

УДК 541(64+15):547.458.81

**ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРИ ЕЕ ОБЛУЧЕНИИ γ -ЛУЧАМИ И В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ**

Усманов Х.У., | Вахидов Н. |

Показано, что γ -излучение вызывает разрыв макромолекул целлюлозных волокон в вакууме и на воздухе, сопровождающееся падением степени полимеризации и увеличением содержания функциональных групп и гидролизуемости, а также образованием многочисленных долгоживущих свободных радикалов. Эти свойства продолжают изменяться и после прекращения облучения в течение длительного времени, указывая на протекание в них пострадиационных эффектов, причем для образцов, облученных на воздухе, пострадиационные изменения указанных свойств значительно, чем для образцов, облученных в вакууме, что является следствием влияния среды, в которой проводилось облучение и хранение. Повышение температуры при хранении облученных образцов значительно ускоряет пострадиационные эффекты.

Известно, что под действием γ -излучения целлюлоза претерпевает глубокую деструкцию, сопровождающуюся уменьшением прочности, увеличением гидролизуемости, сорбционной способности функциональных групп и др. [1-4].

В исследованиях [5-8] было обнаружено изменение свойств облученной целлюлозы (увеличение и последующее уменьшение теплоты смачивания, плотности и других характеристик) в течение определенного времени после прекращения облучения.

Представляло интерес получить более полные сведения о механизме пострадиационного изменения структуры облученной целлюлозы. С этой целью в данной работе изучены изменения некоторых свойств, связанных с изменением структуры целлюлозы как при облучении, так и в процессе ее хранения в различных условиях.

Объектом исследования служила природная целлюлоза (хлопок) и гидратцеллюлоза (вискозный шелк).

Очистку хлопкового волокна от химических примесей проводили по методам Корея и Грея. Вискозные волокна подвергали очистке в аппарате Сокслетта многократной промывкой изопропиловым спиртом и дизтиловым эфиром.

С целью изучения изменения свойств целлюлозных волокон были определены степень полимеризации и содержание некоторых функциональных (CH_2 , COOH) групп, изучены скорость гидролиза и кинетика исчезновения свободных радикалов.

Характеристические вязкости измеряли в кадмийэтилендиаминовом растворе при $20 \pm 0,05^\circ$. На основании данных вычисляли степень полимеризации P по уравнению Штадингера $[\eta] = kP^\alpha$. Значения констант k и α для кадмийэтилендиаминовых растворов целлюлозы из хлопкового и вискозного волокна соответственно равны $5,93 \cdot 10^{-5}$ и $0,94$; $7 \cdot 10^{-3}$ и $0,90$ [9].

Содержание альдегидных групп в целлюлозе определяли иодометрическим титрованием, а карбоксильных групп — по методике, изложенной в работе [10]. Гидролизуемость целлюлозы минеральными кислотами определяли по количеству глюкозы, выделившемся при гидролизе [11].

Спектры ЭПР облученных образцов целлюлозы снимали при комнатной температуре. Концентрацию свободных радикалов определяли сравнением спектров ЭПР изучаемого и стандартного образцов. В качестве стандарта использовали монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Облучение образцов как в вакууме, так и на воздухе осуществляли γ -лучами от источника Co^{60} (доза 1,5 Мрад и мощность дозы 20 рад/сек) при 27°.

После облучения целлюлозные волокна хранили при температурах 25 и 100°. Измерения величин, характеризующих свойства этих волокон, проводили в течение первого месяца через каждые 5–6 дней, а затем через каждые 2 месяца.

Результаты определения степени полимеризации хлопкового волокна при действии излучения в процессе хранения в вакууме и на воздухе представлены на рис. 1. На всех рисунках изменение свойств в интервале от -1 до 0 по оси абсцисс характеризует состояние целлюлозы в момент облучения.

Как видно из приведенных данных, степень полимеризации целлюлозы облученного хлопкового волокна во всех случаях меньше, чем необлученного. Это уменьшение более значительно при облучении на воздухе, чем

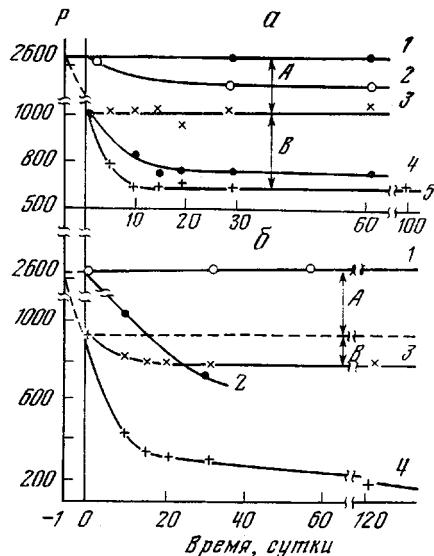


Рис. 1

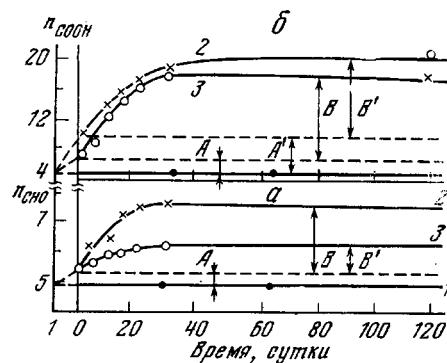


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени полимеризации хлопкового волокна при облучении и в процессе его хранения в вакууме (а) и на воздухе (б):

1, 2 — необлученное; 3, 4 — облученные волокна, хранящиеся на воздухе при 25°; 5 — облученное в вакууме волокно, хранящееся на воздухе при 25°. А — первичный, В — вторичный эффект.

На всех рисунках по оси абсцисс отложено время хранения волокна

Рис. 2. Изменение числа альдегидных $n_{\text{СНО}}$ (а) и карбоксильных групп $n_{\text{СООН}}$ (б) хлопкового волокна при облучении и в процессе его хранения:

1 — необлученное волокно; 2, 3 — облученное волокно, хранящееся на воздухе и в вакууме при 25°; А и А' — первичный, В и В' — вторичный эффект

в вакууме, что указывает на протекание более глубокой деструкции целлюлозы в присутствии кислорода и влаги во время облучения. Степень полимеризации хлопкового волокна при облучении в вакууме и на воздухе падает от 2640 до 1016 и 920 соответственно, при хранении в вакууме эти значения не изменяются (рис. 1, а, кривая 3). При хранении облученных волокон на воздухе (рис. 1, б, кривая 3) степень полимеризации в течение первых 15 дней уменьшается от 920 до 790, а в последующие 105 дней почти не меняется.

Из рис. 1, а (кривая 5) также видно, что степень полимеризации облученного в вакууме и хранящегося на воздухе хлопкового волокна понижается больше, чем у образцов, облученных на воздухе, так как отсутствие кислорода во время облучения приводит к меньшей деструкции цепи и образованию повышенного количества свободных радикалов. После экспозиции этих же образцов на воздухе в присутствии паров воды подвижность

радикалов, а следовательно, и возможность их взаимодействия с кислородом увеличивается. Таким образом, при хранении целлюлозы происходит углубленная деструкция.

Из полученных данных видно, что для волокна, облученного и хранящегося при повышенных температурах в вакууме и на воздухе (рис. 1, кривая 4), наблюдается более сильное падение степени полимеризации сравнительно с необлученным и хранящимся при 100° волокном (кривая 2), что указывает на меньшую устойчивость облученных образцов к температурным воздействиям. Уменьшение степени полимеризации при хранении на воздухе при повышенных температурах больше, чем в вакууме, что обусловливается протеканием термоокислительной деструкции при наличии кислорода и влаги во время хранения облученных целлюлозных волокон.

Аналогичные явления обнаружены и при облучении вискозного волокна. Однако при хранении облученного вискозного волокна на воздухе не наблюдается уменьшения степени полимеризации. Факт отсутствия пострадиационного эффекта для искусственного волокна при облучении, по-видимому, связан с меньшей степенью полимеризации и меньшей упорядоченностью структуры по сравнению с целлюлозой природного происхождения.

На рис. 2 представлены изменения содержания альдегидных и карбоксильных групп хлопкового волокна при действии γ -излучения и в процессе хранения. Как видно из этих данных, во всех случаях γ -облучение приводит к некоторому увеличению количества альдегидных и карбоксильных групп. Содержание этих групп в волокне (кривые 2 и 3) продолжает увеличиваться и после прекращения облучения, причем наиболее резко это происходит в начальный период хранения (20–30 дней в вакууме и 15–20 дней на воздухе), что согласуется с постоянством степени полимеризации в процессе хранения облученного хлопкового волокна на воздухе. При облучении и хранении хлопкового волокна в вакууме количество образовавшихся карбоксильных групп больше, чем на воздухе. Это, очевидно, можно объяснить тем, что при облучении на воздухе определенная часть возникших свободных радикалов расходуется на образование перекисных групп [12]. Не исключена возможность распада образовавшихся карбоксильных групп и при хранении на воздухе, что также может понизить общее содержание их в облученных образцах [13].

Увеличение количества образовавшихся карбоксильных групп как при облучении, так и в процессе хранения целлюлозы на воздухе и в вакууме в несколько раз больше, чем альдегидных групп. Это соотношение по сравнению с необлученным хлопковым волокном равно для свежеоблученного 5,4 : 1 и 13 : 1, а для облученного волокна после его выдерживания в течение 20–30 дней 6,2 : 1 и 12,3 : 1 соответственно на воздухе и в вакууме.

Сравнение природных и искусственных волокон показывает, что характер изменения содержания альдегидных и карбоксильных групп облученного вискозного волокна на воздухе и в вакууме аналогичен облученному хлопковому волокну, хранящемуся в таких же условиях. Однако при облучении и хранении вискозного волокна в вакууме приращение содержания карбоксильных групп меньше, чем на воздухе.

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3, показывают, что выход глюкозы в процессе гидролиза у облученных хлопковых волокон выше, чем у необлученных. Следовательно, можно утверждать, что в результате действия радиации скорость гидролиза хлопкового волокна минеральными кислотами как в вакууме (рис. 3, а), так и на воздухе (рис. 3, б) увеличивается. Хотя количество выделившейся глюкозы при гидролизе не сильно изменяется со временем хранения облученного волокна, можно проследить общие закономерности, аналогичные вышеизложенным, а именно резкое увеличение гидролизуемости волокна в начальный период хранения.

Из представленных на рис. 4 кривых видно, что монотонное уменьшение концентрации свободных радикалов в облученных в вакууме волокнах (хлопковом и вискозном) наблюдается в начальный период их хранения (15–20 дней). При этом концентрация свободных радикалов в хлопковом и вискозном волокне понижается соответственно от $3,9 \cdot 10^{19}$ до $1,45 \cdot 10^{19}$ и от $3 \cdot 10^{19}$ до $2,15 \cdot 10^{19}$ радикалов/г, что указывает на медленную рекомбинацию свободных радикалов в вакууме, оставшиеся радикалы исчезают еще более медленно. Скорость исчезновения свободных радикалов в хлопковом волокне несколько большая, чем в вискозном. Повышение температуры хранения облученных образцов приводит к резкому ускорению про-

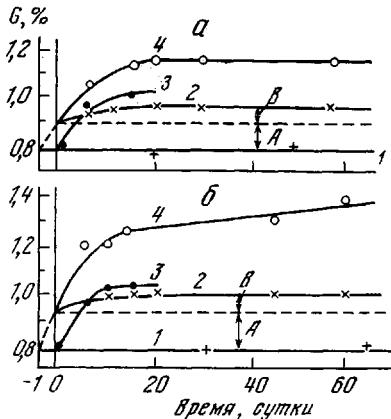


Рис. 3

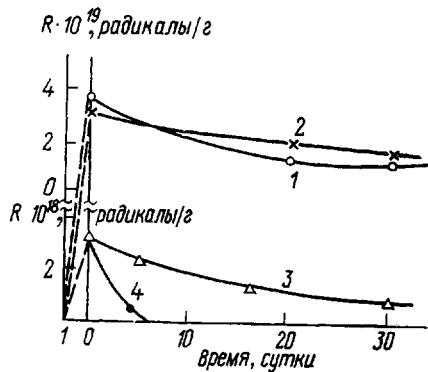


Рис. 4

Рис. 3. Изменение скорости гидролиза хлопкового волокна при облучении и в процессе его хранения в вакууме (а) и на воздухе (б)
 1 — необлученное волокно; 2, 3 — облученное волокно, хранившееся при 25 и 100°, А — первичный, В — вторичный эффект; G — количество глюкозы

Рис. 4. Кинетика исчезновения свободных радикалов целлюлозы в процессе ее хранения (R — число свободных радикалов)

1, 2 — облученное хлопковое и вискозное волокно, хранившееся в вакууме; 3, 4 — облученное хлопковое волокно, хранившееся на воздухе при 25 и 100°

цесса дезактивации свободных радикалов. Так, после 20 дней хранения при 100° последние не обнаружены в спектрах ЭПР.

Исчезновение или рекомбинация радикалов в облученной целлюлозе в присутствии воздуха представляют собой иной процесс, скорость которого определяется обычно диффузией кислорода. При изучении спектров ЭПР было найдено, что выходы свободных радикалов при облучении целлюлозы на воздухе ниже, чем при облучении в вакууме. Наблюдаемое отличие обусловлено быстрой инактивацией некоторых типов образовавшихся радикалов при наличии кислорода во время облучения. Исчезновение оставшихся свободных радикалов определяется диффузией кислорода к активным центрам, расположенным в более плотных участках целлюлозы. Повышение температуры хранения (100°) облученного хлопкового волокна приводит к быстрому исчезновению свободных радикалов. Так, после пятидневного срока хранения интенсивность и вид спектра ЭПР сильно меняется по сравнению со спектром облученного волокна, хранившегося при 25°, что указывает на быструю гибель радикалов в результате термоокислительных реакций, а после семидневного срока хранения при такой же температуре вообще не было обнаружено свободных радикалов.

Детальное рассмотрение данных, полученных при изучении степени полимеризации, содержания альдегидных и карбоксильных групп, а также гидролизуемости, свидетельствует о том, что изменение этих свойств целлюлозы при действии излучения на воздухе и после прекращения его

протекает за счет окисления свободных радикалов. В присутствии γ -лучей свободные радикалы образуются как в упорядоченных, так и в неупорядоченных областях целлюлозы. Из-за высокой плотности упорядоченных областей целлюлозы по сравнению с неупорядоченными свободные радикалы могут существовать долгое время, и в результате стабильность их увеличивается. Для постепенного проникновения других веществ к этим стабильным центрам требуется длительное время.

Пострадиационные увеличения содержания альдегидных и карбоксильных групп, а также выхода глюкозы при гидролизе облученной на воздухе целлюлозы обусловливаются взаимодействием макрорадикалов, образующихся при расщеплении целлюлозы кислородом воздуха, в результате чего могут возникать концевые карбоксильные группы, а альдегидные, по-видимому, предпочтительно образуются вдоль цепи. С уменьшением степени полимеризации при радиолизе и хранении образцов число альдегидных и карбоксильных групп и скорость гидролиза увеличиваются. Сопоставление данных об изменении этих свойств после прекращения облучения показывает, что количество образующихся карбоксильных групп в несколько раз больше, чем число разрывов в макромолекуле целлюлозы. Исходя из этого факта, можно предположить, что наряду с образованием карбоксильных групп по месту разрыва цепи может иметь место частичное окисление гидроксильных групп.

Приведенные данные по изучению степени полимеризации облученной целлюлозы свидетельствуют о том, что хранение облученных образцов в вакууме не приводит к дальнейшему понижению степени полимеризации. В то же время наблюдается увеличение содержания альдегидных и карбоксильных групп и гидролизуемости в вакууме после прекращения облучения. Такое расхождение, по-видимому, можно объяснить образованием альдегидных групп при дезактивации свободных радикалов, образовавшихся вдоль цепи облученной целлюлозы, тогда как карбоксильные группы предпочтительно образуются у первого углеродного атома вследствие вторичных реакций свободных радикалов, образовавшихся в результате непосредственного действия облучения. Очевидно, образование альдегидных групп в макромолекуле целлюлозы приводит к ослаблению соседней глюкозидной связи, которая под действием минеральных кислот легко разрушается, и в результате скорость гидролиза облученного волокна с ростом функциональных групп увеличивается. Эти соображения согласуются с данными Христензена и Тальберта, которые подробно изучили изменения количества карбонильных групп у облученной целлюлозы в процессе ее хранения методом ИК-спектроскопии [14].

Таким образом, можно заключить, что изменение свойств целлюлозы протекает в две стадии: 1) при непосредственном действии излучения, приводящем к разрыву основной массы макромолекул целлюлозы и к незначительному увеличению содержания альдегидных и карбоксильных групп и гидролизуемости; 2) в процессе хранения облученных образцов, при котором происходит дальнейшая деструкция цепи облученной целлюлозы при хранении на воздухе и увеличение содержания альдегидных и карбоксильных групп и гидролизуемости в результате вторичных реакций свободных радикалов с кислородом на воздухе и рекомбинации образовавшихся свободных радикалов в вакууме.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Glegg, Z. Y. Kertesz, J. Polymer Sci., 26, 289, 1957.
2. О. Тецлер, Х. А. Рутгерфорд, Атомная техника за рубежом, 8, 56, 1958.
3. Х. У. Усманов, Е. И. Калабановская, Р. Б. Домовский, Высокомолек. соед., 3, 223, 1961.

4. А. С. Фрейдин, Ю. М. Малинский, Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1960.
 5. Х. У. Усманов, Н. Вахидов, Высокомолек. соед., A11, 1501, 1969.
 6. Х. У. Усманов, Е. И. Калабановская, О. И. Гранитова, Узб. химич. ж., 2, 76, 1963.
 7. Х. У. Усманов, Н. Вахидов, Механика полимеров, 1970, 941.
 8. А. Муратов, Н. Вахидов, К. Х. Разиков, С. Г. Юлчibaева, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A17, 1819, 1975.
 9. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Высокомолек. соед., 6, 533, 1964.
 10. J. A. Huller, E. Posci, Text. Res. J., 16, 390, 1946.
 11. И. З. Имельянова, В. К. Низовкин, Ж. прикл. химии, 3, 11, 1959.
 12. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969.
 13. А. С. Фрейдин, Деревообрабатывающая промышл., 9, 13, 1958.
 14. Р. К. Christensen, B. M. Talbert, Norsk Skogind, 19, 1, 1965.
-

CHANGE OF SOME PROPERTIES OF CELLULOSE UNDER γ -IRRADIATION AND DURING STORAGE

Usmanov Kh. U., Vakhidov N.

Summary

It has been shown that γ -irradiation leads to the rupture of macromolecules in cellulose fibers in vacuum and in air accompanied by the decrease of the degree of polymerization, by the increase of the amount of functional groups, by the increase of the hydrolyzability and by the formation of many long-lived free radicals. These processes last after stopping of the irradiation during the long time, this fact indicates the existence of postirradiation effects being more pronounced for the samples irradiated in air, than for those in vacuum. The increase of the temperature of storage of the irradiated samples accelerates the postirradiation effects.
