

закристаллизованного из стеклообразного состояния (методика приготовления образцов приведена в работе [3]). Обнаруженная у ПЭТФ температурная зависимость ИИПС (при скрещенных поляроидах) носит обратимый и неоднократно воспроизводимый характер.

На рис. 3 приведена температурная зависимость ИИПС для полимера ПЭИ-III, также характерная для второй группы полимеров.

Очевидно, что резкое падение ИИПС в области температур плавления для ПП, ПС и ПЭТФ связано с плавлением кристаллитов, образующих сферолиты. Уменьшение ИИПС при охлаждении кристаллических ПЭТФ, ПФО, ПЭИ-III и ПЭИ-IV не может быть связано с плавлением сформировавшейся кристаллической структуры и указывает на существенные различия физических свойств этого класса полимеров по сравнению с гибкоценными полимерами, такими, как ПП и ПС. Можно предположить, что обнаруженный эффект обратимого изменения величины ИИПС связан с зависимостью двойного лучепреломления от температуры. Естественно, что окончательная интерпретация природы наблюдаемого эффекта станет возможной после проведения специальных дополнительных экспериментов.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Стейн, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1968, гл. 6.
2. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 7.
3. А. В. Кенаров, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 1725, 1969.

УДК 539.3 : 541.64 : 535

## ЭФФЕКТ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛУЧЕННЫХ УФ-РАДИАЦИЕЙ

Н. Н. Ермоленко, Г. Н. Савастенко

Для целлюлозных материалов, подвергнутых действию УФ-излучения, наблюдается эффект последействия [1, 2], заключающийся в том, что при хранении в темноте облученной целлюлозы имеет место ее дальнейшая деградация, сопровождаемая некоторым уменьшением степени полимеризации. Конкретная интерпретация этого важного эффекта в настоящее время не может быть выполнена из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных о нем и полноты сведений по фотохимии производных целлюлозы. Цель данной работы — получить некоторые новые данные о процессах последействия.

Был исследован фотохимический эффект последействия, наблюдающийся при хранении облученных УФ-радиацией производных целлюлозы, а также влияние на этот эффект структуры полимера и ряда введенных добавок. Изучали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ — 1,6% COOH-групп), монокарбоксилцеллюлозу (МКЦ — 1,2% COOH-групп), их соли с металлами, дикарбоксилцеллюлозу (ДКЦ — 1,4—2,4% COOH-групп), содержащую карбонильные группы (0,8—0,7%), диальдегидцеллюлозу (ДАЦ). Образцы хранили на воздухе и в кислороде.

Облучение вели полным спектром ртутно-кварцевых ламп (интенсивность  $I_1 = 2,1 \cdot 10^{17} \text{ нв}/\text{см}^2\text{сек}$ ,  $I_2 = 0,4 \cdot 10^{16} \text{ нв}/\text{см}^2\text{сек}$ , где  $\text{нв}/\text{см}^2\text{сек}$  — количество квантов, падающих на 1  $\text{см}^2$  поверхности образца в 1 сек.).

Эффект последействия исследовали по изменению степени полимеризации (СП) облученных образцов при их хранении, а также методом молекулярной спектроскопии. Степень полимеризации определяли вискозиметрически при использовании растворителя целлюлозы — железовиннонатриевого комплекса [3, 4].

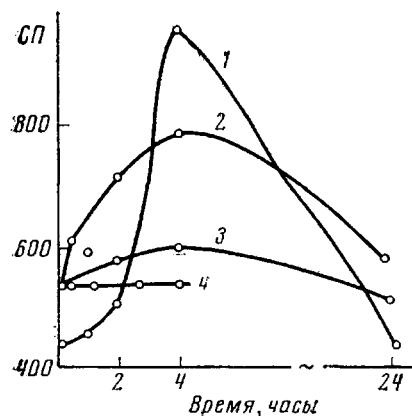


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации облученной КМЦ от времени хранения в кислороде (1), на воздухе (2), в парах воды (3) и в вакууме (4).

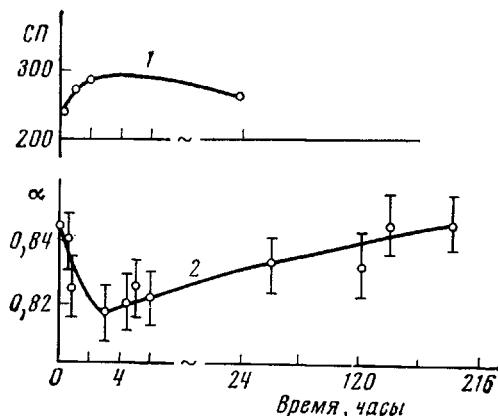


Рис. 2. Изменение степени полимеризации облученной КМЦ (1) и поглощения при 227,5 нм (2) от времени хранения на воздухе

Хранение на воздухе облученной КМЦ несколько уменьшает СП, особенно в длительно облученных образцах (доза УФ-радиации  $6-8 \cdot 10^{19} \text{ hv/cm}^2$ ), что согласуется с данными работ [1, 2]. Однако наши опыты показали, что характер и само направление изменения СП облученных целлюлозных материалов при хранении на воздухе зависит от продолжительности хранения (рис. 1). При малых временах хранения ( $0,5-4,0$  часа) СП увеличивается, что можно объяснить преобладанием «сшивания» полимера на этих стадиях. При дальнейшем хранении СП уменьшается и со временем становится ниже, чем у свежеоблученного образца; кислород усиливает этот эффект. Хранение в вакууме полимера, облученного на воздухе, не изменяет его СП.

Можно предположить, что кислород ответственен как за «сшивание» фотоактивированного полимера в период хранения, так и за реакцию, приводящую к дальнейшей деполимеризации в процессе хранения.

Изменение поглощения в спектре образца КМЦ, облученного УФ-радиацией и хранившегося на воздухе 0,5 часа — 8 суток, выражается зависимостью, приведенной на рис. 2.

Между изменением СП и поглощения со временем хранения облученных препаратов имеется некоторая корреляция, что может свидетельствовать о том, что фиксируемые изменения поглощения относятся к изменениям тех же структурных элементов, с которыми связано и изменение СП. Эта корреляция в определенной мере свидетельствует о качественной достоверности вискозиметрических данных, так как в спектроскопических опытах исключено действие растворителя.

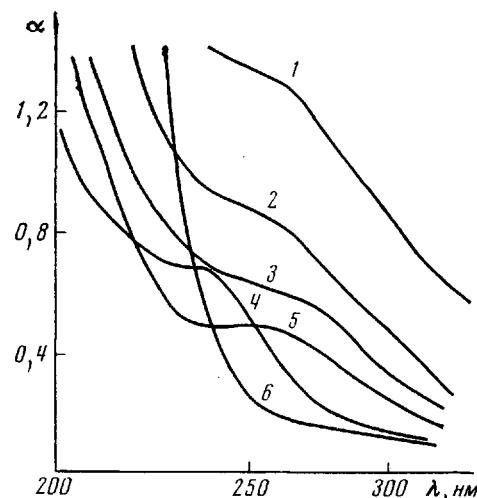


Рис. 3. Изменение спектров поглощения МКЦ (1, 2, 6) и ДКЦ (3, 4, 5) при облучении УФ-радиацией в течение 3 час. (2, 5) и при дальнейшем хранении на воздухе в течение 24 час. (1) и 16 суток (3); 4, 6 — необлученные образцы

Введение в КМЦ до ее облучения уранила, меди, хрома, натрия, свинца несколько меняет картину зависимости СП от времени хранения облученного образца, причем разные соли КМЦ ведут себя неодинаково. Некоторые из введенных ионов, например ион меди, участвуют в окисительно-восстановительных реакциях, происходящих в полимере в процессе его хранения и облучения [5].

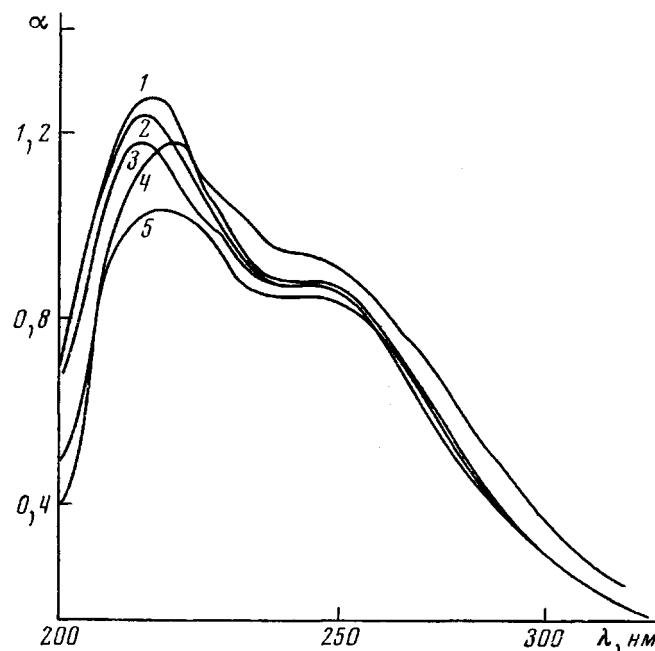


Рис. 4. Изменение поглощения облученной ДАЦ (1) и при хранении на воздухе в течение 1 (2) и 22 час.(3); сухая (4) и увлажненная ДАЦ (5)

При хранении на воздухе облученных УФ-излучением МКЦ и ДКЦ наблюдается увеличение их поглощения (рис. 3). Причем нами установлено, что эти изменения не связаны с влажностью препаратов.

Облучение ДАЦ, содержащей большое количество карбонильных групп (4,9%), вызывает появление интенсивной полосы поглощения в области 240—260 нм. При хранении образца на воздухе поглощение его в области 208—230 нм, обязанное, по-видимому, менее гидратированным структурам, содержащим свободные альдегидные группы, падает (рис. 4). Это вероятно, объясняется тем, что увлажнение препарата ведет к снижению содержания в нем этих структур и уменьшению поглощения.

Следовательно, обнаружено явление изменения направления эффекта последействия в период хранения экспонированных полимеров, обусловленное взаимодействием с кислородом реакционноспособных элементов, образовавшихся в процессе облучения. Введенные в полимер добавки, поглощающие свет, и некоторые функциональные группы в составе полимеров иногда сами подвергаются глубоким фотохимическим превращениям, и тогда результирующие продукты могут быть иными. Для производных целлюлозы, содержащих большое количество карбонильных групп, существенный вклад в наблюдаемые оптические эффекты вносят процессы их гидратации и дегидратации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Stillings, R. J. Van Nostrand, J. Amer. Chem. Soc., 66, 753, 1944.
2. G. E. Egerton, E. Attle, F. Guirguis, M. A. Rathor, J. Soc. Dyers and Colourists, 79, 49, 1963.
3. И. Н. Ермоленко, Г. Н. Савастенко, Изв. АН БССР, серия химич. 1967, 21.
4. С. Л. Никонова, А. П. Соколова, Л. З. Гурвич, Химич. волокна, 1962, № 3, 43.
5. Г. Н. Савастенко, Диссертация, 1968.

УДК 541.64 : 547.458.81

## ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

*Р. И. Сарыбаева, Т. В. Василькова, А. С. Султанкулова*

Ранее нами было показано, что  $\text{AlCl}_3$  в органических растворителях оказывает сильное деструктирующее действие на хлопковую целлюлозу [1]. Оказалось, что таким же свойством обладают и другие представители кислот Льюиса. При этом с хорошим выходом получаются продукты, отличающиеся повышенной однородностью по степени полимеризации (СП). Деструкция с концов макромолекул практически не идет, низкомолекулярные продукты образуются в малых количествах; потери в весе и количество водорастворимой фракции не превышают 1—2%. На деструктирующее действие кислот и характер молекулярно-весового распределения (МВР) оказывает влияние в основном природа растворителя, роль температуры в пределах изученного интервала (20—76°) менее заметна.

Исследования проводили на образцах целлюлозы, выделенной и очищенной из хлопка 108-Ф, с начальной СП<sub>cp</sub> = 3100 или медицинской вате с СП<sub>cp</sub> = 2200. Навеску воздушно-сухой целлюлозы заливали раствором аprotонной кислоты в органическом растворителе и выдерживали при заданной температуре. Затем целлюлозу переносили на фильтр, отмывали от кислоты сначала тем растворителем, в котором проводилась реакция, а затем этанолом и сушили в вакууме до постоянного веса. Определяли выход продукта и потери в весе.

Для определения водорастворимой фракции брали навеску деструктированного образца и подвергали кипячению в воде в течение 30 мин., промывали и сушили до постоянного веса. В обоих случаях потери в весе относили к весу абсолютно сухого образца.

Среднюю степень полимеризации деструктированных продуктов определяли по вязкости их водных растворов в куприэтилендиамине. Этот же растворитель применяли и для фракционирования образцов с целью выяснения МВР. При этом пользовались принятой для целлюлозы методикой [2].

В таблице приведены примеры получения гомогенных образцов хлопковой целлюлозы ее деструкцией в среде органических растворителей под влиянием аprotонных кислот и характеристика полученных продуктов по процентному содержанию основной массы. Дифференциальные кривые МВР в ряде случаев приближаются к так называемому нормальному распределению Лапласа — Гаусса. Метод, как видно из таблицы, позволяет получать однородные по молекулярному весу целлюлозы в различных диапазонах СП (от 100 до 400—700) и особенно эффективен для получения порошкообразных целлюлоз с высокой степенью однородности по СП, сохраняющих, однако, волокнистую структуру. Так, например, уже через 5 мин. обработки 0,1% -ным раствором  $\text{AlCl}_3$  в сухом  $\text{CCl}_4$  при температуре кипения в образцах целлюлозы полностью исчезают молекулы с СП > 200 (100% массы до 200 СП); среднеквадратичное отклонение  $S$ , определяющее численную величину сжатости значений около математически