

УДК 541(15+64):547.458.81

ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ НА γ -ОБЛУЧЕННУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ

© 2002 г. Г. В. Ковалев, Л. Т. Бугаенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.04.2001 г.
Принята в печать 26.10.2001 г.

Исследовано влияние γ -облучения хлопкового линта в области доз 0–2.0 МГр на водопроницаемость структуры целлюлозы на примере таких характеристик, как равновесная влажность целлюлозы и ее водоудерживающая способность при набухании. Найдено, что в области доз 0–0.5 МГр происходит падение значений указанных характеристик, сменяющееся при возрастании дозы их увеличением. Исследование гибели генерируемых радиацией макрорадикалов при пластифицирующем действии воды показало, что водопроницаемость γ -облученной целлюлозы коррелирует с подвижностью макромолекул целлюлозы и их доступностью для адсорбции воды. Наблюдаемые закономерности объясняны с позиций влияния радиационно-химических сшивок на субмикроскопическую капиллярность структуры целлюлозных волокон.

Усиление тенденции внедрения ионизирующей радиации в технологию переработки целлюлозы [1] делает актуальным изучение происходящих при этом структурных изменений. В этой связи изучение адсорбции паров воды целлюлозой и набухание ее в воде представляет интерес, поскольку дает возможность характеризовать структурные особенности, определяющие многие физические и химические свойства этого полимера [2]. В данной работе выявлен ряд особенностей структуры γ -облученной хлопковой целлюлозы, проявляющихся в результате пластифицирующего действия воды.

Облучение хлопковой целлюлозы, процедура очистки которой описана ранее [3], проводили в воздушно-сухом состоянии при комнатной температуре в области доз 0–2 МГр (мощность дозы составляла 20 кГр/ч, а влажность 8%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пути радиационного разложения стереорегулярных макроцепей целлюлозы [1] могут быть в принципе сведены к двум: к уменьшению степени полимеризации P_v макроцепей, вызванному разрывом β -1,4-глюкозидных связей, и к модификации мономерных звеньев, происходящей вследст-

E-mail: kovalev@rc.chem.msu.ru (Ковалев Георгий Владимирович).

вие появления в них новых функциональных групп (карбонильных, карбоксильных, дезоксигрупп и т.д.). Так, для хлопковой целлюлозы с $P_v \sim 3000$ при дозах γ -облучения 0.5, 1.0 и 2.0 МГр значения P_v составляют соответственно ~50, 34 и ~18, а количество модифицированных звеньев – 7, 12 и 22% [3]. Указанные продукты радиолиза целлюлозы можно рассматривать как дефекты в химическом строении макроцепей целлюлозы.

Появление дефектов в строении стереорегулярных макроцепей целлюлозы в ходе воздействия ионизирующей радиации с точки зрения связи степени регулярности макроцепей и упорядоченностью ее фазового состояния следует расценивать как образование неравновесных структурных элементов относительно исходного метастабильного фазового состояния необлученной целлюлозы.

Проникновение воды в целлюлозу вызывает пластификацию (переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние) доступных для воды аморфных областей, и молекулярная подвижность возрастает на несколько порядков. Обработка водой целлюлозы, в которой (в результате какого-либо предварительного воздействия) возникли фазовые неравновесные структуры, обеспечивает их быстрый переход к равновесному состоянию [2, 4]. В этой связи известное [3, 5] наблюдалось рентгенографически уменьшение

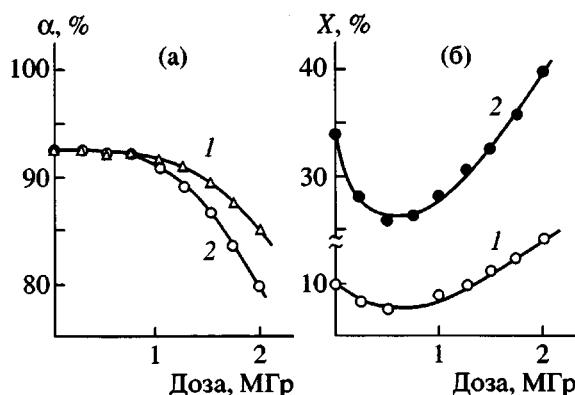


Рис. 1. Влияние дозы облучения на индекс кристалличности α (а) и на влагопоглощение X (б). а: 1 – α измеряли после облучения в воздушно-сухом состоянии, 2 – α измеряли после облучения и последующей обработки жидкой водой; б: 1 – равновесное поглощение паров воды при относительной влажности насыщающей атмосферы 70%, 2 – водоудерживающая способность целлюлозы при набухании в жидкой воде.

степени упорядоченности макроцепей в воздушно-сухой хлопковой целлюлозе (влажность 6–8%) после воздействия на нее γ -излучения следует интерпретировать, на наш взгляд, как пострадиационный эффект. Он заключается в переходе неравновесной структуры облученной целлюлозы в равновесное состояние путем переупаковки макроцепей в местах с достаточной для этого сегментальной и молекулярной подвижностью. Полнота эффекта определяется степенью пластификации целлюлозы водой. При сравнении кривых 1 и 2, представленных на рис. 1а, видно, что аморфизация воздушно-сухой (влажность 6–8%) хлопковой целлюлозы, подтверждаемая изменениями индекса кристалличности, происходит в гораздо большей степени, если облученный образец линта подвергался набуханию в воде (индекс кристалличности находили аналогично [6], используя формулу Сегала [7]). Поскольку доступными для воды являются не только неупорядоченные (аморфные) области, а также поверхности микрофибрилл (кристаллитов), наблюдаемое увеличение количества аморфной фазы в результате облучения происходит именно вследствие разупорядочения макроцепей в поверхностных слоях микрофибрилл.

Аморфизующее целлюлозу действие γ -излучения, кроме рассмотренного выше активирующего влияния воды на этот процесс, имеет еще одну особенность: разупорядочение поверхностных слоев кристаллитов, согласно рентгенографическим данным [1, 5], наблюдается только при дозах, превышающих 1 МГр (рис. 1), в то время

как по данным ИК-спектроскопии уменьшение молекулярного взаимодействия посредством разрушения системы меж- и внутримолекулярных водородных связей заметно происходит в кристаллитах уже при значительно меньших дозах [5]. Для выявления факторов, препятствующих разупорядочиванию макроцепей в области доз до 1 МГр, представляется целесообразным рассмотреть данные по влиянию γ -излучения в указанной области доз на пластифицируемость водой на примере поведения таких характеристик как равновесная влажность и влагоудержание при набухании, использованные методики измерения которых описаны в работах [3, 8].

При обработке целлюлозы парами воды при невысоких значениях относительной влажности насыщающей атмосферы, в отличие от обработки жидкой водой, целлюлоза претерпевает лишь ограниченное набухание, так как вскрывающиеся при этом субмикроскопические капилляры (межмолекулярные полости) не могут достичь своих максимальных размеров [2, 9]. Содержащаяся в целлюлозе вода в данном случае практически целиком является связанной на поверхности капилляров гидроксильными группами целлюлозы, не вовлечеными или слабо вовлеченными в водородные связи между макромолекулами. Напротив, в случае обработки целлюлозы жидкой водой только часть удерживаемой воды связана такими гидроксильными группами, остальная часть воды заполняет субмикроскопические капилляры вследствие образования мультислоев или путем капиллярной конденсации [2].

Количество свободных и слабо вовлеченных в водородные связи между макромолекулами групп ОН по данным ИК-спектроскопии в хлопковой целлюлозе, как отмечалось выше, перманентно возрастает с дозой [5]. Это увеличение следует относить, естественно, к группам ОН, находящимся в основном в кристаллической фазе. Поскольку количество целлюлозного материала, содержащегося в поверхностных слоях кристаллитов, составляет ~50% [2], около половины образовавшихся под воздействием радиации свободных и(или) слабо вовлеченных в водородные связи групп ОН содержится в доступных для воды поверхностных слоях кристаллитов.

Учитывая изложенное выше, следует ожидать увеличения равновесной влажности и влагопоглощения при набухании с ростом дозы γ -облучения. Однако, согласно полученным данным, эта ситуация реализуется только при дозах, превышающих 1 МГр (рис. 1б). При облучении меньшими дозами значения указанных характеристик оказываются более низкими по сравнению с не-

облученной целлюлозой и принимают минимальное значение при дозах ~0.6 МГр.

Такой характер изменения равновесной влажности (рис. 1б, кривая 1) свидетельствует о том, что при облучении в целлюлозе происходят какие-то процессы, приводящие в области доз 0–1 МГр к экстериорированию групп OH, способных связывать воду, а изменение влагоудержания при набухании (рис. 1б, кривая 2) указывает при этом на сложную эволюцию состояния субмикроскопической капиллярности структуры целлюлозных волокон в зависимости от дозы облучения. Так, если в области доз 0–0.6 МГр воздействие γ -излучения приводит к возникновению факторов, препятствующих образованию субмикроскопических капилляров и достижению ими максимальных размеров при набухании в воде, то при больших дозах, напротив, облучение благоприятствует как доступности групп OH для сорбции воды, так и развитию субмикроскопической капиллярности структуры целлюлозы. Это естественно ожидать, поскольку легко объясняется увеличением аморфной фазы.

Изменение молекулярной подвижности в целлюлозе при ее пластификации водой изучено методом ЭПР, причем в качестве молекулярного зонда были использованы макрорадикалы, образующиеся при низкотемпературном радиолизе целлюлозы [10]. При этом обнаружено, в частности, что в доступных для воды областях целлюлозного образца молекулярная подвижность при пластификации возрастает на несколько порядков, а термостабильность макрорадикалов резко снижается: интенсивная гибель макрорадикалов в образцах целлюлозы, содержащих 7% воды и более, начинается при -50°C , а в случае сухой целлюлозы – при 50°C . В пластифицированной водой целлюлозе “низкотемпературной” гибели подвергается только часть макрорадикалов, остальная их часть, находящаяся целиком внутри недоступных для воды кристаллических областей, гибнет так же, как и в сухой целлюлозе, т.е. при 50°C и выше.

Таким образом, если считать распределение радикалов при γ -радиолизе, проводимом при -196°C , равномерным по всему объему образца, то определение доли макрорадикалов, не участвующих в “низкотемпературной” гибели при набухании облученной целлюлозы в воде, позволяет оценивать долю целлюлозного материала, доступного для воды и способного пластифицироваться.

На рис. 2 показано изменение доли макрорадикалов, не участвующих в “низкотемпературной”

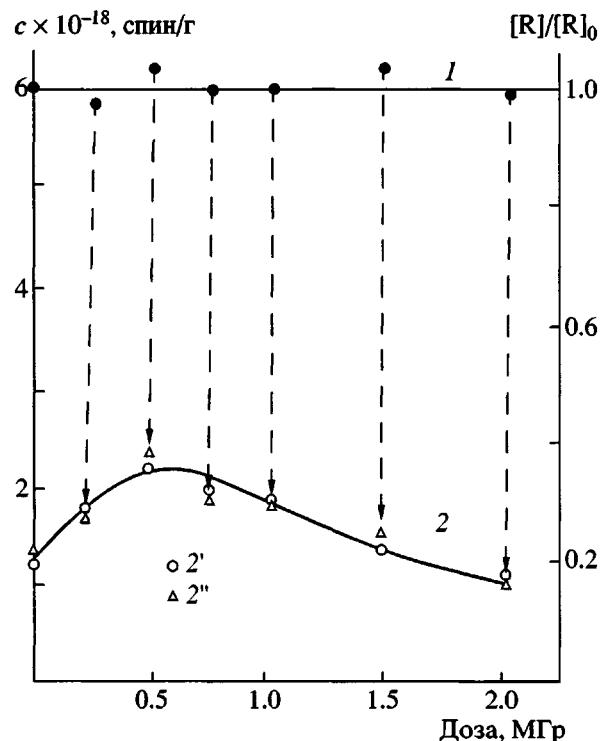


Рис. 2. Влияние пластифицирующего действия воды на гибель макрорадикалов, индуцированных γ -облучением дозой 0.03 МГр в образцах целлюлозы, предварительно подвергнутых γ -обработке в области доз 0–2 МГр и последующей обработке водой при 100°C в течение 2 ч. 1 – концентрация радикалов $[R]_0$ до пластифицирующего действия воды; 2 – концентрация макрорадикалов $[R]$ после пластифицирующего действия воды при 20°C в течение 2 (2') и 4 ч (2'').

гибели при пластификации водой предварительно γ -облученного воздушно-сухого линта.

Эта зависимость получена следующим образом. После первичного облучения различными дозами образцов воздушно-сухого линта при 20°C в дозном интервале 0–2 МГр в них снижали концентрацию макрорадикалов до максимально низкого уровня $(2\text{--}3) \times 10^{17}$ спин/г, используя для этого обработку водой при 100°C в течение 2 ч. Далее образцы упаковывали в ЭПР-ампулы, проводили вакуумную сушку сначала при комнатной температуре, затем при 110°C в течение 2–3 ч, подвергали вторичному облучению дозой 0.03 МГр при -196°C и измеряли концентрацию макрорадикалов $[R]_0$ также при -196°C .

Вне зависимости от дозы первоначального облучения значения $[R]_0$ после вторичного облучения составляли $(6.0 \pm 0.4) \times 10^{18}$ спин/г. После набухания этих образцов в воде при 20°C в течение 2 и 4 ч вновь измеряли концентрацию макроради-

калов [R] при -196°C . Рассчитанные значения $[R]/[R]_0$ использовали для построения зависимости, представленной на рис. 2 (кривая 2). Видно, что наблюдается максимум в области доз $\sim 0.6 \text{ МГр}$, который указывает на то, что в этой области доля целлюлозного материала, не способного пластифицироваться водой, максимальна.

Природа радиационной устойчивости целлюлозы в области доз 0–1 МГр относительно ее аморфизации, а также причины появления экстремумов при дозе $\sim 0.6 \text{ МГр}$ на описанных выше зависимостях, на наш взгляд, носит общий характер и обусловлена накоплением в ходе γ -облучения поперечных сшивок, образующихся вследствие рекомбинации макрорадикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ериков Б.Г. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 353.
2. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976.
3. Ковалев Г.В., Синицын А.П. // Биотехнология. 1987. № 3. С. 380.
4. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
5. Ериков Б.Г. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 12. С. 2056.
6. Синицын А.П., Клесов А.А. // Прикл. биохимия и микробиология. 1981. Т. 17. № 5. С. 682.
7. Трипп В.У. // Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974. Т. 1. С. 214.
8. Welo L.A., Ziffie H.M., Loeb L. // Text Res. J. 1952. V. 22. P. 254.
9. Cowling E.B., Kirk T.K. // Biotechnol. Bioeng. Symp. 1976. V. 6. P. 95.
10. Плотников О.В., Михайлов А.И., Раевое Э.Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2528.

The Plasticizing Effect of Water on γ -Irradiated Cellulose

G. V. Kovalev and L. T. Bugaenko

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The effect of γ -irradiation of lint in the dose range 0–2.0 MGy on such characteristics as the equilibrium moisture content of the cellulose and its water-holding capacity upon swelling was examined. It was found that these properties decline in the dose range 0–0.5 MGy but are enhanced at a higher dose. The study of the decay of radiation-induced macroradicals upon the plasticizing action of water showed that the water penetrability of γ -irradiated cellulose correlates with the mobility of cellulose macromolecules and their accessibility to absorbable water molecules. The observed relationships are explained in terms of the effect of radiation-induced crosslinks on the submicroscopic capillarity of structure of cellulose fibers.