

ве эталона прокаленной окиси алюминия. Степень поликонденсации n рассчитывали из содержания силанольных групп, определенных методом газовой хроматографии с применением реактива Гриньара [12].

Синтез пиридинатов осуществляли в трехгорлом реакторе, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, в атмосфере сухого азота. Хлорсиланы очищали перегонкой в вакууме и от следов HCl в хроматографической колонке; илиды получали по методике [10].

Полидиметилсиликон -1,3- бис- (1-пиридинийхлоридметилен) тетраметилдисилоксан (IIIa). К раствору 0,05 молей 1,3-бис-(1-пиридинийметиlid) тетраметилдисилоксана в 60 мл свежеперегнанного ДМСО прикалывали в течение 5 мин 0,05 моля диметилдихлорсилана, смесь перемешивали при 20–25° в течение 0,5–1,0 ч; наблюдали посветление раствора и частичное выпадение полимера IIIa. Реакционную смесь высаждали в трехкратный избыток ацетона, выпавший хлопьевидный осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в вакууме. Аналогично получены полимеры IIIb–IIIg.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tzeng D., Weber W. P.* // *J. Organ. Chem.* 1982. V. 47. № 10. P. 1979.
2. *Шипов А. Г., Зайцева Г. С., Бауков Ю. И.* // *Журн. общ. химии.* 1984. Т. 54. № 9. С. 2156.
3. *Hiroshi O., Giro T.* // *Synth. Commun.* 1983. V. 12. № 13. P. 1045.
4. *Fuji K., Veda M., Sumi K., Fujita E.* // *Tetrahedron Letters.* 1981. № 21. P. 2005.
5. *Priester W., West R., Chwang T. L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 24. P. 8413.
6. *Pillot J. P., Dunogues J., Calas R.* // *Tetrahedron Letters.* 1976. № 22. P. 1871.
7. *Laguerre M., Dunogues J., Calas R., Duffaut N.* // *J. Organomet. Chem.* 1976. V. 112. № 1. P. 49.
8. *Masamun S., Hanazawa Y., Murakami S., Bally T., Blount J. F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 4. P. 1150.
9. Недограй Е. П. Черкассы, 1988. 75 с.– Деп. в ОНИИТЭХИМ 13.01.88, № 499-ХП88.
10. Светкин Ю. В., Колесник Ю. Р. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 4. С. 907.
11. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., 1973. С. 528.
12. Калинина Л. С. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984, С. 296.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
13.04.89

УДК 541.64:547.458.81:539.199

© 1990 Ф. М. Гумеров, В. А. Силаев, В. Ф. Сопин, Г. Н. Марченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ СПИНОВОГО ЗОНДА В ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗАХ

Изучены температурные зависимости времен корреляции вращательной диффузии спинового зонда в хлопковой и ряде древесных целлюлоз, различающихся способом выделения и формой. Во всех случаях они состоят из двух участков с разным углом наклона; температуры перегиба 257–268 К. Эффективные энергии активации вращения зонда составляют 14–20 и 5–10 кДж/моль выше и ниже температуры перегиба соответственно. По сравнению с древесными целлюлозами хлопковая целлюлоза обладает большей молекулярной подвижностью, что связано с морфологией образца и объясняено более дефектной упаковкой полимерных звеньев в неупорядоченной фазе.

Структурные особенности целлюлозы (конформация макромолекул, система водородных связей и т. д.) во многом определяют ее практические ценные свойства [1]. Физическая структура целлюлозы может быть различной в зависимости от биологического происхождения и способа выделения. По данным ЯМР ^{13}C [2] конформационное строение упорядоченных областей природных целлюлоз (хлопковой, древесной и т. д.) практически совпадает, а «беспорядок» физической структуры определяется главным образом конформерами боковых групп. Неупорядоченные области обладают специфическим строением (преобладанием качественно иных

**Характеристики образцов и аррениусовские параметры движения зонда
в природных целлюлозах**

Целлюлоза	Содержание α-целлюлозы, %	φ, %	$S_{уд}$, м ² /г	$V_0 \cdot 10^3$, см ³ /г	$\tau_{II} \cdot 10^8$ с	$E_{\pm 4}$, кДж/моль	$-\lg \tau_0 [c]$	$E_{\pm 4}$, кДж/моль	$-\lg \tau_0 [c]$
						при $T > T_{II}$	при $T < T_{II}$		
ХЦ	99	80	—	—	1,2	18	11,7	9	9,7
СФА	96,3	68	33,0	24	1,6	18	11,5	9	9,6
СФИ (бумага)	94,1	67	30,0	20	2,2	14	10,5	10	9,8
СФА (бумага)	96	68	8,5	9	2,1	19	11,5	7	9,0
СФИ	94,9	69	9,5	8	4,5	20	11,2	5	8,4

конформаций первичных гидроксильных групп), обусловленным свойствами физической структуры упорядоченных областей. Отмечается определенная корреляция между молекулярной динамикой целлюлоз и их реакционной способностью к нитрованию [3].

Цель настоящей работы — сопоставительный анализ молекулярной подвижности неупорядоченных областей целлюлоз различного происхождения и способов их выделения. В работе использован метод спинового зонда, позволяющий оценивать молекулярные движения по частотам вращения введенных в целлюлозу нитроксильных радикалов — спиновых зондов. Вращение зонда определяется маломасштабными молекулярными движениями кинетических элементов макромолекул, сравнимых по размерам с зондами [4].

Исследовали образцы хлопковой (ХЦ) и древесных целлюлоз, полученных по сульфатному (СФА) и сульфитному (СФИ) способам. Древесные целлюлозы использовали в форме бумажного листа и в форме волокна. Характеристики образцов приведены в таблице. Степень кристалличности целлюлоз φ определяли рентгенографическим методом. Пористую структуру оценивали величинами удельной поверхности $S_{уд}$ и суммарного объема пор V_0 , которые определяли методом статической сорбции с использованием спиральных весов Мак-Бена (по сорбции паров *n*-гексана) [5, 6]. Анализ дифференциальных кривых распределения пор по размерам указывает, что образцы всех целлюлоз в основном содержат поры одного размера — примерно 30–50 Å. Но доля этих пор неодинакова, что обуславливает различие $S_{уд}$ и V_0 . Содержание влаги в образцах по данным релаксационного ЯМР составляло 6–8%.

Спиновый зонд (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси) вводили в целлюлозу из паров. Для равномерного распределения радикалов образцы дополнительно прогревали 4 ч при 343 К. Концентрация зонда в образцах составляла $\sim 10^{17}$ спин/см³. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре «Bruker ER-200», оснащенном ЭВМ «Aspect-3000», в диапазоне 213–333 К; точность терmostатирования $\pm 1^\circ$. Анализ суперпозиционных спектров проводили с разделением спектра на составляющие компоненты. Времена корреляции вращательного движения зондов определяли по спектрам ЭПР в рамках модели скачкообразной диффузии [4].

Как известно, в кристаллических полимерах зонды локализуются главным образом в неупорядоченных областях. Спектры ЭПР зонда во всех образцах имеют сложную форму, являющуюся суперпозицией сигналов от «медленно» ($\tau \geq 10^{-8}$ с) и «быстро» ($\tau \leq 10^{-9}$ с) вращающихся радикалов (рис. 1), причем доля последних с повышением температуры растет. Такие суперпозиционные спектры наблюдались в ряде случаев при исследовании целлюлоз методом спиновых меток и зондов [7, 8]. Эксперименты типа «спиновая метка — спиновый зонд» показали, что появление компонент, характерных для быстро вращающихся зондов, связано с нахождением части радикалов вблизи поверхности целлюлозы.

Температурные зависимости времен корреляции медленно вращающихся зондов в координатах уравнения Аррениуса показаны на рис. 2. Для всех образцов эти зависимости состоят из двух участков с различным углом наклона. Такие особенности являются общими для имеющихся в литературе полимерных систем [4], причем перегиб обычно имеет место

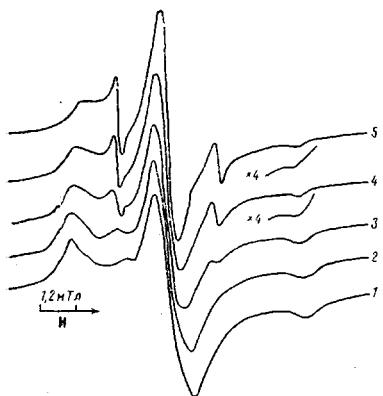


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала-зонда в СФИ (бумага) при 213, 243, 273, 293 и 313 К (1)

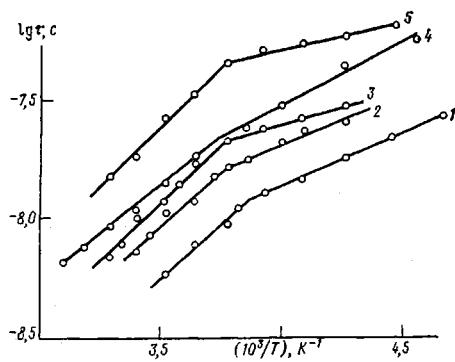


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ для вращения зонда в ХЦ (1), СФА (2), СФА (бумага) (3), СФИ (бумага) (4) и СФИ (5)

вблизи T_c . Температуры перегиба T_n ($\pm 5^\circ$) для анализируемого ряда целлюлоз близки и находятся в диапазоне 257–268 К.

Значения T_n соответствуют температурному переходу, наблюдавшемуся в целлюлозе различными методами при ~ 268 К, причем добавление низкомолекулярных веществ смешало его в сторону более низких температур. В этой же области температур начинается уменьшение количества радикалов в облученной целлюлозе [9]. Данный переход обычно объясняют [10–12] изменением характера подвижности пиранозных звеньев макромолекул целлюлозы и относят к одной из ее T_c . Имеются, однако, и другие объяснения. Так, авторы работы [13] считают его связанным с колебаниями какой-либо боковой группы (например, группы OH у второго или третьего атома углерода).

Значения времен корреляции τ_n при T_n , энергий активации E и предэкспоненциальных множителей τ_0 в обоих температурных интервалах представлены в таблице. Из рис. 2 видно, что наибольшей молекулярной подвижностью (при $T > T_n$) в неупорядоченных областях обладает ХЦ. У древесных целлюлоз, характеризующихся меньшей степенью кристалличности и содержанием α -целлюлозы, она меньше, убывая в ряду ХЦ, СФА, СФА (бумага), СФИ (бумага), СФИ. Более высокая молекулярная подвижность в ХЦ может быть связана с морфологией образцов и объясняться более дефектной упаковкой полимерных звеньев в неупорядоченной фазе.

Действительно, в области низких температур ($< T_n$) частоты вращения радикалов соответствуют движению зондов в структурных дефектах полимера (микропорах, «дырках» и т. д.) [4]. В этом случае τ_n обратно пропорциональны S_{ud} и V_o , характеризующим пористую структуру и, следовательно, величина τ_n служит критерием рыхлости упаковки полимеров. Из данных таблицы следует, что такая закономерность достаточно хорошо выполняется и τ_n растет в ряду ХЦ, СФА, СФИ (бумага), СФА (бумага), СФИ, т. е. в анализируемом ряду целлюлоз ХЦ отличается наибольшей пористостью.

Сделанный вывод согласуется с результатами исследований влияния пористой структуры хлопковой и древесных целлюлоз на скорость их нитрования [5, 6]. Отмечается, что нитрование ХЦ происходит быстрее, чем древесных целлюлоз, и на ее основе получается более равномерно этерифицированный продукт. Различие между древесными целлюлозами, по-видимому, обусловливается различием химического состава целлюлоз и разницей формы (волокно и бумажный лист).

Предэкспоненциальные множители при $T < T_u$ составляют $10^{-9} - 10^{-10}$ с и больше значений $10^{-11} - 10^{-12}$ с при $T > T_u$, близких к частотам ориентационных колебаний частиц в конденсированной фазе. Эффективные энергии активации вращения зондов мало различаются для разных образцов и равны 14–20 кДж/моль выше T_u . Для области $< T_u$ они заметно меньше (5–10 кДж/моль). Такое поведение характерно для вращательной диффузии зондов в твердых полимерах [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. 295 с.
2. 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.
3. Белькова Л. П., Громов В. С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы». Рига, 1981. С. 86.
4. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986. 246 с.
5. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Тюкова И. С., Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Сопин В. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 194.
6. Тагер А. А., Сопин В. Ф., Цилипоткина М. В., Тюкова И. С., Маршева В. Н., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 371.
7. Марупов Р., Бободжанов П. Х., Костина Н. В., Шапиро А. Б. // Биофизика. 1976. Т. 21. № 5. С. 825.
8. Yalpani M., Hall L. D. // Canad. J. Chem. 1984. V. 62. № 5. P. 975.
9. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Раеве Э. Л., Плотников О. В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Т. 2. Рига, 1975. С. 130.
10. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 764.
11. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Слыши Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 612.
12. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Озолиня Г. А. // Тез. докл. Всесоюз. семинара «Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой». Рига, 1979. С. 17.
13. Борисова Т. И., Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2031.

Поступила в редакцию
17.04.89

УДК 541(24+64):539.199

© 1990 М. А. Журавлев, Н. Г. Таганов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАЗРЫВОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В СЛУЧАЕ ШИРОКОГО ММР

Разработан новый метод расчета концентрации разрывов цепи полимеров при деструкции по закону случая по изменению характеристической вязкости их растворов, использующий также экспериментальные данные о ММР исходного полимерного образца. Метод применим для образцов полимеров с широким ММР ($M_w/M_n > 2$) в виде суперпозиции произвольного числа экспоненциальных ММР. Метод был апробирован при изучении термического распада перекисных радикалов в высокомолекулярном поливинилхлориде и позволил на 60–80% уточнить значения концентрации разрывов цепи по сравнению с описанными в литературе методиками расчета.

При изучении инициированного превращения полимеров в ряде случаев ставится задача определения вклада разрывов макромолекулярных цепей в общий механизм старения. Расчет концентрации разрывов S может быть проведен по формуле

$$S = \frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_n^0}, \quad (1)$$