

ДЕЙСТВИЕ γ -ЛУЧЕЙ НА СТРУКТУРУ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Х. У. Усманов, Е. И. Калабановская, Р. Б. Дамовский

Действие γ -лучей на целлюлозу и ее производные изучалось в последние годы рядом авторов [1—6]. В результате этих исследований было установлено, что облучение γ -лучами вызывает деструкцию целлюлозы, сопровождающуюся ухудшением физико-механических свойств, увеличением гидролизуемости и изменением ее способности к сорбции красителей. Кроме того, было показано [7], что облучение целлюлозы γ -лучами как в атмосфере азота, так и в атмосфере кислорода вызывает появление карбонильных и карбоксильных групп в облученных образцах, причем по мере увеличения дозы облучения, начиная с $5 \cdot 10^6$ рентген, количество этих групп быстро возрастает, что указывает на усиление окислительной деструкции препаратов.

Данная работа имела целью изучить, как изменяется структура целлюлозы, в частности плотность ее молекулярной упаковки, под влиянием γ -лучей.

В качестве объектов исследования были взяты образцы природной целлюлозы хлопковое волокно сорта 108-Ф и вискозное кордное волокно.

Облучение осуществлялось γ -лучами Co^{60} от источника мощностью $3 \cdot 10^5$ рентген/час дозами от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$ рентген в среде азота, воздуха и в вакууме (10^{-6} мм рт.ст.). Выбор таких доз облучения объясняется тем, что согласно указанным выше работам деструкция целлюлозы наблюдается лишь под влиянием доз, больших чем $3 \cdot 10^4$ рентген, а при дозах, приблизительно равных $5 \cdot 10^8$ рентген, хлопковое волокно превращается в продукт, растворимый в воде.

В качестве метода изучения структуры целлюлозы был избран метод измерения теплоты смачивания. Исходное хлопковое волокно подвергали очистке от примесей способом, описанному Кореем и Греем [8].

Для очистки вискозного волокна последнее многократно промывали сначала изо-пропиоловым спиртом, а затем диэтиловым эфиром. Стеклянные пробирки, содержащие воздушно-сухое волокно, после предварительного вакуумирования заполняли очищенным от кислорода азотом и запаивали.

Вторая серия пробирок содержала волокно в среде воздуха. Нетрудно было добиться, чтобы влажность этих образцов была примерно равна влажности образцов, помещенных в среду азота. С этой целью волокно многократно промывали в пробирках (попеременно с откачкой системы) сухим воздухом и пробирки запаивали. Величину влажности волокна определяли методом высушивания его при 105° до постоянного веса. Определенная таким способом влажность подготовленных для облучения образцов оказалась равной для хлопкового волокна 2,6%, а для вискозного волокна 3,7%. Облученное волокно сохраняли в запаянных пробирках и только перед калориметрическими измерениями пробирки вскрывали, и волокно, по возможности быстро (чтобы избежать соприкосновения с кислородом воздуха), переносили в калориметрические ампулы.

Для обезвоживания волокна, помещенного в ампулы, последние припаивали к специальной стеклянной гребенке, присоединенной к высоковакуумной установке. Во всей системе создавали и поддерживали вакуум $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. При этом ампулы были опущены в водянную баню с температурой $55-60^\circ$, во избежание необратимых изменений целлюлозы во время сушки при более высокой температуре [9]. В таких условиях ампулы откачивали в течение 24 час., после чего их отпаивали под вакуумом и они были готовы для измерений теплоты смачивания.

Кроме указанных двух серий образцов, облучению подвергали также несколько образцов волокна в высоком вакууме. Для этого образцы волокна помещали непосредственно в калориметрические ампулы. В этих ампулах создавали вакуум (10^{-6} мм рт. ст.) и осуществляли обезвоживание волокна описанным выше способом. Подготов-

ленные таким образом ампулы подвергали облучению γ -лучами и затем использовали для измерения теплоты смачивания. Таким образом для данной серии образцов совершенно исключалось соприкосновение облученного волокна с воздухом перед калориметрическими измерениями.

Тепл усмачивания волокна водой измеряли в изотермическом калориметре плавления. В качестве рабочего вещества в этом калориметре использовали дифенилоксид с т. пл. 26,86°. Как известно, теплота плавления дифенилоксида невелика (16 кал/г), а увеличение объема при плавлении составляет 2,703 мм^3 на 1 кал. Поэтому собственный ход калориметра имеет очень малое значение (практически его можно свести к нулю). Благодаря отмеченным свойствам дифенилоксида при помощи данного калориметра удобно измерять с достаточной точностью малые тепловые эффекты таких медленно текущих процессов, каким является смачивание волокна.

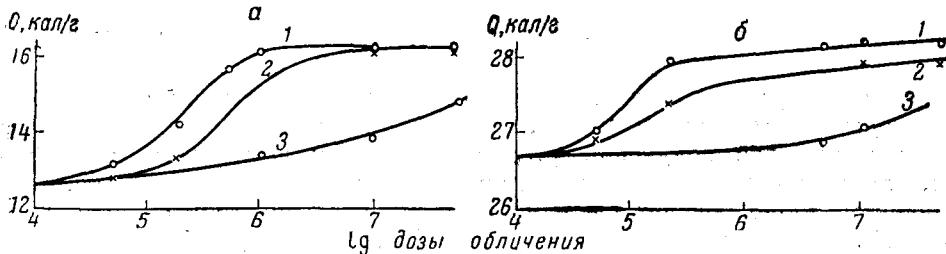


Рис. 1. Зависимость теплоты смачивания целлюлозы хлопкового волокна (а) и вискозного волокна (б) от дозы облучения

Среда облучения: 1 — воздух; 2 — азот; 3 — вакуум

Для измерения теплового эффекта в указанном калориметре служит измерительный капилляр, в котором во время опытов перемещается ртуть. Калибрование шкалы капилляра осуществляли по тепловому эффекту растворения хлористого калия в воде [10]. Цена деления шкалы капилляра оказалась равной 0,0149 кал (с точностью 0,8%). Калориметр был помещен в термостат емкостью 100 л. В термостате поддерживалась температура воды $26,86 \pm 0,005^\circ$. Для измерения теплоты смачивания образца в реакционную пробирку наливали всегда одинаковое (15 мл) количество дистиллированной воды. Затем в воду опускали калориметрическую ампулу со взвешенным количеством абсолютно сухого волокна. После тщательного термостатирования ампулу разбивали о мешалку. Разность между начальным и конечным отсчетом по шкале капилляра определяла величину интегральной теплоты смачивания (в кал/г). Специальными опытами было установлено, что сам процесс разбивания ампулы о мешалку не вызывает перемещения ртути в измерительном капилляре. Точность измерений в наших опытах при $26,86^\circ$ составляла 1%.

Были измерены интегральные теплоты смачивания хлопкового и вискозного волокон, облученных γ -лучами Co^{60} дозами от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$ рентген в среде воздуха, азота и в вакууме. Зависимость теплоты смачивания от дозы облучения и среды представлена графически на рис. 1, а. Из рисунка видно, что теплота смачивания облученного хлопкового волокна во всех случаях больше, чем у исходного волокна. В области малых доз облучения это увеличение незначительно. При дозе, близкой $1 \cdot 10^6$ рентген, величина теплоты смачивания довольно резко увеличивается, достигая ~ 16 кал/г, а затем при дальнейшем увеличении дозы облучения теплота смачивания практически не изменяется.

Полученные результаты указывают на то, что при облучении дозами $\approx 1 \cdot 10^6$ рентген наблюдается значительное разрыхление структуры целлюлозы, мало усиливающееся при дальнейшем повышении дозы облучения. Очевидно, при малых дозах γ -лучи вызывают разрыхление наименее плотноупакованных участков и это сопровождается лишь незначительным повышением теплоты смачивания. При достаточно больших дозах ($1 \cdot 10^6$ рентген) γ -лучи способны уже вызывать деструкцию и разрыхление наиболее плотноупакованных областей, что резко изменяет всю структуру целлюлозного материала.

На величину теплоты смачивания влияет, особенно при дозах облучения меньше $1 \cdot 10^6$ рентген, среда, в которой происходит облучение. Наибольшие значения теплота смачивания имеет при одинаковых дозах

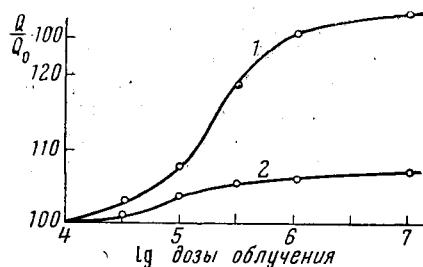
облучения в случае воздуха как среды облучения и наименьшее — в случае вакуума.

Зависимость теплоты смачивания вискозного волокна от дозы облучения и среды, в которой происходит облучение, изображена графически на рис. 1, б.

Полученные данные показывают, что в случае вискозного волокна зависимость величины теплоты смачивания от дозы облучения и от среды имеет примерно тот же характер, что и в случае хлопкового волокна. Однако при действии одинаковых доз γ -лучей относительное увеличение теплоты смачивания для переосажденной целлюлозы значительно меньше, чем для природной целлюлозы (рис. 2). Эти данные позволяют сделать

Рис. 2. Зависимость относительного изменения теплоты смачивания целлюлозы от дозы облучения (среда облучения — воздух):

1 — хлопковое волокно; 2 — вискозное волокно



заключение о том, что увеличение определяемого теплового эффекта имеет своей причиной разрыхление структуры целлюлозы, но не химическое взаимодействие молекул воды с образующимися в процессе облучения радикалами.

При действии одинаковых доз излучения в случае хлопкового волокна происходит более значительное изменение структуры материала, чем в случае вискозного волокна, так как последнее (гидратцеллюлоза) имеет значительно менее плотную упаковку молекулярных цепей, чем целлюлоза хлопкового волокна. Кроме того, отдельные участки ее, очевидно, не слишком сильно отличаются по своей плотности друг от друга и поэтому зависимость теплоты смачивания вискозного волокна от дозы облучения выражается значительно более плавной кривой в отличие от аналогичной кривой для хлопкового волокна. Если бы увеличение теплового эффекта обуславливалось химическим взаимодействием воды с образующимися в процессе облучения радикалами, то относительное увеличение теплоты смачивания было бы в обоих случаях примерно одинаковым. Следовательно, природная целлюлоза более чувствительна к γ -облучению, чем переосажденная целлюлоза, что хорошо согласуется с результатами работы [6].

С целью выяснить, изменяется ли со временем структура облученной целлюлозы, было проделано следующее: 1. Измерена теплота смачивания части образцов хлопкового волокна, облученного γ -лучами дозой $1 \cdot 10^6$ рентген, после пребывания последнего открытым на воздухе в течение четырех месяцев (при комнатной температуре). Оказалось, что теплота смачивания понизилась до 14,0 кал/г (вместо 16,2 кал/г). 2. Измерена теплота смачивания части образцов хлопкового волокна, подвергнутого облучению γ -лучами в вакууме дозами $1 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7$ рентген через 11 мес. после облучения. (Ампулы, содержащие облученное волокно, не вскрывали вплоть до измерения теплоты смачивания.) Термопара смачивания указанных образцов оказалась равной 12,2 и 12,3 кал/г при дозах $1 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7$ рентген соответственно (вместо 13,8 и 14,9 кал/г).

Таким образом, целлюлозные образцы с различной исходной плотностью упаковки деструктируются и разрыхляются при действии γ -лучей. При одной и той же дозе облучения этот эффект тем сильнее, чем выше исходная плотность молекулярной упаковки. С течением времени происходит обратный процесс уплотнения образца, состоящего уже из укоро-

ченных цепей, способных к более плотной упаковке. Заметная релаксация обнаруживается в пределах одного года с момента облучения. Этот опыт по существу является первым примером заметного уплотнения жесткого аморфного полимера в пределах стеклообразного состояния без действия повышенной температуры и растворителя.

Полученные данные могут быть полезны также при синтезе привитых сополимеров целлюлозы методом радиационной активации. Выбирая оптимальные дозы облучения, надо принимать во внимание не только процесс образования свободных радикалов, но и происходящее под влиянием γ -излучения изменение структуры материала. Очевидно, с этой точки зрения, оптимальной дозой облучения реакционной смеси является доза $\sim 1 \cdot 10^6$ рентген, при которой наблюдается значительное разрыхление структуры целлюлозы, а следовательно, и увеличение способности последней взаимодействовать с мономером.

Дозы, большие чем $1 \cdot 10^6$ рентген, мало отличаются по своему действию на структуру целлюлозы от соответствующего действия указанной дозы, но вызывают сильное снижение степени полимеризации целлюлозы, что, конечно, является нежелательным.

Выводы

1. Определены интегральные теплоты смачивания водой исходных и облученных образцов целлюлозы хлопкового и вискозного волокон. Образцы облучали в среде воздуха, азота и в вакууме γ -лучами Co^{60} (дозы от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$ рентген).

2. Установлено, что во всех случаях интегральные теплоты смачивания облученных образцов целлюлозы больше, чем у исходных образцов, что указывает на разрыхление структуры целлюлозы под влиянием облучения.

3. Величина теплоты смачивания облученных образцов, особенно при низких дозах, зависит от среды, где ведется облучение, а именно, увеличивается при переходе от вакуума к воздуху. Это объясняется, по-видимому, усилением окислительной деструкции целлюлозы.

4. Относительное изменение теплоты смачивания у природной целлюлозы больше, чем у гидратцеллюлозы, т. е. структура первой более чувствительна к действию γ -лучей, чем последней, обладающей менее плотной упаковкой.

5. При хранении облученных образцов хлопкового волокна как на воздухе, так и в вакууме с течением времени наблюдается уплотнение структуры целлюлозы, разрыхленной под действием γ -лучей, о чем свидетельствует уменьшение интегральной теплоты смачивания во времени. Эти данные показывают, что процесс разрыхления целлюлозы в результате облучения является обратимым процессом и что отрезок времени, равный примерно одному году, является достаточным, чтобы облученная и вследствие этого деструктированная и сильно разрыхленная целлюлоза заметно отрелаксировала.

6. При синтезе привитых сополимеров целлюлозы радиационно-химическим методом предложено считать оптимальной дозой облучения дозу $\sim 1 \cdot 10^6$ рентген, что согласуется с полученными ранее результатами.

Среднеазиатский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. I. F. Saeman, M. A. Milet, E. I. Lawton, Industr. and Engng. Chem., 44, 2848, 1952.
2. A. Charlesby, J. Polymer Sci., 15, 263, 1955.
3. R. E. Glegg, L. I. Kerteaz, Science, 124, 893, 1956.
4. R. E. Glegg, L. I. Kerteaz J. Polymer Sci., 26, 289, 1957.

5. O. Teszler, H. Wiehart, H. A. Rutherford, Text. Res. J., 28, 131, 1958.
 6. O. Teszler, H. L. Kiser, P. W. Campbell, H. A. Rutherford, Text. Res. J., 28, 456, 1958.
 7. F. A. Blouin, J. C. Arthur, Text. Res. J., 28, 198, 1958.
 8. A. Сореу, H. Grey, Industr. and Engng Chem., 16, 1130, 1924.
 9. А. В. Думанский, Е. Ф. Некрач, Коллоидн. ж., 15, 91, 1953.
 10. К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, Ж. прикл. химии, 22, 1078, 1949.
 11. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия. Изд. Московского университета, 1954.
-

THE ACTION OF GAMMA RAYS ON THE STRUCTURE OF CELLULOSE FIBERS

Kh. U. Usmanov, E. I. Kalabanovskaya, R. B. Damovskii

Summary

The integral heats of wetting by water have been determined of cotton and viscose fibers irradiated by γ -rays in air, nitrogen and vacuum with doses from $5 \cdot 10^4$ to $5 \cdot 10^7$ roentgens. It has been shown that in the irradiation process the cellulose acquires a looser structure. The heats of wetting increase on passing from vacuum to air as irradiation medium, owing to increase in the oxidative degradation of the cellulose. The more closely packed hydrocellulose is less sensitive to the action of γ -rays than is natural cellulose. The loosening of the cellulose packing effected by radiation has been shown to be a reversible process and that in the course of a year the irradiated and, as a result, degraded cellulose with greatly loosened structure relaxes with reversion to the dense packing.
