

увеличении концентрации олеума выше $c_{\text{ол}}$, найденной по формуле (1), значение предельной вязкости монотонно возрастает до некоторой величины, после чего начинает падать. Такой ход кривой может быть объяснен тем, что с возрастанием концентрации олеума увеличивается как скорость реакции поликонденсации, так и скорость реакций, приводящих к обрыву цепи, однако скорость поликонденсации растет быстрее. При концентрации олеума выше 50% преобладающим становится рост скорости реакций, приводящих к обрыву цепи, например окисление гидразинсульфата, в результате чего значения предельной вязкости падают.

Таким образом, варьируя концентрацию олеума в пределах от 10 до 50%, можно в широких интервалах менять молекулярную массу синтезируемого полимера.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Одноралова, Р. А. Садекова, Л. М. Левитес, Высокомолек. соед., B16, 842, 1974.
2. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, А. В. Волохина и др., Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 4, Калинин, 1977, стр. 15.
3. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, В. Е. Шеина, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A12, 135, 1970.

УДК 541(64+14):547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СМЕСИ С КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Савастенко Г. Н., Ермоленко И. Н.

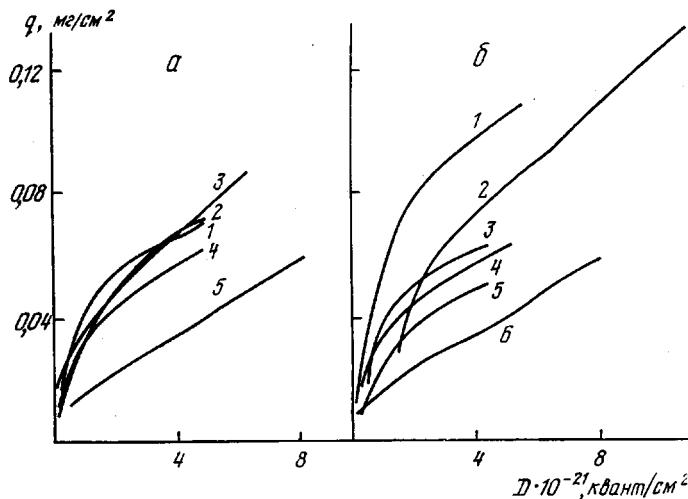
Введение в целлюлозные материалы различных функциональных групп влияет на их чувствительность к УФ-излучению. Ранее нами были исследованы фотохимические процессы, идущие в карбоксилсодержащих производных целлюлозы, в том числе в карбоксиметилцеллюлозе (КМЦ) [1–3].

В практике использования КМЦ часто имеет место сочетание ее с целлюлозным материалом (например, шлихтование, проклейка целлюлозных материалов КМЦ). В технических целлюлозных материалах при этом всегда присутствуют также примеси солей различных металлов, влияющие в свою очередь на фотохимические процессы. Они за счет ионообмена образуют, как известно, соли с участием карбоксильных групп целлюлозного материала. Поэтому в данной работе проведено изучение фотолиза целлюлозы в смеси с КМЦ при разных соотношениях компонентов (и соответственно при разном содержании COOH-групп). Изучено влияние КМЦ и введенных ионов (уранила, меди) на выход газообразных продуктов фотолиза.

Изменение веса образца целлюлозного материала (в сочетании с анализом твердого остатка) является надежной мерой протекания фотолиза, так как отражает выделение суммы газообразных продуктов фотолиза, определение которых лишь по давлению летучих продуктов в системе затрудняется их сложным составом и присутствием конденсируемых веществ. Нами использована система, как в работе [4], позволяющая измерять изменение веса образца в ходе фотолиза под действием УФ-излучения с помощью весов Мак-Бена.

В качестве объектов исследования взяты смеси КМЦ с целлюлозой в виде бумаги, содержащей 0,32; 0,44; 0,79; 0,97% карбоксильных групп за счет разного содержания КМЦ, введенной в смесь. Немодифицированная целлюлоза содержала 0,09% COOH-групп. В опыте использовали взаимонерастворимые компоненты. Изучали также медные и ураниловые соли КМЦ в смеси с целлюлозой. Ионы меди и ураната вводили путем ионообменной сорбции из 0,2 н. и 0,05 M растворов CuSO_4 и UO_2SO_4 соответственно. Облучение вели в вакууме при давлении 10^{-3} тор ртутно-кварцевой лампой СВД-120 интенсивностью $2,0 \cdot 10^{17}$ квант/ $\text{cm}^2\text{-сек.}$

На рисунке представлено изменение веса образцов в зависимости от количества энергии, поглощенной образцом (нами было принято допущение, что вся падающая на образец энергия поглощается). В ходе эксперимента было найдено, что скорость фотолиза смесей КМЦ с целлюлозой выше, чем целлюлозы. Введение как в целлюлозу, так и в КМЦ (и соответственно в смесь КМЦ с целлюлозой) ионов меди и ураната интенсифицирует выделение летучих продуктов фотолиза. Так, скорость выделения газообразных продуктов фотолиза через 330 мин. экспонирования



Зависимость выделения продуктов фотолиза q от дозы облучения D

а: 1—4 — КМЦ, содержащие COOH-группы (1 — 0,44, 2 — 0,97, 3 — 0,32 и 4 — 0,79%), 5 — целлюлоза; б: 1, 2, 4 — КМЦ, 3, 5, 6 — целлюлоза (1, 5 — медная соль, 2, 3 — ураниловая соль)

с введением ионов меди для целлюлозы возрастает с $0,10 \cdot 10^{-3}$ до $0,14 \cdot 10^{-3}$ мг/мин, а для смеси КМЦ (0,79 вес.-% COOH-групп) с целлюлозой с $0,17 \cdot 10^{-3}$ до $0,29 \cdot 10^{-3}$ мг/мин. При введении ионов ураната скорость выделения летучих продуктов фотолиза соответственно возрастает до $0,19 \cdot 10^{-3}$ и $0,23 \cdot 10^{-3}$ мг/мин.

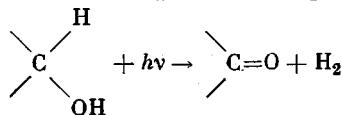
Выход летучих продуктов фотолиза в начале облучения выше, чем на более поздних стадиях. Через 90 мин. экспонирования выход летучих для целлюлозы составляет $0,17 \cdot 10^{-22}$ мг/квант, для КМЦ — $0,33 \cdot 10^{-22}$ мг/квант, а для их медных солей соответственно $0,24 \cdot 10^{-22}$ и $0,60 \cdot 10^{-22}$ мг/квант.

Масс-спектрометрический анализ газов, полученных при действии УФ-света на смесь целлюлозы с КМЦ, проведенный ранее, показал, что образуются водород, окись и двуокись углерода. Из соотношения газообразных продуктов фотодеструкции изучаемых материалов были рассчитаны квантовые выходы реакций по газообразным продуктам с учетом состава смеси этих газов (Φ_{H_2} , Φ_{CO} , Φ_{CO_2}).

Введение в целлюлозу карбоксильных групп интенсифицирует процессы фотодеструкции, квантовые выходы водорода, окиси и двуокиси углерода увеличиваются соответственно в 2,3; 1,7; 1,4 раза. Так, Φ_{H_2} увеличивается с 0,00150 для целлюлозы до 0,00358; 0,00348; 0,00323 и

0,00348 для изученных КМЦ. Φ_{CO} соответственно увеличивается с 0,0000255 до 0,0000456; 0,0000531; 0,0000417; 0,0000333, а Φ_{CO_2} — с 0,0000115 до 0,0000146; 0,0000167; 0,0000166 и 0,0000147. Однако в изученных образцах, содержащих небольшие и близкие количества карбоксильных групп, мы не могли проследить влияние увеличения содержания COOH-групп на квантовые выходы отдельных газов. При переходе от целлюлозы к низкозамещенным КМЦ влияние в значительной мере относится к изменению надмолекулярной структуры целлюлозы в результате щелочной обработки, имеющей место в условиях этерификации.

Увеличение Φ_{CO} и Φ_{CO_2} при фотолизе смесей целлюлозы с КМЦ по сравнению с квантовыми выходами этих газов для целлюлозы указывает на участие в фотохимических реакциях карбонильных и карбоксильных групп. Известно, что окись углерода может образовываться по схеме [5]: целл. $\text{CO} + h\nu \rightarrow$ целл. $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{целл.}$ Возникающие при этом свободные радикалы претерпевают превращения в полимере без выделения летучих продуктов. Возможное фотодекарбоксилирование [1, 2] ответственно за выделение CO_2 : целл. $\text{COOH} + h\nu \rightarrow$ целл. $^{\cdot}\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + ^{1/2}\text{H}_2 + \text{целл.}$ Источником водорода [5] служит фотолиз спиртовых групп



Однако процессы выделения окиси и двуокиси углерода в смеси целлюлозы с КМЦ не являются доминирующими, так как квантовый выход водорода также увеличивается. При этом увеличение Φ_{H_2} больше, чем Φ_{CO} и Φ_{CO_2} . Это указывает на усиление фотолиза спиртовых групп. Можно заключить, что интенсификация фотолиза смеси целлюлозы с КМЦ идет не только за счет влияния COOH-групп и, следовательно, не только за счет разрушения самой КМЦ, но имеет место и влияние превращений КМЦ на превращения немодифицированной целлюлозы, возможно, на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Если провести расчет выхода газообразных продуктов из предположения об аддитивности их, то получится существенное отклонение от экспериментальных величин, что соответствует мнению о взаимном влиянии компонентов. Об этом свидетельствует и то, что введение иона уранила, изменяющего характер фотораспада полимера (уменьшающего скорость фотодекарбоксилирования), увеличивает квантовый выход водорода (0,00323 и 0,00450 соответственно), т. е. и в этом случае также идет преимущественный фотолиз спиртовых групп, что наблюдается и в отсутствие иона уранила. По-видимому, можно считать, что усиление фотолиза спиртовых групп обязано влиянию превращений КМЦ на превращения целлюлозы на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Описанное влияние обнаружено нами на смесях полимеров (целлюлозы и КМЦ), полученных механическим смешением волокон компонентов, при котором не происходит взаимного их растворения, и тем не менее эффект взаимного влияния на фотопревращения является существенным и не сводится лишь к роли поглощения света каждым из компонентов в области спектра, актиничной и для другого компонента.

Институт общей и неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию
29 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Ермоленко, А. Д. Исиченко, Г. Н. Савастенко, Изв. АН БССР, серия химич., 1977, № 3, 20.
2. И. Н. Ермоленко, А. Д. Исиченко, Г. Н. Савастенко, Докл. АН БССР, 21, 723, 1977.
3. Г. Н. Савастенко, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия химич., 1965, № 4, 99.
4. И. Н. Ермоленко, Г. Н. Савастенко, Изв. АН БССР, серия химич., 1965, № 3, 103.
5. J. H. Flynn, W. K. Wilson, W. L. Morrow, J. Res. Natl. Bur. Standards, 60, 229, 1958.