

© 1992 г. Н. В. Платонова, Т. И. Ковальчук, И. Б. Клименко,
Б. М. Тараканов, С. П. Майбуров, Н. Б. Горкина,
И. И. Шамолина

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ХЛОПКЕ,
ПОДВЕРГНУТОМ ИОНИЗИРУЮЩЕМУ ОБЛУЧЕНИЮ
И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ БИОДЕСТРУКЦИИ

Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что при малых дозах облучения происходит уплотнение структуры образца хлопка, при больших дозах фиксируется разрыхление. Последующая биодеструкция приводит к разрыхлению той структуры, которая сложилась в результате облучения. Предложены ИК-спектроскопические параметры, позволяющие оценивать состояние и изменение структуры целлюлозы в результате как ионизирующего воздействия, так и биодеструкции. Установлена корреляция между значениями структурно-чувствительных параметров и величиной межплоскостного расстояния d_{002} .

Изучение воздействия ионизирующего излучения на текстильные материалы, в частности на хлопок, представляет интерес по крайней мере с двух точек зрения: а) подавление жизнедеятельности деструктирующих микроорганизмов при сохранении свойств материалов; б) технологическое использование отходов целлюлозных материалов.

В первом случае для дальнейшего использования хлопка необходимо избежать существенных изменений в его структуре, во втором — добиться максимального разрушения первоначальной структуры или по крайней мере создать условия для дальнейшего интенсивного процесса биодеструкции [1]. Для оценки состояния структуры целлюлозных материалов (хлопка) следует выработать достаточно надежные критерии, чувствительные к ее изменениям.

Работу проводили с целью фиксации структурных изменений при ионизирующем излучении и последующей биодеструкции и выработки структурно-чувствительных параметров.

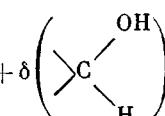
Объектами исследования служили образцы хлопка (тип 6, сорт 2, селекция Аи-2) и микрокристаллическая целлюлоза для колоночной хроматографии чехословацкой фирмы «Хемапол» с размером частиц 100 мкм.

γ -Облучение хлопка производили дозами $1 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^5$ Гр (γ -источник ^{60}Co). После γ -облучения хлопок подвергали ферментации целлюлозоразрушающим грибом с целлюлазной активностью *Aspergillus terreus* 146. Эффективность ферментации определяли по массе сухого остатка [2]. Структурные изменения в хлопке оценивали методами ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-20, методика таблетирования с KBr) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-2,0 с приставкой УВД-2000, запись рефлексов осуществляли по точкам с накоплением импульсов в блоке регистрации ВР-1 в течение 20 с для одной точки).

Выявление структурных изменений в хлопке при различных видах воздействия на него по ИК-спектрам поглощения представляет собой достаточно сложную задачу, так как соответствующие спектральные изменения могут быть обусловлены как протекающими химическими реакциями, так и конформационными переходами. Для оценки изменений структуры целлюлозы в литературе предложен ряд структурно-чувствительных параметров: D_{1430}/D_{900} [3—5]; D_{560}/D_{520} [6]; D_{1380}/D_{2920} [7].

Таблица 1

Отнесение ряда полос поглощения ИК-спектра целлюлозы, используемых в структурных параметрах

Полоса поглощения, см^{-1}	Отнесение	Литература
2920	$\nu(\text{CH})$	[10]
1430	$\delta_s(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})$	[10]
1380	$\delta_t(\text{OH}) + \delta(\text{CH}) + \gamma_w(\text{CH}_2)$ (первичные группы ОН)	[10]
1170	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{CO})$ (главным образом в $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_5$)	[9]
1120	$\nu_{al}-$ 	[10]
1070	$\nu_a(\text{COC})$ мостик	[10]
900	$\nu_s(\text{COC})$ мостик + $\delta \text{C}_1\text{H} + \delta$ 	[10]
560, 520	Валентные и деформационные колебания связей и углов $\text{C}_5-\text{O}_5; \text{C}_5-\text{C}_6; \text{C}_5-\text{C}_6\text{H}$	[11]
1740	Структурно-чувствительные полосы	[6]
1660	$\nu(\text{C=O})$	[12]
1560	Амид I	[12]
	Амид II	[12]

Первый, названный индексом бокового порядка или индексом «кристалличности» [3], возрастает при аморфизации и увеличении содержания в структуре доли целлюлозы II. В работе [8] увеличение численного значения этого параметра связывают с более высокой степенью упорядоченности фрагментов структуры хлопка, не затронутых деструкционными процессами. Однако определение индекса «кристалличности» проводили после обработки щелочью биодеструктированного образца. Изменение его численного значения в данном случае связано с несколькими процессами, поэтому не может однозначно характеризовать природу модифицированных структур и, как показано в монографии [9], не может служить критерием степени упорядоченности молекулярной структуры образца. Мы также полагаем, что данный параметр чувствителен к изменению структуры образца, определяемой системой водородных связей, в образовании которых участвуют оксиметильные группы.

В работе [6] в качестве спектрального критерия структурной модификации целлюлозы предложен параметр D_{560}/D_{520} — для «кристаллической» целлюлозы численное значение его больше, чем для «аморфной». D_{1380}/D_{2920} уменьшается по мере аморфизации структуры целлюлозы [7].

Исходя из отнесения полос поглощения в спектре целлюлозы [9, 10], предложены следующие структурно-чувствительные параметры: $D_{1170}/D_{900}; D_{1120}/D_{900}; D_{1070}/D_{900}$, численные значения которых заведомо связаны с конформационными переходами и новой системой водородных связей. В табл. 1 приведено отнесение полос поглощения, по которым рассчитаны структурные параметры, как литературные, так и предлагаемые нами. В табл. 2 представлены структурные параметры для исследованных образцов, а также параметры, характеризующие химические преобразования в макромолекулах: образование карбонилсодержащих групп (D_{1740}/D_{2920}) и накопление белковой массы (D_{1660}/D_{2920} и D_{1560}/D_{2920}).

Тенденция изменения структурных параметров для кристаллической целлюлозы связана с разрыхлением ее структуры при биодеструкции и, соответственно, перераспределением системы водородных связей. Характер изменения численных значений предложенных нами параметров симбатен изменению D_{1430}/D_{900} . Однако численные значения D_{1120}/D_{900} и D_{1070}/D_{900} изменяются в большей степени, чем параметров, предложенных в литературе. Следовательно, эти параметры более чувствительны к конформационным переходам в сегментах макромолекул. Относительное изменение численных значений D_{1170}/D_{900} в спектрах кристаллической целлюлозы практически одинаково с изменением численного значения индекса бокового порядка (табл. 2). Возможно, это связано с тем, что оба структурных параметра в значительной степени отражают процессы, связанные с перераспределением ротамеров оксиметильных групп (табл. 1).

Относительно большее изменение численных значений D_{1120}/D_{900} и D_{1070}/D_{900} свидетельствует, на наш взгляд, о чувствительности их к более глубоким конформационным преобразованиям макромолекул по сравнению как с индексом бокового порядка, так и с другими структурными параметрами, предложенными в литературе. Это связано с тем, что данные параметры характеризуют не только перестройку водородных связей с участием оксиметильных групп, но и изменившиеся условия колебания колец и гликозидных связей. Судя по параметрам D_{1580}/D_{2920} и D_{1660}/D_{2920} , на кристаллической целлюлозе происходит значительный прирост белковой массы, что свидетельствует об активно протекающей биодеструкции образца.

Основываясь на характере изменения численных значений структурных параметров, можно сделать следующие выводы об изменении структуры хлопка, подвергнутого ионизирующему воздействию и последующей биодеструкции. При малых дозах облучения ($1 \cdot 10^5$ Гр) происходит некоторое уплотнение структуры образца хлопка, при больших дозах фиксируется разрыхление. Последующая биодеструкция приводит к разрыхлению той структуры, которая сложилась в результате облучения. Так как при дозе $1 \cdot 10^5$ Гр фиксируется некоторое уплотнение исходной структуры хлопка, этот биодеструктированный образец оказывается более плотным, чем биодеструктированный необлученный.

Судя по численным значениям структурных параметров, процесс разрыхления образцов при биодеструкции происходит интенсивнее, чем в результате предварительного облучения. По-видимому, это может быть связано не только с ферментативной активностью гриба, но и с некоторой пластификацией полимера продуктами его жизнедеятельности. При сравнении численных значений предложенных параметров для образцов 9 и 10 (табл. 2) оказалось, что для образца 10 они меньше, чем для образца 9. Мы считаем, что это связано с чувствительностью параметров не только к процессам разрыхления, но и к разрывам цепей макромолекул. Естественно, что на таких глубоких стадиях деструкции происходят оба указанных выше процесса. О дальнейшем разрыхлении свидетельствует изменение отношений D_{1430}/D_{900} и D_{1380}/D_{900} . О разрывах цепей можно судить по накоплению карбонилсодержащих групп. Фрагментация цепей приводит к уменьшению количества функциональных групп, колебания которых проявляются в виде полос поглощения, используемых при расчете параметров. Следовательно, если процесс фрагментации более существен для изменения структуры (с точки зрения ее оценки предложенными параметрами), чем разрыхление, то численные значения этих параметров могут уменьшаться.

Таким образом, для оценки структурных изменений хлопка в результате различного рода воздействий предложены три структурных па-

Структурные параметры образцов целлюлозы и хлопка, подвергнутых γ -облучению и биодеструкции

Опыт, №	Образец	Вид обработки	$\frac{D_{1430}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1170}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1120}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1070}}{D_{900}}$	$\frac{D_{560}}{D_{520}}$	$\frac{D_{1800}}{D_{2920}}$	$\frac{D_{1560}}{D_{2920}}$	$\frac{D_{1860}}{D_{2920}}$	$\frac{D_{1740}}{D_{2920}}$	d_{002} , нм
1	Кристаллическая целлюлоза	Исходная	1,77	3,13	3,44	3,68	1,65	1,05	—	—	—	—
2	Хлопок	Биодеструкция	3,54	5,77	7,65	9,53	1,37	0,91	0,83	1,37	Плечо	—
3		Исходная	2,07	3,55	4,11	4,62	1,55	1,06	—	—	Плечо	0,392
4		$D = 10^5$ Гр	2,04	3,42	4,00	4,35	1,60	1,53	—	—	0,24	0,391
5		$D = 5 \cdot 10^5$ Гр	2,22	3,68	4,22	4,51	1,58	1,53	—	—	0,40	0,393
6		$D = 8 \cdot 10^5$ Гр	2,37	3,96	4,56	4,91	1,44	1,21	—	—	0,43	0,396
7		$D = 0$, биодеструкция	2,42	4,48	5,58	6,06	1,55	1,17	0,19	0,45	—	0,391
8		$D = 10^6$ Гр + биодеструкция	2,38	4,18	5,13	5,59	1,54	1,17	—	0,46	—	0,392
9		$D = 5 \cdot 10^5$ Гр + биодеструкция	2,53	5,04	6,34	7,45	1,53	1,06	0,27	0,60	0,21	0,395
10		$D = 8 \cdot 10^5$ Гр + биодеструкция	2,64	4,72	6,11	7,13	1,49	1,17	0,37	0,74	0,32	0,396

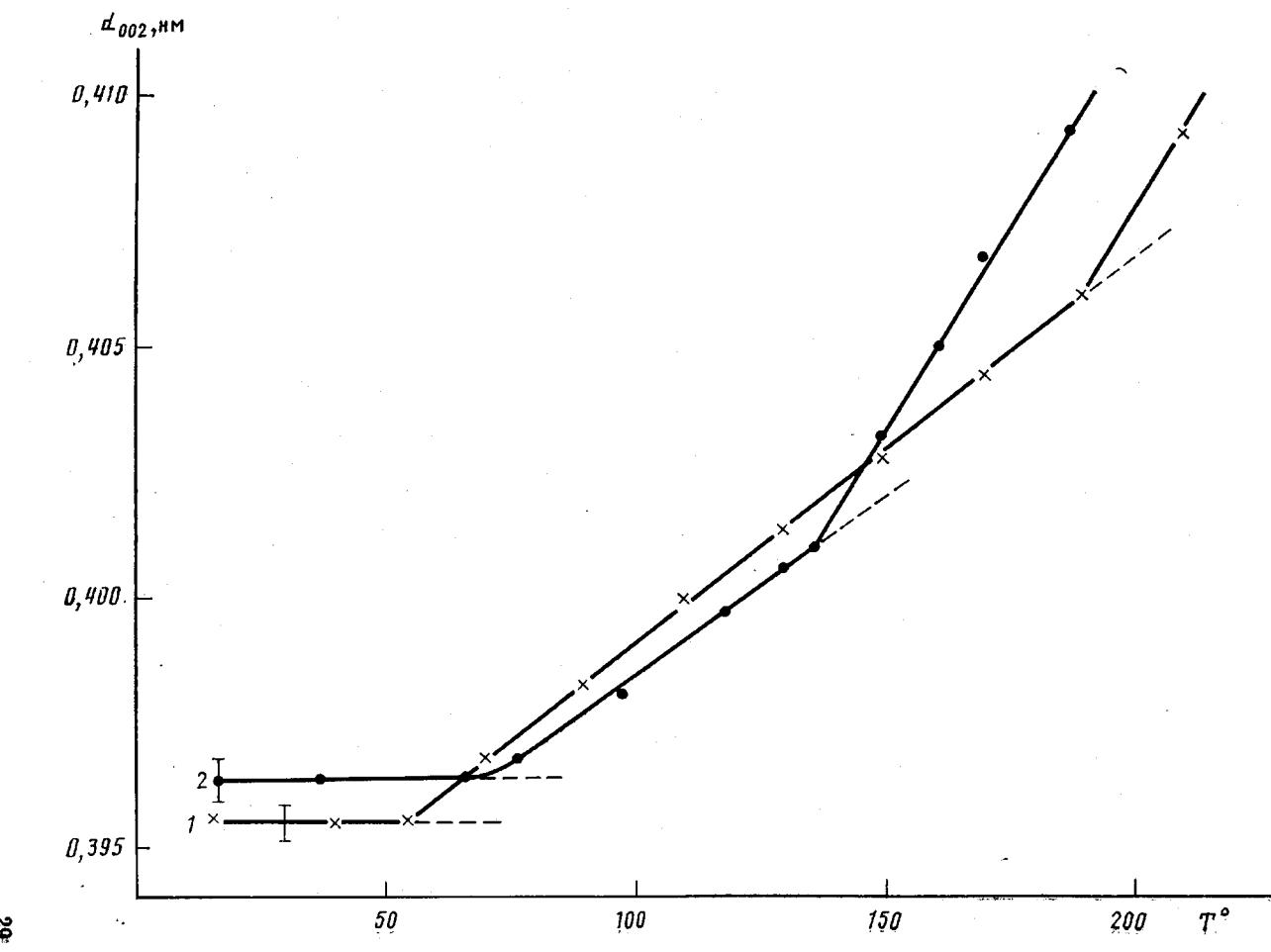
метра, зависящих от перестройки системы водородных связей и чувствительных к конформационным преобразованиям в сегментах макромолекулярных цепей целлюлозы. Они чувствительны также к разрывам макромолекул. Следовательно, если для конкретного вида деструкции известно, что превалирует перестройка структуры, а не разрывы, то тенденция к увеличению их численных значений достаточно определенно характеризует изменение исследуемой структуры образца (разрыхление). Если существенную роль играют разрывы макромолекул, о чем, по нашему мнению, может свидетельствовать накопление карбонильных групп, то возможно последующее уменьшение этих параметров.

Предложенные спектроскопические параметры характеризуют в итоге интегральное состояние обоих фаз целлюлозы — упорядоченной и неупорядоченной. Изучение структуры в упорядоченных областях проведено рентгеновским методом.

Исследованные в работе образцы (табл. 2) давали дифракционную картину, соответствующую структуре целлюлозы I. Для этой модификации характерна слоевая структура с межмолекулярными водородными связями внутри слоев, параллельных кристаллографическим плоскостям (d_{002}) [13]. Было установлено, что наиболее чувствительным параметром структуры упорядоченных областей является межплоскостное расстояние d_{002} , определяемое по угловому местоположению экваториального дифракционного рефлекса (002). Другие же параметры решетки или слабо зависели от состояния образцов, или практически не зависели (например, d_{040} , определяемое по угловому местоположению меридионального рефлекса (040)). Значения d_{002} для образцов 3–10 представлены в табл. 2.

Видно, что облучение дозой $1 \cdot 10^5$ Гр приводит к некоторому уменьшению d_{002} , что свидетельствует об улучшении укладки цепей, приводящей к уплотнению. Это хорошо согласуется с изменением большинства спектроскопических параметров. Облучение дозой $5 \cdot 10^5$ Гр разрыхляет структуру упорядоченных областей целлюлозы (d_{002} становится больше, чем у исходных образцов), т. е. нарушается первоначальная укладка цепей и происходит, по-видимому, частичное перераспределение водородных связей таким образом, что они могут связать фрагменты цепей в соседних слоях. О разрыхлении структуры в образцах, облученных дозой $5 \cdot 10^5$ Гр, по сравнению с исходными свидетельствует и изменение спектроскопических параметров, за исключением отношений D_{1070}/D_{900} и D_{560}/D_{520} . Облучение дозой $8 \cdot 10^5$ Гр приводит к дальнейшему разупорядочению структуры и связанному с этим увеличению d_{002} , что хорошо коррелирует с изменением структурных параметров, определенных по данным ИК-спектроскопии.

По результатам рентгеновских исследований, биовоздействие приводит к улучшению укладки цепей в исходном образце хлопка, к разупорядочению структуры образцов, облученных дозами $1 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ Гр, хотя практически не изменяет плотность упорядоченных областей в образце, облученном дозой $8 \cdot 10^5$ Гр. В этой части рентгеновские данные хорошо коррелируют с изменением параметра D_{560}/D_{520} , хотя не противоречат основной тенденции изменения других параметров (табл. 2). Здесь следует отметить, что вариации d_{002} не полностью отражают все детали изменения молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозы при внешних воздействиях. Так, например, образцы 6 и 10 имеют одинаковые значения d_{002} , измеренные при комнатной температуре (табл. 2), а характер температурной зависимости d_{002} при повышенных температурах (рисунок) свидетельствует о различиях в структуре упорядоченных областей этих образцов. Так, смещение высокотемпературного перехода в образце 10 к низким температурам свидетельствует об



Зависимость межплоскостных расстояний d_{002} от температуры для образцов хлопка: 1 – после облучения дозой $8 \cdot 10^5$ Гр, 2 – после облучения дозой $8 \cdot 10^5$ Гр и последующей биодеградации

изменениях молекулярной структуры целлюлозы при биодеструкции, способствующих «размораживанию» колебаний и, следовательно, разупорядочению решетки при более низких температурах по сравнению с об разом 6.

Таким образом, различие в изменении спектроскопических параметров (кроме D_{560}/D_{520}) по отношению к изменениям d_{002} можно объяснить двумя причинами. При биодеструкции структурные изменения проходят в первую очередь в неупорядоченных областях целлюлозы. При этом увеличивается объемная доля неупорядоченной «фазы», поэтому вклад неупорядоченных областей в значения спектроскопических параметров возрастает; в то же время объем упорядоченных областей, менее подверженных биовоздействию, уменьшается, что и объясняет в какой-то мере отсутствие прямой корреляции в изменении численных значений спектроскопических и рентгеновского параметров. γ -Облучение не обладает столь селективным воздействием на упорядоченные и неупорядоченные фазы целлюлозы [14], и деструкционные процессы идут в них примерно с одинаковыми скоростями (тем более, что различия в плотностях фаз незначительны [15]). Поэтому корреляция между спектроскопическими параметрами и d_{002} для γ -облученных образцов более строгая. Второй причиной различий является, по-видимому, слабое влияние изменений молекулярной структуры на d_{002} , хотя температурное поведение d_{002} , как отмечено выше, свидетельствует о достаточно глубоких изменениях в упорядоченных областях целлюлозы в результате биовоздействия.

Поэтому сопоставление данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа свидетельствует об их непротиворечивости и подтверждает правомерность использования спектроскопических параметров для анализа состояния структуры целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Победимский Д. Г., Нугманов О. К., Сопин В. Ф., Мукменев И. Э., Сафдур В. И., Саердов Л. Б., Певзнер И. Л. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Проблемы использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности». Ташкент, 1989. С. 15.
2. Биотехнология. Принципы и применение/Под ред. Хиггинса И., Беста Д., Дисона Дж. М., 1988. С. 403.
3. O'Connor R. T., Du Pre E. T., Mitcham D. // Text. Res. J. 1958. V. 28. № 5. P. 382.
4. Путинев Ю. П., Ташпулатов Ю., Гафуров Т., Усманов Х. У. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 8. С. 1415.
5. Путинев Ю. П., Ташпулатов Ю. // Узб. хим. журн. 1966. № 4. С. 41.
6. Мухамадеева Р. М., Жбанков Р. Г., Сопин В. Ф., Коваленко В. И., Марченко Г. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 5. С. 855.
7. Nelson M. L., O'Connor R. T. // J. Appl. Polymer. Sci. 1964. V. 8. № 3. P. 1311.
8. Ипатко Л. И. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Ин-т сов. торговли, 1988. 144 с.
9. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск, 1972. С. 456.
10. Дегант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.
11. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. 295 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
13. Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклиза Н., Сегала Л. М., 1974. С. 119.
14. Китайгородский А. И., Цвянкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 279.
15. Действие радиации на органические материалы/Под ред. Болта Р., Хэррола Дж. М., 1965. С. 383.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
15.05.91