. 482.
15. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 135.
16. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 209.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.VIII.1987

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

MOLECULAR MOBILITY IN SPIN-LABELED COTTON FIBERS AND THE PLASTICIZING ACTION OF WATER

Antsiferova L. I., Kostina N. V., Marupov R. M.,
Likhtenshtein G. I.

Summary

Water effect on rotational mobility of molecules in cotton fibers of various kinds has been studied in details using the ESR-spectroscopy of spin labels method. The dependences of correlation time of rotations on temperature were measured and the activation parameters of rotations were determined for fibers of various degrees of humidity. The simulation of theoretical spectra permitted to explain the character of changes of the effective activation energy with increase of fibers humidity in framework of the concept about the heterogeneous distribution of water molecules in samples under study.