Том (А) XX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1978 № 11

УДК 541.64:547.458.81

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ АМОРФНЫХ УЧАСТКОВ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Добровольская И. П., Утевский Л. Е., Черейский З. Ю.

Предложен метод изучения кинетики процесса пиролиза межкристаллитных аморфных участков гидратцеллюлозных волокон, использующий данные дифракции рентгеновых лучей под малыми и большими углами. Полученная с помощью этого метода величина энергии активации E_a процесса пиролиза межкристаллитных аморфных участков гидратцеллюлозных волокон равна 52±2 *ккал/моль*, что совпадает с величиной E_a начальной стадии пиролиза волокна в целом, определенной по изотермам потери веса для $T \leqslant 290°$. Для более высоких температур начальные стадии пиролиза волокна характеризуются E_a=30 *ккал/моль*. Уменьшение E_a волокна при $T \geqslant 290°$ связывается с усилением роли процессов поверхностного разложения, что подтверждается изменением диаметра волокон в результате пиролиза.

В работах [1—3] показано, что процесс пиролиза волокон является гетерогенным: начинается в межкристаллитных аморфных участках, а затем захватывает кристаллические области. Таким образом, аморфные участки являются менее устойчивыми в термическом отношении, чем кристаллиты.

Предположение о таком протекании процессов термической и термоокислительной деструкции целлюлозных материалов высказывалось в работах [4—8] на основании данных, полученных методами ТГА и ДТА [4, 5], а также исследованием продуктов пиролиза дейтерированной целлюлозы [6].

Эти представления хорошо согласуются с данными о меньшей устойчивости аморфных участков ориентированных образцов из полиимида [7] и полипропилена [8] к термоокислительной деструкции, а также с общими представлениями о межкристаллитных аморфных участках как менее плотных, менее устойчивых к различным механическим воздействиям [9] и сорбционно более активных [10].

Возникает вопрос не являются ли известные данные [11, 12] о меньшей энергии активации E_a начальных стадий пиролиза (сравнительно с последующими) целлюлозных материалов свидетельством различия в величинах E_a пиролиза аморфных и кристаллических участков.

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты, полученные в работе [4] путем экстраполяции зависимости E_a процесса потери веса при пиролизе целлюлозы от степени ее кристалличности: 30 *ккал/моль* для полностью аморфной целлюлозы и 60 *ккал/моль* для кристаллической.

В свете изложенного представляет интерес изучение кинетики пиролиза отдельно межкристаллитных аморфных участков и отдельно кристаллитов гидратцеллюлозных волокон. Цель данной работы — определение величины E_a процесса пиролиза межкристаллитных аморфных участков. Для решения этой задачи оказалось возможным использовать данные малоугловой рентгеновской дифракции.

В работах [2, 3] показано, что в процессе пиролиза гидратцеллюлозных волокон на рентгенограмме появляется меридиональный малоугловой рефлекс, величина интенсивности в максимуме которого $I_{макс}$ (рис. 1) с увеличением степени пиролиза сначала растет, а затем падает.

В работе [3] на основании подробного анализа таких факторов, как размер большого периода, средний размер диаметра фибрилл, средние размеры кристаллитов, дисперсность размеров больших периодов и др., влияющих на величину $I_{макс}$, было установлено, что на начальной стадии пиролиза рост интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса определяется только уменьшением плотности межкристаллитных аморфных

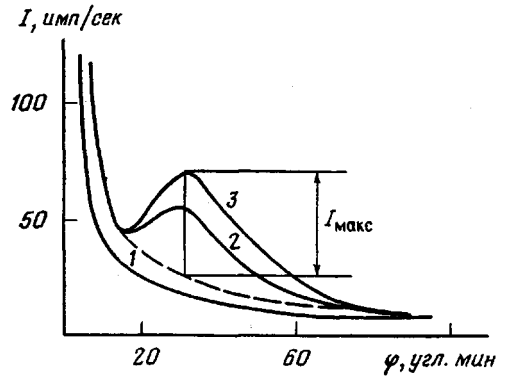

Рис. 1

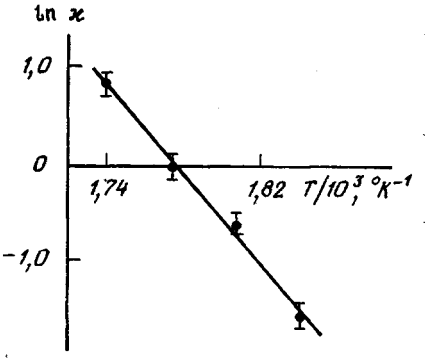

Рис. 3

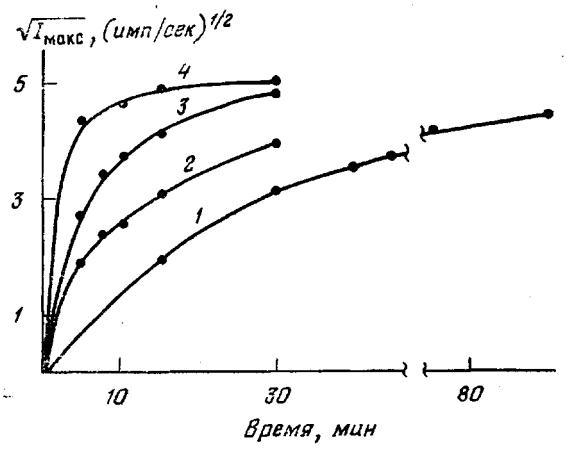

Рис. 2

Рис. 1. Малоугловая рентгеновская дифракция от гидратцеллюлозных волокон: *1* – исходное; *2* и *3* – пиролизованные при 300° в течение 5 и 15 мин. соответственно

Рис. 2. Изотермы интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса при *T*, °С: *1* – 270, *2* – 280, *3* – 290, *4* – 300

Рис. 3. Зависимость логарифмов коэффициентов трансформации от температуры в аррениусовских координатах

участков $\rho_а$, так как все остальные параметры структуры, как показал эксперимент, остаются практически неизменными (при увеличении степени пиролиза происходит разрушение кристаллической структуры, что влечет за собой уменьшение величины $I_{макс}$).

На основании этого выражение для $I_{макс}$, полученное в работах [13, 14], для начальной стадии пиролиза имеет вид

$$\sqrt{I_{макс}} = A(\rho_к - \rho_а),$$

где A — постоянная, $\rho_к$ — плотность кристаллических участков.

Ввиду неизменности кристаллической структуры, а значит, и плотности кристаллитов, представляется возможным по изотермам величины $I_{макс}$ рассчитать значение $E_а$ процесса пиролиза межкристаллитных аморфных участков.

Объектом исследований служили гидратцеллюлозные кордные нити, пиролизованные в изотермических условиях при 270–310°. Исходное волокно перед пиролизом сушили до постоянного веса, а затем подвергали пиролизу в свободном состоянии (волокно имело возможность усаживаться) в атмосфере азота.

Структурные исследования проводили с помощью дифракции рентгеновых лучей под малыми и большими углами на установках КРМ-1 и ДРОН-1,5 соответственно. Использовали Cu K_α-излучение с длиной волны $\lambda=1{,}54$ Å.

Все остальные параметры надмолекулярной структуры определяли по методикам, описанным в работе [3].

Величину потери веса находили по формуле $\alpha=(P_0-P_к)/P_0$, где P_0 – вес исходного волокна в сухом состоянии; $P_к$ – вес волокна после пиролиза, α – характеризует степень пиролиза волокна в целом. Диаметр моноволокон измеряли с помощью микроскопа МБИ-6.

Как будет показано ниже, при высокотемпературном пиролизе (выше 290°) подавляющая доля потери веса волокна происходит за счет интенсивного поверхностного разложения, видимо, захватывающего как аморфные участки, так и кристаллиты, находящиеся на поверхности, что и обусловливает сильные изменения диаметра волокна. Для изучения процессов разложения межкристаллитных аморфных участков в объеме волокна процесс поверхностного разложения был исключен путем приготовления образцов одинакового веса для малоугловых рентгеновских исследований.

На рис. 2 представлены изотермы величины $\sqrt{I_{макс}}$, из которых видно, что в изотермическом режиме пиролиза с увеличением продолжительности пиролиза наблюдается рост интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса. Как следует из дифракционных измерений под большими углами, на начальных стадиях пиролиза интенсивности и полуширины экваториальных рефлексов [002], [101], [10$\bar{1}$] и меридионального [040] существенно не меняются, т. е. кристаллическая структура остается практически неизменной. Правда, следует отметить, что в исходном состоянии кристаллическая структура гидратцеллюлозного волокна представляет собой смесь структурных модификаций целлюлозы II и IV. Однако в процессе термообработки, как показали проведенные исследования, при 240–260° структурная модификация целлюлозы II почти полностью переходит в целлюлозу IV, и, следовательно, весь дальнейший процесс пиролиза развивается на целлюлозе, соответствующей модификации IV [15].

В работе [3] показано, что такие параметры надмолекулярной структуры, как диаметр фибрилл, размер большого периода, дисперсность размеров больших периодов, остаются постоянными во всем температурном интервале, где наблюдается малоугловой рефлекс (даже при частичном разрушении кристаллитов). Поэтому можно считать, что в случае изотермического пиролиза, тем более для области неизменной кристаллической структуры, эти параметры также останутся неизменными. Ввиду этого на изотермах величины $\sqrt{I_{макс}}$ можно выделить температурно-временную область, где рост интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса обусловлен только уменьшением плотности межкристаллитных аморфных участков. Для указанной области можно применить метод трансформации изотерм [16].

Используя соотношение $\tau_1=\varkappa\tau_2$, где $\varkappa$ — коэффициент трансформации, а τ_1 и τ_2 — времена пиролиза, необходимые для достижения одинаковой величины $\sqrt{I_{макс}}$ при температурах T_1 и T_2 соответственно, получаем температурную зависимость $\varkappa$ (рис. 3). Эта зависимость позволяет, в соответствии с [16], определить величину E_a процесса пиролиза аморфных участков, которая оказалась равной 52±2 *ккал/моль*.

Параллельно с изучением разложения межкристаллитных аморфных участков были рассчитаны значения E_a процесса пиролиза по изотермам относительной потери веса (рис. 4). Приведенные ниже значения энергий активации, полученные трансформацией изотерм потери веса, свидетельствуют о сложном характере пиролиза волокна в целом.

Температурный диапазон, °С	270—290	290—310
Диапазон относительных потерь в весе, %	0–0,30	0–0,30
E_a, *ккал/моль*	52±2	30±2

Как видно из этих данных, начальные стадии разложения ($\alpha \leqslant 0{,}3$, т. е. та область, где кристаллическая структура остается неизменной) при низких температурах ($T \leqslant 290°$) характеризуются E_a, совпадающей с энерги-

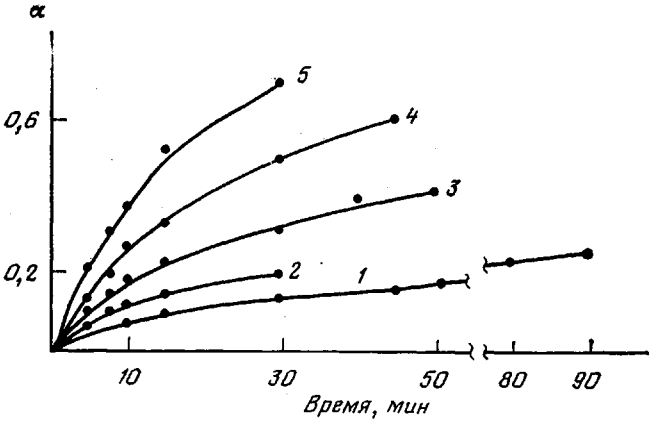

Рис. 4. Изотермы величины потери веса при T, °С: *1* – 270, *2* – 280, *3* – 290, *4* – 300, *5* – 310

ей активации разложения аморфных участков, рассчитанной по изотермам интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса. Однако при более высоких температурах, при тех же самых значениях $\alpha \leqslant 0{,}3$, полученные значения E_a оказались значительно ниже (30 *ккал/моль*).

Уменьшение E_a процессов, связанных с потерей веса при пиролизе гидратцеллюлозного волокна, может рассматриваться как следствие большей роли процессов поверхностного разрушения материала при температурах выше 290°. Рис. 5 показывает существенно большее уменьшение диаметра волокон при 300° сравнительно с 270° при одних и тех же степенях пиролиза α.

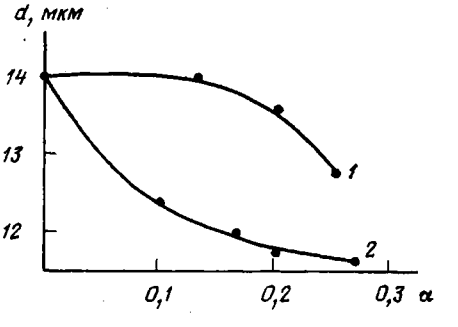

Рис. 5. Зависимость диаметра волокна от величины потери веса при T, °С: *1* – 270, *2* – 300

Известно [17], что величины E_a поверхностных реакций обычно составляют ~30 *ккал/моль*. Не исключено, что полученные в ряде работ E_a процессов пиролиза гидратцеллюлозы порядка 30—35 *ккал/моль* [4, 11, 18] связаны именно с доминированием процессов поверхностного пиролиза.

В случае же преимущественного протекания пиролиза во всем объеме E_a процессов потери веса оказывается такой же, как E_a процессов разуплотнения аморфных участков, определенная выше из рентгеновских измерений, т. е. 52±2 *ккал/моль*. Указанная величина хорошо согласуется с литературными данными по величинам энергии активации начальных стадий пиролиза, определенным различными методами и составляющими 47—54 *ккал/моль* [12, 19], а также с величиной E_a механического разрушения аналогичных гидратцеллюлозных волокон, составляющей 50 *ккал/моль* [20].

Близость величин энергии активации процессов пиролиза аморфных участков и процесса механического разрушения волокон, видимо, обусловлена тем, что в обоих случаях определяющим является разрыв основных химических связей в аморфных участках [9, 21]. Близость же значений энергии активации процесса потери веса на начальных стадиях пиролиза и процесса пиролитического разуплотнения аморфных участков (по рентгеновским данным) свидетельствует о доминирующей роли процессов разуплотнения аморфных участков в начале пиролиза.

Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
и проектного института искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Buland*, J. Polymer Sci., *C* 28, 143, 1969.
2. *И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, М. В. Шаблыгин, Л. Е. Утевский*, Высокомолек. соед., *Б14*, 723, 1972.
3. *И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский*, Высокомолек. соед., *А17*, 1555, 1975.
4. *A. Basch, M. Lewin*, J. Polymer Sci., *11*, *A-1*, 3071, 3095, 1973.
5. *W. D. Major*, Tappi, *41*, 530, 1958.
6. *F. Shimadzu, C. Sterling*, J. Food. Sci., *31*, 548, 1966.
7. *Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, А. В. Волохина, К. Е. Перепелкин*, Препринты Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, *1*, 125, 1977.
8. *Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. Г. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова, Ю. А. Шляпников*, Высокомолек. соед., *Б15*, 580, 1973.
9. *В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский*, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
10. *В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский*, Физика твердого тела, *7*, 441, 1965.
11. *W. K. Tang, W. K. Neill*, J. Polymer Sci., *C* 6, 65, 1964.
12. *P. K. Chatterjee, C. M. Conrad*, J. Polymer Sci., *6*, *A-1*, 3217, 1968.
13. *A. Guinier, G. Fournet*, Small-Angl Scattering of *x*-Rays. London, 1955.
14. *Д. Я. Цванкин*, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970.
15. *Е. Эллефсен, Б. Тённесен*, Целлюлоза и ее производные, под ред. Н. Бейклза и Л. Сегала, т. 1, «Мир», 1974, стр. 154.
16. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 52.
17. *С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг*, Теория абсолютных скоростей реакций, 1948, стр. 358.
18. *E. J. Murphy*, J. Polymer Sci., *58*, 649, 1962.
19. *С. Мадорский*, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
20. *А. В. Савицкий*, Препринты Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, *1*, 23, 1974.
21. *В. И. Иванов, О. П. Голова, А. М. Пахомов*, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1266.

ON ACTIVATION ENERGY OF THE PROCESS OF PYROLYSIS OF THE INTERCRYSTALLITE AMORPHOUS PORTIONS OF CELLULOSE HYDRATE FIBERS

Dobrovolskaya I. P., Utevsky L. E., Chereisky Z. Yu.

Summary

A method is presented for the study of the kinetics of the pyrolysis process of the intercrystallite amorphous portions of cellulose hydrate fibers that uses the runs on the difraction of X-Rays at small and large angles. The value of activation energy (AE) of the pyrolysis process of the intercrystallite amorphous portions of cellulose hydrate fibers obtained by this method is equal to 52±2 kkal/mole that coincides with the AE value for the initial stage of the fiber pyrolysis in the whole, defined by the isotherms of weight loss for $T \leqslant 290°$ C. For higher temperatures, initial stages of the fiber pyrolysis are characterized by AE=30 kkal/mole. Decreasing in a fiber AE for $T \geqslant 290°$ C can be related to increasing in the role of surface degradation processes that is proved by varying the diameter of fibers as a result of pyrolysis.