

УДК 541.15

## ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ НА $\gamma$ -ОБЛУЧЕННУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ

Г. В. Ковалев, Л. Т. Бугаенко

*(лаборатория радиационной химии)*

**Исследовано влияние  $\gamma$ -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 этих характеристик, сменяющееся при возрастании дозы их увеличением. Исследование гибели генерируемых радиацией макрорадикалов при пластифицирующем действии воды показало, что водопроницаемость  $\gamma$ -облученной целлюлозы коррелирует с подвижностью макромолекул целлюлозы и их доступностью для адсорбции воды. Это объяснено 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 целлюлозе. В этой связи представляет интерес изучение адсорбции паров воды целлюлозой и набухание ее в воде, поскольку дает возможность характеризовать структурные особенности, определяющие многие физические и химические свойства этого полимера [2]. В данной работе выявлен ряд особенностей структуры  $\gamma$ -облученной хлопковой целлюлозы, проявляющихся в результате пластифицирующего действия воды.

Облучение хлопковой целлюлозы, процедура очистки которой описана нами 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%).

Радиационное разложение стереорегулярных макроцепей целлюлозы протекает двумя путями [1]: уменьшение степени полимеризации ( $P_n$ ) макроцепей, вызванное разрывом  $\beta$ -1,4-глюкозидных связей, и модификация мономерных звеньев, происходящая вследствие появления в них новых функциональных групп (карбонильных, карбок-

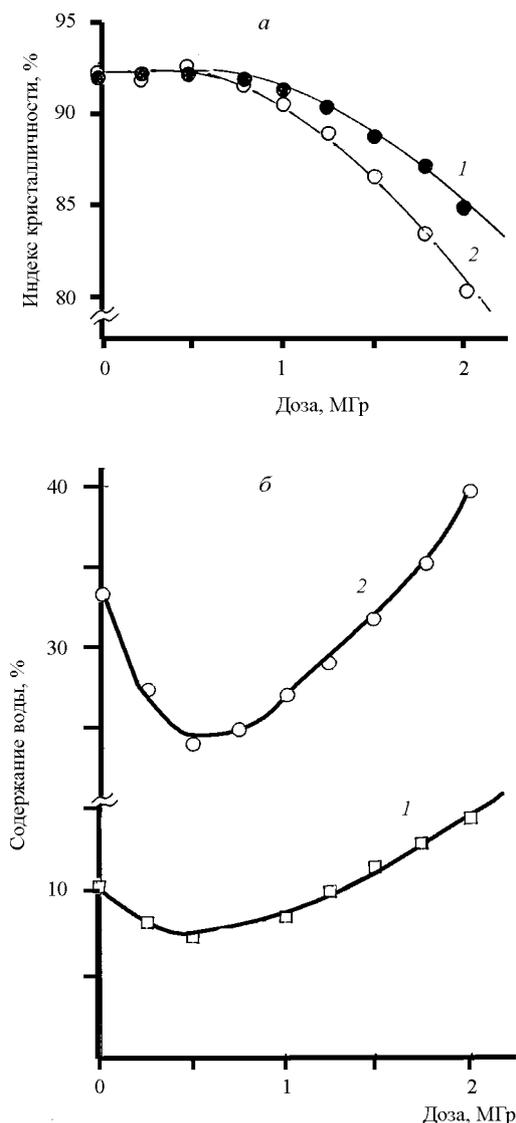


Рис. 1. *a* – Изменение индекса кристалличности (ИК) с дозой  $\gamma$ -облучения (1 – ИК измерены после облучения в воздушно-сухом состоянии, 2 – ИК измерены после облучения и последующей обработки жидкой водой); *b* – изменение влагопоглощения целлюлозы с дозой облучения (1 – равновесное поглощение паров воды при 70%-й относительной влажности насыщающей атмосферы, 2 – водоудерживающая способность целлюлозы при набухании в жидкой воде)

сильных, дезокси-групп и др.). Так, для хлопковой целлюлозы с  $P_v \approx 3000$  при дозах  $\gamma$ -облучения 0,5; 1,0 и 2,0 МГр приблизительные значения  $P_v$  составляют, соответственно, 50, 34 и 18, а количество модифицированных звеньев – 7, 12 и 22% [3]. Образующиеся продукты радиолитического распада целлюлозы указывают на появление дефектов в химическом строении макроцепей.

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 пластифика-

цию (переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние) доступных для воды аморфных областей и при этом молекулярная подвижность возрастает на несколько порядков. Поэтому обработка водой целлюлозы, в которой в результате какого-либо предварительного воздействия возникли фазовые неравновесные структуры, обеспечивает быстрый переход их к равновесному состоянию [2, 4]. В этой связи известное в литературе [3, 5] наблюдаемое рентгенографически уменьшение степени упорядоченности макроцепей в воздушно-сухой хлопковой целлюлозе (влажность 6–8%) после воздействия на нее  $\gamma$ -излучения следует интерпретировать, на наш взгляд, как пострадиационный эффект, заключающийся в переходе неравновесной структуры облученной целлюлозы в равновесное состояние путем переупаковки макроцепей в местах с достаточной для этого сегментальной и молекулярной подвижностью. Нами показано, что полнота этого эффекта определяется степенью пластификации целлюлозы водой. При сравнении кривых 1 и 2, представленных на рис. 1, *a*, видно, что аморфизация воздушно-сухой (влажность 6–8%) хлопковой целлюлозы, проиллюстрированная поведением индекса кристалличности (ИК), происходит в гораздо большей степени, если облученный образец линта подвергался набуханию в воде (ИК находили аналогично [6], используя формулу Сегала [7]). Поскольку доступными для воды являются не только неупорядоченные (аморфные) области, а также поверхности микрофибрилл (кристаллитов), то наблюдаемое увеличение количества аморфной фазы в результате облучения происходит именно за счет разупорядочения макроцепей в поверхностных слоях микрофибрилл.

Аморфизирующее целлюлозу действие  $\gamma$ -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 инфракрасной 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  $\gamma$ -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 [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 капилля-

ры (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, невовлеченными или слабо вовлеченными в водородные связи между макромолекулами. Напротив, в случае обработки целлюлозы жидкой водой только часть удерживаемой воды связана такими гидроксильными группами, остальная же часть воды заполняет субмикроскопические капилляры вследствие образования мультислоев либо за счет капиллярной конденсации [2]. Количество свободных и слабововлеченных в водородные связи между макромолекулами ОН-групп по данным ИК-спектроскопии в хлопковой целлюлозе, как отмечалось выше, перманентно возрастает с дозой [5]. Это увеличение следует относить к ОН-группам, находящимся, в основном, в кристаллической фазе. Поскольку количество целлюлозного материала, содержащегося в поверхностных слоях кристаллитов составляет ~50% [2], то около половины образовавшихся под воздействием радиации свободных и/или слабо вовлеченных в водородные связи ОН-групп содержится в доступных для воды поверхностных слоях кристаллитов.

Учитывая изложенное выше, следует ожидать перманентного увеличения равновесной влажности и влагопоглощения при набухании с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения. Однако, согласно полученным нами данным, эта ситуация реализуется только при дозах, превышающих 1 МГр (рис. 1, б). При облучении меньшими дозами значения этих характеристик становятся более низкими по сравнению с необлученной целлюлозой и принимают минимальное значение при дозах ~0,6 МГр. Такое поведение равновесной влажности (рис. 1, б, кривая 1) говорит о том, что при облучении в целлюлозе происходят процессы, приводящие в области доз 0–1 МГр к экранированию ОН-групп, способных связывать воду, а поведение влагоудержания при набухании (рис. 1, б, кривая 2) указывает при этом на сложное изменение состояния субмикроскопической капиллярности структуры целлюлозных волокон в зависимости от дозы облучения. Так, если в области доз 0–0,6 МГр воздействие  $\gamma$ -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 ОН-групп для сорбции воды, так и развитию субмикроскопической капиллярности структуры целлюлозы, что естественно, поскольку легко объясняется увеличением аморфной фазы.

Непосредственное изучение молекулярной подвижности в целлюлозе при ее пластификации водой сделано методом ЭПР при использовании в качестве молекулярного зонда макрорадикалов, образующихся при низкотемпературном радиоллизе целлюлозы [10]. Показано, 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  $\geq 7\%$  воды, начинается при  $-50^\circ$ , а в случае сухой целлюлозы – при  $50^\circ$ . Показано также, что в пластифицированной водой целлюлозе «низкотемпературной» гибели подвергается только часть макрорадикалов, остальная их часть, находящаяся целиком внутри недоступных для воды кристаллических областей, гибнет также, как и в сухой целлюлозе, т.е. при  $\geq 50^\circ$ . Таким образом, если считать распределение радикалов при  $\gamma$ -радиоллизе, проводимом при  $-196^\circ$ , 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 показана дозовая зависимость доли макрорадикалов, не участвующих в «низкотемпературной» гибели при пластифицировании водой предварительно  $\gamma$ -облученной нами воздушно-сухой целлюлозы. Эта зависимость получена следующим образом. После первичного облучения разными дозами образцов воздушно-сухого линта при  $20^\circ$  в дозном интервале 0–2 МГр в них снижали концентрацию макрорадикалов до максимально низкого уровня  $(2-3) \times 10^{17}$  спин/г, используя для этого обработку водой при  $100^\circ$  в течение 2 ч. Затем образцы упаковывали в ЭПР-ампулы, проводили вакуумную сушку сначала при комнатной температуре, затем при  $110^\circ$

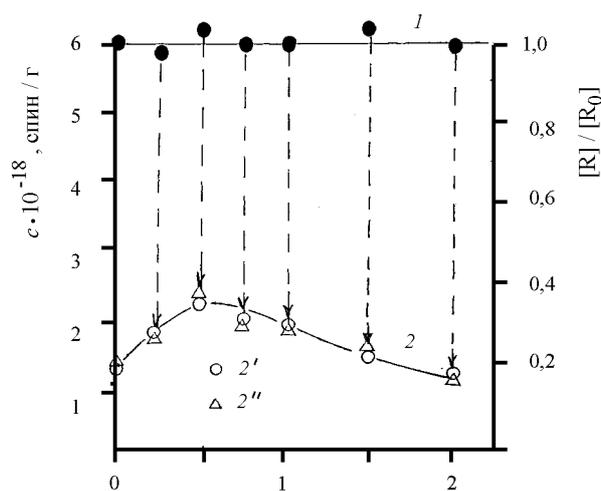


Рис. 2. Влияние пластифицирующего действия воды на гибель макрорадикалов, индуцированных  $\gamma$ -облучением дозой 0,03 МГр в образцах целлюлозы, предварительно подвергнутых  $\gamma$ -обработке в области доз 0–2 МГр и последующей обработке водой при  $100^\circ$  в течение 2 ч (1 – концентрация радикалов  $[R]_0$  до пластифицирующего действия воды; 2 – концентрация макрорадикалов  $[R]$  после пластифицирующего действия воды при  $20^\circ$  в течение 2 (2') и 4 (2'') ч

в течение 2–3 ч, подвергали вторичному облучению дозой 0,04 МГр при  $-196^\circ$  и измеряли концентрацию макро-радикалов  $[R]_0$  также при  $-196^\circ$ . 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  $20^\circ$  в течение 2 и 4 ч вновь измеряли концентрацию макро-радикалов  $[R]$  при  $-196^\circ$ . Рассчитанные значения  $[R]/[R]_0$  использовали для построения дозной зависимости, представленной на рис. 2 (кривая 2). Видно, что полученная зависимость имеет максимум в области доз  $\sim 0,6$  МГр, указывающий на то, что при достижении воздействия указанных доз доля целлюлозного материала, неспособного пластифицироваться водой, становится максимальной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ершов Б.Г.* // Усп. хим. 1998. **67**. С. 353.
2. *Кленкова Н.И.* Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.
3. *Ковалев Г.В., Ситицын А.П.* // Биотехнология. 1987. № 3. С. 380.
4. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. М., 1972.
5. *Ершов Б.Г.* // Усп. хим. 1984. **53**. С. 2056.
6. *Ситицын А.П., Клесов А.А.* // Прикл. биохим. микробиология. 1981. **17**. С. 682.
7. *Trunn B.V.* / Целлюлоза и ее производные. Т. 1. М., 1974. С. 214.
8. *Welo L.A., Ziffie H.M., Loeb L.* // Text research journal. 1952. **22**. Р. 254.
9. *Cowling E.B., Kirk T.K.* // Biotechnol. Bioeng. Symp. 1976. **6**. Р. 95.
10. *Плотников О.В., Михайлов А.И., Раявее Э.Л.* // Высокомолекулярные соединения. 1977. **19**. С. 2528.

Поступила в редакцию 06.06.01