

РАДИАЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Самуилова С. Д.

Целлюлоза — самый распространенный природный полимер, переработки которого связана с его деструкцией (в частности, это происходит при тепловой обработке). Достигаемая в температурной области 423—523 К средневязкостная степень полимеризации, равная 250—200, является по существу предельной. В дальнейшем преобладающим процессом становится разложение целлюлозы, приводящее к образованию газообразных продуктов, левоглюказана и смол [1—3]. С другой стороны, в результате радиационной обработки целлюлоза претерпевает глубокую и равномерную деструкцию [4], не сопровождающуюся столь значительными, как при термообработке, химическими изменениями [4—6]. Установлено [7], что деструкция целлюлозы существенно (в 3—5 раз) ускоряется в процессе радиационной обработки при повышенной температуре (423—473 К). Практически, однако, оказывается достаточно сложным реализовать указанную технологию переработки.

Настоящая работа посвящена изучению процесса деструкции целлюлозы при ее последовательной радиационной и тепловой обработке.

Была использована древесная целлюлоза с содержанием α -фракции 99,9% и исходной средневязкостной степенью полимеризации $P_v = 950$. Образцы целлюлозы ~0,2 г помещали в ампулы из молибденового стекла диаметром 10 мм, которые затем вакуумировали или продували аргоном и запаивали. Облучение образцов осуществляли на γ -источнике ^{60}Co (ГУГ-120). Мощность дозы составляла 20 кГр/ч. Термическую обработку образцов проводили в кварцевом термостате. Отклонение температуры в объеме термостата от заданного значения по истечении первых 5—7 мин не превышало 1,5 град. Степень полимеризации целлюлозы определяли по вязкости ее растворов в кадоксене [8].

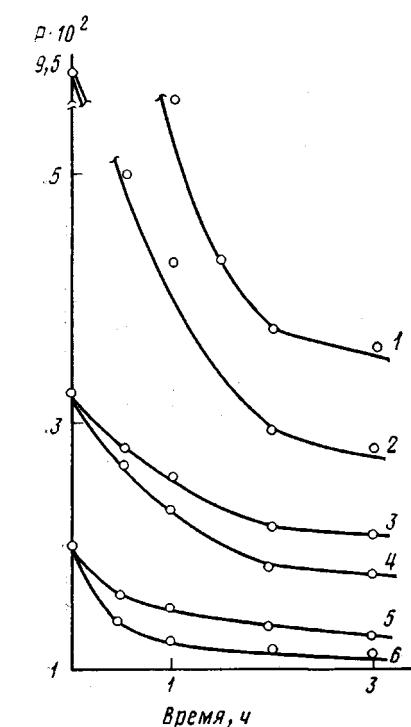


Рис. 1. Термическая деструкция необлученной (1, 2) и облученной дозой 20 (3, 4) и 60 кГр (5, 6) целлюлозы при 443 (1, 3, 5) и 463 К (2, 4, 6)

из собственных экспериментальных данных для проведения процесса термической деструкции целлюлозы были выбраны температуры 443 и 463 К, при которых уже достаточно велика скорость деструкции и в то же время еще не наблюдается значительных химических изменений целлюлозы, связанных с ее термолизом.

Результаты экспериментов показаны на рис. 1. Видно, что выдерживание необлученной и облученной целлюлозы при повышенной температуре приводит к понижению ее степени полимеризации. Это понижение особенно существенно на начальном этапе выдержки. В дальнейшем (спустя 1,5—2 ч) отмечается кинетическая остановка реакции, проявляющаяся в достижении «стационарного» состояния, характеризующегося практически постоянной величиной P . Следует отметить, что в случае облученной целлюлозы «предельная» P_v значительно ниже значения 200, дости-

Изменение числа разрывов S при тепловой обработке γ -облученной целлюлозы

T, K	Доза, кГр	S при времени прогревания, ч				
		0	0,5	1	2	3
443	0	0	0,3	0,9	1,5	1,7
	20	1,9	2,4	2,7	3,3	3,4
	40	2,7	3,5	4,0	4,3	4,4
	60	3,7	4,9	5,3	5,8	6,4
	80	5,3	5,9	6,6	7,6	8,1
463	0	0	0,9	1,2	2,2	2,5
	20	1,9	2,5	2,8	4,1	4,3
	40	2,7	3,8	4,2	6,3	6,4
	60	3,7	5,7	6,6	7,0	7,4
	80	5,3	7,0	8,5	9,3	9,9

гаемого при простой тепловой обработке. При этом выход на «стационарное» состояние происходит за более короткое время для образцов, получивших большие дозы.

Эффективность деструкции целлюлозы может быть охарактеризована числом разорванных связей в макромолекуле S , рассчитанным по формуле

$$S = P_v^0 / P_v - 1, \quad (1)$$

где P_v^0 и P_v — средневязкостные степени полимеризации целлюлозы до и после обработки. В таблице приведено изменение S для γ -облученной целлюлозы, подвергнутой тепловой обработке. Видно, что глубина деструкции увеличивается с ростом поглощенной дозы, а также с повышением температуры и увеличением времени обработки. На рис. 2 показано изменение S с ростом поглощенной дозы при 443 и 463 К, которые хорошо описываются следующими эмпирическими уравнениями, полученными по методу наименьших квадратов для одно- и трехчасовой обработки:

при 443 K

$$S = (7,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} D + (0,9 \pm 0,1)$$

$$S = (7,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} D + (1,6 \pm 0,1)$$

при 463 K

$$S = (9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} D + (1,2 \pm 0,2)$$

$$S = (9,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} D + (2,5 \pm 0,2)$$

Таким образом, число разорванных связей S_{1t} в макромолекуле целлюлозы при последовательной радиационной и тепловой обработке определяется по уравнению

$$S_{1t} = \alpha D + S_0^T, \quad (2)$$

где α — коэффициент, учитывающий эффективность радиационной деструкции целлюлозы; D — поглощенная доза, а величина S_0^T равна числу разрывов связей в необлученной целлюлозе при ее тепловой обработке (она увеличивается с повышением температуры и времени выдерживания). Судя по данным рис. 2, коэффициент α не зависит от времени тепловой обработки целлюлозы.

Представляло интерес сопоставить эффективность деструкции целлюлозы при радиационной и последовательных тепло-радиационной и радиационно-тепловой обработках. На рис. 3 сведены результаты зависимости S от дозы для указанных способов обработки. При этом тепловую обработку во всех случаях осуществляли в режиме 463 K в течение 3 ч. Видно, что зависимость S от дозы во всех случаях описывается простым уравнением типа (2). Для радиационной и последовательной тепло-радиационной обработок тангенсы углов наклона прямых, характеризующие эффективность радиационно-химической деструкции целлюлозы, оказываются

одинаковыми. Этот результат согласуется с ранее установленным фактом независимости радиационно-химического выхода деструкции целлюлозы от предварительной тепловой обработки [9]. Прямая, характеризующая зависимость S от дозы для последовательной тепло-радиационной обработки целлюлозы, получается параллельным сдвигом прямой, отвечающей зависимости для радиационной обработки, вдоль оси ординат на величину S_0^T ,

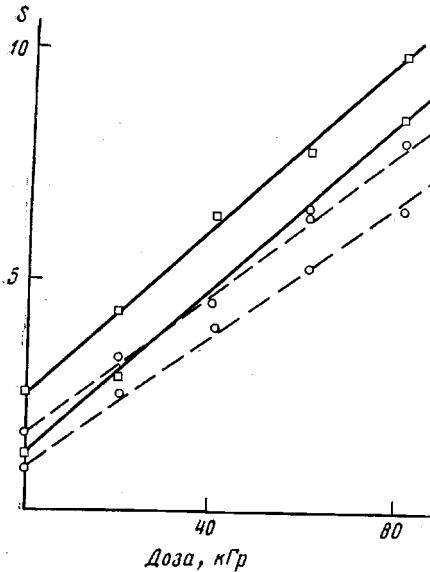


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость числа разрывов связей в целлюлозе от поглощенной дозы в процессе обработки при 443 (1, 2) и 463 К (3, 4) в течение 1 (1, 3) и 3 ч (2, 4)

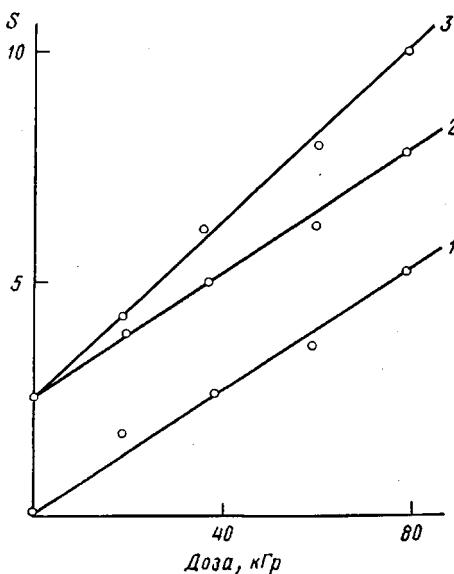


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость числа разрывов связей в целлюлозе от поглощенной дозы: 1 – радиационная обработка, 2 – последовательная тепловая и радиационная обработка, 3 – последовательная радиационная и тепловая обработка

равную числу связей в макромолекуле целлюлозы, разорванных при предварительной тепловой обработке, и описывается уравнением

$$S_{Tt} = \beta D + S_0^T, \quad (3)$$

где $\beta = G \frac{P_v^0 m \cdot 6,24 \cdot 10^{18}}{1,89 N_A}$; m – вес мономерного фрагмента целлюлозы;

N_A – число Авогадро; G – радиационно-химический выход деструкции, равный числу связей, разорванных на 100 эВ поглощенной энергии. Значение G , определенное графически из прямых 1 и 2 рис. 3, оказывается равным 7,3, что находится в согласии с найденным ранее [7]. Из рис. 3 видно, что деструкция целлюлозы при последовательной радиационной и тепловой обработках протекает более интенсивно, чем при тепловой и радиационной обработках (прямая 2), т. е. коэффициент α в уравнении (2) больше коэффициента β в уравнении (3).

Ускорение деструкции в радиационно-тепловом режиме связано со стимулирующим влиянием предварительного облучения. По нашему мнению, это вызвано образованием ослабленных мест в макромолекуле целлюлозы (например, карбонильных и карбоксильных групп или свободных радикалов, в которых происходит разрыв связей при последующей тепловой обработке). При этом важно отметить, что стимулирующий эффект прямо пропорционален поглощенной дозе.

Полученные результаты показывают, что комбинированная радиационная и тепловая обработка целлюлозы оказывается перспективной для осу-

ществления процессов ее деструкции. Особенно эффективна последовательная радиационно-тепловая обработка, позволяющая значительно понизить поглощенную дозу, требуемую для достижения такой же глубины деструкции, что и при простой радиационной обработке. Так, например, для достижения $P_{\text{d}}=136$ ($S=6$) при радиационной обработке требуется поглощенная доза 100–110 кГр, при последовательной тепло-радиационной ~60 кГр и радиационно-тепловой ~40 кГр. Важно подчеркнуть, что с увеличением поглощенной дозы эффективность последовательной радиационной-тепловой обработки по сравнению с последовательной тепло-радиационной возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голова О. П., Крылова Р. Г. Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 3, с. 419.
2. Голова О. П., Крылова Р. Г., Николаева И. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1295.
3. Дмитриева О. А., Потапова Н. П., Шарков В. И. Журн. прикл. химии, 1964, т. 37, № 7, с. 1583.
4. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974, с. 264.
5. Sakurada J., Okada T., Kaji K. J. Polymer Sci. C, 1972, № 37, p. 1.
6. Климентов А. С., Федоров Н. Е., Котельникова Н. Е., Петропавловский Г. А., Волкова Л. А., Ершов Б. Г. Журн. прикл. химии, 1981, т. 54 № 3, с. 686.
7. Ершов Б. Г., Самуйлова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 1, с. 102.
8. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. Журн. прикл. химии, 1966, т. 39, № 1, с. 268.
9. Ершов Б. Г., Комаров В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 132.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
4.V.1984

УДК 541.64:539.3

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ СДВИГУ

*Армер С. С., Дородеева Т. В., Григоров Л. Н.,
Миронов Н. А.*

Создание высоконаполненных и одновременно высокопрочных полимерных композитов методом полимеризационного наполнения [1, 2] требует решения целого комплекса научно-исследовательских задач. При этом одним из важнейших является вопрос об устойчивости полимерной оболочки на поверхности мелкодисперсных частиц неорганического наполнителя к сдвиговым усилиям, возникающим в ходе высокотемпературной переработки материала. Для равномерного распределения наполнителя в матрице, без которого не может быть достигнута высокая прочность, необходимо, чтобы полимерная оболочка минеральных частиц сохранялась при переработке. В противном случае могут быть утеряны потенциальные преимущества метода полимеризационного наполнения, а свойства материала не будут реально отличаться от свойств смесевых композиций аналогичного состава.