

5. Toriyama K., Iwasaki M. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 9, p. 2919.
6. Tamura N. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 3, p. 479.
7. Rogers M. T., Whiffen D. H. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 9, p. 2662.
8. Lontz R. J. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 4, p. 1339.
9. Nara S., Kashiwabara H., Sohma J. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 5, p. 929.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.XI.1983

УДК 541(64+15):547.458.81

## ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ТЕПЛОВОЙ И РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ

*Ериков Б. Г., Комаров В. Б.*

При нагревании целлюлозы или облучении ионизирующей радиацией происходит ее деструкция. При этом в процессе термолиза при 150–250° достигается средневязкостная степень полимеризации  $P_v$ , равная 250. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному разложению полимера с образованием газообразных продуктов, левоглюказана, смол и других соединений [1–3]. Радиолиз же вызывает равномерную деструкцию, глубина которой увеличивается с ростом поглощенной дозы [3–5].

Представляло интерес изучить влияние последовательного термического и радиационного воздействия на целлюлозу с целью достижения степени полимеризации, меньших 200, с одной стороны, и уменьшения необходимых для этого поглощенных доз радиации — с другой.

Для проведения эксперимента очищенную древесную целлюлозу (99,9%  $\alpha$ -целлюлозы,  $P_v^0=950$ ), предварительно высушеннюю до постоянного веса при 105°, помещали в количестве ~0,2 г в ампулы диаметром 10 мм из молибденового стекла. Ампулы вакуумировали или наполняли аргоном и запаивали.

Термическую обработку образцов осуществляли в кварцевом термостате. Отклонение температуры от заданного значения по истечении первых 5–7 мин не превышало 1,5°.

Облучение образцов проводили на  $\gamma$ -источнике  $^{60}\text{Co}$  ГУГ-120; мощность дозы составляла 20 кГр/ч.

Степень полимеризации образцов определяли по вязкости растворов целлюлозы в кадоксene [6].

Предварительную термическую обработку целлюлозы проводили при 190°, при которой, как показали собственные исследования и анализ литературных данных [1–3], достаточно велика скорость деструкции и в то же время практически не проявляется более глубокий ее термолиз. Ниже приведено изменение  $P_v$  от времени выдерживания целлюлозы при указанной температуре.

Время, мин	0	30	60	120	180
$P_v$	950	511	474	293	270

Спустя 3 ч  $P_v$  составляла 270, что согласуется с данными работ [1–3].

В таблице показано изменение  $P_v$  при  $\gamma$ -облучении при 30° исходной и предварительно прогретой при 190° целлюлозы. Видно, что достижение той же глубины деструкции для прогретой целлюлозы (понижение степени полимеризации) происходит при заметно меньших поглощенных дозах, чем для целлюлозы, которую такой тепловой обработке не подвергали.

Если деструкция полимера происходит по закону случая, то число разорванных связей в макромолекуле может быть определено как

$$S = \frac{P_v^{\circ}}{P_v} - 1, \quad (1)$$

где  $P_v^{\circ}$  и  $P_v$  — степени полимеризации до и после обработки соответственно.

Для прогретой в течение 3 ч целлюлозы из соотношения (1) получаем, что число разорванных связей  $S_t$  составляет 2,5. На рисунке показано изменение числа разорванных связей  $S_p$  в целлюлозе при действии радиации от величины поглощенной дозы для исходной (прямая 1) и предварительно прогретой (прямая 2) целлюлозы. Видно, что для обоих случаев хорошо выполняется линейная зависимость  $S_p$  от дозы. При этом тангенсы угла наклона прямых 1 и 2 совпадают. Прямая 2 получается параллельным сдвигом прямой 1 по оси ординат на постоянную величину, численно равную 2,5, т. е. значению числа разорванных связей при тепловой обработке целлюлозы. Таким образом, для последовательной тепловой и радиационной обработки целлюлозы справедливо следующее простое соотношение:

$$S_{tp} = S_t + S_p, \quad (2)$$

показывающее, что на эффективность радиационной деструкции целлюлозы не влияет предварительная тепловая обработка.

Для процесса радиационной деструкции будет справедливо следующее уравнение, связывающее  $S_p$  с величиной поглощенной дозы в кГр

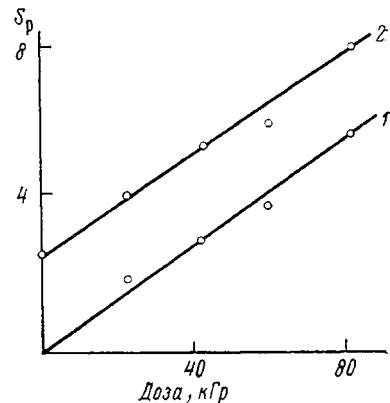
$$S_p = G \cdot \frac{P_v^{\circ} m \cdot 6,24 \cdot 10^{16}}{n N_A} \cdot D, \quad (3)$$

где  $G$  — радиационно-химический выход деструкции целлюлозы на 100 эВ поглощенной энергии;  $P_v^{\circ}$  — средневязкостная степень полимеризации до

#### Изменение степени полимеризации целлюлозы при $\gamma$ -облучении

Поглощенная доза, кГр	P	
	исходный образец	образец, выдержанный 3 ч при 190°
0	950	270
20	326	185
40	255	151
60	204	133
80	150	105

облучения;  $m$  — молекулярная масса мономерного фрагмента полимера (162);  $N_A$  — число Авогадро;  $n$  — коэффициент, определяющий соотношение между среднечисленной  $P_n$  и средневязкостной  $P_v$  степенями полимеризации, которые, согласно работе [7], связаны следующим образом:  $P_v = 1,98 P_n$ . Из тангенсов угла наклона прямых 1 и 2 на рисунке найдено значение  $G$ , равное  $7,3 \pm 0,1$ , что находится в согласии с определенным ранее [8].



Зависимость количества разорванных связей при радиационной (1) и последовательной тепловой обработке (2) целлюлозы от поглощенной дозы

Таким образом,  $\gamma$ -облучение целлюлозы позволяет достичнуть существенно меньших величин степени полимеризации, чем достигаемые при термообработке. В то же время предварительная термообработка дает возможность значительно уменьшить поглощенную дозу, требуемую для достижения той же глубины деструкции, что и при облучении необработанной целлюлозы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голова О. П., Крылова Р. Г., Николаева И. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1295.
2. Дмитриева О. А., Потапова Н. П., Шарков В. И. Журн. прикл. химии, 1964, т. 37, № 7, с. 1583.
3. Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байкла Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 2, с. 233.
4. Sakurada I., Okada T., Kaji K. J. Polymer Sci. C, 1972, № 37, p. 1.
5. Климентов А. С., Федоров А. Л., Когельникова Н. Е., Петропавловский Г. А., Волкова Л. А., Ершов Б. Г. Журн. прикл. химии, 1981, № 3, с. 686.
6. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самонова Т. И. Журн. прикл. химии, 1966, т. 39, № 1, с. 248.
7. Golden J. H., Hazell E. A. J. Polymer Sci. A, 1963, № 1, p. 1671.
8. Ершов Б. Г., Самуйлова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 1, с. 802.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
14.XI.1983

УДК 541.64:539.3

## ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОФИЛОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОТРЕЩИН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

**Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Таракова Л. А.,  
Недужий С. А., Козлов П. В.**

Механическое поведение полимера при деформировании в жидких средах во многом определяется процессами развития специфических микротрещин (их количеством, скоростью роста, величиной раскрытия) [1, 2]. В связи с этим использование новых методов, позволяющих исследовать процесс микрорастяжения, приобретает важное значение.

Для изучения микротрещин, образующихся при растяжении полимеров (как, впрочем, и других твердых тел), существует несколько основных методов. Наиболее точным и информативным методом, позволяющим следить за числом микротрещин, их ветвлением и размерами, включая и микротрещины небольших размеров, является метод сканирующей электронной микроскопии. Однако основная сложность этого метода заключается в том, что в процессе приготовления образцов для электронной микроскопии образовавшаяся при деформировании в жидкой среде структура микротрещин может значительно изменяться. Микротрещины, возникающие при деформировании в среде, «схлопываются» при ее удалении. Кроме того, в процессе сушки под действием напряжения микротрещины могут деформироваться и ветвиться. Чтобы избежать такого искажения структуры микротрещин, прибегают к дополнительным методам — заполнению микротрещин наполнителями (например, жидкой серой, смесью жидкой серы и йода и т. д.), которые при отверждении действуют как агенты, укрепляющие исходную структуру [3]. В связи с этим чрезвычайно важно использование таких методов исследования микротрещин, возникаю-