

УДК 541(64+15):539.2:547.458.81

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО
ХРАНЕНИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ
СВОЙСТВА ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*A. Муратов, Н. Вахидов, К. Х. Разиков,
С. Г. Юльчибаева, Х. У. Усманов*

В работе приведены результаты электронно-микроскопических исследований надмолекулярной структуры и некоторых физико-химических свойств хлопковой целлюлозы в процессе облучения γ -лучами Co^{60} и при последующем хранении в вакууме и на воздухе.

Известно [1—7], что радиационное облучение целлюлозных волокон существенно меняет их структуру и некоторые физико-химические и механические показатели. Весьма важным является изучение пост-радиационного эффекта на целлюлозных материалах. В этой связи немаловажное значение имеют прямые структурные наблюдения, результаты которых будут полезными для оптимизации процессов облучения целлюлозы с целью ее дальнейшей переработки в новые типы волокон и изделий.

Целью данной работы было проведение электронно-микроскопических исследований надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы тотчас после облучения γ -лучами Co^{60} и в результате последующего ее хранения в вакууме и на воздухе. Одновременно было изучено изменение некоторых физико-химических свойств облученных целлюлозных препаратов.

Исходными образцами служили зрелые хлопковые волокна, очищенные стандартным методом от нецеллюлозных компонентов. Степень полимеризации (СП) хлопковой целлюлозы, установленная по характеристической вязкости кадоксениевых растворов, соответствовала 2640. Волокна облучали γ -лучами Co^{60} дозой 1,5 Мрад и мощностью 70 рад/сек в вакууме и на воздухе. Образцы волокон после облучения также хранили в вакууме и на воздухе при комнатной температуре и при 100°. В течение первого месяца хранения образцы исследовали через каждые 5—6 дней, затем через 2 месяца и по прошествии 1 и 3 лет.

При электронно-микроскопических исследованиях пользовались методами угольно-стирольной реплики для оценки микроструктуры поверхностных слоев, механического и ультразвукового диспергирования, а также кислотного гидролиза (2,5 н. H_2SO_4) до, так называемой, «пределальной» СП целлюлозы [8]. Последние два метода позволили охарактеризовать тонкую фибриллярную структуру исходной и облученной целлюлоз. Наблюдения вели при 10 000-кратном прямом электронно-оптическом увеличении.

Гидролизуемость определяли по количеству выделившейся глюкозы по методике [9] и по разнице веса образца до и после гидролиза.

Ниже приведены результаты исследований некоторых физико-химических свойств исходных и облученных образцов в соответствии со сроком их хранения (таблица). Приведенные данные указывают на релаксационный характер изменений физико-химических свойств облученных волокон при хранении: сначала имеет место некоторое разрыхление в тонкой структуре волокна — плотность образца падает, величина интегральной теплоты сшивания увеличивается и соответственно уменьшается разрывная прочность волокон,— затем указанные характеристики восстанавливаются. В соответствии с приведенными выше характеристиками для каждого образца

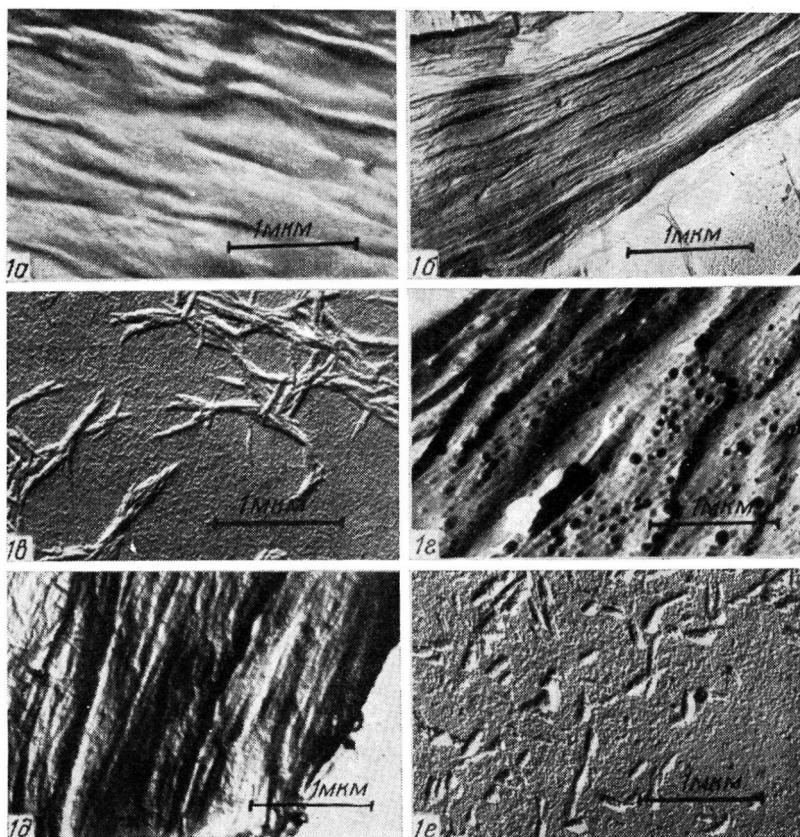


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик поверхности (*a*, *c*), фрагментов фибрillлярной структуры (*b*, *d*) и гидролизованных препаратов (*e*, *f*) исходных и свежеоблученных волокон хлопка: *a*—*e* — исходное волокно; *g*—*e* — облученное на воздухе

были получены электронно-микроскопические картины надмолекулярной структуры как поверхностных слоев, так и внутренних участков исследуемых волокон. На рис. 1 и 2 показаны характерные электронные микрофотографии.

Из рис. 1, *a* видно, что поверхностный слой исходного хлопкового волокна имеет сравнительно однородное складчатое строение. Складки расположены под острым углом к оси волокна. Упорядоченные структурные элементы (микрофибриллы и фибриллы) отсутствуют. Характерные картины фибрillлярной структуры данного образца, а также их упорядоченных (плотных) областей, обнаруживаемые при кислотном гидролизе, представлены на рис. 1, *b*, *c*; ширина плотных участков микрофибрилл исходных целлюлозных волокон $\sim 100 \text{ \AA}$, а длина — в пределах 900—1200 \AA .

После облучения происходят заметные изменения структуры как поверхностного слоя, так и внутренней структуры волокна. На рис. 1, *g*—*e*, представлены картины поверхностных слоев облученных волокон на воздухе. Легко видеть появление некоторых структурных неоднородностей, особенно сильных у волокон, которые облучали на воздухе. Складчатая структура сохраняется. Вместе с тем появляются сферические образования, которые, вероятно, являются продуктами распада рыхлого слоя полимера. В результате на поверхности волокна начинают проявляться контуры упорядоченных структурных элементов, лежащих в нижнем слое, причем следует указать, что описанная картина наиболее отчетливо наблюдается в результате облучения на воздухе (рис. 1, *g*). Действие и-

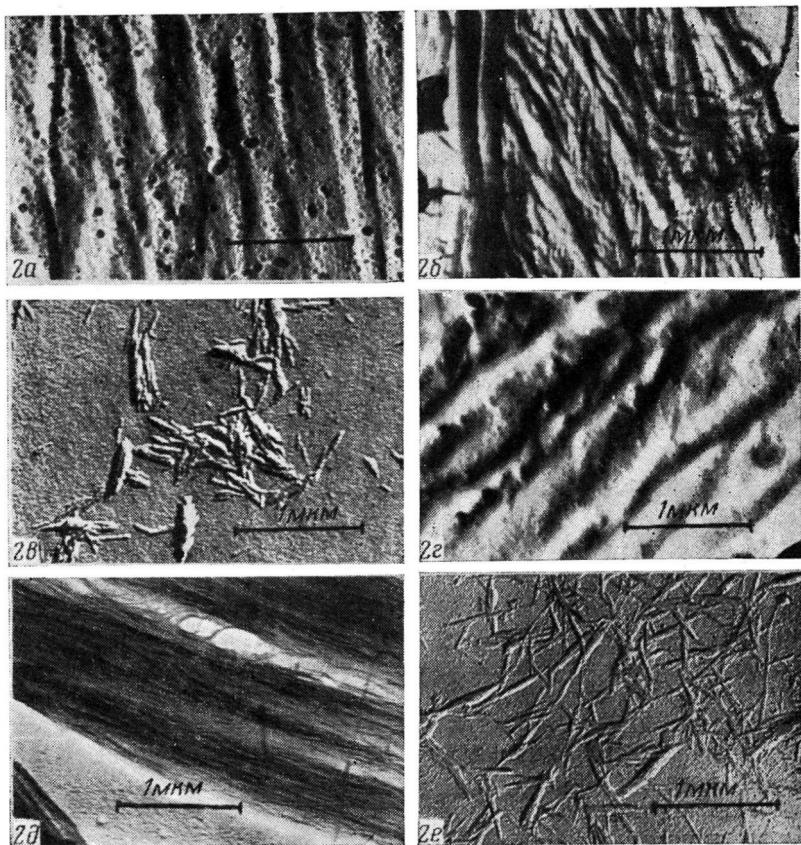


Рис. 2. Электронные микрофотографии реплик поверхности (а, е), фрагментов фибриллярной структуры (б, д) и гидролизованных препаратов (в, е) облученных волокон хлопка на воздухе: а—в — срок хранения 15, г—е — 30 дней

низирующего излучения во внутренних частях волокна носит несколько иной характер. Можно заметить некоторый эффект, связанный с распрямлением структурных элементов; образование сферических частиц не происходит. Это связано с отсутствием рыхлых областей в фибриллярной структуре волокна. При фрагментации облученного на воздухе образца наблюдается довольно широкие слои фибриллярных элементов, отдельные участки которых имеют сильно нарушенную упаковку (рис. 1, д). Образование широких фрагментов фибриллярных структур свидетельствует об усилении межфибриллярных связей за счет окисления макромолекул. Об изменении природы самих фибриллярных элементов свидетельствуют и результаты наблюдений гидролизованных препаратов. Рассмотрение гидролизованных препаратов позволило установить тот факт, что плотные частицы по ширине становятся несколько больше, а по длине — короче (рис. 1, е). Отмеченная картина характерна для облученного на воздухе образца.

Из результатов исследований облученных в вакууме волокон после 15 дней хранения следует, что описанные выше картины отсутствуют. Степень структурных превращений после 15 дней хранения проявляется особенно заметно лишь для образцов, облученных на воздухе (рис. 2, а—в), для которых характерно также сохранение сферических образований в поверхностном слое волокна (рис. 2, а), но в меньшей степени, чем для свежеоблученного волокна (рис. 1, д). Наблюдаются и разрыхленное состояние в фибриллярной структуре вторичной стенки (рис. 2, б). При гидроли-

зе такого образца также виден эффект разрушения плотных участков структурных элементов хлопковой целлюлозы (рис. 2, в).

Изучение структуры облученных волокон после месячного хранения в зависимости от среды облучения и условий хранения (в вакууме или на воздухе) выявило следующее. Для облученных в вакууме волокон наблюдалась микроструктура поверхностного слоя, где сферические агрегаты становятся малозаметными.

Во вторичной стенке волокна сохраняется, правда, в значительно меньшей степени, нарушение упаковки микрофибрилл; отдельные элементы

**Изменение некоторых свойств хлопковой целлюлозы
до и после облучения**

Срок хранения, сутки	Плотность, г/см ³	Интегральные теплоты смячивания, ккал/г	Прочность, ркм
Необлученная Тотчас после облучения	1,5540 1,5510	13,1 13,7	22,2 19,2
10	1,5480	14,4	18,4
20	1,5501	16,9	18,2
30	1,5510	13,4	17,7
60	1,5508	13,4	20,2

расщепляются и изменяют свои направления, что указывает на отсутствие интенсивных связей между структурными элементами. На гидролизованных препаратах заметных изменений не было обнаружено. Следовательно, можно заключить, что плотные участки микрофибрилл имеют близкие к первоначальному состоянию исходного волокна размеры.

Отличные картины наблюдались при изучении облученных волокон на воздухе со сроком хранения в течение месяца после облучения. На поверхности волокон сферические образования, характерные для свежеоблученных образцов, заметно сохраняются (рис. 2, г). В отдельных частях обнаруживаются крупные агрегаты асимметричной формы, местами расположенные под некоторым углом по отношению к оси волокна, которые, по-видимому, являются ассоциатами продуктов распада, сохраняющихся в течение этого времени.

При фрагментации данного образца появляются слои, структурные элементы которых имеют извитость и упакованы довольно рыхло; в отдельных частях обнаруживаются даже оптически пустые пространственные щели (рис. 2, д). Весьма любопытными являются данные для гидролизованных препаратов (рис. 2, е). Анизодиаметричные частицы, которые появляются при гидролизе, весьма сходны с предыдущим образцом. Можно предположить, что 30 дней вполне достаточно для восстановления исходных физических свойств микрофибрилл. Однако общая картина фибрillлярной структуры волокна все же будет иметь иной вид и, следовательно, месячное хранение волокон хлопка, облученных на воздухе, недостаточно для полного восстановления надмолекулярной структуры.

И наконец, результатами наблюдений была установлена следующая картина микроструктуры облученных волокон после хранения в течение 3 лет: для облученного в вакууме — полное восстановление структуры всех частей волокна, а для облученного на воздухе — отличия главным образом в структуре поверхностного слоя. Обнаруженная картина обусловлена необратимым процессом — окислением облученной целлюлозы кислородом воздуха при длительном хранении. Аналогичные данные были получены для необлученной целлюлозы в работе [10]. Однако здесь нужно учесть, что облученное волокно в силу остаточных долгоживущих радикалов в большей степени поддается окислению, чем необлученное. Описанные выше результаты хорошо согласуются с данными таблицы.

Одним из авторов данной работы рентгенографическим методом ранее было обнаружено [11], что степень упорядоченности облученных хлопковых волокон, хранившихся в вакууме и на воздухе, сначала уменьшается, а затем увеличивается, что согласуется с результатами данного исследования. Чтобы установить механизм структурных превращений целлюлозы во времени, было необходимо идентифицировать простые сахара, образующиеся при гидролизе хлопкового волокна. Были изучены изменения содержания глюкозы и других сахаров при гидролизе хлопка, подвергнутого облучению в процессе хранения. Полученные результаты изображены на

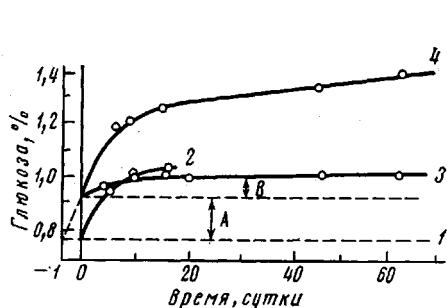


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания глюкозы гидролизованного хлопкового волокна в процессе хранения при 25 и 100°: 1, 2 – исходное, 3, 4 – облученное волокно; А – первичный, В – вторичный эффект

Рис. 4. Изменение веса гидролизованного облученного хлопкового волокна в процессе хранения при 25 и 100°: 1, 2 – исходное, 3, 4 – облученное волокно; А – первичный, В – вторичный эффект

рис. 3, 4. Отметим, что на рисунках изменения гидролизуемости в интервале –1–0 соответствуют состоянию целлюлозы в момент облучения.

Из полученных данных следует, что гидролизуемость облученных волокон как в вакууме, так и на воздухе увеличивается по сравнению с исходными, однако в большей степени для последних. Хотя гидролизуемость не сильно изменяется со временем хранения облученных волокон, можно представить все же некоторые общие закономерности, определяющие эти изменения, по аналогии с изменением степени полимеризации и числа функциональных групп [11]. В течении 15 дней хранения облученного хлопкового волокна на воздухе (рис. 3, кривая 3) выход глюкозы увеличивается и остается неизменным до 60 дней хранения.

В случае хранения облученных образцов при более высоких температурах (100°) имеет место непрерывное увеличение гидролизуемости (рис. 4), что объясняется возможностью протекания термоокислительной деструкции целлюлозы. Следовательно, макромолекула облученного хлопкового волокна в силу образовавшихся макрорадикалов становится более неустойчивой к температурным воздействиям, чем макромолекула необлученного волокна, хранившегося при такой же температуре (рис. 4, кривая 2).

При сопоставлении гидролизуемости облученных образцов по изменению веса (в этих же условиях) было найдено, что вес волокна в процессе хранения изменяется в большей степени.

Основные причины указанного отличия связаны с образованием наряду с глюкозой различных видов моно- и дисахаридов. Поскольку при облучении наблюдается увеличение содержания карбоксильных и карбонильных групп в хлопковом волокне, то это обстоятельство существенно сказывается на выходе глюкозы; вместо глюкозы образуются и другие виды сахаров, и поэтому изменение веса при гидролизе будет более чувствительным в оценке гидролизуемости хлопка, чем определение выхода глюкозы.

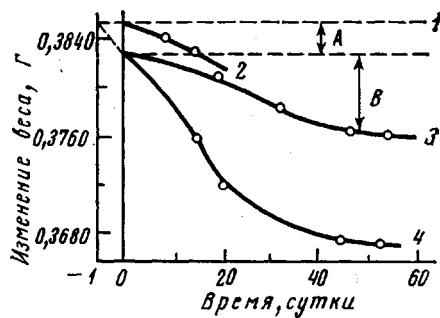


Рис. 4

Результаты исследований далее показали, что гидролизуемость облученных образцов в вакууме значительно меньше, чем для волокон, облученных на воздухе.

Исходя из проведенных экспериментов, можно заключить о целесообразности радиационного облучения хлопковой целлюлозы в вакууме, так как в этом случае изменения структуры и свойств будут наименьшими.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *O. Тецлер, Х. А. Рутгерфорд*, Атомная техника за рубежом, 8, 56, 1958.
2. *A. С. Фрейдлин, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов*, Высокомолек. соед., 1, 784, 1959.
3. *Х. У. Усманов, Е. И. Калабановская, Р. Б. Домовский*, Высокомолек. соед., 3, 223, 1961.
4. *P. K. Christensen, M. A. Talbert*, Norsk Skogind, 1, 19, 1965.
5. *Х. У. Усманов, Н. Вахидов*, Высокомолек. соед., 11, 1501, 1969.
6. *Х. У. Усманов, Н. Вахидов*, Механика полимеров, 1970, 441.
7. *Х. У. Усманов, Н. Вахидов*, Докл. АН УзССР, 8, 35, 1971.
8. *Х. У. Усманов, К. Х. Разиков*, Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка, Ташкент, «Фан», 1974.
9. *И. З. Имельянова, В. К. Низовкин*, Ж. прикл. химии, 3, 11, 1959.
10. *Ф. И. Садов*, Действие света и атмосферных условий на хлопчатобумажные ткани, Гизлеспром, 1945.
11. *Н. Вахидов*, Диссертация, 1971.