

УДК 661.728.31.678.01:53

**ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И ПРОЧНОСТИ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ
 γ -ЛУЧАМИ И ХРАНЕНИИ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ**

X. Усманов, Н. Вахидов

Последние годы характеризуются появлением в литературе многочисленных работ в области изучения структуры и физико-химических свойств целлюлозы и ее производных, подвергнутых действию γ -излучения. Рядом исследователей было показано [1—3], что облучение γ -лучами вызывает деструкцию целлюлозы, сопровождающуюся падением ее степени полимеризации, уменьшением прочности на разрыв, увеличением гидролизуемости и сорбционной способности и др. Глэгг и Картец [4], а также Христенсен и Талберт [5] путем измерения степени полимеризации облученных препаратов хлопковой и древесной целлюлозы обнаружили эффект последействия. В одной из этих работ авторы показали, что этот эффект продолжается ~ 100 дней [5].

Однако до сих пор остаются не выясненными закономерности в изменении структуры облученной целлюлозы со временем ее хранения. Впервые изучение этого вопроса было начато в 1961 г. и показано [6, 7], что облучение вызывает разрыхление структуры целлюлозы и имеет место эффект последействия. Разрыхление структуры облученной при обычных условиях и в вакууме целлюлозы продолжается в течение первого месяца после облучения, а при дальнейшем хранении ее плотность восстанавливается почти полностью и доходит до значения плотности исходной необлученной целлюлозы. На основании полученных данных было высказано предположение о том, что при облучении целлюлозы начинаются процессы, связанные с изменением свойств целлюлозы, которые имеют релаксационный характер. Близкие к этому явления были обнаружены при облучении силикагелей и синтетических цеолитов [8, 9].

Ввиду того что облучение полимерных и неполимерных материалов и готовых изделий из них широко стало применяться как метод модификации последних, получение блок- и привитых сополимеров и т. д., то обнаруженные явления непостоянства этих свойств или некоторых из них представляет значительный интерес для научных исследований.

Цель данной работы — изучение некоторых термодинамических свойств, связанных с изменением структуры целлюлозы как при облучении ее на воздухе и в среде кислорода, так и эффектом последействия облучения.

В качестве объектов исследования были использованы зрелое хлопковое волокно сорта 108-ф со степенью полимеризации (СП) 2900 и вискозное волокно со СП 460 (СП устанавливали по характеристической вязкости растворов нитрата целлюлозы). Хлопковые волокна очищали от химических примесей стандартным методом Корея и Грея. Вискозные волокна подвергали очистке многократной промывкой их изопропиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Для характеристики структуры целлюлозы использовали методы измерения температур смачивания (микрокалориметр типа Шоттки), плотности (градиентные трубы) и прочности на разрыв (прибор ДШ-3М). Характеристическую вязкость образцов целлюлозных препаратов определяли в рас-

творе целлюлозы при $20 \pm 0,05^\circ$. Спектры ЭПР облученных на воздухе образцов хлопкового волокна снимали при комнатной температуре. Интенсивность сигнала от образца сравнивали с сигналом эталонной навески монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по площадям. Вес исследуемых образцов хлопкового волокна составлял 0,02—0,03 г. Облучение осуществляли γ -лучами источника Co^{60} при дозе 1,5 Mr и мощности дозы 20 р/сек при 27° . Такая доза была выбрана потому, что, согласно вышеуказанным работам, основные изменения в структуре целлюлозы происходят при дозах порядка $1,0 \cdot 10^6$ р.

Точно взвешенные павески образцов для калориметрических исследований облучали непосредственно в калориметрических ампулах. Испытания облученных образцов проводили в течение первого месяца через каждые 5—6 дней, а затем в течение одного года через каждые 2 месяца.

Зависимость теплоты смачивания водой хлопкового и вискозного волокон, облученных на воздухе и в среде кислорода, от времени их хранения представлена на рис. 1. (Начало координат «О» соответствует несколь-

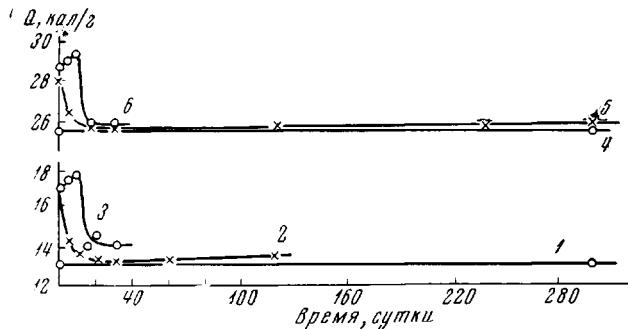


Рис. 1. Влияние времени хранения облученных хлопкового и вискозного волокон на их теплоты смачивания:

1 — необлученное хлопковое волокно; 2 — облученное на воздухе и 3 — в среде кислорода; 4 — необлученное вискозное волокно; 5 — облученное на воздухе и 6 — в среде кислорода

ким часам после облучения, необходимым для испытания.) Как видно из рис. 1, теплота смачивания облученных целлюлозных препаратов во всех случаях больше необлученных. При этом можно видеть, что теплота смачивания хлопкового волокна возрастает от 13,1 до 16,9 ккал/г, причем у облученного на воздухе (кривая 2) она начинает уменьшаться с первого дня ее хранения, достигая за 20 дней 13,2 ккал/г, т. е. почти исходного значения, и дальше не меняется. У облученного в среде кислорода хлопкового волокна (кривая 3) наблюдается иная картина. Первые 10 дней после облучения теплота смачивания продолжает увеличиваться и затем к 20 дням резко падает до 14,4 ккал/г, но не достигает исходной величины (13,1 ккал/г).

Кривая 3 при исследованных сроках хранения лежит выше кривой 2, что, несомненно, является следствием влияния различной концентрации кислорода в воздухе и чистого кислорода, в атмосфере которых проводили облучение хлопкового волокна.

Для вискозного волокна наблюдается та же картина, что и для хлопкового, с той разницей, что в этом случае теплота смачивания к 15 дням почти достигает исходной величины как в случае облучения волокна на воздухе, так и в случае облучения его в среде чистого кислорода. Величины соответственно равны 25,4 (для исходной вискозы), 25,6 (на воздухе) и 25,8 ккал/г (в кислороде).

Из данных, приведенных на рис. 1, можно также видеть, что теплота смачивания, а следовательно, и структура вискозного волокна возвращаются к исходному состоянию быстрее, чем у облученных хлопковых волокон. Это, по-видимому, связано с возможностью более быстрой релаксации коротких цепей макромолекул в менее плотной среде вискозного волокна по сравнению с длинными цепями в более плотной среде природной цел-

люлозы. На рис. 1 видно незначительное увеличение теплоты смачивания облученных вискозного и хлопкового волокон после 120-дневного срока хранения, причина которого пока невыяснена. При облучении целлюлозы в вакууме этот эффект отсутствует.

Результаты определения плотности использованных нами целлюлозных препаратов указывают на некоторое падение плотности облученных волокон, т. е. ионизирующее излучение вызывает разрыхление структуры как хлопкового, так и вискозного (незначительное) волокон. Хотя значения плотности не сильно изменяются со временем хранения облученных образцов, можно проследить общие закономерности, аналогичные полученным по теплотам смачивания, а именно, обратимость процесса разрыхления и уплотнения структуры вискозного волокна при хранении происходит быстрее, чем хлопкового (таблица).

Влияние времени хранения облученной целлюлозы на ее плотность, $\text{g}/\text{см}^3$

Время хранения, сутки	Хлопковая целлюлоза	Вискозная целлюлоза	Время хранения, сутки	Хлопковая целлюлоза	Вискозная целлюлоза
Контроль (необлученные волокна)					
1	1,5540	1,5120	15	1,5510	1,5114
5	1,5490	1,5080	20	1,5515	—
10	1,5486	1,5110	30	—	1,5112
	1,5500	1,5108	60	1,5508	1,5110

Естественно полагать, что в обнаруженных нами явлениях изменения плотности упаковки структурных элементов в облученных целлюлозных препаратах немаловажную роль должны играть процессы, связанные с изменением молекулярного веса этих материалов после облучения и последующего их длительного хранения. Возможность этого была показана ранее в работах [4, 5], хотя в них условия облучения хлопковой целлюлозы отличались от наших. Так, Глэгг и Кертец наблюдали падение степени полимеризации в течение 30 дней только в тщательно высушенных образцах хлопковой целлюлозы, облученных в заполненных сухим воздухом ампулах. Христенсен и Талберт обнаружили этот эффект в образцах, облученных в вакууме, которые хранили в присутствии воздуха. Наши данные, представленные на рис. 2, подтверждают литературные данные о том, что при радиационных воздействиях целлюлоза претерпевает значительную деструкцию, причем при одной и той же поглощенной дозе облучения хлопковые волокна деструктируют в значительно большей степени, чем вискозные. И в наших опытах наблюдается эффект последействия облучения, т. е. уменьшение степени полимеризации при хранении облученной хлопковой целлюлозы. Причем, пост-эффект имеет место и в неподвергнутых предварительной сушке образцах, хотя это изменение выражено не очень резко и заканчивается к 15 дням хранения облученных образцов. При облучении вискозного волокна также имеет место деструкция, но нет пост-эффекта.

Последнее обстоятельство, вероятно, связано со структурными особенностями целлюлозы хлопкового и вискозного волокон и размерами их макромолекул. Как известно, хлопковое волокно структурно неоднородно и характеризуется высокой степенью полимеризации, в то время как вискозное волокно обладает более однородной структурой и малой степенью полимеризации. Следовательно, можно предполагать, что вискозные волокна сравнительно нечувствительны к радиационным воздействиям в отличие от хлопкового волокна. Это подтверждается и данными, полученными при исследовании вискозных волокон с различной степенью ориентаций [10].

По-видимому, как полагает ряд авторов [11, 12], причина деструкции хлопковой целлюлозы, протекающей после прекращения облучения, заключается в образовании свободных радикалов, продолжительность жизни которых определяется различной скоростью диффузии молекул кислорода к этим нестабильным центрам, расположенным в рыхлых и плотных участках целлюлозы, и, таким образом, предполагается, что процесс разрыва цепей представляет собой преимущественно окислительную реакцию, протекающую в течение длительного времени. Поэтому представляло интерес проследить изменение концентрации свободных радикалов в облученных

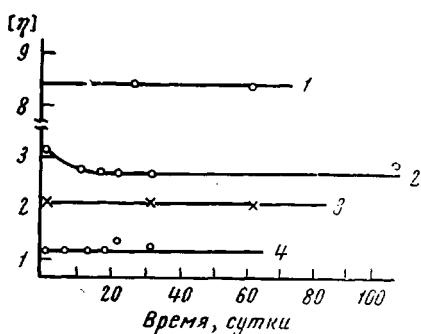


Рис. 2

Рис. 2. Изменение характеристической вязкости облученных хлопкового и вискозного волокон в процессе их хранения:

1 — необлученное; 2 — облученное хлопковое волокно; 3 — необлученное; 4 — облученное вискозное волокно

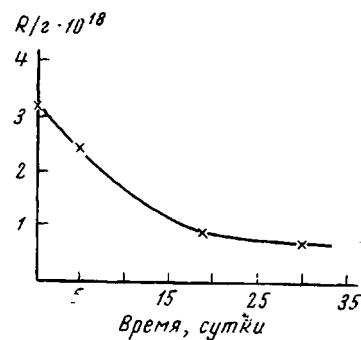


Рис. 3

Рис. 3. Изменение концентрации свободных радикалов облученного хлопкового волокна в процессе его хранения

образцах хлопковой целлюлозы при длительном выдерживании их на воздухе. Полученные результаты, представленные на рис. 3, показывают, что со временем концентрация свободных радикалов уменьшается, причем наиболее интенсивная гибель радикалов наблюдается в течение 15—20 дней хранения облученных образцов, т. е. в тот период, когда наблюдаются значительные изменения в структуре полимера.

Изучение разрывной прочности хлопкового и вискозного волокон, облученных на воздухе, показывает, что для обоих целлюлозных волокон — природного и искусственного — характерно уменьшение прочности волокна в течение первых 10 дней после облучения, а к 15 дням прочность повышается до 20,0 и 23,9 rkm , для хлопкового и вискозного волокон (рис. 4) соответственно. При дальнейшем хранении прочность хлопкового волокна не меняется, а прочность вискозного волокна через год падает на 1,5 rkm . Потеря первоначальной прочности волокна под действием радиации обусловливается деструкцией макромолекул, сопровождающейся ослаблением межмолекулярных связей. Потеря прочности волокна в течение 10 дней хранения обусловлена дальнейшим снижением СП полимера в результате эффекта последействия, которое, как известно из наших и литературных данных [5], может продолжаться в течение многих дней. Однако в дальнейшем, вследствие протекания обратного процесса уплотнения структуры целлюлозы, ведущего к восстановлению ранее ослабленных межмолекулярных связей, происходит повышение прочности волокна, превышающее значение прочности для свежеоблученного волокна. Но это увеличение прочности не восстанавливается до первоначального значения. Очевидно, в этом случае наблюдается необратимая потеря прочности в результате действия излучения. Таким образом, полученные результаты указывают

на протекание в облученных целлюлозных препаратах обратимых физико-химических и механических процессов, которые, возникая непосредственно в процессе облучения, не исчезают сразу при его прекращении, что обусловлено, вероятно, жесткостью макромолекул целлюлозы, малой подвижностью структурных элементов волокна и замедленностью релаксационных процессов. Что касается синтетических полимеров, например поливинилхлорида, эти эффекты исчезают сразу же после прекращения облучения [13].

Следовательно, под действием γ -облучения на воздухе и в среде кислорода происходят обратимые релаксационные процессы, обусловленные

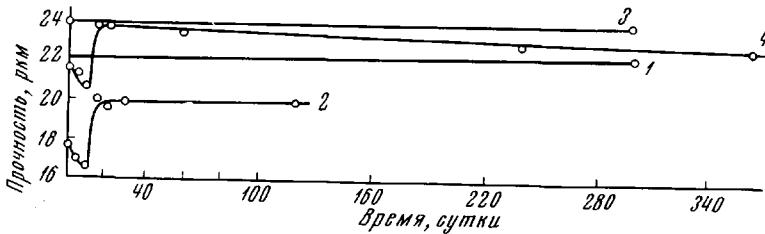


Рис. 4. Изменение прочности на разрыв облученного хлопкового и вискозного волокон в процессе их хранения:

1 — необлученное и 2 — облученное хлопковое волокно; 3 — необлученное и 4 — облученное вискозное волокно

сначала разрыхлением, затем постепенным уплотнением структуры целлюлозы; скорость и полнота достижения нового равновесного состояния различны для различных типов целлюлозных препаратов и условий. Все изменения физико-химических и механических свойств целлюлозы являются функциями структурных изменений облученной целлюлозы.

Выходы

1. Изучение интегральных теплот смачивания, плотности, вязкости растворов, спектров ЭПР и прочности образцов хлопкового и вискозного волокон до и после облучения и при различных сроках их хранения дает основание для предположения, что в этих препаратах происходят частично или полностью обратимые изменения ряда свойств целлюлозы.

2. Установлено, что теплота смачивания водой целлюлозы растет при облучении ее γ -лучами, причем облучение в среде чистого кислорода вызывает большее ее изменение, чем облучение на воздухе, и имеет пост-эффект, продолжающийся до 10—15 дней после облучения. После 20 дней хранения теплота смачивания волокон падает и преобретает значения, присущие исходным необлученным волокнам, за исключением хлопкового, облученного в кислороде.

3. Показано, что при облучении на воздухе целлюлозы интегральной дозой в 1,5 Мр наблюдается резкое падение характеристической вязкости. При дальнейшем хранении в случае вискозного волокна значение вязкости не изменяется, а в случае хлопкового оно продолжает незначительно падать еще две недели, а затем тоже остается постоянным. Несомненно, большая энергия, сообщенная целлюлозе при ее облучении, привела к ее значительной деструкции.

4. Разрыхление целлюлозы при ее облучении, что является результатом теплоты смачивания, и другие факторы, имеющие место при облучении, приводят к уменьшению прочности целлюлозных волокон на разрыв, которое наблюдается в течение 10 дней после облучения. При дальнейшем хранении происходит значительное восстановление прочности волокна, причем у вискозного — прочность почти достигает исходной величины, а

у хлопкового — восстанавливается лишь половина потеряной при облучении прочности. Восстановление прочности происходит, очевидно, в результате уплотнения разрыхленной облучением структуры целлюлозы и роста ее межмолекулярных связей.

Ташкентский государственный
университет

Поступила в редакцию
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. I. F. Saeman, M. A. Milette, E. J. Lawton, Industr. and Engng Chem., **44**, 2848, 1952.
2. A. Charlesby, J. Polymer Sci., **15**, 263, 1955.
3. Е. Фризер, Химия и технология полимеров, 1960, № 10, 24.
4. R. E. Glegg, Z. L. Kertesz, J. Polymer Sci., **26**, 289, 1957.
5. P. K. Christensen, B. M. Talbert, Norsk Skogind, **19**, 1, 1965.
6. X. У. Усманов, Е. И. Калабановская, Р. Б. Домовский, Высокомолек. соед., **3**, 223, 1961.
7. X. У. Усманов, Е. И. Калабановская, О. И. Гранитова, Э. Г. Шарифиддинова, Узб. химич. ж., 1963, № 2, 76.
8. С. В. Стародубцев, Ш. А. Абляев, С. Ерматов, Труды Ташкентской конференции по мирному использованию ядерной энергии, т. I, Ташкент, 1961, стр. 174.
9. С. В. Стародубцев, Ш. А. Абляев, С. Ерматов, С. Азизов, Сб. Радиационный эффект в твердых телах. Изд-во АН УзССР, 1963.
10. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. L. Kitai, H. Ueda, J. Polymer Sci., **50**, 349, 1961.
12. М. Ермоленко, А. К. Потопович, Изв. АН БССР, серия физ. техн. наук, 1963, стр. 64.
13. М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, В. И. Козин, Докл. АН СССР, **125**, 1007, 1959.

CHANGE OF SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES
AND STRENGTH OF IRRADIATED CELLULOSE FIBERS
AFTER STORAGE

Kh. U. Usmanov, N. Vakhidov

Summary

Studies of integral heat of moistening, density, tensile strength of cotton and viscose fibers before and after γ -irradiation in presence of oxygen show that considerable change in the behavior is compleatly or partly restored after storage. It indicates exis-tance of relaxation processes in cellulose at γ -irradiation.